



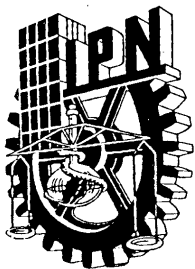
Efecto de las variables de operación al procesar crudo no convencional tipo Shale Oil y/o mezclas con gasóleos de vacío convencionales e hidrotratados en las unidades de Desintegración Catalítica FCC.

Para obtener el grado de:
Maestro en Ingeniería de Hidrocarburos y sus Energéticos Asociados

Presenta:
Agapito Alberto Neri Gómez

Asesor Interno: Dra. Miriam Noemí Montiel Moreno
Asesor Externo: Dr. José Antonio Muñoz Arroyo

Ciudad de México a __ de enero de 2022



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

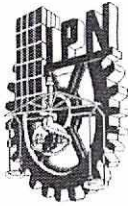
CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 20 del mes de diciembre del año 2021, el que suscribe C. Agapito Alberto Neri Gómez alumno del Programa de Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos y sus Energéticos Asociados con número de registro A190106, adscrito a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Miriam Noemí Moreno Montiel y del Dr. José Antonio Muñoz Arroyo; cede los derechos del trabajo intitulado “Efecto de las variables de operación al procesar crudo no convencional tipo Shale Oil y/o mezclas con gasóleos de vació convencionales e hidrotratados en las unidades de Desintegración Catalítica FCC“, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección Unidad Profesional Adolfo López Mateos, s/n ESIQIE, Edif. 8 3er. Piso SEPI, Col. San Pedro Zacatenco, Alcaldía Gustavo A. Madero C.P. 07738, Tel. (55)57 29 60 00, Ext. 55113/55124 y al Correo Electrónico: aneri@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

ING. AGAPITO ALBERTO NERI GÓMEZ

Nombre y firma



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de siendo las horas del día del mes de del se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de: para examinar la tesis titulada:

del (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	NERI	Apellido Materno:	GÓMEZ	Nombre (s):	AGAPITQ ALBERTO
-------------------	------	-------------------	-------	-------------	-----------------

Número de registro:

Aspirante del Programa Académico de Posgrado:

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 24 % de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo SI NO SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.

JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN: *(Por ejemplo, el % de similitud se localiza en metodologías adecuadamente referidas a fuente original)*
El porcentaje se encuentra principalmente en textos propios de la Ingeniería, así como en el encabezado de la Tesis mientras que otro porcentaje de similitud se debe al estado del arte del proceso de FCC pero esta adecuadamente referenciado en el texto.

****Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.**

Finalmente y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** **SUSPENDER** **NO APROBAR** la tesis por **UNANIMIDAD** o **MAYORÍA** en virtud de los motivos siguientes:

Es un trabajo original y salvo la incorporación de los comentarios de forma recibidos de los sinodales, así como el anexar información que contribuya a la mejora del documento, los sinodales están de acuerdo con el contenido del trabajo.

COMISIÓN REVISORA DE TESIS

DRA. MIRIAM NOEMÍ MORENO MONTIEL
DIRECTOR DE TESIS
13039-EA-18
COLEGIADO TITULAR

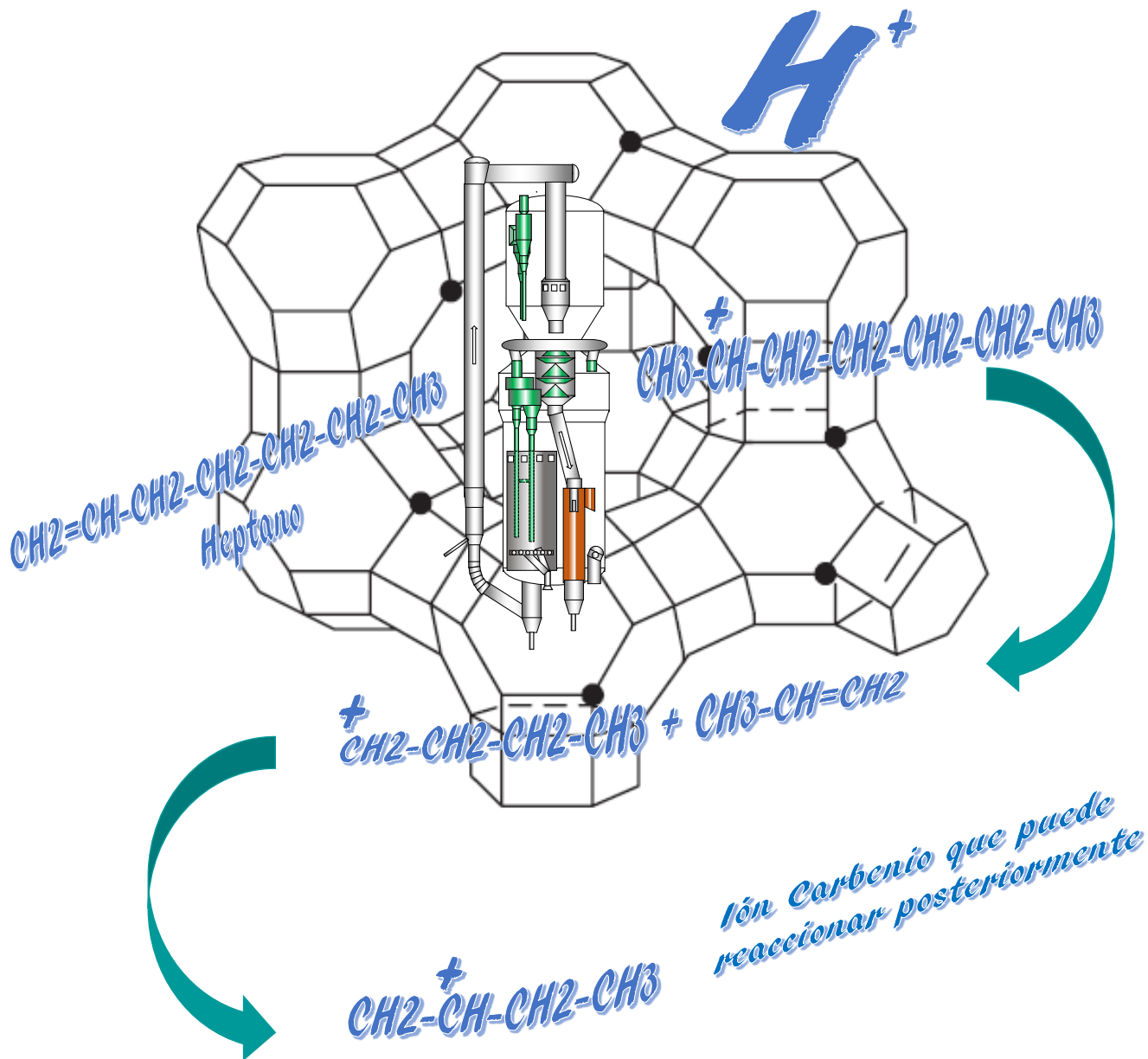
DR. JOSÉ ANTONIO MUÑOZ ARROYO
2º DIRECTOR DE TESIS
(EXTERNO IMP)

DR. EDGAR RAMÍREZ JIMÉNEZ
13074-EA-18
COLEGIADO TITULAR

DR. JOSÉ FELIPE SÁNCHEZ MINERO
13076-EA-18
COLEGIADO TITULAR

DR. CARLOS EDUARDO SANTOLALLA VARGAS
(EXTERNO CIEMAD)

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DIRECCIÓN





Dedicatoria

A la memoria de mi mamá y de mi papá:

*Isabel Amalia Gómez
Antonio Neri Fajardo*

A mi esposa, por su confianza depositada en mí, su paciencia y todo el apoyo brindado:

Ana Lilia Lara Vega

A mis hijos, por su gran confianza:

*Benjamín Alejandro Neri Lara
Alberto Antonio Neri Lara
Fátima Abigail Neri Lara*

Para todas las personas interesadas en este trabajo.



Agradecimientos

En medio de esta difícil pandemia quiero dar gracias a Dios por permitirme realizar este posgrado, a mi alma máter IPN-ESIQIE quien me formó como un profesionalista y me brindó la oportunidad de realizar este posgrado, abrirme para las puertas para adquirir sus conocimientos a este nivel y las herramientas para seguir superándome. Al Instituto Mexicano del Petróleo por formarme y darme todo el conocimiento e invaluable experiencia profesional e industrial adquirida a través de los años y todas las facilidades y apoyo.

Un especial agradecimiento a la Dra. Miriam Noemí Montiel Moreno por aceptar dirigir esta tesis y por su invaluable apoyo, así como al Dr. José Antonio Muñoz Arroyo por impulsarme a realizar mi posgrado y también por aceptar dirigir esta tesis con su amplio conocimiento sobre el tema de simulación.

A todos mis amigos en el Instituto Mexicano del Petróleo que depositaron su confianza en mí, especialmente al Dr. Pedro Martín Vega Merino.

A todos mis profesores del posgrado de ESQIE con quien tuve el privilegio de ser su alumno:

*Dra. Guadalupe Silva Oliver
Dr. Edgar Ramírez Jiménez
Dr. José Felipe Sánchez Minero
M. en C. René Hernández Mendoza
Dr. Christian Bouchot Duran
Dr. Daimler Neftalí Justo García
M. en C. Miguel Hesiquio Garduño
M. en C. Claudia Vergara Monrroy
Dr. José Antonio Domingo Muñoz Moya
Dr. Carlos Eduardo Santolalla Vargas*



Índice

<i>Índice de Figuras</i>	v
<i>Índice de Tablas</i>	ix
<i>Resumen</i>	xi
<i>Introducción</i>	1
<i>Capítulo I. Estado del Arte de la Tecnología de Desintegración Catalítica Fluida.</i>	13
I.1 Estado del arte de la tecnología FCC.	13
I.1.1. Evolución Histórica de las Unidades FCC	16
I.1.2. Diseño de Procesos y Reactores.	16
I.1.3. La unidad FCC en la Refinación del Petróleo.	18
I.1.4. Ubicación del Proceso FCC en la Refinería	18
I.2 El Catalizador de FCC	23
I.2.1. Estructura y Composición	23
I.2.2. Reacciones	25
I.2.3. Prueba del Catalizador de FCC	28
I.2.4. Estabilización de la Estructura de la Zeolita	30
I.2.5. Mejoras en los Catalizadores de FCC	31
I.2.6. Tendencias Generales	31
I.2.7. Aumento de la Selectividad de Propileno.	34
I.2.8. Generalidades del Procesamiento de Tight Oil y Shale Oil	37
I.2.9. Procesamiento de Tight Oil y Shale Oil en la Unidad FCC	38
<i>Capítulo II. Descripción del Proceso de Desintegración Catalítica Fluida.</i>	40
II.1 Descripción del Proceso FCC	40
II.1.1 Sección de Pre calentamiento.	44
II.1.2 Riser- Reactor.	45
II.1.3 Sección de Agotamiento.	49



II.1.4 Sección de Regeneración.	51
II.1.4.1 Standpipe (tubo bajante)/Válvula Deslizante	52
II.1.4.2 Separación del catalizador	53
II.1.4.3 Combustión Completa contra Combustión Parcial	54
II.1.5 Fraccionador Principal.	56
II.1.6 Planta Recuperadora de Vapores.	59
II.1.7 Tratamiento	64
II.2 Química del Proceso FCC	67
II.2.1 Desintegración Térmica.	68
II.2.2 Desintegración Catalítica.	71
II.3 Desarrollo de Catalizadores FCC	71
II.4 Impacto de las Zeolitas	71
II.5 Mecanismo de las Reacciones de Desintegración Catalítica.	73
II.5.1 Reacciones de Desintegración.	75
II.5.2 Reacciones de Isomerización	75
II.5.3 Reacciones de Transferencia de Hidrógeno	76
II.5.4 Otras Reacciones	77
II.6 Aspectos Termodinámicos	78
II.7 Catalizador FCC	80
II.8 Componentes del Catalizador	80
II.8.1 Zeolita	81
II.8.2 Matriz	86
II.8.3 Relleno y Aglutinante	87
II.9 Propiedades del Catalizador Fresco	88
II.9.1 Propiedades Físicas	88
II.9.1.1 Distribución de tamaño de partícula (DTP)	88
II.9.1.2 Área Superficial (AS), m ² /g	89
II.9.1.3 Densidad de Bulto Aparente (ABD), g/cm ³	90
II.9.1.4 Volumen de Poro (VP), cm ³ /g	90
II.9.1.5 Diámetro de Poro, (Å)	90
II.9.1.6 Distribución de Tamaño de Partícula (DTP)	90
II.9.2 Propiedades Químicas	91
II.9.2.1 Alúmina (Al ₂ O ₃), % peso	91
II.9.2.2 Sodio (Na)	91
II.9.2.3 Níquel (Ni), Vanadio (V), Hierro (Fe), Cobre (Cu)	91
II.9.2.4 Sodio (Na), % peso	92
II.9.2.5 Tierras Raras (TR), % peso	92
II.9.2.6 Carbón (C)	92



Capítulo III. Bases de la Simulación de la unidad FCC empleando el simulador Aspen HYSYS CatCracker®.	94
III.1 Simulador aspen HYSYS.	94
III.1.1. Modelo Termodinámico	95
III.2 Caracterización de la carga y productos	110
III.2.1. Sistema de caracterización de la carga	110
III.3 Variables de Operación	112
III.3.1. Variables Independientes	113
III.3.2. Variables Dependientes	114
III.4 Modelo Cinético	114
III.5 Entorno de la FCC del módulo CatCracker®	114
III.6 Entorno de la Calibración	115
III.7 Configuración de la FCC	117
III.8 Vista de la plantilla del CatCracker.	121
III.8.1. Calibración de las unidades de desintegración catalítica FCC en el simulador de proceso CatCracker.	128
Capítulo IV. Resultados de la calibración de las unidades FCC-I y FCC-II.	134
IV. Resultados de la calibración de las unidades FCC-I y FCC-II	134
IV.1 Reconciliación de datos industriales de las unidades FCC-I y FCC-II	134
IV.2 Información de operación industrial de las unidades FCC-I y FCC-II	134
IV.3 Información base para la calibración del simulador (caso: procesamiento de carga convencional)	135
IV.4 Información estadística de operación de las unidades industriales FCC-I y FCC-II	140
IV.5 Resultados de la aplicación del módulo CatCracker® Aspen HYSYS V 11.0	145
IV.5.1 Factores de calibración.	147
IV.5.2 Comparación de los resultados obtenidos de la simulación - Calibración.	151
IV.6 Mezclas de GOV con Shale Oil en las unidades FCC-I y FCC-II.	152
IV.7 Casos de Estudio	159
IV.7 Resultados de mezclas con Gasóleo de Vacío convencional y Tight/Shale Oil y Gasóleo Hidrotratado y Tight/Shale Oil.	159
IV.8 Primer caso de estudio: Rendimiento de productos variando concentración de mezcla Shale Oil vs GOV Y GHDT.	160
IV.8.1 Comportamiento de la gravedad específica.	162



IV.8.2 Variación del contenido de nitrógeno básico y nitrógeno total	163
IV.8.3 Comportamiento del contenido de Azufre y Carbón Conradson	165
IV.8.4 Comportamiento de los contaminantes en la carga a procesar	166
IV.8.5 Calidad del octano de la nafta	167
IV.8.6 Variación del contenido de azufre en la nafta	169
IV.9 Segundo Caso de Estudio: Variación de la Temperatura de Reacción	170
IV.9.1. Gas combustible vs Temperatura de reacción	170
IV.9.2 Gas LP vs Temperatura de reacción	172
IV.9.3 Nafta vs Temperatura de reacción	173
IV.9.4 ACL vs Temperatura de reacción	174
IV.9.5 Fondos vs Temperatura de reacción	175
IV.9.6 Gas ácido vs Temperatura de reacción	176
IV.9.7 Octanos Ronc y Monc vs Temperatura de reacción	177
IV.10 Simulación de la Torre Fraccionadora Principal Unidad FCC-I	180
IV.11 Balance Económico	184
IV.11.1 Costos de Producción crudo no convencional Tight/Shale Oil	184
IV.11.2 Incertidumbres clave	185
IV.11.3 Cobertura de gastos desiguales	185
Capítulo V. Simulación Sección Recuperadora de Vapores.	193
V.1 Simulación Sección recuperadora de Vapores	193
V.1.1 Circuito de compresión de vapores	193
V.1.2 Absorbedor Primario-Agotador y Absorbedor Secundario	194
V.1.3 Debutanizadora	194
V.1.4 Depropanizadora	194
V.2 Conformación de los equipos principales de sección recuperadora de vapores	195
Conclusiones	204
Referencias.	207
Anexo A	210
Anexo B	214



Índice de Figuras

Introducción

<i>Figura 1. Visión general de los diferentes procesos de conversión en uso en las refinerías de petróleo.</i>	1
<i>Figura 2. Refinerías actuales en nuestro país</i>	3
<i>Figura 3. Capacidad promedio en % Vol; de las Unidades FCC del Sistema Nacional de Refinación en 2015</i>	4
<i>Figura 4. Comparación de capacidad de diseño de las unidades FCC vs. Capacidad de proceso en el 2015.</i>	4
<i>Figura 5. Esquema típico de extracción del Tight/Shale Oil.</i>	6
<i>Figura 6. Reservas mundiales de Tight/Shale Oil.</i>	7
<i>Figura 7. Producción comercial de Tight/Shale Oil, MMBPD.</i>	9

Capítulo I. Estado del arte.

<i>Figura 8. Efecto de mejorar la tecnología de reactores y catalizadores en la selectividad del producto para el proceso FCC durante cuatro décadas en la década de 1900.</i>	15
<i>Figura 9. Representación esquemática del proceso de desintegración catalítica fluida (FCC), incluido el reactor y el regenerador.</i>	16
<i>Figura 10. Ubicación del proceso FCC en una refinería</i>	19
<i>Figura 11. Aportación del proceso FCC al pool de gasolina del SNR.</i>	20
<i>Figura 12. Proceso FCC, la máquina para producir gasolina</i>	20
<i>Figura 13. Moléculas típicas que se pueden encontrar en una carga de FCC.</i>	21
<i>Figura 14. Gráfico GC x GC</i>	21
<i>Figura 15. El efecto de la conversión de la FCC en el producto total de la refinería.</i>	22
<i>Figura 16. Composición química y estructura típica de una partícula de catalizador de FCC.</i>	25
<i>Figura 17. Reacciones de desintegración consecutivas de la carga compleja que conducen a los productos finales de la FCC.</i>	26
<i>Figura 18. Red de reacción en desintegración de moléculas de hidrocarburos asistidos con zeolita.</i>	27
<i>Figura 19. Unidad ACE-R para evaluar catalizadores</i>	29
<i>Figura 20. Estructura de la zeolita Y (Faujasita), con los sitios de intercambio iónico más relevantes resaltados.</i>	30
<i>Figura 21. Efecto de desarrollos posteriores en componentes activos sobre conversión y nivel de coque.</i>	32



Figura 22. Desarrollo del mercado de catalizadores de FCC selectivos a propileno.	33
Figura 23. Evolución proyectada del mercado para productos de petróleo seleccionados.	34
Figura 24. (Arriba) Estructura de zeolita ZSM-5, vista a lo largo de los canales rectos de 10-MR. (Abajo) Ver a lo largo de los canales en zig-zag.	36
Figura 25. Una comparación del total de productos de las mismas corridas como se muestra en la Figura 9.	37

Capítulo II. Descripción del Proceso FCC.

Figura 26. Típico esquema de la sección de Precaentamiento de la Carga.	45
Figura 27. Sección típica de alimentación de la columna vertical.	47
Figura 28. Un sistema de ciclones de dos pasos.	48
Figura 29. Típica Válvula Trickle.	49
Figura 30. Agotador de catalizador.	50
Figura 31. Ejemplos típicos de una válvula deslizante y válvula tapón.	51
Figura 32. Ejemplos de Distribuidores de aire.	52
Figura 33. Circuito típico de un fraccionador principal FCC.	58
Figura 34. Planta de Recuperadora de Vapores típica de una FCC.	63
Figura 35. Sistema típico de tratamiento con amina.	66
Figura 36. Tetraedro de Sílice/Aluminio-Oxígeno.	82
Figura 37. Geometría de Zeolitas USY y REY.	84
Figura 38. Distribución del Tamaño de Partícula típico de un catalizador FCC.	89

Capítulo III. Bases de la Simulación de la unidad FCC empleando el Simulador Aspen HYSYS CatCracker®.

Figura 39. Paquete termodinámico electrólitos.	95
Figura 40. Paquete termodinámico "Procesamiento de aceite y gas".	96
Figura 41. Paquete termodinámico "Petroquímico".	98
Figura 42. Paquete termodinámico "Suministro de Energía".	103
Figura 43. Paquete termodinámico "Refinación".	105
Figura 44. Esquema de Reacción de los 21 agrupamientos	111
Figura 45. Entorno de la FCC.	115
Figura 46. Geometría.	118
Figura 47. Dimensiones de internos.	119
Figura 48. Especificación de información de pérdidas de calor.	120
Figura 49. Especificación de la calibración.	121



Figura 50. Especificación de la geometría.	122
Figura 51. Biblioteca en la pestaña de datos.	122
Figura 52. Especificación de la alimentación.	123
Figura 53. Especificación del catalizador FCC.	124
Figura 54. Especificación de la actividad del catalizador.	124
Figura 55. Especificación de las condiciones de la alimentación.	125
Figura 56. Especificación del Reactor.	125
Figura 57. Regenerador de una etapa.	126
Figura 58. Regenerador de dos etapas.	127
Figura 59. Especificación de Factores de calibración.	128

Capítulo IV. Bases de la Simulación de la unidad FCC empleando el Simulador Aspen HYSYS CatCracker®.

Figura 60. Orthoflow-F, Orthoflow.	136
Figura 61a. Geometría de la unidad FCC-I.	138
Figura 61b. Geometría de la unidad FCC-II.	138
Figura 62. Esquema convertidor FCC Simulado	151
Figura 63. Rendimiento de productos.	160
Figura 64. Rendimiento de Gas Seco y Coque Unidad FCC-I.	162
Figura 65. Rendimiento de Gas Seco y Coque Unidad FCC-II.	162
Figura 66. Gravedad específica Unidad FCC-I.	163
Figura 67. Gravedad específica Unidad FCC-II.	163
Figura 68. Contenido de N ₂ Básico y N ₂ Total Unidad FCC-I.	164
Figura 69. Contenido de N ₂ Básico y N ₂ Total Unidad FCC-II.	164
Figura 70. Contenido de Azufre y Carbón Conradson Unidad FCC-I.	165
Figura 71. Contenido de Azufre y Carbón Conradson Unidad FCC-II.	165
Figura 72. Contenido de Metales Unidad FCC-I.	166
Figura 73. Contenido de Metales Unidad FCC-II.	167
Figura 74. Octano RONC y MONC Unidad FCC-I.	167
Figura 75. Octano RONC y MONC Unidad FCC-II.	168
Figura 76. Contenido de Azufre en Gasolina Unidad FCC-I.	169
Figura 77. Contenido de Azufre en Gasolina Unidad FCC-II.	169
Figura 78. Gas combustible vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.	171
Figura 79. Gas combustible vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.	171
Figura 80. Gas LP vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.	172



<i>Figura 81. Gas LP vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.</i>	172
<i>Figura 82. Nafta vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.</i>	173
<i>Figura 83. Nafta vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.</i>	173
<i>Figura 84. ACL vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.</i>	174
<i>Figura 85. ACL vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.</i>	174
<i>Figura 86. Fondos vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.</i>	175
<i>Figura 87. Fondos vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.</i>	175
<i>Figura 88. Gas ácido vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.</i>	176
<i>Figura 89. Gas ácido vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.</i>	176
<i>Figura 90. Octano RONC vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.</i>	177
<i>Figura 91. Octano RONC vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.</i>	178
<i>Figura 92. Octano MONC vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.</i>	178
<i>Figura 93. Octano MONC vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.</i>	179
<i>Figura 94. Conexiones Torre Fraccionadora Principal.</i>	181
<i>Figura 95. Monitoreo de la Torre Fraccionadora Principal</i>	181
<i>Figura 96. Costos estimados de producción de Tight/Shale Oil en diferentes países.</i>	186
<i>Figura 97. Beneficio económico por procesamiento de carga convencional y crudo no Convencional tipo Tight/Shale Oil</i>	191
<i>Figura 98. Beneficio económico por procesamiento de carga hidrotratada y crudo no Convencional tipo Tight/Shale Oil</i>	192
Capítulo V. Simulación Sección Recuperadora de Vapores.	200
<i>Figura 99. Separador 16-F.</i>	196
<i>Figura 100. Compresor de gases 2-J Primera Etapa</i>	196
<i>Figura 101. Separador 17-F</i>	197
<i>Figura 102. Compresor de gases 2-J Segunda Etapa</i>	198
<i>Figura 103. Separador 4-F</i>	199
<i>Figura 104. Absorbedor Primario 3-E</i>	200
<i>Figura 105. Agotador 3-E</i>	201
<i>Figura 106. Absorbedor Secundario 4-E</i>	202



Índice de tablas

Introducción

Tabla 1. Países con mayor cantidad de reservas de Tight/Shale Oil.	8
Tabla 2. Compañías líderes en el mercado del Tight/Shale Oil.	10

Capítulo I

Tabla 3. Propiedades típicas del crudo tipo Tight/Shale Oil.	38
--	----

Capítulo II

Tabla 4. La Evolución de la Desintegración Catalítica: Invención previa a la FCC.	41
Tabla 4a. La Evolución del Proceso FCC.	42
Tabla 5. Calor de Combustión	51
Tabla 6. Matriz de Características de Regeneración	55
Tabla 7. Reacciones ácido/base más frecuentemente encontradas por Tratadores Cáusticos de la Industria del Petróleo	64
Tabla 8. Reacciones Importantes que Ocurren en una FCC	67
Tabla 9. Comparación de Productos de Desintegración Térmica y Catalítica	70
Tabla 10. Comparación de la Estructura de Rendimiento para Desintegración Catalítica Fluida de Gasóleos Parafínicos por encima de la Zeolita Comercial en Equilibrio y Catalizadores Amorfos.	72
Tabla 11. Algunos Datos Termodinámicos de Reacciones de Importancia Idealizadas en Desintegración Catalítica	79
Tabla 12. Propiedades de las Principales Zeolitas Sintéticas	83

Capítulo III

Tabla 13. Rangos de operación de propiedades Braun.	106
Tabla 14. Rangos de operación para el método CS.	107
Tabla 15. Rangos de operación para el método GS	108
Tabla 16. Datos de productos gaseosos industriales FCC-I y FCC-II.	130
Tabla 17. Datos de productos líquidos industriales FCC-I y FCC-II.	131

Capítulo IV

Tabla 18. Configuración del Sistema de Reacción de las unidades FCC-I y FCC-II.	137
Tabla 19. Caracterización de los gasóleos y crudos tipo Tight/Shale Oil.	139
Tabla 20. Condiciones de operación representativa de las unidades FCC-I y FCC-II	141



<i>Tabla 21. Propiedades del Catalizador de referencia fresco y de equilibrio</i>	142
<i>Tabla 22. Composición de las corrientes de Gas Seco y Gas LP</i>	142
<i>Tabla 23. Caracterización de las corrientes de los productos líquidos (Gasolina, Aceite Cíclico Ligero y Aceite Decantado)</i>	143
<i>Tabla 24. Rendimientos de productos industriales de las unidades FCC-I y FCC-II</i>	144
<i>Tabla 25. Comparación de los rendimientos de los productos de la simulación-calibración y de las plantas industriales</i>	145
<i>Tabla 26. Factores de calibración de las unidades FCC-I y FCC-II</i>	148
<i>Tabla 27. Comparación de los resultados de la simulación-calibración</i>	151
<i>Tabla 28. Caracterización de la mezcla Tight/Shale Oil y gasóleo convencional</i>	154
<i>Tabla 29. Caracterización de la mezcla Tight/Shale Oil y gasóleo hidrotratado</i>	156
<i>Tabla 30. Productos obtenidos de la mezcla Tight/Shale Oil y gasóleo convencional</i>	158
<i>Tabla 31. Productos obtenidos de la mezcla Tight/Shale Oil y gasóleo hidrotratado</i>	158
<i>Tabla 32. Rendimiento de productos</i>	161
<i>Tabla 33. Comparación de octanos de la nafta obtenidos de las mezclas</i>	168
<i>Tabla 34. Componentes y Pseudocomponentes</i>	182
<i>Tabla 35. Resultados de simulación de la Torre Fraccionadora Principal.</i>	184
<i>Tabla 36. Costos de producción de Tight/Shale Oil al punto de equilibrio de diferentes Campos de North Dakota</i>	186
<i>Tabla 37. Balance Económico Rendimiento de productos corregido y normalizado Carga Convencional</i>	188
<i>Tabla 38. Balance Económico Rendimiento de productos corregido y normalizado Crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil</i>	188
<i>Tabla 39. Balance Económico Rendimiento de productos corregido y normalizado Carga Hidrotratada</i>	189
<i>Tabla 40. Balance Económico Rendimiento de productos corregido y normalizado Crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil</i>	189
<i>Tabla 41. Balance Económico Rendimiento de productos mezcla GOV-TSO Mayor producción de gasolina</i>	190
<i>Tabla 42. Balance Económico Rendimiento de productos mezcla GHDT-TSO Mayor producción de gasolina</i>	191

Capítulo V

<i>Tabla 43. Resultados Sección Recuperadora de Vapores.</i>	203
--	-----



Resumen

El proceso de desintegración catalítica en lecho fluidizado (FCC) es una de las principales tecnologías de conversión de fondo de barril en la industria del petróleo. La unidad FCC contribuye con la mayor proporción de gasolina en el pool, así como una fracción importante de propileno utilizado en la petroquímica. El trabajo de esta tesis presenta una visión general de las tendencias actuales en el campo de la investigación y desarrollo. Estas tendencias incluyen formas de hacer posible procesar fracciones de petróleo crudo muy pesadas o ligeras, y convertir estas cargas complejas en una mayor cantidad de gasolina. El objetivo que se persigue en esta tesis es mostrar el impacto que tiene el procesamiento de gasóleos convencionales y/o gasóleos hidrotratados mezclados con crudos no convencionales tipo Tight/Shale Oil en las unidades de desintegración catalítica fluidizada (FCC) a través de los simuladores del proceso tales como Aspen HYSYS CatCracker® V. 11, considerando tanto la proporción de mezcla como el efecto de la temperatura de reacción. En el Capítulo I muestra el estado del arte de la tecnología FCC, mejora de la tecnología de reactores y catalizadores, así como tendencias generales. En el Capítulo II da pauta a una descripción y evolución detallada del proceso FCC, desarrollo de catalizadores, mecanismos de reacción y componentes del catalizador FCC. En el Capítulo III describe las bases de simulación de la unidad FCC a través de la utilización del Simulador Aspen HYSYS CatCracker® V.11. En el Capítulo IV se exponen los resultados de la calibración y simulación de dos unidades FCC, una procesando gasóleo convencional y la otra unidad gasóleo hidrotratado y sus mezclas con crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil. En este capítulo también se muestran dos casos de estudio: el primer caso considera la mezcla de GOV y/o GHDT con crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil. Los resultados que se presentan muestran una mayor conversión a gasolina en cada unidad FCC siendo de 73.7% vol. para la unidad FCC-I y de 75.9% vol. para la unidad FCC-II, con respecto a la carga alimentada. En el segundo caso, se varió la temperatura de reacción en el intervalo de 490°C a 530°C. La máxima temperatura de operación es de 525°C para la unidad FCC-I, y 530°C para la unidad FCC-II, ya que a temperaturas mayores de 530°C se alcanza la sobredesintegración provocando una disminución en el rendimiento de gasolina y un incremento en la producción de Gas LP. También se muestra la simulación del fraccionador principal, así como balances económicos por el procesamiento de las cargas y mezclas.

En el Capítulo V se presenta la simulación de la sección recuperadora de vapores. Al final de la tesis se presentan las conclusiones, referencias bibliográficas y dos anexos que describen la reconciliación de datos y memoria de cálculo de balance de materia y energía del proceso FCC.



Introducción

Proceso de Desintegración Catalítica.

La desintegración catalítica fluida (FCC) es una de las principales tecnologías de conversión en la industria de las refinerías de petróleo y produce la mayor parte de la gasolina en el mundo. Desde el inicio del proceso FCC y en el año 2014, el proceso está en funcionamiento en más de 300 refinerías de un total de 646. Es importante tener en cuenta que la FCC no es el único proceso de conversión utilizado en las refinerías de petróleo, ya que también hay, unidades de hidrodesintegración. La **Figura 1** proporciona una visión general de los diferentes procesos de conversión en uso en las refinerías de petróleo a principios de 2014, expresados como la cantidad de barriles de petróleo crudo procesados por día y la cantidad de refinerías que utilizan los procesos. Una gran cantidad de refinerías de petróleo utilizan múltiples tecnologías de conversión, y algunas refinerías incluso tienen más de una unidad FCC. Además de producir gasolina, la unidad FCC también es un importante productor de propileno y, en menor medida, materias primas para procesos petroquímicos.

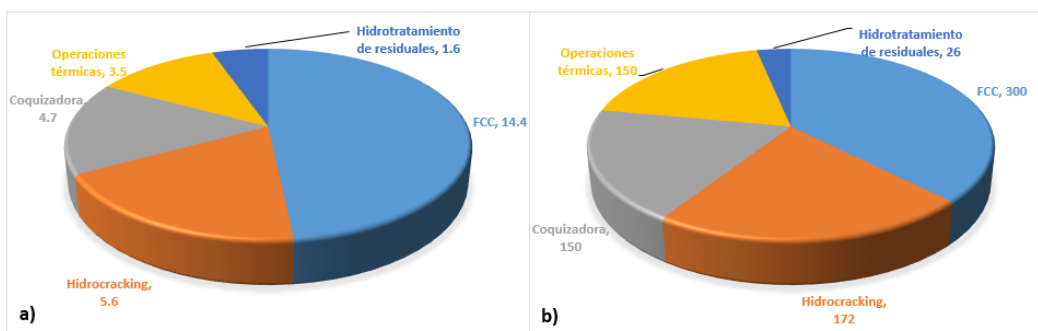


Figura 1. Visión general de los diferentes procesos de conversión en uso en las refinerías de petróleo [3].

La Figura **1a)**, muestra la capacidad instalada para los principales procesos de conversión en refinerías en todo el mundo, en millones de barriles por día. La Figura **1b)** indica el número de refinerías en las que están instalados los principales procesos de conversión. Las refinerías pueden tener más de una tecnología instalada [3].

Se estima que se producen ~2300 toneladas métricas de catalizador FCC por día, u ~840,000 toneladas métricas por año.



Esto implica que, en promedio, se utilizan aproximadamente 0.16 kg de catalizador de FCC para la conversión de un barril de carga. Esto equivale a aproximadamente 0.35 lb por bbl, en unidades más convencionalmente usadas en el campo, haciendo uso de gasóleo de vacío (GOV). Las cargas más pesadas, como los residuos, requieren más catalizador (0.4 lb por bbl) mientras que las cargas más livianas, como el gasóleo pesado (GOP), requieren menos catalizador (~0.15 lb por bbl). Los principales productores mundiales de catalizadores de FCC son las compañías WR Grace, Albemarle y BASF, mientras que los productores locales como CCIC en Japón y Sinopec y Petrochina en China tienen acciones más pequeñas de mercado. [3]

A pesar del hecho de que la FCC ha operado durante casi 75 años, el campo sigue siendo muy activo y sigue siendo central en muchas actividades de investigación tanto académicas como industriales. Los nuevos desarrollos en la disponibilidad de materias primas, como el petróleo y el gas de arenas bituminosas y el petróleo hermético o apretado (Tipo Tight/Shale Oil), así como la búsqueda para aumentar el uso de recursos renovables, y los cambios en la demanda de gasolina, dan como resultado un deseo de cambiar la selectividad del proceso FCC. Este desarrollo ha llevado a un renovado interés en nuevos tamices moleculares, zeolitas con estructura jerárquica de poros y estabilización de las zeolitas utilizadas en la FCC. Al mismo tiempo, el avance en el desarrollo de las herramientas analíticas ha permitido mejorar el estudio de la partícula catalítica a nivel microscópico. Los informes sobre las nuevas herramientas espectroscópicas utilizadas en el análisis de los materiales catalizadores de la FCC se publican en rápida sucesión. Con todo, la investigación en el campo de FCC, la gran anciana de la catálisis, la zeolita, está muy viva.

Panorama Actual del Proceso de Desintegración Catalítica.

Petróleos Mexicanos, continúa siendo la empresa emblema de la nación y una de las empresas petroleras de mayor de renombre a nivel internacional. Actualmente la empresa productiva del estado cuenta con seis refinerías con una capacidad de procesamiento de 1.5 MMBPD, como se observa en la **Figura 2**, que desde su concepción fueron instaladas en zonas estratégicas del país con la finalidad de abastecer la demanda energética nacional.



Figura 2. Refinerías actuales en nuestro país [4].

Tres de las refinerías (Cd. Madero, Tamps., Cadereyta, N.L y Minatitlán, Ver.) han sido reconfiguradas para aumentar el porcentaje de procesamiento del crudo pesado en estos centros de refinación, instando unidades del proceso de Coquización, lo cual permite el procesamiento de las corrientes denominadas fondo de barril, aumentando el margen de ganancia a partir del procesamiento de crudos pesados. El resto de las refinerías (Tula, Hgo., Salamanca, Gto. y Salina Cruz, Oax.) cuentan también con una configuración del proceso de Desintegración Catalítica Fluidizada (FCC), proceso que maximiza el rendimiento hacia la producción de Gasolina.

En lo que respecta a la capacidad instalada de procesamiento en las unidades de desintegración catalítica FCC (11 unidades FCC), distribuidas en el Sistema Nacional de Refinación (SNR), corresponde a 380.50 MBPD, sin embargo, esta capacidad para el año 2015 asciende a 421.0 MBPD [6], este cambio responde a las reconfiguraciones que se llevaron a cabo en una de las unidades de Minatitlán (FCC-I), incrementando la capacidad de procesamiento a 71 MBPD. Es importante mencionar la capacidad que existe dentro de las unidades catalíticas del proceso FCC ya que este, contribuye de manera sustancial (36%) al producto terminado que sale a venta mejor conocido como pool de gasolina.



En la actualidad una unidad FCC de 40,000 BPD de capacidad, se encuentra operando en alrededor del 75% de su capacidad y en el mejor de los casos hasta el 81%, como se ilustra en la **Figura 3** y **Figura 4**.

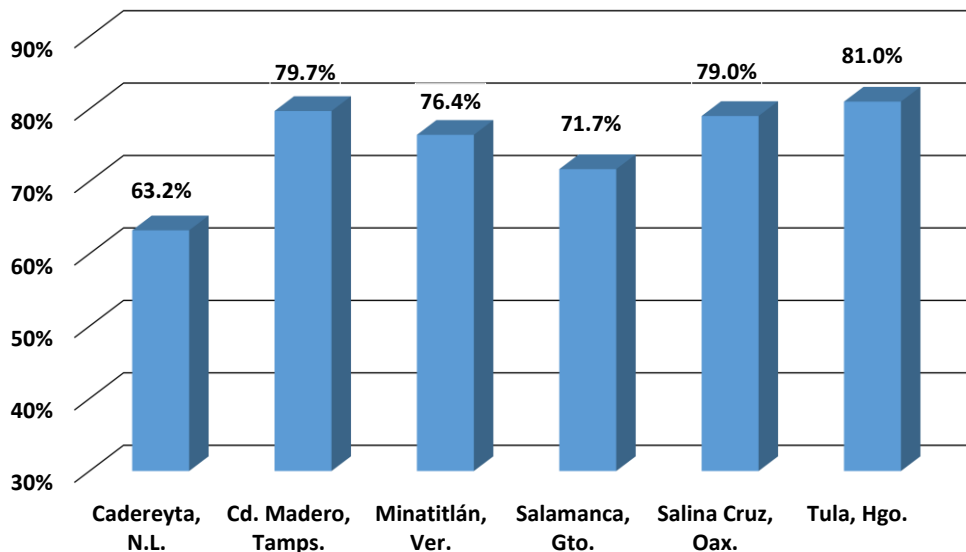


Figura 3. Capacidad promedio en % Vol; de las Unidades FCC del Sistema Nacional de Refinación en 2015 [5].

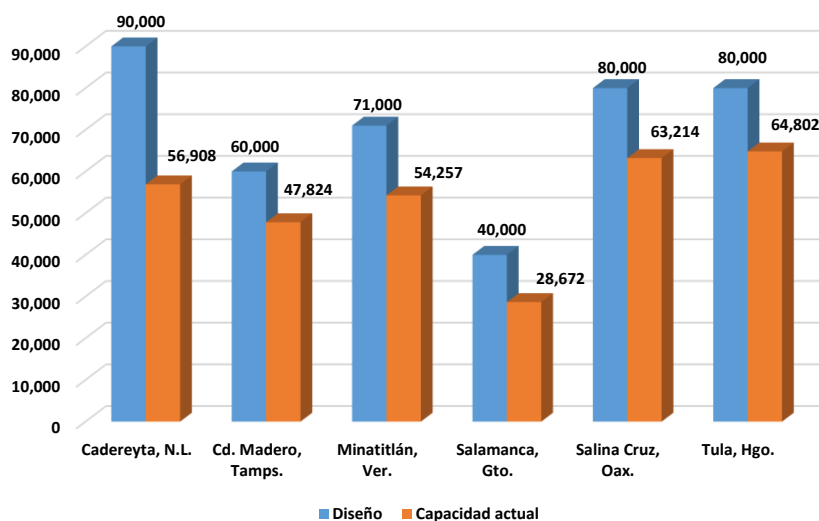


Figura 4. Comparación de capacidad de diseño de las unidades FCC vs. Capacidad de proceso en el 2015 [5].



Las **Figuras 3 y 4** ilustran de qué manera contribuye cada una de las seis refinerías mexicanas en esta capacidad, mencionando que existen dos unidades FCC por refinería excepto en la refinería ubicada en Salamanca, Gto., que solo cuenta con una unidad de desintegración catalítica FCC.

Las tendencias hablan de que México, país tradicionalmente exportador de petróleo, será por primera vez en la historia un importador neto de combustibles de EUA, en la medida en que los embarques de gasolina a México superen los embarques de petróleo a la nación vecina del norte, ya que se estima que México llegará a importar cerca de un millón de barriles diarios de petróleo en productos refinados.

Hace 10 años EUA fue un importador neto por 1.45 millones de barriles diarios de petróleo de México [6], sin embargo gracias al surgimiento productivo de recursos fósiles no convencionales en EUA, el cual inclusive ha permitido modificar la curva de producción total de petróleo, logrando una autosuficiencia energética para 2028, este auge se debe al hallazgo de los recursos naturales fósiles no convencionales tales como “Shale Gas, Tight Oil y Shale Oil” y al avance tecnológico para la recuperación de estos recursos mediante la técnica implementada para la perforación y extracción conocida como fracturación hidráulica o “Fracking” desarrollada por el texano George Mitchell [3].

Esta técnica a base de inyectar agua, reactivos químicos y arenas a presión, libera el gas y el petróleo atrapados en la roca porosa, esta técnica fue puesta en marcha por primera ocasión en Barnett Shale con fines comerciales para la producción de Shale Gas en el año de 2000 [6]. En la **Figura 5** se observa de manera esquemática el fracturamiento hidráulico o “Fracking”.

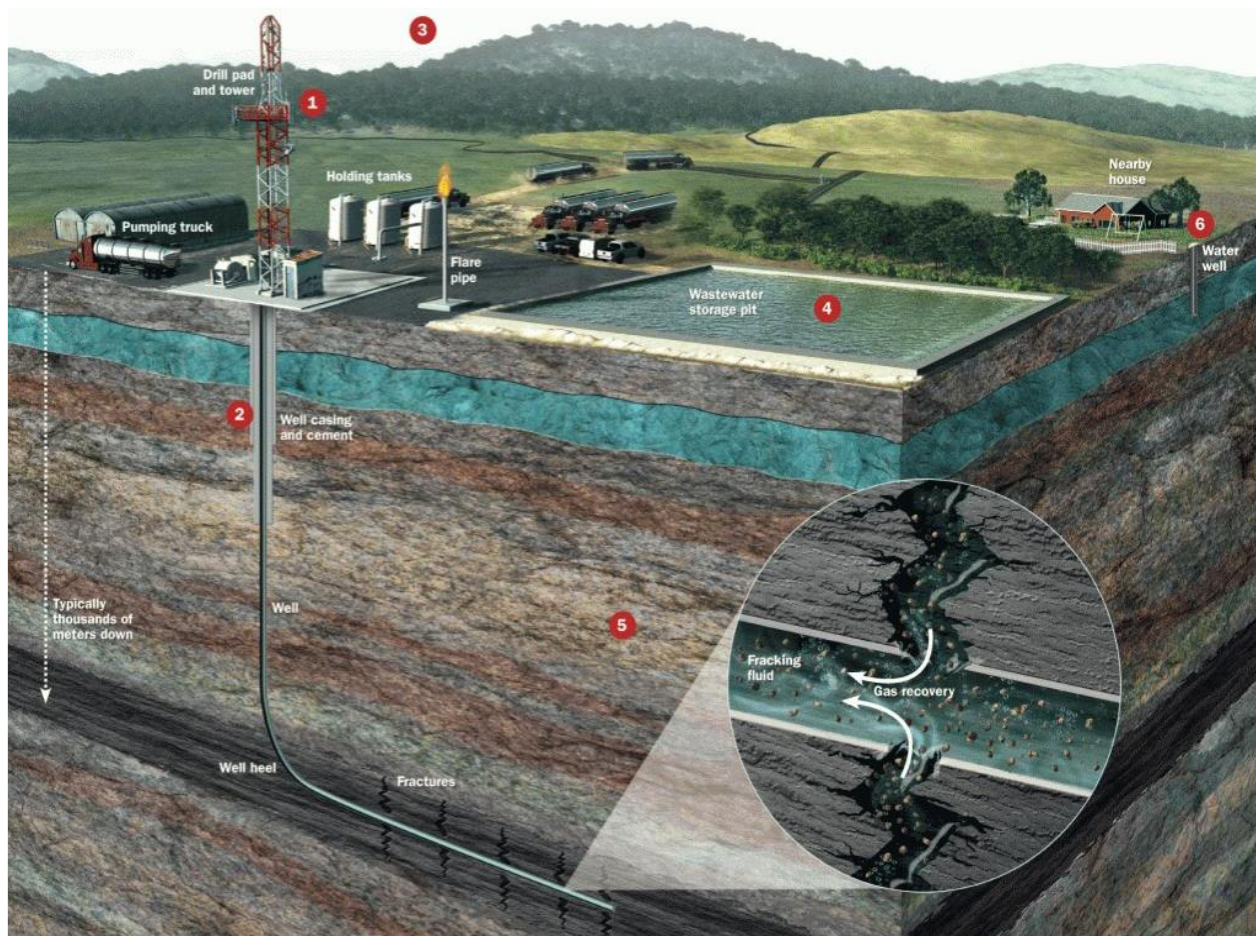


Figura 5. Esquema típico de extracción del Tight/Shale Oil [7].

Tight/Shale Oil una Alternativa Posible

La producción acelerada de petróleo tipo Tight/Shale Oil en los yacimientos ubicados en los EUA ha provocado un efecto importante en el procesamiento de la industria de la refinación, inclusive se está experimentando un “renacimiento” de la industria petrolera mundial.

El impacto causado ha sido tan grande que se dice que los recursos denominados como “no convencionales” han pospuesto dos o tres décadas la amenaza de agotamiento del petróleo económicamente viable el cual se consideraría hasta el año 2030, aproximadamente.

Este tipo de recursos de origen fósil se encuentran principalmente en el continente Americano, parte de Rusia y China [5]



Reservas mundiales y principales países productores de Tight/Shale Oil

De acuerdo con la **Agencia de Información de Energía de Estados Unidos** (US EIA por sus siglas en inglés) las reservas mundiales de Tight/Shale Oil están en el orden de los 300 mil millones de barriles. En la **Figura 6** se observan las reservas mundiales del Tight/Shale Oil.

Los mayores recursos de Tight/Shale Oil se concentran en Rusia y EE. UU., siendo la suma de las reservas de estos dos países muy cercanos a la suma total de los 8 países que se enlistan en la Tabla 1.

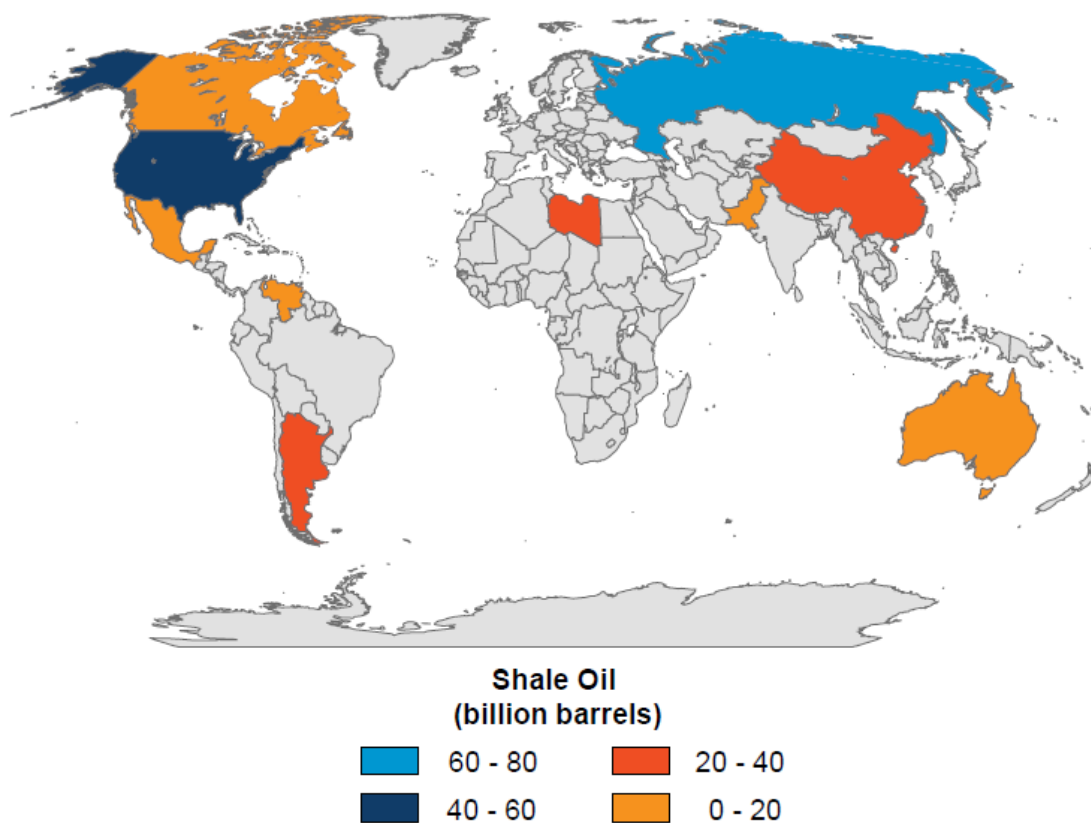


Figura 6. Reservas mundiales de Tight/Shale Oil [7].



Tabla 1. Países con mayor cantidad de reservas de Tight/Shale Oil [7].

País	Área evaluada	Reservas de LTO
		Técnicamente recuperables Miles MMB
Rusia	Bazhenov shale	76
EUA	Bakken, Bone Springs, Eagle Ford, Granite Wash, Niobrara, Spraberry, Wolfcamp, Monterey y Woodfod Shales	58
	Cuencas de Sichuan, Yangtze, China	Jianghan, Greater Subei, Tarim, Junggar y de Conglia
Argentina	Cuencas de Neuquen, San Jorge, Magallanes y Parana	27
Libia	Cuencas de Ghadames, Sirte y Murzuq	26
Australia	Cuencas de Cooper, Maryborough, Perth, Canning, Georgia y Beetaloo	18
Venezuela	Cuenca de Maracaibo	13
México	Cuenca de Burgos, Sabinas, Tampico, Tuxpan y Veracruz	13
Pakistan	Cuenca de lower Indus	9
Canadá	Cuencas de Horn River, Cordova, Liard, Deep, Alberta, Windsor, Duvernay, Bakken y Utica Shales	9

En 2013, la US EIA publicó un estudio [US EIA, 2013a] sobre un gran número de cuencas sedimentarias en el mundo, estimando los recursos técnicamente recuperables de Tight/Shale Oil en 281 mil millones de barriles, principalmente repartidos entre Rusia, EE. UU, China, Argentina, Libia, Australia, Venezuela, México, Pakistán y Canadá; como ya se mostró en la **Tabla 1** para más detalles.



En los últimos años la explotación comercial del Tight/Shale Oil ha alcanzado una escala significativa, particularmente en las áreas prospectivas de Bakken e Eagle Ford en EE. UU., pasó de una producción de 500 MBPD en 2008 a 3.5 MMBPD en 2014. Este mismo reporte ubica a México en el 8° lugar en reservas de este tipo.

Actualmente Canadá y Argentina, también explotan comercialmente los recursos de Tight/Shale Oil. En la **Figura 7** y en la **Tabla 2**, se observa y se muestra la producción de cada uno de estos países, así como las compañías líderes en el mercado del Tight/Shale Oil.

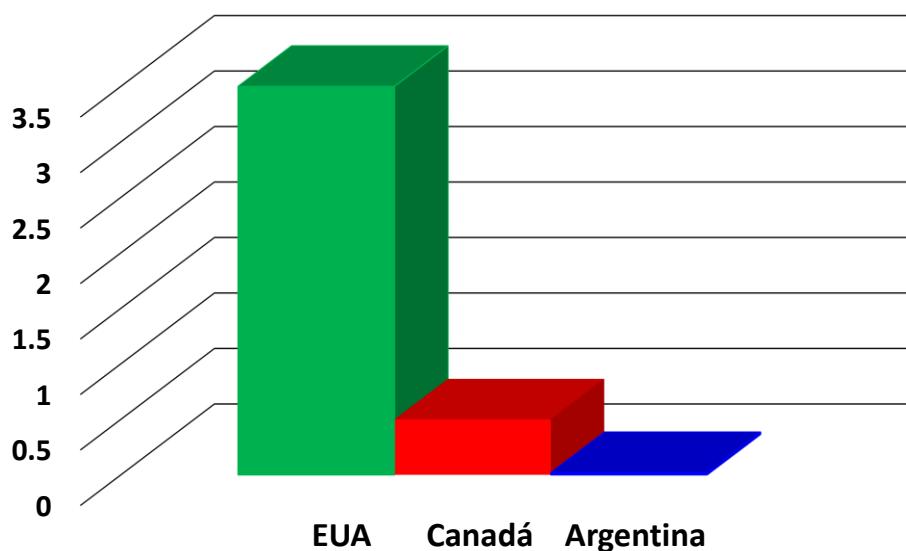


Figura 7. Producción Comercial de Tight/Shale Oil, MMBPD [7].



Tabla 2. Compañías líderes en el mercado del Tight/Shale Oil [7].

-
1. Andarko Petroleum Corporation
 2. Apache Corporation
 3. Chevron
 4. Conoco Phillips
 5. Continental Resources
 6. Devon Energy
 7. EOG Resources
 8. Exxon Mobil
 9. Marathon Oil
 10. Pioneer Natural Resources
-

Situación del Tight/Shale Oil en México

El gobierno federal asignó en el 2013 un presupuesto de cerca de tres mil millones de pesos para investigación y exploración de Shale Gas/Shale Oil en Veracruz y Coahuila. Tras cinco años de investigación y dos perforaciones, PEMEX logró el hallazgo de las reservas de Tight/Shale Oil.

Los informes de PEMEX refieren que de enero a marzo de 2012 se obtuvo la primera producción de “crudo de lutitas” [7].

Los pozos donde se logró extraer aceite son el Anélido 1, ubicado en el municipio de Cruillas Tamaulipas (al sur de la cuenca de Burgos), donde según información de PEMEX se están produciendo 400 barriles por día de aceite de 38°API.

Mientras que en el pozo denominado Chucla 1, que se encuentra en el municipio de Hidalgo Coahuila (activo de Burgos), PEMEX comprobó la existencia de hidrocarburos en la formación geológica Eagle Ford, con una producción inicial de 24 BPD (barriles diarios) de crudo y condensados, además de 1.9 millones de pies cúbicos diarios de gas [7].



Según la US EIA, México tiene un potencial de más de 13 mil millones de barriles de petróleo crudo equivalente, lo que lo coloca como el octavo país en reservas potenciales de hidrocarburos tipo Tight/Shale Oil en el mundo.

Actualmente, Estados Unidos junto con Canadá son los únicos países que explotan el Tight/Shale Oil a escala comercial, en cuanto al procesamiento de estos crudos, Estados Unidos es el único país que ha incorporado estos crudos como carga a sus refinerías.

El primer paso para considerar para incorporar este tipo de crudos no convencionales al gasóleo convencional es caracterizar el crudo tipo Tight/Shale Oil para obtener todas sus propiedades físicas como químicas, a fin de establecer la proporción apropiada de la mezcla.

Como segundo paso, es disponer de la información estadística como tipo de carga a la unidad FCC, condiciones de operación, variables de proceso y rendimiento de productos de la unidad la cual va a ser información representativa de la operación normal de la unidad, y la cual será útil como base para la calibración del simulador de procesos ASPEN HYSYS CatCracker.

Sobre los aspectos de mayor relevancia en el tema, éstos se enfocan a los retos en el procesamiento, así como el conservar el balance de calor en la unidad FCC que garantice el desempeño del mismo, para cumplir con los 2 escenarios anteriormente descritos.

1) Problemática por resolver.

Incrementar la producción de gas LP y de gasolina al completar la carga de diseño de las unidades de desintegración catalítica FCC con crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil en una proporción adecuada con gasóleo de vacío convencional.

Delimitación del tema (alcances e impacto). En el presente desarrollo de tesis, se van a considerar las siguientes actividades:

2) Alcances

- Caracterizar sus propiedades físicas como químicas el crudo tipo Tight/Shale Oil a fin de establecer la proporción de la mezcla con gasóleo hidrotratado o convencional.
- Reconciliación de la información de planta industrial
- Simulación de la unidad de desintegración catalítica FCC de acuerdo a la información de planta industrial y de la caracterización de la mezcla



- Revisión y aceptación de los resultados de la simulación

3) Impacto

Con base a lo anterior se han identificado tres escenarios para que en México se incorpore en un futuro no muy lejano el Tight/Shale Oil para su procesamiento en las refinerías por lo cual se describe la justificación:

- Incrementar la producción de gasolina y gas LP
- Incrementar la rentabilidad del proceso (aún de la refinería)
- Disminuir la concentración de contaminantes en el pool de gasolinas

a) Objetivo General

Evaluar con el Simulador de Procesos Aspen HYSYS CatCracker® a condiciones similares de la unidad industrial cargas hidrotratadas y/o tipo Tight/Shale Oil para incrementar la producción de gasolina y gas LP, con el fin de compensar el déficit de gasóleos convencionales que se utilizan como alimentación a dichas plantas.

b) Objetivos Específicos

Se han identificado los siguientes objetivos específicos para llevar a cabo:

- Comparar el impacto en el rendimiento a productos y desempeño operacional, al procesar un gasóleo hidrotratado con respecto a uno convencional y las mezclas obtenidas de estos en diferentes proporciones con el crudo no convencional acondicionado, en su respectiva unidad industrial.
- Observar el impacto que se provoque principalmente en el rendimiento de productos manteniendo el balance de materia y energía en una unidad FCC de combustión parcial y en una unidad FCC de combustión completa.
- Disminuir el rendimiento de residuales debido al mayor nivel de conversión total de la carga, con este tipo de mezclas.

Lo cual se espera obtener mediante este estudio, satisfacer demanda de gasolina con menor contenido de azufre.



Capítulo I

Estado del Arte de la Tecnología de Desintegración catalítica Fluida FCC

I. 1 Estado del arte de la tecnología FCC

La producción comercial de petróleo se remonta a 1859, cuando el coronel Edwin L. Drake encontró “aceite de roca” en Titusville (Pensilvania, EE. UU.). Los productos iniciales del petróleo fueron refinados en refinerías muy simples sin capacidad de conversión. A principios del siglo XX, el número de automóviles propulsados por un motor de combustión interna aumentó considerablemente y se desarrolló una abundancia de gasolina. La desintegración térmica, en el que las fracciones no utilizadas en el rango de ebullición más alto se convierte en moléculas en el rango de la gasolina, se introdujo por primera vez en 1913 por Burton en Standard Oil of Indiana. Sin embargo, la gasolina producida por este proceso era de calidad relativamente pobre. Los aditivos como el plomo tetra etílico, descubierto en la década de 1920 por Midgley, podrían mejorar el “número de octano” de la gasolina, pero se necesitaban otras soluciones. La primera realización técnica de desintegración catalítica se introdujo en 1915, cuando McAfee de Gulf Refining Company desarrolló un catalizador a base de cloruro de aluminio. Sin embargo, este proceso no fue económicamente factible y fue abandonado.

En la década de 1920, el ingeniero francés Houdry experimentó con la conversión de lignito en productos útiles, y descubrió que los minerales de arcilla podían convertir su aceite a base de lignito en un combustible similar a la gasolina. Este fue el advenimiento de la desintegración catalítica tal como lo conocemos hoy. Houdry se mudó a los EE. UU., y desarrolló su proceso con la compañía Socony-Vacuum Oil (que más tarde se convirtió en Mobil Oil Company), y finalmente se puso en marcha el primer desintegrador catalítico operando el proceso Houdry, que procesaba 15,000 barriles de petróleo por día, en Paulsboro (NJ, EE. UU.). La primera planta comercial a gran escala entró en funcionamiento en 1937 en la refinería de Sun Oil en Marcus Hook (PA, EE. UU.). El catalizador fue reemplazado por una sílice-alúmina sintética ya a principios de la década de 1940, y el proceso, que produjo combustibles de muy alta calidad, se desarrolló muy rápidamente para producir combustible de aviación para las fuerzas aliadas de guerra en la Segunda Guerra Mundial. El proceso original de Houdry hizo uso de un reactor de lecho fijo.

En 1938, un consorcio llamado Catalytic Research Associates (originalmente Standard Oil of New Jersey, Standard Oil of Indiana, M. W. Kellogg Co. e I. G. Farben) se propuso desarrollar un nuevo



proceso de desintegración. Al comienzo de la Segunda Guerra Mundial, I. G. Farben fue retirado del Consorcio, y se unieron Anglo-Iranian Oil Co. Ltd, Royal Dutch-Shell Co., The Texas Co. y Universal Oil Products Co. (UOP). Se construyó una planta piloto basada en un catalizador en polvo que se movía a través de un reactor de bobina de tubo y un regenerador en Baton Rouge (LA, EE. UU.). La unidad de 100 barriles por día se llamaba PECLA-1 (Catalizador Experimental en Polvo, Louisiana). En aproximadamente un año, el sistema se desarrolló para la etapa comercial y, a mediados de 1942, se puso en marcha la primera unidad comercial de FCC (PCLA-1). Este sistema se basó en un reactor y regenerador de flujo ascendente y utilizó un catalizador a base de arcilla. Se basó en el trabajo de Lewis y Gilliland, en colaboración con Standard Oil Company de Nueva Jersey, que sugirió que un flujo de gas a baja velocidad a través de un polvo podría “levantarlo” lo suficiente como para hacer que fluyera de manera similar a un líquido.

La unidad FCC utiliza un catalizador microesferoidal, que se comporta como un líquido cuando se mueve correctamente por gas. El propósito principal de la unidad es convertir las fracciones de petróleo de alto punto de ebullición llamado gasóleo a gasolina de alto octano y valor. El gasóleo es la parte del petróleo crudo que comúnmente hierve en el rango de 343 a 566°C+. Las propiedades de la carga fresca se discuten en el Capítulo II.

El sistema fue extremadamente exitoso, y con los desarrollos en curso, al final de la guerra, 34 unidades de FCC estaban en operación en los Estados Unidos. PCLA No. 3, que era la segunda unidad en Baton Rouge, se puso en marcha en junio de 1943. Esta unidad todavía está en funcionamiento hoy, y es la unidad FCC operativa más antigua, ya que la unidad PCLA-1 se cerró en 1963.

Como se mencionó anteriormente, el proceso inicial de FCC utilizó catalizadores basados en arcilla. Pronto se hicieron mejoras, y los catalizadores basados en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ amorfos sintéticos se desarrollaron ya en la década de 1940. La razón de esto fue una selectividad mejorada para los productos deseados, en la **Figura 8**, se muestra a más detalle el efecto de mejorar la tecnología de reactores y catalizadores en la selectividad del producto para el proceso FCC de los años 1950 a 1980. Los datos de la **Figura 8** muestran un efecto combinado del aumento de la actividad y la mejora de la selectividad.

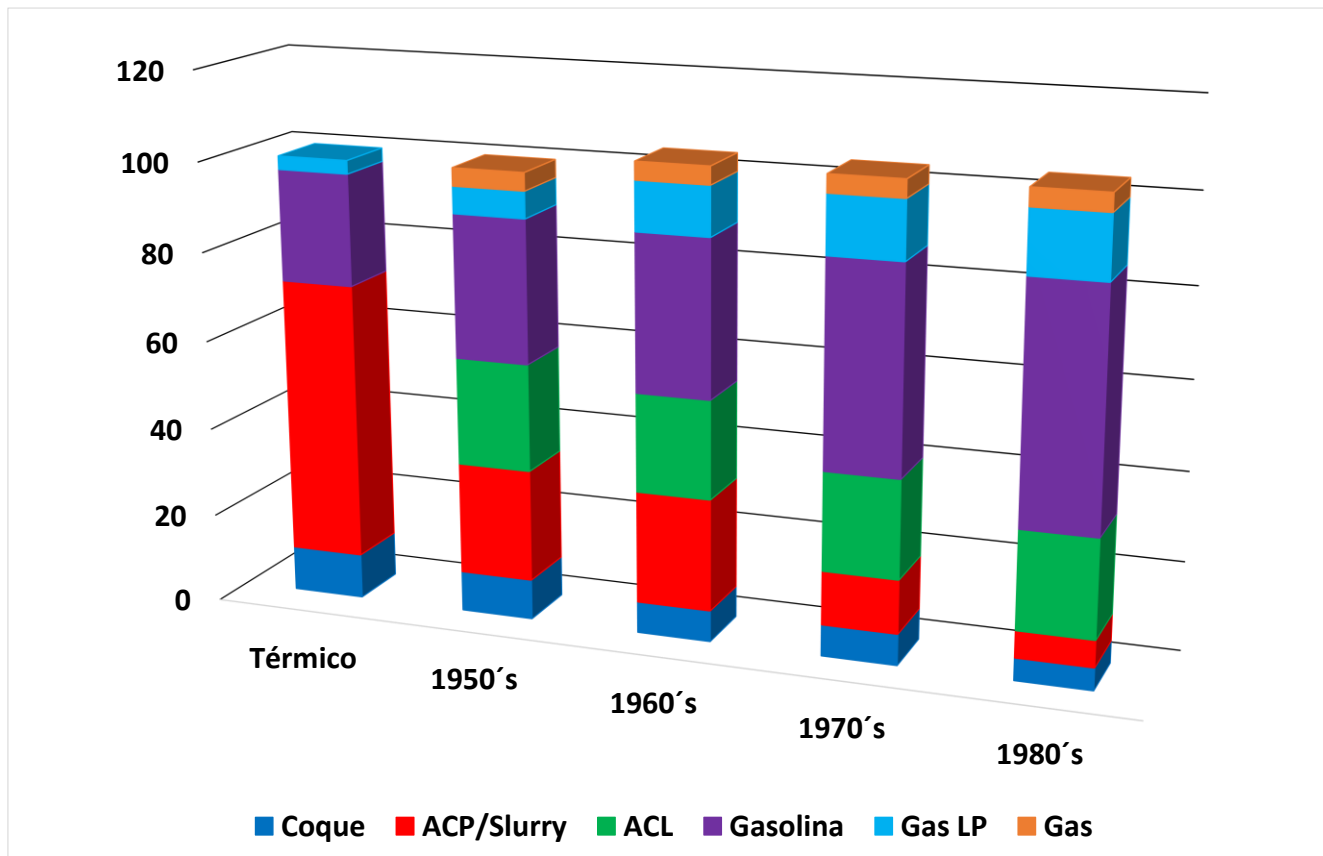


Figura 8. Efecto de mejorar la tecnología de reactores y catalizadores en la selectividad del producto para el proceso FCC durante cuatro décadas en la década de 1900 [3].

A principios de los años 1960 y 1970, se inventaron aluminosilicatos micro porosos cristalinos sintéticos (es decir, zeolitas) en los laboratorios de Union Carbide y Mobil Oil Corporation. El primero de estos relevantes para la FCC fue la faujasita sintética (código de estructura IUPAC FAU), o zeolita Y (Linde Y), inventada por Breck en Union Carbide. La zeolita Y en varias formas mejoradas ha sido el principal componente de desintegración de los catalizadores de FCC desde 1964. La elaboración inicial se estabilizó con Mg, mientras que la zeolita Y estabilizada con tierras raras (RE) utilizada actualmente se introdujo rápidamente después de esta estabilización. Una segunda zeolita que ha encontrado que la aplicación a gran escala en la FCC es la zeolita ZSM-5 (código de estructura IUPAC MFI), que fue inventada en 1973 por Argauer y Landolt en Mobil Oil Corporation. La principal aplicación de la zeolita ZSM-5 ha sido el trabajo en la FCC dirigida a un aumento en el rendimiento de propileno. La **Figura 8** muestra claramente que la introducción de materiales de zeolita en formulaciones de catalizadores de FCC dio como resultado un aumento drástico en el rendimiento de gasolina en los años setenta y

ochenta. Los libros de Venuto y Habib y Scherzer dan buenas cuentas de la historia y los antecedentes del proceso de la FCC hasta la década de 1980 [3].

I.1.1. Evolución Histórica de las Unidades FCC

Las unidades FCC están formadas por diferentes secciones: sección de reacción-regeneración, sección de tratamiento del gas de chimenea (y recuperación de energía), sección de separación de productos (fraccionadora principal), y la sección de recuperación de vapores. Sin embargo, las grandes innovaciones en esta tecnología se han dado principalmente en la sección de reacción-regeneración, ya que las otras secciones se consideran como “típicas” lo que inclusive hace que algunos tecnólogos permitan que compañías independientes realicen el diseño de estas secciones [8].

I.1.2. Diseño de procesos y reactores.

Aunque existen diferentes diseños para el proceso de la FCC, se pueden describir una serie de principios generales sobre la base de la **Figura 9**.

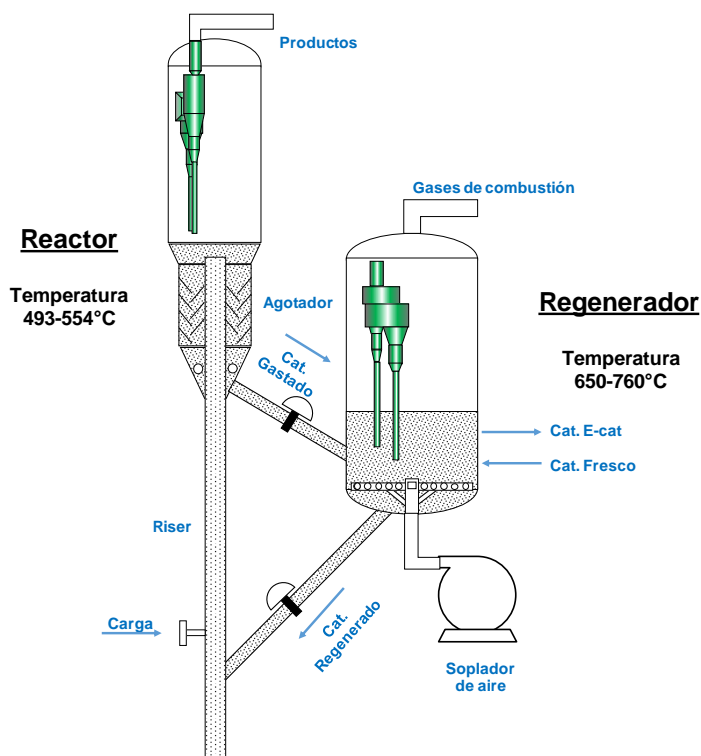


Figura 9. Representación esquemática del proceso de desintegración catalítica fluida (FCC), incluido el reactor y el regenerador [3].



La FCC, o al menos la reacción de desintegración, es un proceso endotérmico. El calor requerido para la desintegración se produce al sacrificar una pequeña porción de la carga fresca y quemarla en el regenerador.

El catalizador caliente se combina con la carga precalentada en el fondo del reactor ascendente. La relación catalizador/aceite en la parte inferior del Riser es mayor que uno, y una relación típica es 5.5. La temperatura en la parte inferior del Riser está típicamente en el intervalo de 550°C. La mezcla de reactivos se expande debido a la reacción de desintegración a medida que se forman gases, y la mezcla de catalizador/carga fresca se transporta rápidamente por el reactor ascendente, a velocidades cercanas a 40 m/s. Por lo tanto, el tiempo de contacto típico en un Riser es del orden de los segundos. En la parte superior del reactor ascendente, la temperatura baja a aproximadamente a 500°C ya que la desintegración catalítica es un proceso endotérmico. El catalizador se separa de la mezcla de reacción. Los productos se refinan aún más aguas abajo. El catalizador, en el que se ha depositado una cierta cantidad de carbón, más conocido como coque, durante el proceso de desintegración, se transporta al regenerador, donde se quema el coque. De este modo, el catalizador se regenera y se reutiliza continuamente. Dependiendo de las condiciones exactas (como la disponibilidad de oxígeno), la temperatura del regenerador puede alcanzar hasta 760°C como máximo.

La selectividad a la gasolina es del orden del 50%, como se ilustra en la **Figura 8**. El rango de temperatura del catalizador oscila entre los 500°C y aproximadamente 760°C, mientras se mueve a gran velocidad. Está claro que esto significa que el catalizador está expuesto a condiciones severas de reacción. Como resultado de esto, el catalizador se desactiva. Una estimación conservadora es que una partícula de catalizador de FCC típica tiene una vida útil promedio del orden de aproximadamente 1 mes. Dado que en el presente proceso no es posible eliminar selectivamente el catalizador desactivado, los refinadores eliminan una pequeña porción del inventario completo del regenerador a intervalos fijos (generalmente a diario) y reemplazan el catalizador eliminado con catalizador nuevo. Cuando esta práctica se realiza durante un período más largo, se alcanza un estado más o menos estable en la distribución del tiempo de vida del catalizador, que se llama catalizador de equilibrio, o E-cat. Dependiendo del tamaño de la unidad FCC y de los parámetros operativos, las tasas de extracción del catalizador pueden estar entre 1 y 30 toneladas por día [3].



I.1.3. La unidad FCC en la refinación del petróleo.

La función de la unidad de la FCC en una refinería del petróleo es convertir el gasóleo pesado (GOP), gasóleo de vacío (GOV) o cargas residuales en productos útiles.

I.1.4. Ubicación del Proceso FCC en la Refinería

La unidad FCC se sitúa dentro de la refinería corriente abajo de los procesos de separación del crudo (Destilación atmosférica y de vacío), las cuales generan los gasóleos que se alimentarán como carga principal a la unidad. Así mismo, llegan a la unidad FCC los gasóleos provenientes de las unidades de conversión tales como la unidad de coquización retardada (coquizadoras), unidad reductora de viscosidad, unidad hidrodesintegradora de residuales, etc.

Con respecto al esquema de los procesos corrientes abajo, estos dependen de la orientación que se le dé a la producción en la FCC. Esto es, se pueden encontrar, por lo general, procesos para la producción de gasolinas. Las olefinas producidas en la FCC en el intervalo de C_3 a C_5 se utilizan en los procesos MTBE, TAME y Alquilación.

Corriente abajo de la FCC, también se pueden encontrar procesos de hidrotratamiento (HDT). La nafta de FCC puede tener un alto contenido de azufre, por lo que se requiere un proceso de hidrodesulfuración (HDS) de nafta. El aceite cíclico ligero (ACL) producido también puede enviarse a una unidad de HDT para ser mezclado en el “pool” de diésel.

El aceite residual se envía como combustóleo o bien, se emplea como carga para negro de humo. En la **Figura 10** se observa la ubicación de la unidad FCC en una refinería moderna, así como sus productos más importantes.

El proceso FCC es el que hace la aportación “económica” al pool de gasolinas, que en el Sistema Nacional de Refinación tiene la distribución como se muestra en la **Figura 11**.

En una refinería el proceso FCC es la “máquina para producir gasolina”, ya que convierte el material de poco valor agregado (gasóleos) en el de mayor valor agregado (gasolina, gas LP) en una refinería, como se ilustra en la **Figura 12**.

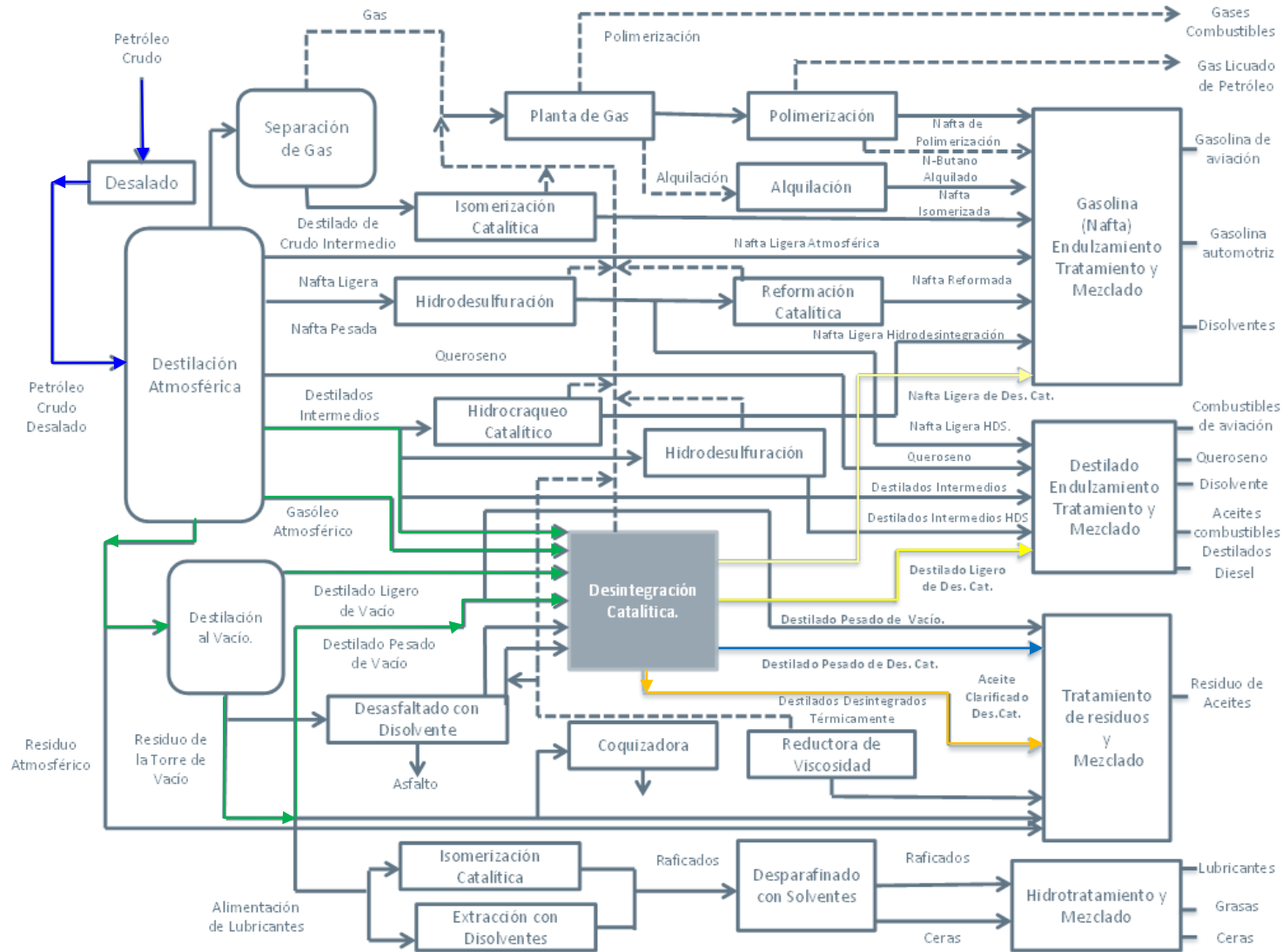


Figura 10. Ubicación del proceso FCC en una refinería.

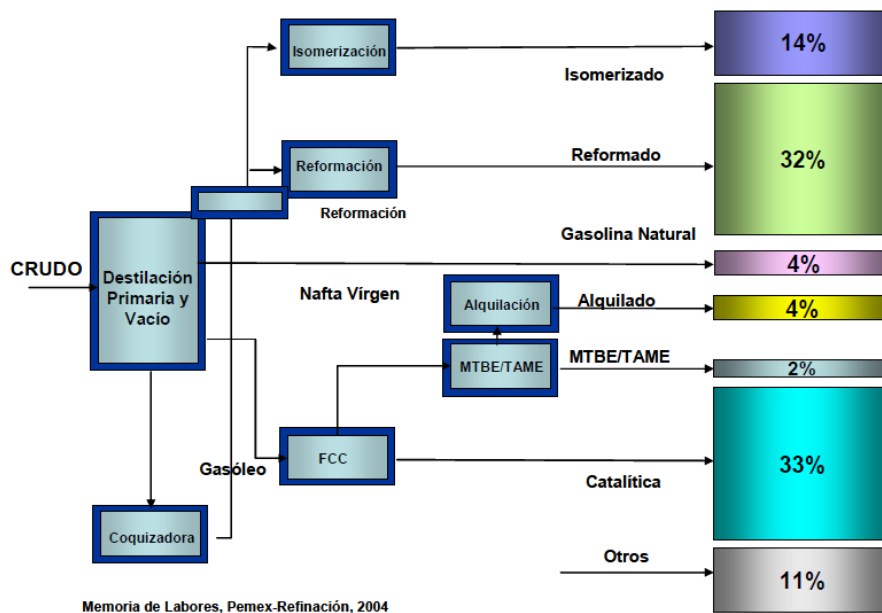


Figura 11. Aportación del proceso FCC al pool de gasolina del SNR [8].

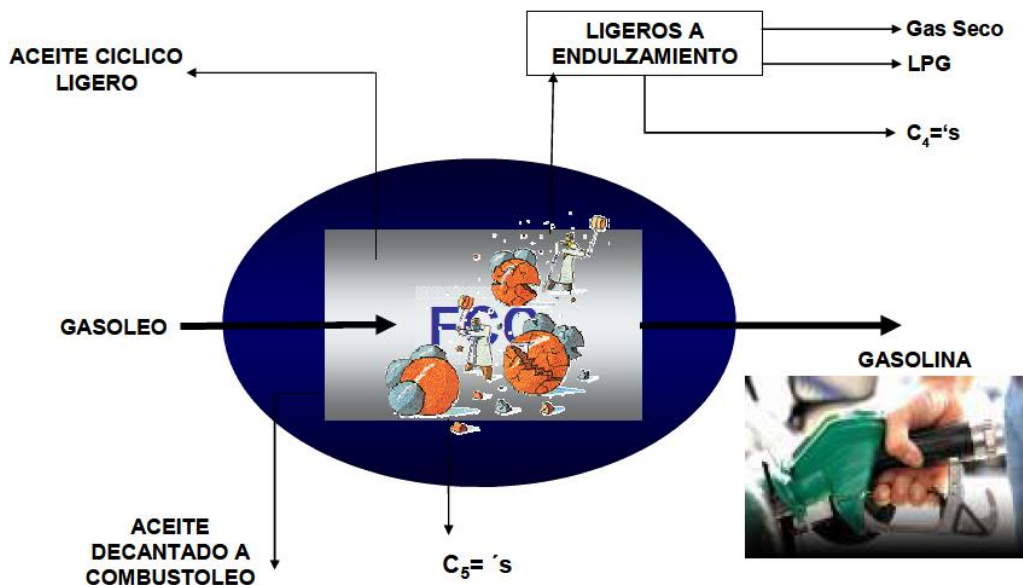


Figura 12. Proceso FCC, la máquina para producir gasolina [8].

La **Figura 13**, basada en modelos de Fu y Ma [3], proporciona una impresión artística de moléculas como las que se pueden encontrar en una carga fresca de FCC, que representan estructuras



aromáticas más grandes con cadenas laterales de alquilo, así como impurezas de azufre en color amarillo y el nitrógeno en color azul (el oxígeno estaría presente en moléculas similares), mientras que la **Figura 14a** ilustra la complejidad de una carga típica de gasóleo de vacío con un gráfico GC x GC [3].

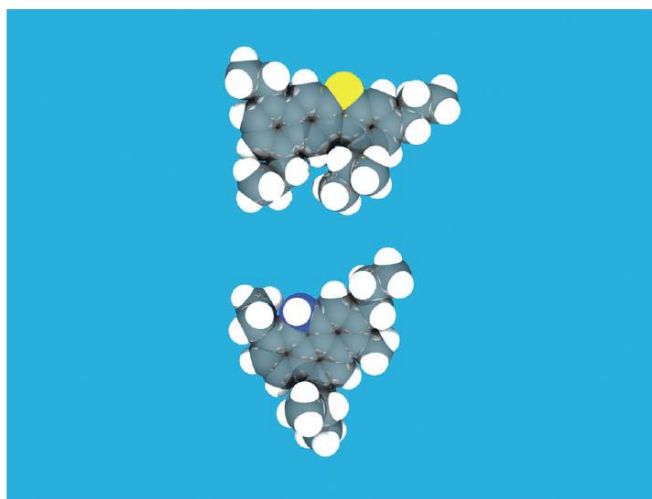


Figura 13. Moléculas típicas que se pueden encontrar en una carga de FCC [3].

Cuando se aplica un catalizador de FCC que contiene una zeolita Y, la amplia variedad de moléculas presentes en la carga de gasóleo de vacío se convierte en moléculas con un peso molecular promedio más bajo, como se observa en la **Figura 14b**, incluidas las moléculas en el rango de gasolina (es decir, el rango de temperatura de ebullición de 150°C). Una molécula típica en el rango de la gasolina sería 2,2,3-trimetilpentano (es decir, iso-octano). Las cargas de gasóleo de vacío suelen ebullicir de 340-540°C, mientras que los residuos tienen un intervalo de ebullición más alto (> 540°C) y contienen sistemas de capas poliaromáticas de capas múltiples.

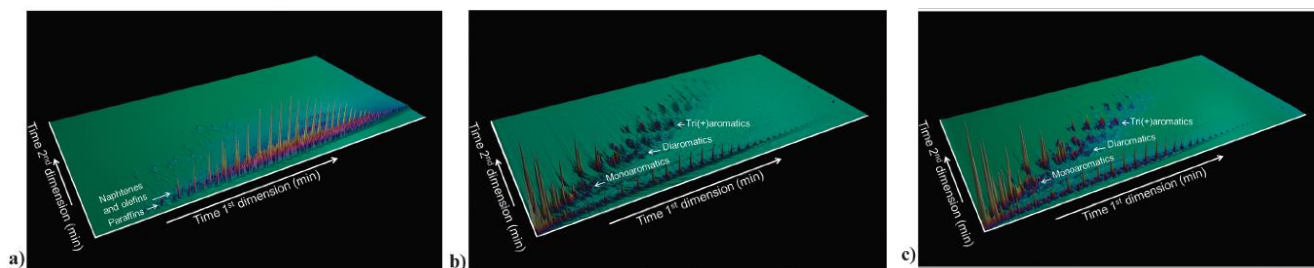


Figura 14. Gráfico GC x GC [3].



Además de las estructuras de anillo multi-aromáticas, tanto el gasóleo de vacío como los residuos, también contienen impurezas, como azufre y nitrógeno, Ni, Fe y V. Estos son típicamente restos de las formas de vida de plantas o animales que originalmente formaban la materia orgánica que decayeron en combustibles fósiles durante millones de años, aunque también pueden originarse de la interacción de las fracciones de petróleo con formaciones rocosas. Curiosamente, al comparar las gráficas GC x GC de las **Figuras 14b** y **c**, se puede apreciar la influencia de la adición de zeolita ZSM-5 a un material del catalizador de FCC.

En la **Figura 15** se muestra una forma más esquemática de ilustrar el proceso de conversión del proceso FCC. A la izquierda: la destilación atmosférica libera aproximadamente el 50% de la carga (destilados medios, gasolina y gases ligeros). El gasóleo pesado (GOP) y el gasóleo de vacío (GOV) se convierten en la unidad FCC. Los productos de la FCC se combinan con los productos iniciales de la destilación atmosférica en la columna de la derecha. Los procesos más recientes de FCC también convierten parte del residuo.

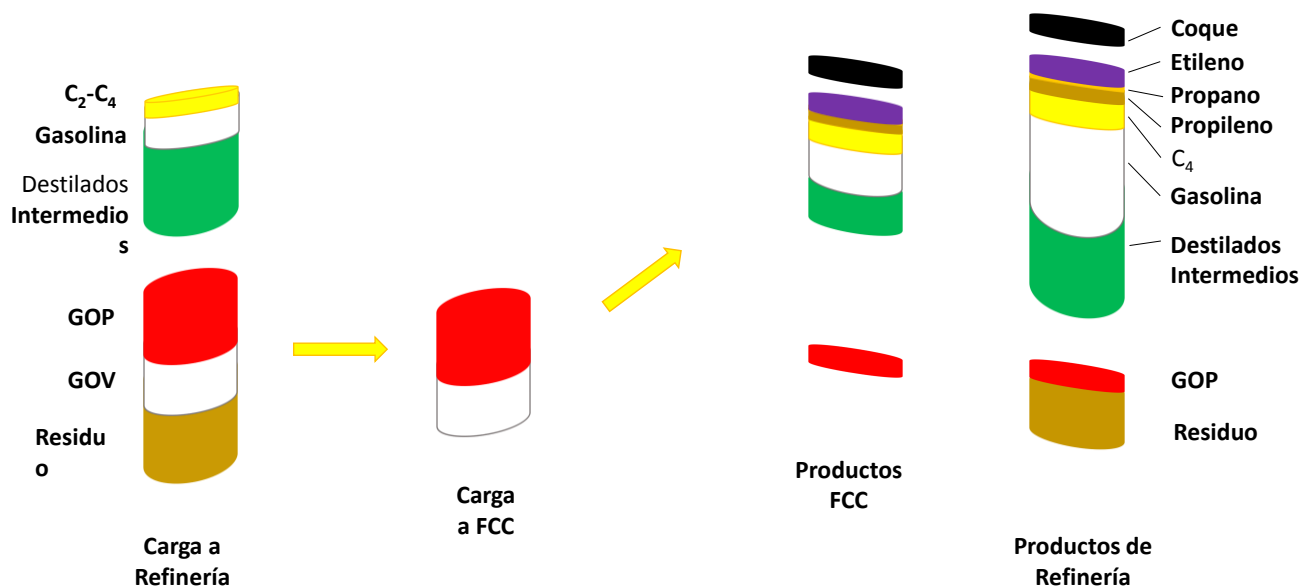


Figura 15. El efecto de la conversión de la FCC en el producto total de la refinación [3].

Una parte importante de las fracciones restantes del fondo del barril de valor relativamente bajo (GOP y GOV en este ejemplo) se convierten en productos deseados por las acciones del catalizador de FCC, en el que las moléculas se desintegran para formar productos de alto octanaje. El residuo no es



convertido por el catalizador de FCC en este ejemplo en particular, aunque los materiales del catalizador de FCC actuales ciertamente pueden convertir residuos, y los residuos de FCC ahora se han convertido en un proceso importante y, en consecuencia, una gran cantidad de investigación se dirige a centrarse en la conversión de residuos.

I.2 El catalizador de FCC

El catalizador de desintegración fluidizado es un polvo fino y poroso compuesto de óxidos de silicio y aluminio. Otros elementos pueden estar presentes en muy pequeñas cantidades. Tanto los sitios ácidos del tipo Brønsted como Lewis, están asociados con el aluminio. Los sitios ácidos inician y aceleran las reacciones de carbocatión que causan la reducción del tamaño de las moléculas de los aceites del petróleo, a las condiciones del reactor, de una unidad FCC. Cuando se airea con gas, el polvo adquiere la propiedad de parecer un fluido, lo que permite comportarse como un líquido. Esta propiedad permite, que el catalizador que circula entre el reactor y el regenerador tome el nombre de catalizador de desintegración fluidizado.

I.2.1. Estructura y composición

El proceso de la FCC como se describió anteriormente establece una serie de demandas para los parámetros del catalizador [3]:

- Actividad, selectividad y accesibilidad: en primer lugar, las propiedades catalíticas para convertir las grandes moléculas de carga en las moléculas deseadas;
- Resistencia al desgaste: las partículas de catalizador deben ser capaces de resistir los impactos entre sí y con las paredes de la unidad durante la circulación;
- Estabilidad hidrotérmica: el catalizador debe ser capaz de soportar la temperatura y la presión parcial de vapor en el regenerador;
- Tolerancia a metales: el catalizador debe ser capaz de resistir las acciones de los venenos contenidos en la carga (más pesada);
- Selectividad de coque: el catalizador debe producir la cantidad mínima de coque con alta actividad de desintegración, especialmente cuando se procesan cargas más pesadas, como los residuos; y
- Fluidización: los componentes del catalizador deben ser favorables en una forma que permita la fluidización en el regenerador.



Las demandas anteriores se pueden cumplir en un sistema de catalizador que combina varios componentes, como ejemplo, se muestra la **Figura 16**. Como se describió anteriormente, el componente activo principal es una zeolita, generalmente una forma estabilizada de zeolita Y. Este material contiene una estructura porosa interna en la que están presentes los sitios ácidos, que pueden convertir moléculas más grandes en las moléculas deseadas en el rango de la gasolina. Se agrega arcilla como relleno, pero también por razones de capacidad térmica. Se utilizan diversas fuentes de alúmina y sílice para producir una matriz meso y macro porosa que permite el acceso y pre-desintegra las moléculas más grandes. Además, estos componentes se utilizan para ligar el sistema. Los componentes adicionales pueden comprender trampas metálicas específicas para atrapar el Ni y el V. Los componentes se mezclan típicamente en una suspensión acuosa y luego se secan por pulverización para formar partículas esféricas más o menos uniformes que pueden fluidizar en el regenerador.

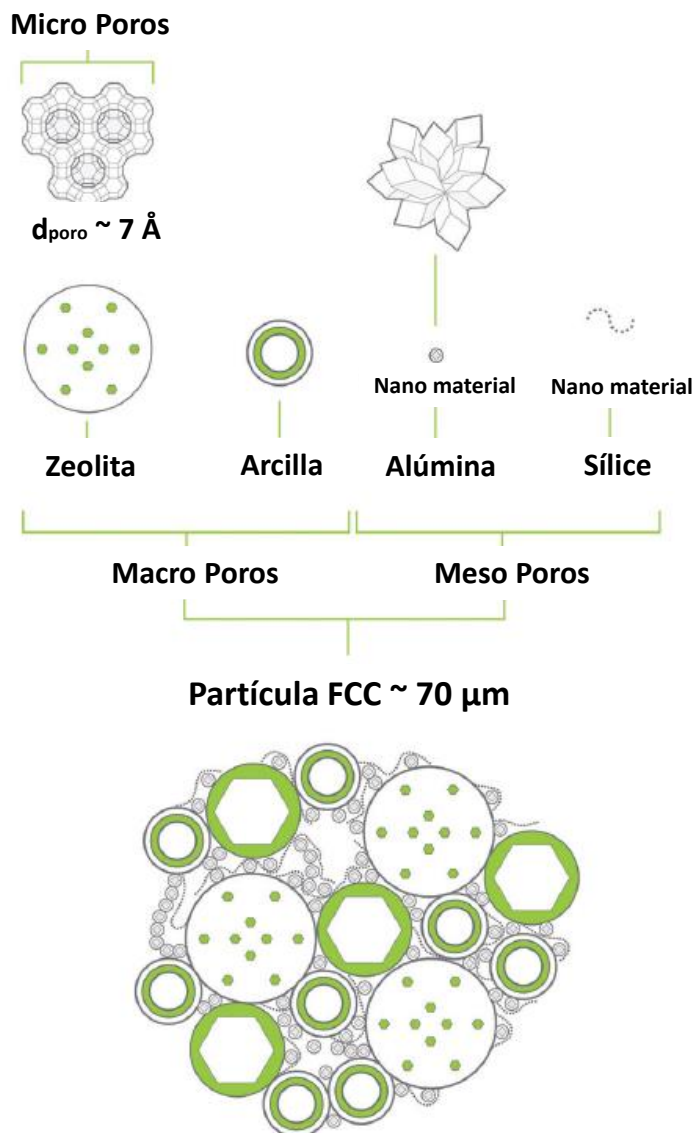


Figura 16. Composición química y estructura típica de una partícula de catalizador de FCC [3].

I.2.2. Reacciones Químicas

La **Figura 17**, proporciona una visión general esquemática de las reacciones químicas que ocurren en la conversión de las cargas a la FCC en la gama de la gasolina o productos de gas. Está claro que la conversión se produce en etapas, y la gasolina no es el producto principal de reacción, lo que debería ser obvio, ya que las moléculas grandes en la carga no pueden entrar en los poros de la zeolita Y (~ 7.3



Á). En cambio, las moléculas grandes son pre-desintegradas en la matriz en su camino hacia las zeolitas. Las reacciones de desintegración son probablemente una combinación entre reacciones térmicas y catalíticas, en las cuales la reacción catalítica se vuelve más importante a medida que las moléculas se hacen más pequeñas. La reacción de desintegración catalítica se cataliza en medio ácido [3].

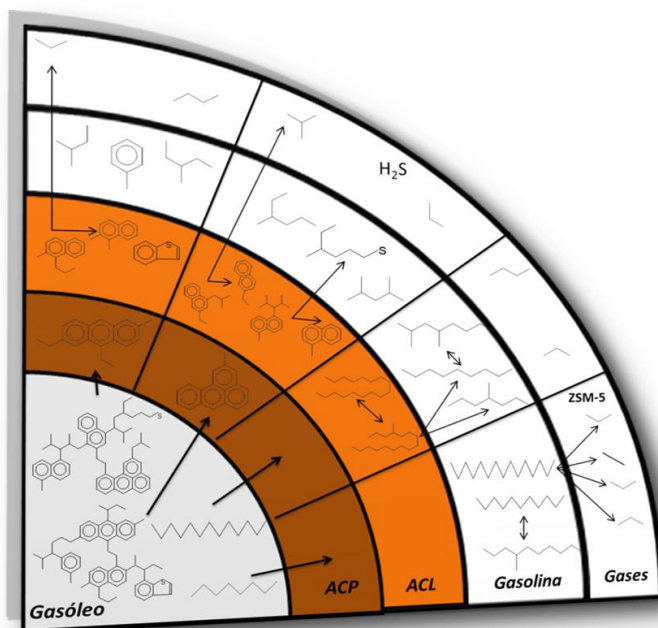


Figura 17. Reacciones de desintegración consecutivas de la carga compleja que conducen a los productos finales de la FCC [3].

La acidez se puede encontrar tanto en la superficie de las partículas de la matriz (por ejemplo, la acidez de Brønsted en las interfaces de sílice-alúmina, o la acidez de Lewis en las superficies de Al_2O_3), o en la zeolita. La estructura básica de las zeolitas es un silicato unido tetraédricamente. En algunas posiciones del enrejado, el silicio se reemplaza por aluminio. Dado que el aluminio está presente como un catión trivalente, esto induce una carga negativa local en la red, que puede compensarse con un protón para formar un sitio ácido Brønsted. Los sitios ácidos de Lewis se pueden formar cuando los sitios de aluminio están insaturados de manera coordinada cuando la estructura está dañada (por ejemplo, vaporización).

El tema del mecanismo de desintegración se discutió desde los primeros días de la desintegración catalítica. Ahora se acepta generalmente que la desintegración catalítica implica la formación de iones



de carbenio. Por ejemplo en la **Figura 18** se muestra, que hay una variedad de formas en que se pueden crear:

- (1) Los sitios ácidos de Brønsted pueden donar un protón a un alqueno. Este alqueno debe haber sido formado previamente por desintegración térmica. Dupain describe que las etapas iniciales del proceso FCC implica principalmente desintegración térmica (radicales) en la superficie externa.
- (2) Los sitios ácidos de Lewis pueden extraer un hidruro de un alcano, y lo mismo puede ocurrir en sitios fuertes de Brønsted (formando di hidrógeno).
- (3) Alternativamente, un sitio ácido de Brønsted puede donar un protón a un alcano, formando un ion carbono penta-coordinado. Cuando el ion carbonio se desintegra de forma protolítica, quedan un alcano y un ion carbenio.



Figura 18. Red de reacción en desintegración de moléculas de hidrocarburos asistidas con zeolita [3].

Las reacciones de isomerización pueden producir moléculas ramificadas, en las cuales los iones carbenio terciarios son más estables. Los iones carbenio formados en los pasos 1-3 se rompen a través de la escisión β , formando un alqueno más pequeño y un ion carbenio más pequeño. La abstracción de hidruro de una molécula de alcano más grande permite que el ion carbenio más pequeño se desorba del sitio ácido como un alcano, dejando un nuevo ion carbenio más grande en el sitio ácido de la zeolita para propagar la reacción. Alternativamente, el ion carbenio puede donar el protón al sitio ácido y desorberse como un alqueno.



I.2.3. Prueba del catalizador de FCC

Uno de los principales problemas en el diseño de los catalizadores mejorados de FCC es que es muy difícil reducir proporcionalmente su corto tiempo de residencia con su rápido proceso de desactivación en el proceso comercial de FCC. Las cargas son complejas y contienen diversas impurezas que pueden tener un efecto importante en el rendimiento, como el carbón Conradson, metales como Ni y V, oxigenados y moléculas que contienen nitrógeno y azufre. Las cargas residuales requieren una operación diferente a la del gasóleo de vacío, y las aplicaciones selectivas de diésel o propileno nuevamente son completamente diferentes.

Con los años, se han desarrollado varios métodos más o menos estándar para probar los catalizadores de FCC. El primero fue la prueba "MAT", o prueba de microactividad, de acuerdo con el método ASTM D-3907. En esta prueba, se prueba una pequeña muestra de catalizador en lecho fijo. La conversión puede verse influenciada por el cambio de la relación catalizador/aceite (C/A). La prueba tiene varios inconvenientes, pero sin embargo ha sido muy popular a lo largo de los años. La carga entra en contacto con el catalizador durante uno o varios períodos prolongados, durante los cuales se produce la desactivación del catalizador de FCC, y pueden desarrollarse perfiles de coque y temperatura sobre el lecho del catalizador. Como resultado de la exposición prolongada de la carga fresca, también la cantidad de coque depositada sobre el catalizador puede ser poco realista. Lo mismo vale para las selectividades de gas observadas [3].

Los principales inconvenientes, en relación con el tiempo de contacto y la vaporización de la carga, se abordaron en varios protocolos. Se desarrollaron las llamadas unidades ACE (Advanced Cracking Evaluation), que se muestra en la **Figura 19**; un sistema catalítico de lecho fluido fijo, en el cual una pequeña muestra de catalizador (aproximadamente 1 g) se fluidiza en una corriente de gas, y se pasa un breve pulso de gasóleo de vacío atomizado a través del lecho fluidizado a 538°C. Otra solución capaz de manejar la carga más pesada es la Prueba de Residuos de Tiempo de Contacto Corto. La MAT y sus refinamientos (por ejemplo, SCT-MAT y AUTOMAT) y los protocolos de ACE pueden mostrar diferencias de clasificación entre sí, pero también con los resultados de la planta piloto.



Figura 19. Unidad ACE-R para evaluar catalizadores [9].

Para superar esto, se deben aplicar simulaciones más realistas o incluso versiones reducidas del reactor ascendente, como las Unidades piloto con Riser (PRU). La aproximación más cercana a escala de laboratorio puede ser la simulación Micro-riser basada en un reactor en espiral desarrollado por Dupain [4] y el Micro-downer desarrollado por Corma [3], un sistema de lecho móvil con tiempo de contacto corto, que también permite realizar pruebas con cargas más pesadas.

Si bien las pruebas de catalizador de FCC ya son complicadas, el protocolo también tendrá que tener en cuenta la desactivación del catalizador durante su vida útil de los ciclos de desintegración y regeneración. La desactivación del catalizador es causada por el vapor durante la regeneración y asistida por la presencia de metales como Ni y V (pero también Fe, Na y Ca). Los catalizadores comerciales desactivados pueden contener miles de ppm de Ni y de V, dependiendo de la operación. La impregnación de Mitchell (MI) [3] se usa para depositar el Ni y el V en la partícula de catalizador, generalmente antes de la cocción al vapor. Los metales están impregnados en toda la partícula del catalizador, lo cual es (en parte) correcto para el V, pero ciertamente no para el Ni. La simple vaporización del catalizador (con o sin metales) a temperaturas elevadas imita el efecto del regenerador en forma cruda variada.

Los procedimientos más realistas imitan los ciclos de desintegración-regeneración, por ejemplo, ciclos de propano vaporizado (CPS), en el que los catalizadores están expuestos a múltiples ciclos de desintegración, separación y vaporización (propano) antes de las pruebas de actividad reales. Un procedimiento de desactivación más elaborado es el procedimiento de desactivación cíclica (CD), en el que la desintegración real de la carga, depositando metales en cada ciclo, se combina con la regeneración durante muchos (hasta más de 50) ciclos para crear un perfil de metales más realista. Las mejoras son el CD de dos pasos (2s-CD) y los protocolos avanzados de CPS [3].



I.2.4. Estabilización de la estructura de la zeolita

Como se mencionó anteriormente, el principal componente de desintegración en los catalizadores de FCC responsables de la producción de moléculas en el rango de la gasolina es la zeolita Y. La estructura de la zeolita Y, que se muestra en la **Figura 20**, tiene un sistema de poros en 3-D, en el cual los poros de $\sim 7.3 \text{ \AA}$ conectan jaulas más grandes (13 \AA de diámetro), que se conocen como las súper celdas de esta zeolita [3].

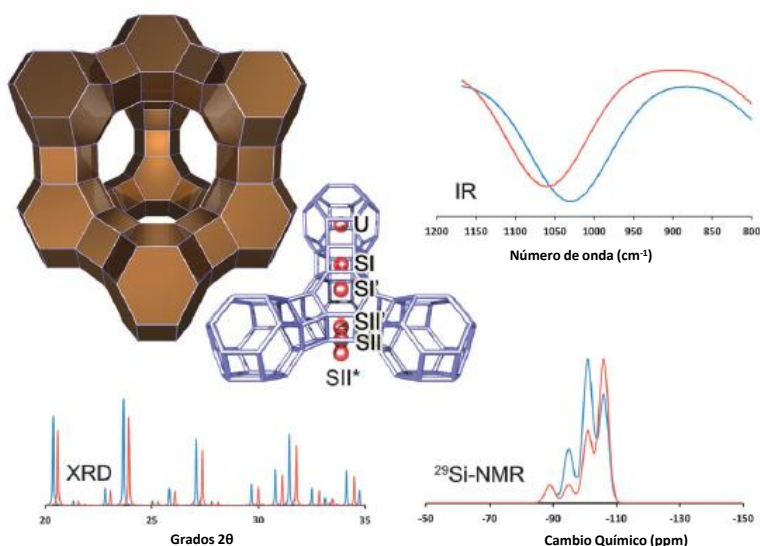


Figura 20. Estructura de la zeolita Y (Faujasita), con los sitios de intercambio iónico más relevantes resaltados [3].

La adición de ácidos sólidos al catalizador mejora tanto la conversión como la selectividad del producto hacia la gasolina. El catalizador original de FCC contenía arcilla, y luego sílice-alúmina amorfa y sílice-magnesia. El advenimiento de la desintegración catalítica a base de zeolita se observó poco después de su descubrimiento en Union Carbide, a principios de la década de 1960. La zeolita Y combina una acidez sólida de alta área superficial/volumen de poro (tanto Brønsted como Lewis) con suficiente espacio para permitir la desintegración bimolecular (ion carbenio). La preparación de la zeolita es relativamente simple, no se requieren Estructura de Agentes Directivos (SDA's, por sus siglas en inglés) orgánicos o incluso autoclaves. Sin embargo, la zeolita preparada no es muy estable frente a condiciones hidrotermales. La estabilidad puede mejorarse mediante ciclos controlados de vapor y lavado/lixiviación (para hacer la llamada ultra estable Y, o US-Y).



Una forma bien conocida de mejorar la efectividad de la zeolita (es decir, retener la actividad por más tiempo) es intercambiar parte de los contra-iones con iones de tierras raras (RE). Existe mucha literatura sobre el efecto de los iones de RE sobre la estabilidad de la zeolita y las características de reacción. Ya se realizó una gran cantidad de trabajo en esta área en las décadas de 1970 y 1980.

La **Figura 20** muestra la estructura de la zeolita Y (Faujasita), con los sitios de intercambio iónico más relevantes resaltados. El efecto de la introducción de RE; XRD: comparando la zeolita Y estabilizada con RE (azul) con la zeolita Y no estabilizada (rojo), se observa un cambio a ángulos más bajos (es decir, mayor tamaño de celda unitaria, menor SAR, menos dealuminación), así como una mayor cristalinidad en el material RE-estabilizado; IR: se observa un cambio a menor frecuencia (menor SAR, menos dealuminación) para la forma RE-estabilizada; RMN: se observan mayores contribuciones de especies de Si con múltiples vecinos Al (es decir, un SAR más bajo, menos dealuminación). Todos los espectros se simulan con base en datos de literatura de Roelofsen [3] y Scherzer [3].

Una variedad de autores estudió la estabilidad de la zeolita Y intercambiada con RE en las décadas de 1960 y 1970, principalmente en base al análisis IR. Las vibraciones de la estructura cambian a frecuencias más altas, y el tamaño de celda unitaria XRD disminuye, al aumentar la severidad del tratamiento térmico. En ambos casos hay una dependencia más o menos lineal del efecto con la carga de RE.

I.2.5. Mejoras en los catalizadores de FCC

Eventualmente los catalizadores FCC se formulan adicionando pequeñas dosis de aditivos, que sirven para promover transformaciones particulares, entre ellos destacan los promotores de octano, de combustión, pasivadores y trampas de metales, y los reductores de emisiones de óxidos de azufre y nitrógeno.

I.2.6 Tendencias generales

Aunque el proceso de la FCC ha estado con nosotros durante más de 70 años, el proceso aún se está desarrollando más. Los cambios en la demanda de productos y los cambios en la carga impulsan el desarrollo constante. A continuación, se enumeran los siguientes desafíos para la catálisis FCC [3]:

- Minimizar el ACL (es decir, flexibilidad diésel);
- Maximización de la carga a petroquímica (es decir, propileno);
- Control de emisiones de gases de combustión; y



- Mayor tolerancia a los metales.

Por un lado, las cargas convencionales son cada vez más pesadas. La desintegración residual en FCC ganó popularidad a principios de la década de 1990, y ha ganado importancia desde entonces. Las cargas más pesadas implican que las moléculas más grandes y más aromáticas deben romperse, lo que exige una mejor accesibilidad y una mejor tolerancia a los metales. Al mismo tiempo, existe un impulso para aumentar la actividad, pero al mismo tiempo limitar la cantidad de coque producido al mínimo absoluto requerido para el equilibrio térmico de la unidad. Este es un desafío continuo en la unidad FCC desde los primeros días, y se han realizado varias mejoras a lo largo de las décadas, un ejemplo claro se observa en la **Figura 21**.

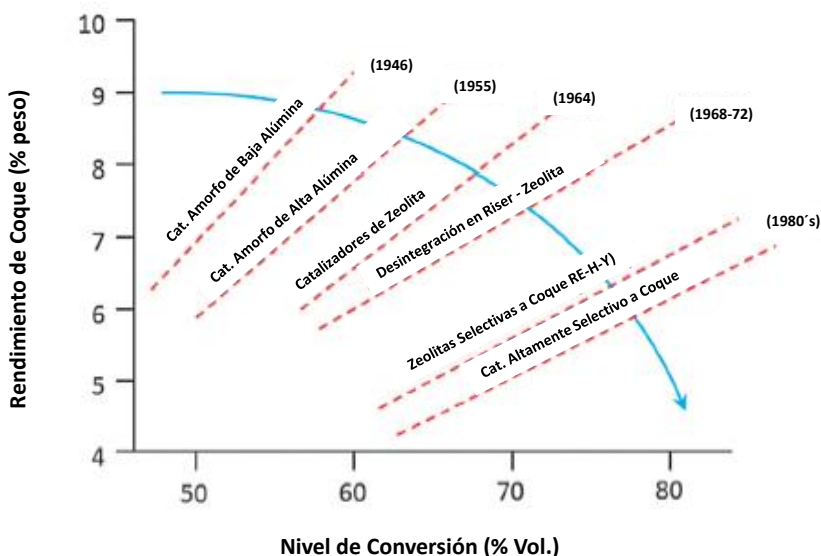


Figura 21. Efecto de desarrollos posteriores en componentes activos sobre conversión y nivel de coque [3].

Además de la conversión de cargas más pesadas, recientemente también se ha visto una mayor aplicación de aceite de esquisto parafínico relativamente ligero como carga a la desintegradora. Por lo tanto, la carga tradicional de la unidad FCC, llamada gasóleo de vacío, se reemplaza cada vez más ya sea por cargas más pesadas y más livianas. Al mismo tiempo, se puede observar un efecto similar en el lado del producto. Cuando la gasolina (de aviación) era el producto deseado para las unidades iniciales de la FCC, se ha observado una mayor demanda de propileno en las últimas dos décadas. El propileno es la materia prima para el polipropileno, y la unidad FCC puede ser una de las principales fuentes para formar propileno (la otra sería la desintegración térmica de la nafta con vapor). El propileno



se produce en la unidad FCC como un producto principalmente de la desintegración secundaria de la molécula de la gama de gasolina, generalmente mediante aditivos específicos que contienen zeolita ZSM-5. La **Figura 22** se enumera el tamaño del mercado para el catalizador FCC dirigido específicamente a la producción de propileno, que ha aumentado de aproximadamente 10,000 toneladas métricas por año en 2005 a casi 90,000 toneladas métricas de catalizador en 2014 [3].

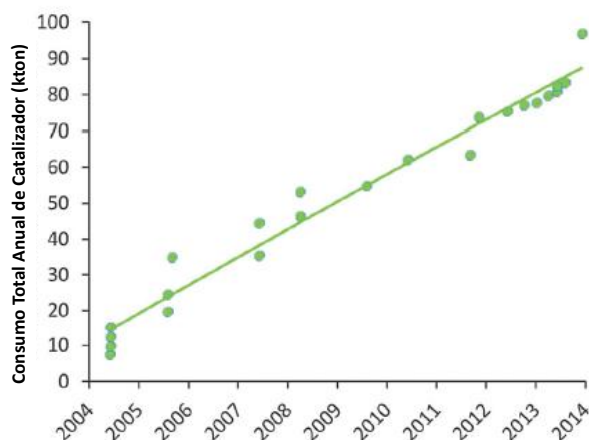


Figura 22. Desarrollo del mercado de catalizadores de FCC selectivos a propileno [3].

El desarrollo de la capacidad específica de propileno de la unidad FCC sigue la demanda de olefinas. Se ilustra el claro aumento esperado de la demanda de propileno, que no puede ser solo absorbido por el proceso de desintegración térmica con vapor, y tiene que venir de la unidad FCC. Por otro lado, como se muestra en la **Figura 23**, el mercado mundial de gasolina parece haberse estabilizado, y los países en desarrollo e incluso los Estados Unidos muestran una demanda creciente de diésel como combustible para el transporte.

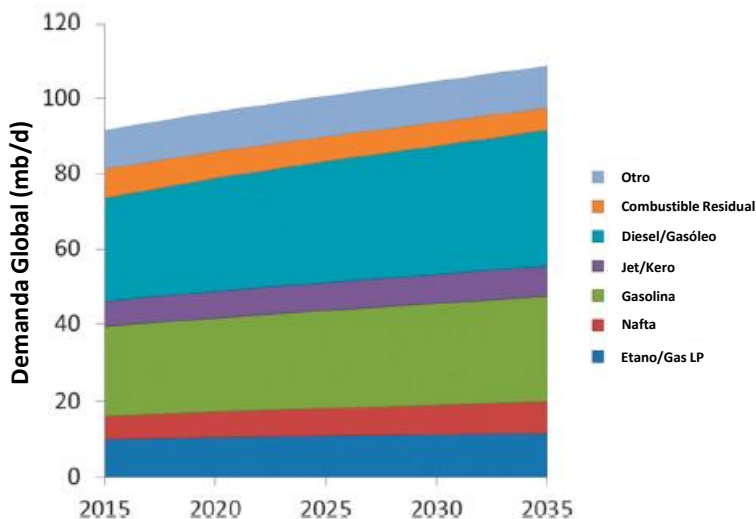


Figura 23. Evolución proyectada del mercado para productos de petróleo seleccionados [3].

La información compilada, basada en datos de la OPEP World Oil Outlook 2013 [3], muestra que la relación entre la demanda de gasolina y diésel en las próximas décadas se prevé que cambie a favor del diésel. Históricamente, los EE. UU., tenían un excedente en el diésel, y la UE tenía un excedente en la gasolina, que se podía comercializar. Con los nuevos índices de demanda de gasolina/diésel pronosticados para las próximas décadas, esto ya no es posible, y esto sin duda tendrá un impacto en los productos deseados de la unidad FCC como el principal proceso de conversión. Los dos desarrollos combinados requieren un cambio de la gasolina como producto principal a productos de ebullición más alta y más baja, lo que no es posible al mismo tiempo.

1.2.7. Aumento de la selectividad de propileno.

El propileno es un producto menor (rendimiento del producto del 5%) en la operación normal de la unidad FCC, pero la selectividad hacia el propileno se puede mejorar al romper selectivamente las moléculas de la fracción de gasolina. Si bien aumentar la temperatura del Riser, aumentar la relación catalizador/aceite y aumentar el tiempo de residencia aumentará el rendimiento de propileno, estas opciones son limitadas. Corma A. [3] muestra la desintegración sobre zeolitas Y, que, aunque el rendimiento de propileno aumenta con la conversión, el rendimiento de propano aumenta más rápido, por lo que la relación alqueno/alcano disminuye a una conversión más alta [3]. Por lo tanto, en lugar de olefinas, el coque, el gas seco y el GLP parafínico se producirán preferentemente a través de la denominada desintegración secundaria. Esto se debe a que el sistema de poros anchos de FAU permite la desintegración bi-molecular y las reacciones de transferencia de hidrógeno. Para producir



selectivamente olefinas inferiores, los refinadores aplican aditivos que contienen zeolita ZSM-5. Estos aditivos, catalizadores completos de FCC en sí mismos, generalmente contienen ZSM-5 como la única zeolita activa, en cargas del 25 al 50%. También es posible la combinación de zeolitas Y y ZSM-5 en un catalizador, pero elimina (algo) la flexibilidad para el refinador. También es posible basar la conversión completa en catalizadores basados en ZSM-5 en procesos dedicados, como la desintegración catalítica profunda DCC, que opera a una temperatura más alta que el proceso convencional de la unidad FCC, y convierte materias primas pesadas como gasóleo de vacío, residuos de vacío o gasóleo de vacío mezclado con aceite desasfaltado, en olefinas ligeras o iso-olefinas.

En la **Figura 24**, aunque la zeolita ZSM-5 se describió por primera vez como un material sintético, también existe una forma mineral natural (llamada Mutinaita), ya que se descubrió en la Antártida adyacente a depósitos de zeolita natural Beta. La zeolita ZSM-5 se puede preparar tanto en presencia y ausencia de SDA orgánicos. La molécula SDA típica es la tetrapropilamina (TPA), que puede ubicarse en los poros del material sintético. Los materiales con una relación de sílice a alúmina (es decir, relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de hasta aproximadamente 25 pueden sintetizarse sin SDA, para relaciones más altas de sílice a alúmina se requiere típicamente un SDA. La forma esencialmente de sílice, conocida como silicalita, tiene una estructura ligeramente diferente que el material de bajo SAR, tiene una celda de unidad monoclinica, mientras que el material de bajo SAR cristaliza en una célula ortorrómbica. La estructura es exactamente el mismo para ambas fases. La estructura de ZSM-5 consiste en un sistema de poros 3D circunscrito por 10 átomos-T. Los poros son ligeramente elípticos y tienen diámetros de 5.1–5.6 Å. La estructura tiene un poro recto de 10 MR a lo largo de la dirección, y un poro en zigzag de 10-MR a lo largo de la dirección. Los poros se cruzan y las moléculas (de las dimensiones correctas) pueden alcanzar cualquier punto del sistema de poros desde cualquier otro punto. ZSM-5 normalmente se cristaliza en cristales en forma de rombo o ataúd que con frecuencia se hermanan.

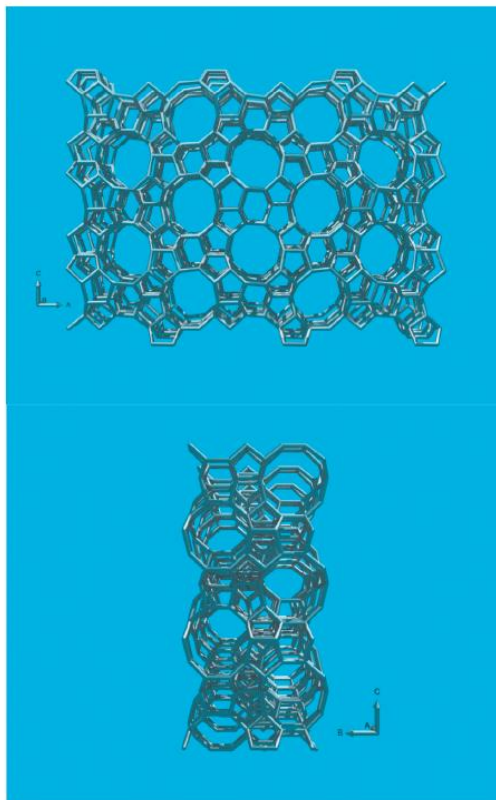


Figura 24. (Arriba) Estructura de zeolita ZSM-5, vista a lo largo de los canales rectos de 10-MR. (Abajo) Vista a lo largo de los canales en zig-zag [3].

El espacio limitado en el sistema de poros de la zeolita ZSM-5 en comparación con las súper celdas en la zeolita Y implica que es mucho más difícil acomodar los estados de transición bimoleculares más grandes. Como resultado, la desintegración secundaria de las moléculas del rango de gasolina en ZSM-5 producirá más olefinas. Un detalle de lo descrito se ilustra en la **Figura 25**.

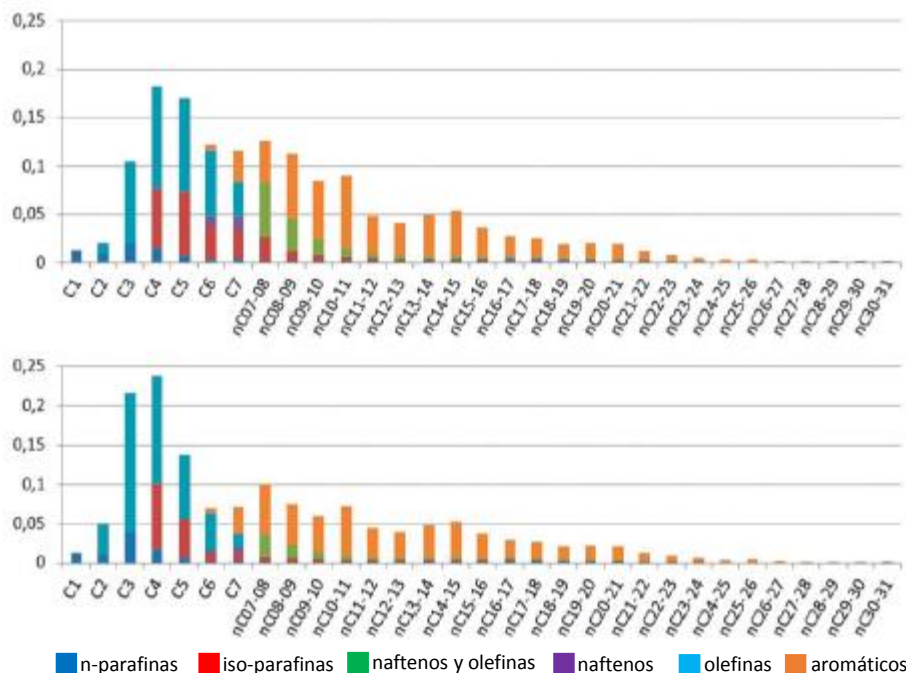


Figura 25. Una comparación del total de productos de las mismas corridas como se muestra en la Figura 13 [3].

La Figura 25 muestra combinaciones de la gráfica GC x GC para el producto líquido total, el análisis PIANO de la fracción de la nafta y análisis GC de los gases. Arriba: Los productos de una corrida normal de desintegración. Abajo: Productos con aditivo que contiene ZSM-5 adicionado al catalizador. Codificación de color: n-parafinas: azul oscuro; iso-parafinas: rojo; naftenos y olefinas: verde; naftenos: púrpura; olefinas: azul; aromáticos: naranja.

1.2.8. Generalidades del Procesamiento de Tight Oil y Shale Oil

El procesamiento de cargas hidrotratadas o de crudos ligeros tipo Tight/Shale Oil, si bien tiene grandes beneficios (incremento sustancial en el rendimiento de gasolina UBA), su procesamiento está asociado a problemas en la operación estable de una unidad FCC, es decir el balance térmico en el que operan estas unidades FCC. Este balance se ve afectado de manera importante por las cargas hidrotratadas o los crudos ligeros tipo Tight/Shale Oil debido a su composición, es decir características predominantemente parafínicas, una gravedad API más alta y menor contenido de azufre, como se observa en la Tabla 3, tienen mucho menos precursores de aromáticos y coque provocando pérdida en el octano de la gasolina catalítica y requiriendo una mayor circulación de catalizador respectivamente. Además de que los crudos ligeros tipo Tight/Shale Oil presentan incremento



significativo en metales alcalinos tales como Ca, Na, Ba, Fe, los cuales desactivan y afectan el comportamiento catalítico de los catalizadores FCC [7].

La calidad de los crudos tipo Tight/Shale Oil tiene variaciones importantes, según del campo de donde provengan e inclusive hay variaciones entre los crudos de un mismo campo. El envío de estos crudos ya sea por transporte carretero o ferroviario incrementa esta variabilidad. Pero aún con la diferencia en calidad, hay propiedades de estos crudos que pueden ser generales.

Tabla 3. Propiedades típicas del crudo tipo Tight/Shale Oil [9].

Propiedades	Crudos tipo Tight Oil		Crudo convencional
	Eagle Ford	Bakken	Tipo Brent
API	44 - 46	42 - 44	37 - 39
Azufre, % peso	0.2 - 0.3	0.05 - 0.1	0.35 - 0.45
N ₂ , ppm	200 - 400	300 - 500	900 - 1100
TAN	0.05 - 0.1	0.01 - 0.05	0.05 - 0.1
Ligeros, % vol.	13 - 14	15 - 16	10 - 12
Factor K	12.3	12.1	12.1
Nafta, % vol.	22 - 24	25 - 27	19 - 21
Intermedios, % vol.	31 - 33	31 - 32	29 - 31
VGO, % vol.	24 - 26	22 - 24	28 - 30
Residuos, % vol.	6 - 7	3 - 5	7 - 9
Asfaltenos, % peso	0.1	0.41	-
Resinas, % peso	1.6	4.95	-
Sólidos (PTB)	225	76	-

Los crudos tipo Tight/Shale Oil son relativamente jóvenes, ligeros, de bajo punto de ebullición, bajo contenido de carbón Conradson y altos rendimientos en gasolina y destilados intermedios, baja proporción de cortes de gasóleo de vacío, casi no contienen residuo de vacío.

1.2.9. Procesamiento de Tight Oil y Shale Oil en la unidad FCC

Mientras el proceso de FCC es típicamente utilizado para convertir fracciones pesadas de crudo (gasóleos de vacío y fondos de la torre atmosférica) en productos ligeros y de alto valor, en algunos casos las refinerías han utilizado el total del Tight/Shale Oil como una fracción de alimentación a FCC [7].



Las refinerías que procesan el 100% el Tight/Shale Oil pueden maximizar la destilación y la capacidad de cortes ligeros y disminuir el volumen de las fracciones que son utilizados como carga a FCC.

El balance de calor normalmente es el principal reto para las refinerías que procesan Tight/Shale Oil. La baja producción de coque causa la disminución de temperatura en el regenerador lo que da como resultado la restricción en la circulación del catalizador.



Capítulo II

Descripción del Proceso de Desintegración Catalítica Fluida

II. 1 Descripción del Proceso FCC

La demanda global de combustibles para el transporte continuará creciendo y esta demanda será satisfecha en gran medida por los combustibles de gasolina y diésel. El proceso de desintegración catalítica fluida (FCC) continúa desempeñando un papel clave en una refinería integrada como el proceso primario de conversión de petróleo crudo a productos más livianos. En las próximas dos décadas, el proceso FCC probablemente se utilizará para biocombustibles y posiblemente para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera. Para muchos refinadores, el desintegrador catalítico es la clave para la rentabilidad porque el funcionamiento exitoso de la unidad determina si el refinador puede o no seguir siendo competitivo en el mercado actual.

Desde el inicio de la primera unidad comercial de FCC en 1942, se han realizado numerosas mejoras para perfeccionar la confiabilidad mecánica de la unidad y su capacidad para romper cargas más pesadas y de menor valor. La FCC tiene una notable historia de adaptación a los continuos cambios en las demandas del mercado. Las **Tablas 4 y 4a** destacan algunos de los principales desarrollos en la historia del proceso de la FCC [10].

La unidad FCC utiliza un catalizador “micro esférico” que se comporta como un líquido cuando se fluidiza adecuadamente. El objetivo principal de la unidad de FCC es convertir fracciones de petróleo de alto punto de ebullición llamadas gasóleo, en combustibles de transporte de alto valor (gasolina, combustible para aviones y diésel). La carga de la FCC es a menudo la porción de petróleo crudo que comúnmente hierve en el rango de 330 a 550°C. Las propiedades de la carga se analizan más adelante en este Capítulo. Aproximadamente 350 desintegradoras catalíticas están operando en todo el mundo, con una capacidad total de procesamiento de más de 12.7 millones de barriles por día [1]. La mayoría de las unidades FCC existentes han sido diseñadas o modificadas por los seis principales licenciadores de tecnología:

1. UOP (Universal Oil Products)
2. Kellogg Brown & Root - KBR (antes The M.W. Kellogg Company)
3. Exxon Mobil Research and Engineering (EMRE)
4. The Shaw Group Inc.
5. CBI & Lummus
6. Shell Global Solutions International



Tabla 4. La Evolución de la Desintegración Catalítica: Invención previa a la FCC [10].

1915	Almer M. McAfee de Gulf Refining Co. descubrió que un catalizador de cloruro de aluminio Friedel Crafts podría romper catalíticamente el petróleo pesado. Sin embargo, el alto costo del catalizador impidió el uso generalizado del proceso de McAfee.
1922	El ingeniero mecánico francés llamado Eugene Jules Houdry y un farmacéutico francés llamado E.A. Prodhomme establecieron un laboratorio para desarrollar un proceso catalítico para la conversión de lignito a gasolina. La planta de demostración en 1929 mostró que el proceso no era económico. Houdry descubrió que la tierra de Fuller, una arcilla que contiene aluminosilicato (Al_2SiO_6), podría convertir el aceite de lignito en gasolina.
1930	La compañía Vacuum Oil invitó a Houdry a trasladar su laboratorio a Paulsboro, NJ.
1931	La compañía Vacuum Oil se fusionó con Standard Oil of New York (Socony) para formar Socony-Vacuum Oil Company.
1933	Se encargó una pequeña unidad de Houdry que procesaba 200 bpd de petróleo debido a la depresión económica de principios de la década de 1930. Socony-Vacuum no pudo apoyar el trabajo de Houdry y le otorgó permiso para buscar ayuda en otro lugar. Sun Oil Company se unió al desarrollo del proceso de Houdry.
1936	Socony-Vacuum convirtió una vieja desintegradora térmica para desintegrar catalíticamente 2,000 BPD de aceite de petróleo mediante el proceso Houdry.
1936	El uso de arcillas naturales como catalizador mejoró enormemente la eficiencia de desintegración.
1937	Sun Oil comenzó a operar la unidad Houdry procesando 12,000 BPD. El proceso de Houdry utilizó reactores con un lecho fijo de catalizador y fue una operación semi-discontinua. Casi el 50% de los productos desintegrados eran gasolina.
1938	Con los éxitos comerciales del proceso Houdry, Standard Oil de Nueva Jersey reanudó la investigación del proceso de la FCC como parte del consorcio que incluía a cinco compañías petroleras (Standard Oil de Nueva Jersey, Standard Oil de Indiana, Anglo-Iranian Oil, Texas Oil, y Dutch Shell), dos empresas de construcción de ingeniería (MW Kellogg y Universal Oil Products) y una empresa química alemana (IG Farben). Este consorcio se llamaba Catalyst Research Associates (CRA) y su objetivo era desarrollar un proceso de desintegración catalítica que no afectara las patentes de Houdry. Dos profesores del MIT (Warren K. Lewis y Edwin R.



Gilliand) habían sugerido a los investigadores de la CRA que una baja velocidad del gas a través de un polvo podría elevar el polvo lo suficiente como para fluir como líquido. Standard Oil of New Jersey desarrolló y patentó el primer proceso de desintegración de catalizadores fluidos.

1938-1940	En 1938, Socony-Vacuum tenía 8 unidades adicionales en construcción, y en 1940 había 14 unidades Houdry en operación procesando 140,000 BPD de petróleo. El siguiente paso fue desarrollar un proceso continuo en lugar de la operación semi-lote de Houdry. Así llegó el advenimiento de un proceso de lecho móvil conocido como desintegración catalítica termoformado (TCC), que utilizaba un elevador de cangilones para mover el catalizador del horno regenerador al reactor.
1940	M.W. Kellogg diseñó y construyó una gran planta piloto en la refinería Standard Oil Baton Rouge, Louisiana.
1941	Se construyó una pequeña unidad de demostración de TCC en la refinería Paulsboro de Socony-Vacuum.
1943	Una unidad TCC de 10,000 BPD comenzó a operar en Magnolia Oil Company en Beaumont, TX (una filial de la refinería Paulsboro de Socony-Vacuum).
1945	Al final de la Segunda Guerra Mundial, la capacidad de procesamiento de las unidades de TCC en operación era de aproximadamente 300,000 BPD.

Tabla 4a. La Evolución del Proceso FCC [10].

1942	La primera unidad comercial de FCC (diseño de flujo ascendente Modelo I) inició en la refinería Standard de Nueva Jersey Baton Rouge, Louisiana, procesando 12,000 BPD.
1943	La primera unidad FCC de diseño de flujo descendente se puso en línea. Primera TCC puesta en línea.
1947	Se construyó la primera unidad FCC apilada con Universal Oil Products (UOP). M.W. Kellogg presentó la unidad Modelo III FCC.
1948	La División Davison de W.R. Grace & Co. desarrolló un catalizador FCC microesferoidal.
1950's	Evolución de los diseños de proceso de desintegración de lecho



1951	M.W. Kellogg presentó el diseño Orthoflow.
1952	Exxon introdujo el Modelo IV
1954	Se introdujeron catalizadores con alto contenido de alúmina (Al_2O_3).
Mediados de 1950	UOP presenta el diseño lado-a-lado.
1956	Shell inventó el riser (tubo elevador) desintegrador.
1961	Kellogg y Phillips desarrollaron y pusieron en funcionamiento la primera desintegradora de residuos en la refinería de Borger, TX.
1963	La primera unidad Modelo I de FCC se cerró después de 22 años de operación.
1964	Mobil Oil desarrolló un catalizador de FCC ultraestable Y (USY) y ultraestable intercambiado con zeolita Y (ReY). Última unidad TCC completada.
1972	Amoco Oil inventó la regeneración a alta temperatura.
1974	Mobil Oil introdujo el promotor de CO.
1975	Phillips Petroleum desarrolló antimonio para la pasivación de níquel.
1981	TOTAL inventó la regeneración en dos etapas para procesar residuos.
1983	Mobil reportó el primer uso comercial del aditivo de octano/olefinas ZSM-5 en FCC.
1985	Mobil comenzó a instalar sistemas de ciclón cerrados en sus unidades FCC.
1994	Coastal Corporation realizó una prueba comercial de tiempo de residencia ultracorto, desintegración selectiva (MSCC).
1996	ABB Lummus Global adquirió las tecnologías FCC de Texaco.

Es útil comprender cómo funciona un desintegrador catalítico típico en el proceso de refinación. Una refinería de petróleo está compuesta por varias unidades de procesamiento que convierten el petróleo crudo en productos utilizables como gasolina, diésel, combustible para aviones y petróleo para calefacción como se ilustra en la **Figura 10**.



La unidad de crudo es la primera unidad en este proceso de refinación. Aquí, el crudo se destila en varios productos intermedios: nafta, queroseno, diésel y gasóleo. La porción más pesada del petróleo crudo, que no se puede destilar en la torre atmosférica, se calienta y se envía a la torre de vacío, donde se divide en gasóleo y residuos. Los fondos de la torre de vacío (residuos) pueden enviarse para ser procesados en unidades como en el proceso de coquizadora retardada, la unidad de desasfaltado, visco reductor o el desintegrador de residuos, o se venden como fuel oil o asfalto de carreteras.

La alimentación de gasóleo para la unidad de desintegración catalítica convencional proviene principalmente de la columna atmosférica, la torre de vacío y del proceso de coquizadora retardada. Además, una serie de refinadores mezclan algunos residuos atmosféricos o de vacío en sus cargas para procesarlas en la unidad FCC. La carga a la unidad FCC puede ser totalmente hidrotratada, parcialmente hidrotratada o sin hidrotratar.

El proceso de la FCC es muy complejo. Para mayor claridad, la descripción del proceso se desglosa en las siguientes secciones separadas:

- Precalentamiento de carga
- Riser - Reactor - Agotador
- Regenerador - Calor/Recuperación de catalizador
- Fraccionador Principal
- Planta de Gas
- Instalaciones de Tratamiento

II.1.1 Sección Precalentamiento de carga

La mayoría de las refinerías de petróleo producen gas suficiente para satisfacer la demanda de los desintegradores catalíticos. Sin embargo, en las refinerías en las que el gasóleo producido no conoce la capacidad de desintegración catalítica, puede ser económico complementar la alimentación comprando cargas a la FCC ó mezclando algo de residuo. El gasóleo producido en la refinería y las cargas suplementarias a la FCC generalmente se combinan y se envían a un tanque de balance, que proporciona un flujo constante de alimentación a las bombas de carga. Este tanque puede también separar cualquier agua o vapor que pueda estar en las cargas [10].

Desde el tanque de balance, la carga normalmente se calienta a una temperatura de 260 a 371°C. Los fondos del pumparound del fraccionador principal o los calentadores de fuego directo son las fuentes principales de calor. La carga se encamina en primer lugar a través de intercambiadores de calor que



utilizan corrientes calientes desde el fraccionador principal. El pumparound superior del fraccionador principal, producto del aceite ciclo ligero, y el pumparound de los fondos son comúnmente usados como se aprecia en la **Figura 26**. La extracción de calor del fraccionador principal es al menos tan importante como el precalentamiento de la carga.

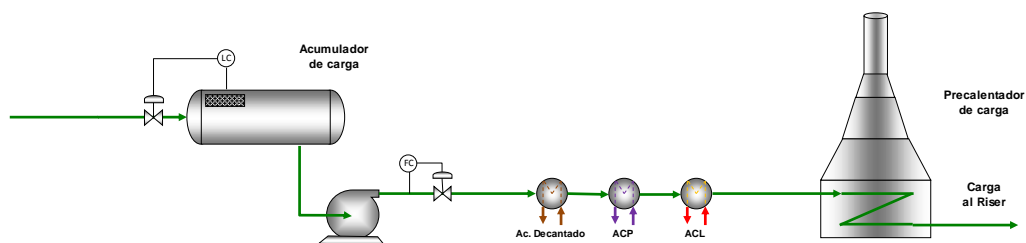


Figura 26. Típico esquema de la sección de Precalentamiento de la Carga [11].

II.1.2 Riser - Reactor

El Reactor - Regenerador es el corazón del proceso FCC. En un desintegrador catalítico moderno, virtualmente todas las reacciones ocurren entre 1.5 a 3.0 segundos antes de que el catalizador y los productos sean separados en el reactor. Desde el precalentamiento, la carga entra cerca de la base del riser donde hace contacto con el catalizador regenerado, como se ilustra en la **Figura 27**. La relación catalizador/aceite normalmente está en el rango de 4.1 a 9.1 en peso. El calor absorbido por el catalizador en el regenerador proporciona la energía para calentar la carga a la temperatura del reactor deseada. El calor de reacción que ocurre en el riser es endotérmico (es decir, que requiere entrada de energía). El catalizador circulante proporciona esta energía. La temperatura típica del catalizador regenerado oscila entre 677 a 732°C [10].

Las reacciones catalíticas ocurren en la fase vapor. Las reacciones de desintegración inician tan pronto como la carga es vaporizada. El volumen de expansión de los vapores que son generados son la fuerza impulsora principal para llevar el catalizador hacia arriba del riser.

El catalizador y los productos son rápidamente separados en el reactor. Sin embargo, algunas reacciones catalíticas térmicas y no selectivas continúan. Un número de refinerías están modificando los dispositivos de terminación del riser para minimizar estas reacciones.

El riser es un tubo vertical. Usualmente tiene de 10 a 13 cm de revestimiento de refractario grueso para aislamiento y resistencia a la abrasión. Los riser típicos son de 60 a 182 cm de diámetro y de 23 a 36



metros de longitud. El riser ideal simula un reactor de flujo tapón, en donde el catalizador y los vapores viajan a lo largo del riser con mínimo retro mezclado.

El eficiente contacto de la carga y el catalizador es crítico para lograr las reacciones de desintegración catalítica deseadas. El vapor se utiliza comúnmente para atomizar la alimentación. Pequeñas gotitas de aceite aumentan la disponibilidad de la carga en los sitios ácidos reactivos en el catalizador. Catalizador con zeolita de alta-actividad, prácticamente todas las reacciones de desintegración tienen lugar en tres segundos o menos.

Los risers normalmente están diseñados para una velocidad de salida de vapor de 50 a 75 pies/seg (15.2 a 22.8 m/seg). El tiempo medio de residencia del hidrocarburo es de aproximadamente dos segundos (basado en las condiciones de salida). Como consecuencia de las reacciones de desintegración, un material deficiente de hidrógeno llamado coque se deposita sobre el catalizador, reduciendo la actividad del catalizador.

Después de salir del riser, el catalizador entra en el recipiente del reactor. En las operaciones de hoy de la FCC, el reactor sirve como un alojamiento para los ciclones. A principios de la aplicación de la FCC, el reactor de desintegración proporcionó cama adicional de desintegración, así como ser un dispositivo usado para la separación de catalizador adicional.

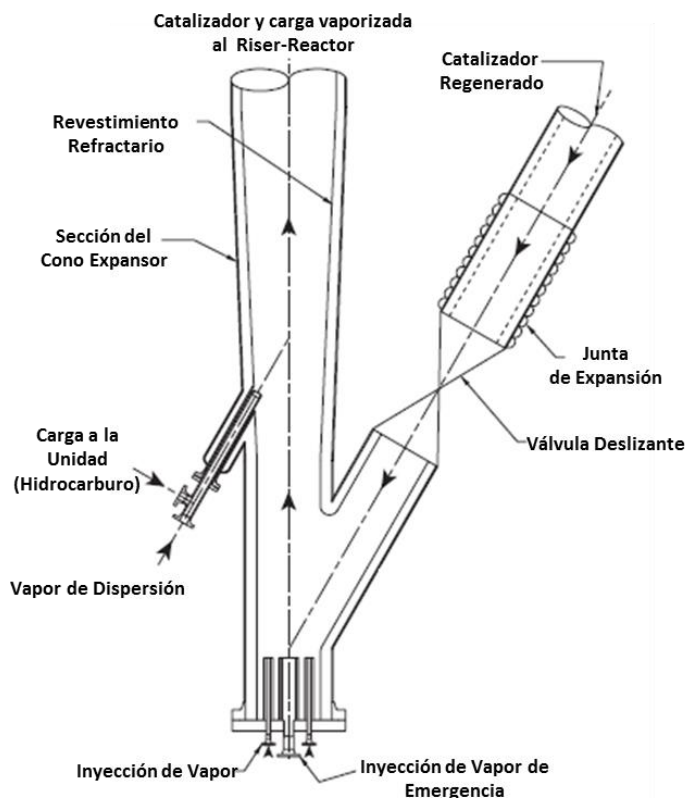


Figura 27. Sección típica de alimentación de la columna vertical [10].

Casi cada unidad FCC emplea algún tipo de dispositivo de separación inercial conectado al final del riser para separar la mayor parte del catalizador de los vapores. Un número de unidades utilizan un dispositivo deflector para girar la dirección del catalizador hacia abajo. En algunas unidades, el riser está unido directamente a un juego de ciclones. El término “corte burdo” en los ciclones generalmente se refiere a este tipo de arreglo. Estos esquemas separan aproximadamente del 75% al 99% el catalizador de los vapores del producto.

La mayoría de las unidades FCC utilizan ciclones ya sean sencillos o de dos etapas como se aprecia en la **Figura 28** para separar las partículas de catalizador restantes de los vapores desintegrados. Los ciclones colectan y retornan el catalizador al separador a través de las piernas sumergidas y válvulas de aleta/trickle observado en la **Figura 29**. Los vapores del producto salen de los ciclones y fluyen al fraccionador principal para su posterior recuperación. La eficiencia de un sistema de ciclones típicos de dos etapas es del 99.995% + [12].

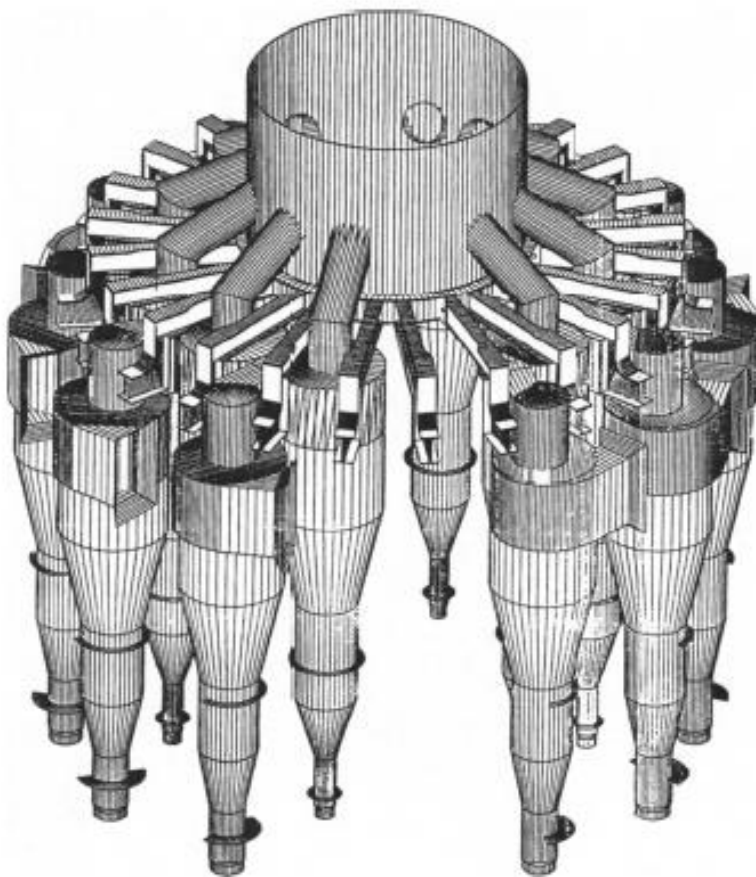


Figura 28. Un sistema de ciclones de dos pasos. (Cortesía de Bill Dougherty, BP Oil Refinery, Marcus Hook, Pa.) [12].

Es importante separar el catalizador y los vapores tan pronto como entran en el reactor. De lo contrario, el tiempo de contacto de los vapores con el catalizador en el reactor prolongado permitirá la sobre desintegración catalítica no selectiva de algunos de los productos deseables. El tiempo de residencia extendido también promueve la desintegración térmica de los productos deseables.

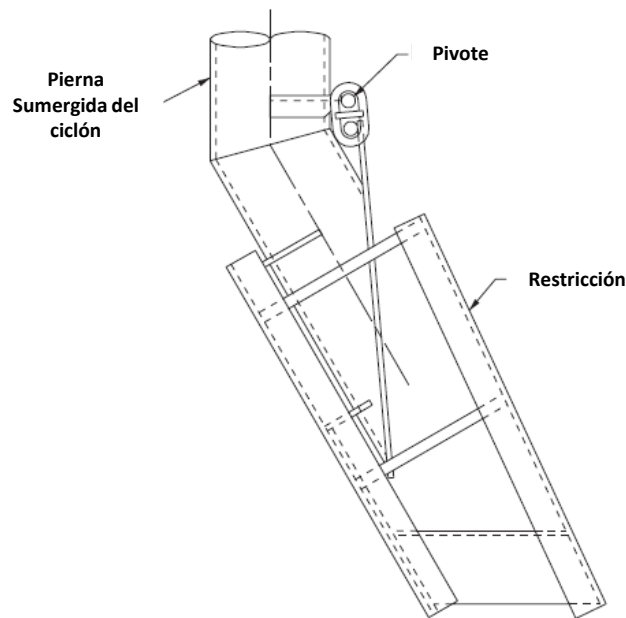


Figura 29. Típica Válvula Trickle [10].

II.1.3 Sección de Agotamiento

Como el catalizador gastado desciende en el separador, los hidrocarburos son adsorbidos en la superficie del catalizador, los vapores de los hidrocarburos llenan los poros del catalizador, y los vapores arrastrados con el catalizador también bajan en el separador. Se emplea vapor de agotamiento, a una velocidad de 2 a 5 libras por 1,000 libras (2 a 5 kg por 1,000 kg), principalmente para remover los hidrocarburos arrastrados entre las partículas del catalizador. El vapor de agotamiento no se ocupa de la desorción de hidrocarburos y el relleno de los poros del catalizador con hidrocarburos. Sin embargo, las reacciones siguen ocurriendo en el separador. Estas reacciones son conducidas por la temperatura del reactor y el tiempo de residencia del catalizador en el separador. La mayor temperatura y el mayor tiempo de residencia permiten la conversión de hidrocarburos adsorbidos en productos “más livianos y limpios”. Ambos diseños de agotadores con deflector y sin deflector se usan de forma comercial como se ilustra en la **Figura 30** [12].

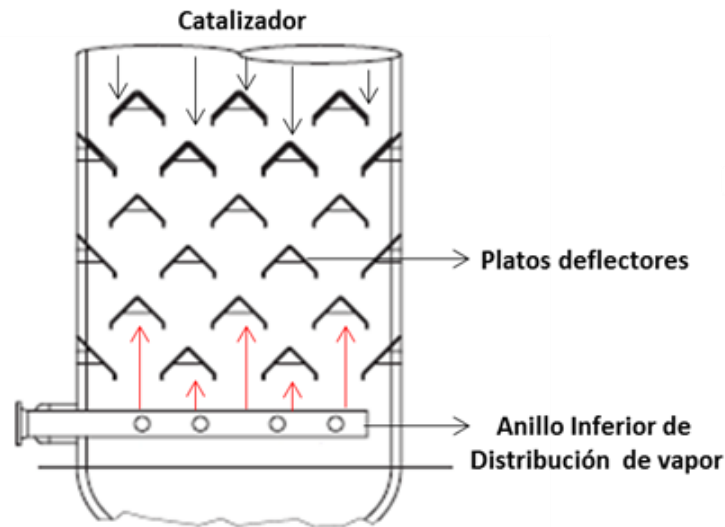


Figura 30. Agotador de catalizador [10].

El diseño eficiente de un agotador genera un contacto íntimo entre el catalizador y el vapor. Los agotadores de los reactores están diseñados comúnmente para una velocidad superficial de vapor de 0.75 pies/seg (0.23 m/seg) y una velocidad de flujo de catalizador de 500 a 700 libras por minuto por pie cuadrado (2.4 kg a 3.4 kg por minuto por metro cuadrado). A un flujo demasiado alto, el catalizador que cae tiende a arrastrar vapor, reduciendo así la efectividad del vapor de agotamiento.

El flujo de catalizador gastado al regenerador es típicamente controlado por una válvula que se desliza adelante y atrás. Esta válvula deslizante es controlada por el nivel de catalizador en el agotador. La altura del catalizador en el agotador proporciona la cabeza de presión, lo que permite que el catalizador fluya dentro del regenerador. La superficie expuesta de la válvula deslizante generalmente está forrada con refractario para resistir la erosión [12]. En un número de diseños anteriores de FCC, el aire de levantamiento se usaba para transportar el catalizador agotado hacia el regenerador como se observa en la **Figura 31**.



Figura 31. Ejemplos típicos de una válvula deslizante y válvula tapón [10].

II.1.4 Sección de Regeneración

El regenerador tiene tres funciones principales:

1. Restaura la actividad del catalizador.
2. Suministra calor para las reacciones de desintegración.
3. Entrega catalizador fluidizado a las boquillas de alimentación.

El catalizador gastado que entra en el regenerador contiene entre 0.5 y 1.5% peso de coque, dependiendo de la calidad de la carga fresca. Los componentes del coque son carbón, hidrógeno, y cantidades de trazas de azufre y nitrógeno. Estos componentes se queman de acuerdo con las siguientes reacciones que se indican en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Calor de Combustión [13].

			K cal/Kg de C, H ₂ , ó S	BTU/lb de C, H ₂ , ó S	
C + ½ O ₂	→	CO	2,200	3,968	(1)
CO + ½ O ₂	→	CO ₂	5,600	10,100	(2)
C + O ₂	→	CO ₂	7,820	14,100	(3)
H ₂ + ½ O ₂	→	H ₂ O	28,900	52,125	(4)
S + xO	→	SO _x	2,209	3,983	(5)
N + xO	→	NO _x			(6)

El aire proporciona el oxígeno para la combustión del coque y es suministrado por uno o más sopladores de aire. El soplador de aire proporciona suficiente velocidad de aire y presión para mantener



el lecho de catalizador en un estado fluido. El aire entra en el regenerador a través de un distribuidor de aire como se muestra en la **Figura 32**, situado en el fondo del recipiente. El diseño de un distribuidor de aire es importante para llevar a cabo la regeneración del catalizador de manera eficiente y confiable. Los distribuidores de aire están diseñados normalmente para una caída de presión de 1.0 psi a 2.0 psi (7 a 15 kPa) para asegurar un flujo de aire positivo a través de todas las boquillas [12].

Hay dos regiones en el regenerador: la fase densa y la fase diluida. A velocidades comunes en el regenerador, de 2 pies/seg a 4 pies/seg (0.6 a 1.2 m/seg), el bulto de las partículas del catalizador está en la fase densa inmediatamente por encima del distribuidor de aire. La fase diluida es la región por encima de la fase densa hasta la entrada del ciclón, y tiene una concentración de catalizador sustancialmente menor.



Figura 32. Ejemplos de Distribuidores de aire [10].

II.1.4.1 Standpipe (tubo bajante) /Válvula Deslizante

Durante la regeneración, el nivel de coque en el catalizador, típicamente se reduce a 0.05% peso. Desde el regenerador, el catalizador fluye hacia abajo por una línea de transferencia comúnmente referido como un standpipe (tubo bajante). El standpipe proporciona la presión necesaria para hacer circular el catalizador alrededor de la unidad. Algunos standpipes se extienden dentro del regenerador, y la sección superior es a menudo llamada tolva de catalizador. La tolva, interna del regenerador, es generalmente un diseño de cono invertido. En unidades con standpipes “largos” de catalizador, a menudo se utilizan tolvas de retiro externo para alimentar el standpipe. La tolva proporciona tiempo suficiente para que el catalizador regenerado se “desburbuje” antes de entrar en el standpipe [12].



Los standpipes típicamente se dimensionan para una velocidad de flujo en el intervalo de 100 a 300 libras/seg/ft² (500 a 1,500 kg/seg/m²) de catalizador circulante. En la mayoría de los casos, suficiente gas de combustión se va hacia abajo con el catalizador regenerado para mantenerlo fluidizado. Sin embargo, los standpipes más largos pueden requerir aireación externa para asegurar que el catalizador permanezca fluidizado. Un gas medio, tal como el aire, vapor, nitrógeno o gas combustible, se inyecta a lo largo de la longitud del standpipe. La densidad de catalizador en un standpipe bien diseñado está en el intervalo de 35 a 45 lb/ft³ (560 a 720 kg/m³).

La velocidad del catalizador regenerado al riser es comúnmente regulado ya sea por una válvula deslizante o una válvula tapón. El funcionamiento de una válvula deslizante es similar a la de un orificio variable. La operación de una válvula deslizante es a menudo controlada por la temperatura del reactor. Su función principal es suministrar suficiente catalizador para calentar la carga y conseguir la temperatura deseada del reactor. En el Modelo IV de Exxon y en los diseños Flexicracker, el flujo del catalizador regenerado es controlado principalmente mediante el ajuste de la presión diferencial entre el reactor y el regenerador.

II.1.4.2 Separación del Catalizador

Como el gas de combustión sale de la fase densa del regenerador, este arrastra partículas de catalizador. La cantidad de arrastre en gran medida depende de la velocidad superficial de los gases de combustión. Las partículas del catalizador más grandes, de 50–90 micras, vuelven a caer en el lecho denso. Las partículas más pequeñas, de 0–50 micras, están suspendidas en la fase diluida y transportadas hasta los ciclones. La mayoría de los regeneradores en las unidades FCC emplean de 4 a 16 juegos paralelos de ciclones primarios y secundarios. Los ciclones están diseñados para recuperar partículas de catalizador superiores a 20 micras de diámetro. Las partículas de catalizador recuperadas son devueltas al regenerador a través de las piernas sumergidas.

La distancia por encima del lecho de catalizador en el que la velocidad del gas de combustión se ha estabilizado es referida como la altura de desacoplamiento de transporte (TDH Transport Disengaging Height). A esta altura, la concentración de catalizador en el gas de combustión se mantiene constante; ninguna de las partículas caerá dentro del lecho. La línea central de las entradas de los ciclones de la primera etapa debe estar en el TDH o más elevado; de lo contrario, el arrastre excesivo de catalizador causará pérdidas extremas de catalizador [12].



II.1.4.3 Combustión Completa contra Combustión Parcial

El catalizador se puede regenerar en un rango de temperaturas y la composición de los gases de combustión con limitaciones inherentes. Se practican dos modos muy diferentes de regeneración: *combustión parcial* y *combustión completa*. La combustión completa genera más energía cuando se aumenta el rendimiento de coque; la combustión parcial genera menos energía cuando se aumenta el rendimiento de coque. En la combustión completa, el componente en exceso de la reacción es el oxígeno, por lo que más carbón genera más combustión. En la combustión parcial, el componente en exceso de la reacción es el carbón, todo el oxígeno se consume, y un aumento en el rendimiento de coque significa un cambio a partir de CO_2 a CO .

La regeneración en la unidad FCC puede subdividirse en baja, media y alta temperatura de regeneración. En temperatura baja de regeneración alrededor de 643°C , la combustión completa es imposible. Una de las características de temperatura de regeneración baja es que a 643°C los tres componentes (O_2 , CO , y CO_2) están presentes en el gas de combustión en niveles significativos. La temperatura de regeneración baja era el modo de operación que se utilizaba en la primera aplicación del proceso de desintegración catalítica.

A principios de la década de 1970, se desarrolló la regeneración a alta temperatura. Alta temperatura de regeneración significó el aumento de la temperatura hasta que todo el oxígeno se quemara. El principal resultado fue bajo contenido de carbón en el catalizador regenerado. Este modo de regeneración requirió mantener en el gas de combustión, cualquiera de los dos: una pequeña cantidad de oxígeno en exceso y sin CO , o ningún exceso de oxígeno y una cantidad variable de CO . Si hay un exceso de oxígeno, la operación será en quemado completo. Si hay un exceso de CO , la operación será en quemado parcial [12].

Con el advenimiento del promotor de la combustión, la temperatura de regeneración podría reducirse y todavía mantener el quemado completo. Por lo tanto, se desarrolló la temperatura de regeneración intermedia. La regeneración intermedia no es necesariamente estable al menos que se utilice el promotor de combustión para ayudar en la combustión del CO en la fase densa. La Tabla 6 contiene una matriz de 2×3 resumiendo varios aspectos de la regeneración.



La siguiente matriz de temperaturas de regeneración y modos de operación muestra las limitaciones inherentes de las regiones de operación. La regeneración es ya sea parcial o total, a temperaturas bajas, intermedias, o altas. A bajas temperaturas, la regeneración es siempre parcial, el contenido de carbón en el catalizador regenerado es alto, y aumentando el aire de combustión resulta en postcombustión. A temperaturas intermedias, se reduce el contenido de carbón en el catalizador regenerado. Las tres “regiones de operación” normales se indican en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Matriz de Características de Regeneración [12].

Combustión del Regenerador Región de Operación	Modo de Combustión Parcial	Modo de Combustión Completa
Temperatura baja (nominalmente 643°C)	Estable (pequeña post-combustión), O ₂ , CO, y CO ₂ en el gas de combustión	No alcanzable
Temperatura intermedia (nominalmente 691°C)	Estable (con promotor de combustión); tiende a tener alto contenido de carbón en el catalizador regenerado	Estable con promotor de combustión
Temperatura alta (nominalmente 732°C)	Operación estable	Operación estable

Hay algunas ventajas y desventajas asociadas con la combustión completa y la combustión parcial:

Ventajas de combustión completa:

- Eficiencia de energía
- Balances de calor a bajos rendimientos de coque
- Equipos mínimos (sin caldera de CO)
- Mejores rendimientos con carga limpia

Desventajas de combustión completa:

- Rango estrecho de rendimientos de coque al menos que se incorpore algún sistema de remoción de calor
- Mayor postcombustión, particularmente con un aire irregular o sistema de distribución de catalizador gastado
- Baja relación catalizador/aceite



La elección de una combustión parcial contra una combustión completa está impuesta por la calidad de la carga a la unidad FCC. Con “carga limpia”, la combustión completa es la opción. Con carga de baja calidad, o residuo, la combustión parcial, posiblemente con remoción de calor, es la elección.

La actividad del catalizador se degrada con el tiempo. La pérdida de actividad se debe principalmente a impurezas en la carga a la FCC, como el níquel, el vanadio, y sodio, y a los mecanismos de desactivación térmica e hidrotérmica. Para mantener la actividad deseada, el catalizador fresco (nuevo) se añade continuamente a la unidad. El catalizador fresco se almacena en un silo de catalizador fresco y, en la mayoría de las unidades, se adiciona automáticamente al regenerador a través de un silo de adición continua de catalizador fresco.

El catalizador circulante en la unidad FCC se denomina catalizador de equilibrio, o simplemente E-cat. Periódicamente, se extraen (se sangra del sistema) cantidades de catalizador de equilibrio y se almacenan en el silo de E-cat para futura disposición o traspaso. Una refinería que procesa cargas residuales puede utilizar buena calidad de E-cat de una refinería que procesa carga dulce ligera. Las cargas residuales contienen grandes cantidades de impurezas, tales como metales y requieren de altas tasas de catalizador fresco. El uso de un E-cat de buena calidad en combinación con el catalizador fresco puede ser rentable manteniendo bajos costos del catalizador [12].

II.1.5 Fraccionador Principal

El propósito del fraccionador principal, o columna principal como se aprecia en la **Figura 33**, es el recalentamiento y recuperación de productos líquidos a partir de los vapores de hidrocarburos provenientes del reactor. Los vapores calientes de los productos del reactor fluyen en el interior del fraccionador principal cercano a la base. El fraccionamiento se lleva a cabo mediante la condensación y revaporización de componentes de hidrocarburos cuando el vapor fluye hacia arriba a través de las bandejas de la torre [12].

La operación de la columna principal es similar a la de una de torre de crudo, pero con dos diferencias. En primer lugar, los vapores del efluente del reactor deben ser enfriados antes de que cualquier fraccionamiento inicie. En segundo lugar, grandes cantidades de gases viajarán por el domo con la gasolina no estabilizada para una separación adicional.



La sección del fondo de la columna principal proporciona una zona de transferencia de calor. Las cubiertas de derrame, bandejas de disco/rosquilla, y la rejilla de embalaje se encuentran entre algunos de los dispositivos de contacto utilizados para promover el contacto vapor/líquido. El vapor del domo del reactor es recalentado y enfriado por una corriente de pumparound (reflujo circulante). El reflujo circulante enfriado también sirve como un medio de lavado para lavar los finos de catalizador arrastrados en los vapores. Se puede utilizar quench (enfriamiento) para mantener la temperatura de los fondos del fraccionador por debajo de la temperatura de coquización, por lo general alrededor de 371°C.

El calor recuperado de los fondos de la columna principal se utiliza comúnmente para precalentar la carga fresca, generar vapor, y sirve como un medio de calentamiento para los hervidores de la planta de gas, o alguna combinación de estos servicios.

El producto del fondo más pesado de la columna principal comúnmente se llama slurry (suspensión) o aceite decantado. (En esta sección, estos términos se utilizan indistintamente). El aceite decantado se utiliza a menudo como un “cortador de reserva” con los fondos de vacío para producir aceite combustible No. 6. El aceite decantado de alta calidad (bajo contenido de azufre, de metales, y de ceniza) se puede utilizar para cargas de negro de carbón.

Al principio las unidades FCC tenían catalizador suave y ciclones ineficientes con arrastre sustancial de catalizador a la columna principal, donde se absorbía en los fondos. Esas unidades FCC controlaban las pérdidas de catalizador de dos maneras. En primer lugar, utilizaban altas tasas de reciclo para retornar el slurry al reactor. En segundo lugar, el producto slurry era encaminado a través de los asentadores del slurry, ya sea por gravedad o centrífugo, para eliminar los finos de catalizador. Una corriente de combinación con la carga a la FCC se utilizaba como portador para retornar los finos colectados del separador del riser. Desde entonces, las mejoras en las propiedades físicas del catalizador FCC y en los ciclones del reactor han bajado el arrastre de catalizador. La mayoría de las unidades de hoy operan sin separadores. El aceite decantado se envía directamente al tanque de almacenamiento. Los finos del catalizador se acumulan en el depósito, que se limpia periódicamente. Algunas unidades siguen utilizando de alguna forma el asentador del slurry para minimizar el contenido de cenizas en el aceite decantado.

Por encima del producto de los fondos, la columna principal se diseña a menudo para tres posibles cortes laterales:

- Aceite Cíclico Pesado (ACP) - utilizado como una corriente de pumparound, a veces como reciclo al riser, pero rara vez como un producto
- Aceite Cíclico Ligerero (ACL) - utilizado como una corriente de pumparound, algunas veces como aceite de absorción en la planta de gas, y agotado o despojado como un producto para la mezcla de diésel; y
- Nafta Pesada - utilizado como una corriente de pumparound, algunas veces en forma de aceite de absorción en la planta de gas, y posible mezcla en el pool de gasolina

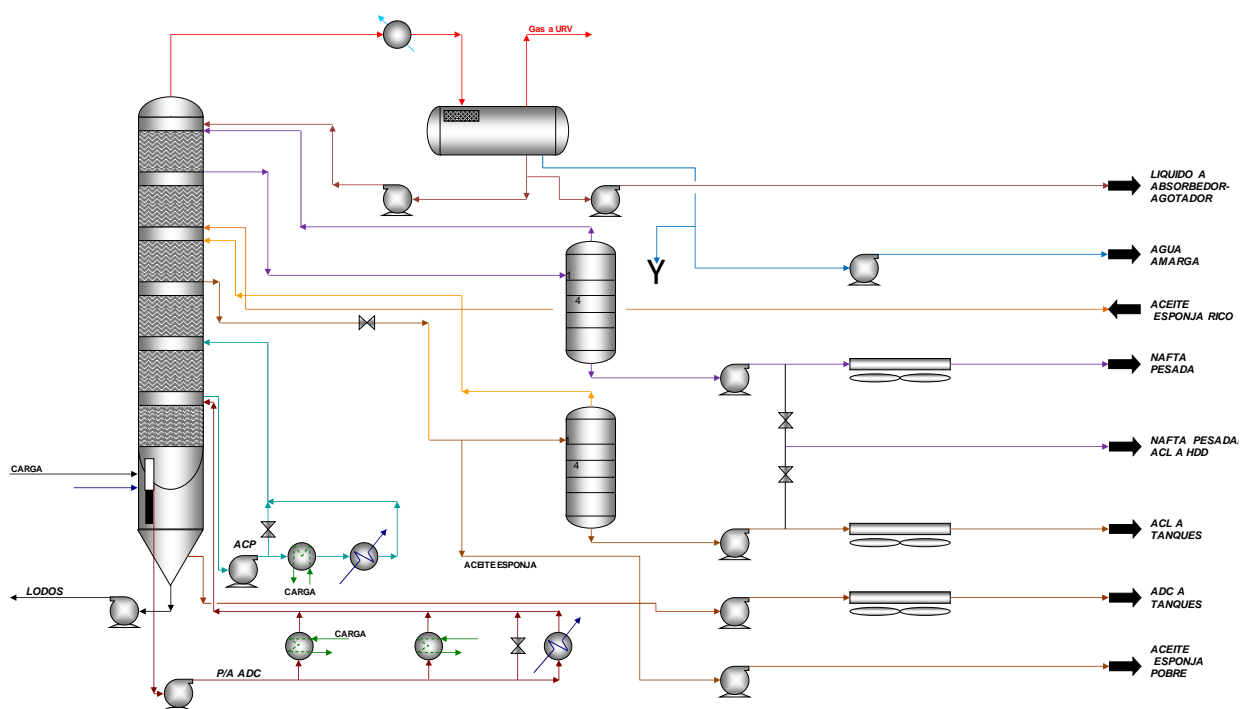


Figura 33. Circuito típico de un fraccionador principal FCC [11].

En muchas unidades, el aceite ciclo ligero (ACL) es la única fracción de destilación lateral que sale de la unidad como un producto. El ACL es retirado de la columna principal y se encamina a un agotador lateral para el control de flash. El ACL algunas veces es tratado para la eliminación de azufre previo a ser mezclado dentro del pool de aceite de calefacción. En algunas unidades, una corriente de combinación de ACL, ya sea agotado o sin agotar, es enviado al absorbedor de aceite esponja en la planta de gas. En otras unidades, el aceite esponja es enfriado, ACL sin agotar.



El aceite cíclico pesado, nafta pesada, y otras corrientes de reflujo de pumparound lateral circulantes son utilizados para remover el calor del fraccionador. Proporcionan calor para rehervir, a la planta de gas y generar vapor. La cantidad de calor eliminado en cualquier punto del pumparound se establece para distribuir las cargas de vapor y de líquido uniformemente a través de la columna y para proporcionar el reflujo interno necesario.

La gasolina sin estabilizar y los gases ligeros pasan a través de la columna principal y salen en forma de vapor. El vapor del domo es enfriado y parcialmente condensado en los condensadores del domo del fraccionador. La corriente fluye a un recipiente del domo, que opera típicamente a <15 psig (<1 bar). Los vapores de los hidrocarburos, hidrocarburo líquido, y el agua son separados en el tambor.

Los vapores de los hidrocarburos fluyen al compresor de gas húmedo. Esta corriente de gas contiene no sólo etano y gases más ligeros, aproximadamente 95% de C_3 y C_4 y aproximadamente 10% de nafta. La frase “gas húmedo” se refiere a los componentes condensables de la corriente de gas.

El hidrocarburo líquido se divide. Una parte se bombea de nuevo a la columna principal como reflujo y otra parte es bombeada hacia la planta de gas. El agua condensada también se divide. Una parte se bombea de nuevo como lavado de los condensadores del domo y algo es bombeado en sentido opuesto para tratamiento. Otra parte podría ser utilizada como lavado a los enfriadores de descarga del compresor de gas húmedo.

II.1.6 Planta Recuperadora de Vapores

La planta de gas de la unidad FCC como se observa en la **Figura 34** separa la gasolina sin estabilizar y los gases ligeros dentro de lo siguiente:

- Gas combustible
- Compuestos de C_3 y C_4
- Gasolina

Los C_3 's y C_4 's incluyen propano, propileno, butano normal, isobutano y butileno. El propileno y el butileno son empleados para hacer éteres y alquilado, que se mezclan para producir gasolina de alto octano. La mayoría de las plantas de gas también incluyen instalaciones de tratamiento para separar el azufre de estos productos [12].



La planta de gas inicia en el compresor de gas húmedo. Un compresor centrífugo de dos-etapas es empleado típicamente. Este tipo de compresor generalmente incorpora un motor eléctrico o una turbina de múltiples etapas que es accionado normalmente por el vapor de alta presión. El vapor es liberado a un condensador de superficie de operación a vacío. Cabe señalar que hay unidades FCC en la que se utilizan compresores de gas húmedo de una sola etapa.

En un sistema de dos etapas, los vapores de la primera etapa de descarga del compresor son parcialmente condensados y flasheados en un tambor de entre etapas. El hidrocarburo líquido se bombea hacia la planta de gas, ya sea al Separador de Alta Presión (SAP) o directamente al despojador.

El vapor del tambor de entre etapas fluye a la segunda etapa del compresor. La segunda etapa del compresor descarga a través de un enfriador a un separador de alta presión. Los gases y las corrientes ligeras de otras unidades de la refinería se incorporan con frecuencia para la recuperación de gas LP. Las corrientes de reciclaje del despojador y el absorbedor primario también van al separador de alta presión. Se inyecta agua de lavado para diluir los contaminantes, tales como sales de amonio, que puede causar ensuciamiento en el equipo. Esta mezcla es parcialmente condensada y flasheada en el SAP.

El vapor del SAP fluye al absorbedor principal y el líquido es bombeado al despojador. El SAP consiste esencialmente de una etapa de separación con un enfriador externo localizado entre el despojador primario y el absorbedor. En algunas unidades, son una sola torre.

Los vapores del domo del SAP contienen cantidades apreciables de C_3 's y componentes más pesados. El absorbedor primario recupera estos componentes. El vapor del SAP entra por debajo de la bandeja inferior y procede hasta la torre de contacto con el aceite de absorción. Los componentes pesados son absorbidos en el aceite.

Normalmente se utilizan dos fuentes de aceite de absorción en esta torre. El primero es el líquido de hidrocarburo desde el recipiente del domo principal del fraccionador. Esta corriente, a menudo llamada "salvaje", o corriente inestabilizada de nafta, entra al absorbedor a unas bandejas inferiores de la bandeja superior. El segundo absorbente se enfría con gasolina debutanizada, que por lo general entra



en la bandeja superior. Tiene una presión de vapor más baja y puede ser considerado como un absorbente de equilibrio. La expresión “aceite pobre” generalmente se refiere a la gasolina debutanizada más la nafta inestabilizada desde el recipiente del domo.

El proceso de absorción es exotérmico. Para mejorar la recuperación de C_{3+} , el líquido de una o más bandejas intermedias se bombea a través de un enfriador y devuelto a la bandeja inferior. En algunas unidades FCC, la carga del aceite pobre se enfría. Para mejorar la recuperación de C_{3+} , algunas unidades tienen instalado tambores presaturados que funcionan como una etapa de absorción adicional. En esta operación, la gasolina debutanizada enfriada se mezcla (presaturada) con el gas del domo del absorbedor. La mezcla se enfría y se flashea en el tambor presaturador. El líquido de este tambor se bombea a la parte superior del absorbedor primario.

El vapor procedente del absorbedor primario o el presaturador contiene una pequeña cantidad de gasolina. El aceite esponja del absorbedor recupera esta gasolina. “El aceite esponja” se agota o aceite ciclo ligero sin agotar, se utiliza para la absorción final de la corriente de gas seco. En lugar de ACL, algunas unidades FCC utilizan nafta pesada enfriada de la columna principal, como aceite esponja.

El aceite esponja pobre entra en el absorbedor en la bandeja superior. El gas del presaturador o del absorbedor primario entra por debajo de la bandeja inferior. El aceite esponja rico de la parte inferior se retorna al fraccionador principal. El gas pobre sale de la parte superior del absorbedor a una unidad de amina para la separación ó remoción de H_2S antes de entrar al sistema de gas combustible de la refinería.

El líquido del SAP consiste principalmente de C_3^s y de hidrocarburos más pesados, sin embargo, además contiene pequeñas fracciones de C_2^s , H_2S , y agua arrastrada. El agotador remueve estas partes ligeras. El líquido entra al agotador por la bandeja superior. El calor para el agotamiento es proporcionado por un rehervidor externo, empleando vapor o los fondos de la debutanizadora como medio de calor. El vapor del rehervidor se eleva a través de la torre y agota las fracciones más ligeras del líquido descendiente. El vapor del domo rico fluye hacia el SAP a través del condensador y se alimenta al absorbedor primario. La nafta agotada sale de los fondos de la torre y se dirige a la debutanizadora. Por lo general, al menos una extracción es instalada en la torre para eliminar el agua arrastrada.



Los fondos del agotador contienen C_3 's, C_4 's, y gasolina, el debutanizador separa los C_3 y C_4 de la gasolina. En algunas unidades, los fondos calientes del separador se pueden precalentar aún más antes de entrar en el debutanizador. En un número de unidades, los fondos del agotador se envían directamente a la debutanizador. La carga entra a la mitad de la torre. La carga de la debutanizadora siempre se vaporiza parcialmente porque la debutanizadora opera a una presión más baja que el agotador. Una válvula de control que regula el nivel de los fondos del agotador es el medio de esta caída de presión. Como resultado de esta caída, parte de la carga se vaporiza a través de la válvula.

El debutanizador separa la carga en dos productos. El producto del domo contiene una mezcla de C_3 's y C_4 's. El producto de los fondos es la gasolina estabilizada. El calor para la separación de estos productos proviene de un rehervidor externo. La fuente de calor por lo general es el aceite cíclico pesado o residuo del fraccionador principal. El vapor también se puede utilizar.

El producto del domo es totalmente líquido en los condensadores del domo. Una porción del líquido del domo se bombea y se devuelve a la torre como reflujo. El resto se envía a una unidad de tratamiento para separar el H_2S y otros compuestos de azufre. La corriente de mezcla de C_3 's y C_4 's puede ser carga en una unidad de éter o de alquilación. Puede ser carga a una torre depropanizadora en donde los C_3 's están separados de los C_4 's. Los C_3 's son procesados para cargas petroquímicas y los C_4 's para alquilado.

La gasolina debutanizada se enfría. Primero mediante el suministro de calor al rehervidor del agotador o precalentando la carga al debutanizador. Esto es seguido por un conjunto de enfriadores de aire o de agua. Una porción de los fondos del debutanizador se bombea de nuevo al presaturador o al absorbedor primario como aceite pobre. El balance se trata para azufre y se mezcla en el pool de gasolina de la refinería.

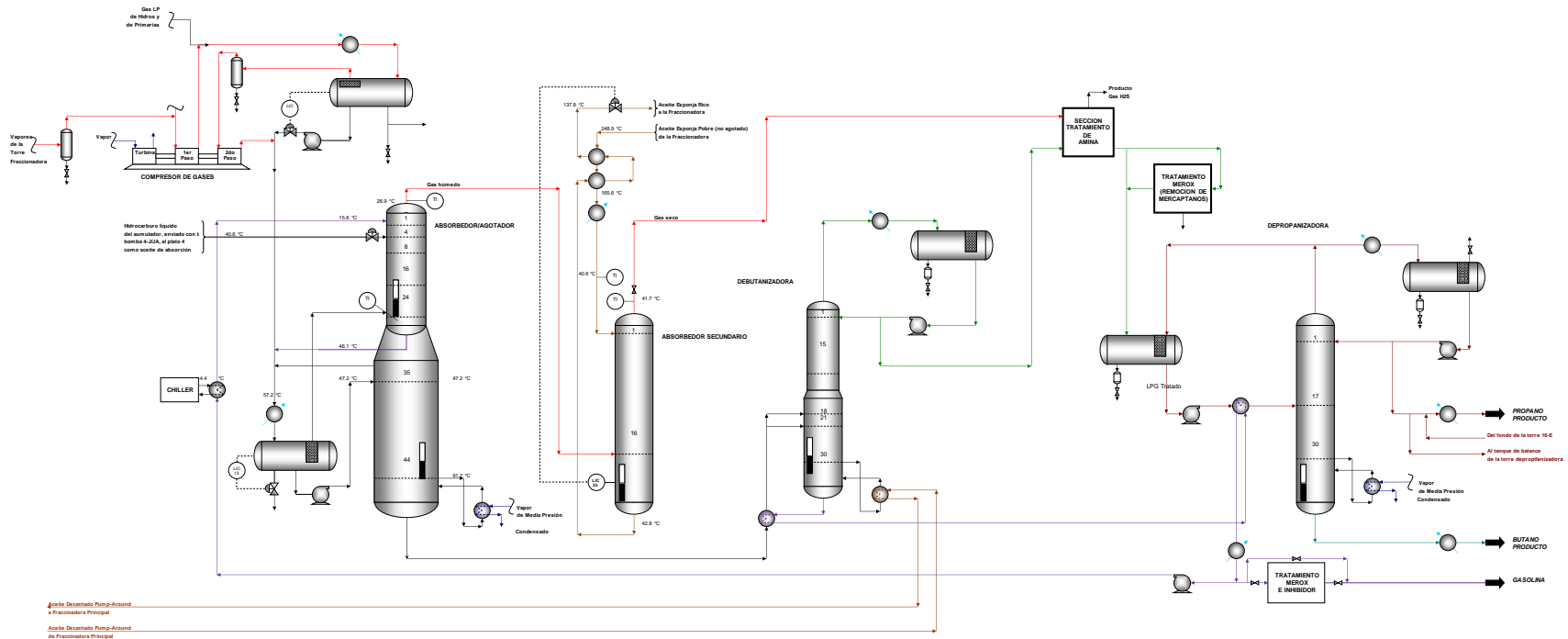


Figura 34. Planta de Recuperadora de Vapores típica de una FCC [11].



II.1.7 Tratamiento

Los productos de la planta de gas, es decir, gas combustible, C₃'s, C₄'s y gasolina, contienen compuestos de azufre que requieren tratamiento. Las impurezas en los productos de la planta de gas son de naturaleza ácida. Los ejemplos incluyen el sulfuro de hidrógeno (H₂S), el dióxido de carbono (CO₂), mercaptano (R-SH), fenol (ArOH), y ácidos nafténicos (R-COOH). El carbonilo y el azufre elemental también pueden estar presentes en las corrientes anteriores. Estos compuestos son ácidos.

Las soluciones de amina y cáusticos se utilizan para eliminar estas impurezas. Los solventes de amina conocidas como alcanolaminas eliminan tanto H₂S y CO₂. El sulfuro de hidrógeno es venenoso y tóxico. Para los hornos y calderas de la refinería, la concentración máxima de H₂S es normalmente cercano a las 160 ppm [12].

Las aminas eliminan la mayor parte del H₂S; las aminas primarias también eliminan el CO₂. El tratamiento con amina no es eficaz para la eliminación del mercaptano. Por otra parte, no se puede eliminar suficiente H₂S para cumplir con la prueba de corrosión de lámina de cobre. Por esta razón, el tratamiento cáustico es la etapa final de pulido aguas abajo de las unidades de amina. La **Tabla 7** ilustra la química de algunas de las reacciones cáusticas importantes.

Tabla 7. Reacciones ácido/bases más frecuentemente encontradas por Tratadores Cáusticos de la Industria del Petróleo [12].

Dióxido de Carbono CO ₂ + 2 NaOH	→	Na ₂ CO ₃ + H ₂ O
Sulfuro de Hidrógeno H ₂ S + 2 NaOH	→	Na ₂ S + 2 H ₂ O
Azufre de Mercaptano RSH + NaOH	→	RSNa + H ₂ O
Ácido Nafténico RCOOH + NaOH	→	RCOONa + H ₂ O

Un absorbedor de amina como se ilustra en la **Figura 35** elimina la mayor parte de H₂S del gas amargo. El gas amargo deja el absorbedor de aceite esponja, generalmente fluye hacia

un separador que elimina y licua hidrocarburos de los vapores. El gas fluye desde el separador a la parte inferior del contactor de H_2S en donde hace contacto con un flujo en contracorriente de amina pobre enfriada desde el regenerador. El gas combustible tratado sale de la parte superior del absorbedor de H_2S , va a un recipiente sedimentador para la eliminación del solvente arrastrado, y fluye entonces al sistema de combustible.

La amina rica de la parte inferior del contactor de H_2S va a un separador instantáneo para eliminar los hidrocarburos disueltos de la solución de amina. La amina rica se bombea desde el separador al regenerador de amina [12].

En el regenerador de amina, la solución de amina rica se calienta para invertir la reacción ácido-base que tiene lugar en el contactor. El calor se suministra por un rehervidor de vapor. La amina pobre caliente se bombea desde la parte inferior del regenerador e intercambia calor con la amina rica en el intercambiador pobre-rica y un enfriador antes de regresar al contactor.

Una porción de la amina rica fluye a través de un filtro de partículas y un filtro de lecho de carbón. Los filtros de partículas eliminan la suciedad, herrumbre y sulfuro de hierro. El filtro de carbón, que se encuentra aguas abajo de los filtros de partículas, elimina los hidrocarburos residuales de la solución de amina.

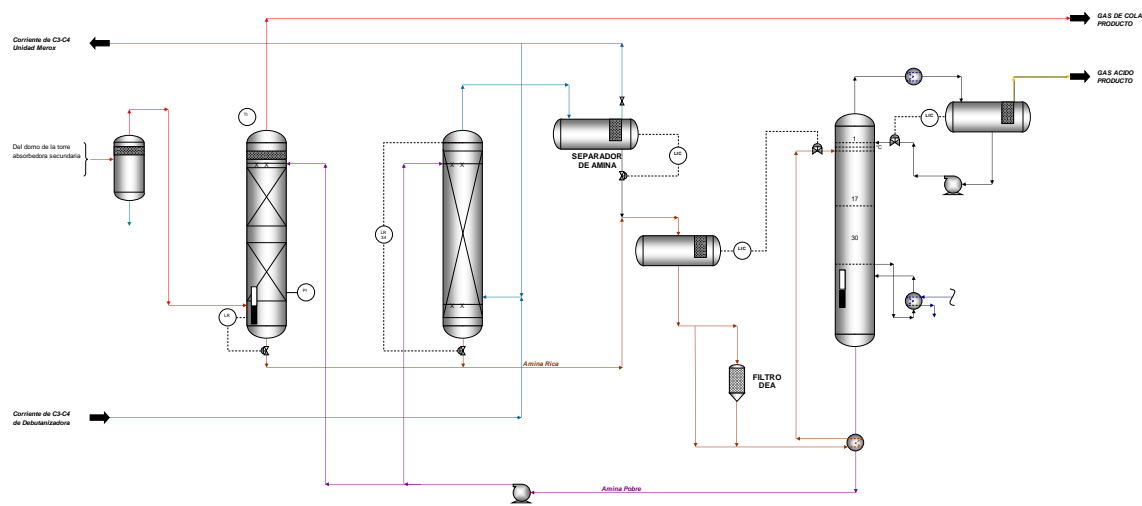


Figura 35. Sistema típico de tratamiento con amina [11].



El gas amargo, que contiene pequeñas cantidades de amina, deja la parte superior del regenerador y fluye a través de un condensador al acumulador. El gas ácido se envía a la unidad de azufre, mientras que el líquido condensado se refluja al regenerador.

Durante muchos años, casi todas las unidades de amina estaban utilizando mono etanol amina (MEA) o dietanolamina (DEA). Sin embargo, en los últimos años ha aumentado el uso de aminas terciarias tales como metil dietanolamina (MDEA). Estos solventes generalmente son menos corrosivos y requieren menos energía para regenerarse. Ellos se pueden formular para requerimientos específicos de recuperación de gas.

La corriente de Gas LP que contiene una mezcla de C_3 's y C_4 's debe ser tratada para eliminar el sulfuro de hidrógeno y mercaptanos. Esto produce un producto no corrosivo, menos oloroso, y producto menos peligroso. Los C_3 's y C_4 's desde el acumulador del debutanizador fluyen a la parte inferior del contactor de H_2S . La operación de este contactor es similar al del absorbedor de gas combustible, excepto que este es un contactor líquido-líquido.

En el contactor de Gas LP la amina es normalmente la fase continua con la interface de amina-hidrocarburo en la parte superior del contactor. Este nivel de interface controla el flujo de amina a la salida del contactor. (Algunos contactores líquido/líquido operan con el hidrocarburo como la fase continua. En este caso, la interfaz es controlada en la parte inferior del contactor). La corriente C_3/C_4 tratada sale de la parte superior del contactor. A menudo es instalado un coalescedor al final para recuperar la amina arrastrada.

II.2 Química del Proceso FCC

Una compleja serie de reacciones como se observa en la **Tabla 8** toma lugar cuando una molécula grande de gasóleo entra en contacto con un catalizador FCC de $650^{\circ}C$ a $760^{\circ}C$. La distribución de los productos depende de muchos factores, incluyendo la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos del catalizador. Aunque la mayoría de la desintegración en la FCC es catalítica, también ocurren las reacciones de desintegración térmica. La desintegración térmica es causada por factores tales como mezcla no-ideal en el riser y una pobre separación de productos desintegrados en el reactor [12].



Tabla 8. Reacciones Importantes que Ocurren en una FCC [12].

1. Desintegración	
Parafinas desintegradas a olefinas y parafinas más pequeñas	$C_{10}H_{22} \rightarrow C_4H_{10} + C_6H_{12}$
Olefinas desintegradas a olefinas más pequeñas	$C_9H_{18} \rightarrow C_4H_8 + C_5H_{10}$
Aromático escisión lado-cadena	$ArC_{10}H_{21} \rightarrow ArC_5H_9 + C_5H_{12}$
Naftenos (ciclo-parafinas) desintegradas a olefinas y compuestos de anillo más pequeños	$Ciclo-C_{10}H_{20} \rightarrow C_6H_{12} + C_4H_8$
2. Isomerización	
Cambio de ligadura de olefina	$1-C_4H_8 \rightarrow trans-2-C_4H_8$
Olefinas normal a iso-olefina	$n-C_5H_{10} \rightarrow iso-C_5H_{10}$
Parafinas normal a iso-parafina	$n-C_4H_{10} \rightarrow iso-C_4H_{10}$
Ciclo-hexano a ciclo-pentano	$C_6H_{12} \rightarrow C_5H_9CH_3$
3. Transferencia de Hidrógeno:	Nafteno + Olefina \rightarrow Aromático + Parafina
Ciclo-aromatización	$C_6H_{12} + 3C_5H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 3C_5H_{12}$
4. Trans-alkilación/Transferencia grupo-alkil	$C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2C_6H_5CH_3$
5. Ciclización de Olefinas a Naftenos	$C_7H_{14} \rightarrow CH_3-ciclo-C_6H_{11}$
6. Deshidrogenación	$n-C_8H_{18} \rightarrow C_8H_{16} + H_2$
7. Desalkilación	$ISO-C_3H_7-C_6H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_3H_6$
8. Condensación	$Ar-CH=CH_2 + R_1CH=CHR_2 \rightarrow Ar-Ar + 2H$

El propósito de esta sección es:

- Proporcionar un análisis general de la química de desintegración (tanto térmica como catalítica).
- Resaltar el rol del catalizador, y en particular, la influencia de las zeolitas.
- Explicar cómo las reacciones de desintegración afectan el balance de calor de la unidad.

Ya sea térmica o catalítica, la desintegración de un hidrocarburo significa el rompimiento de un enlace carbón a carbón. Pero la desintegración catalítica y térmica procede a través de diferentes rutas. Un entendimiento claro de los diferentes mecanismos implicados es benéfico en áreas tales como:

- Selección del catalizador “correcto” para una determinada operación
- Solución de problemas de la operación de la unidad



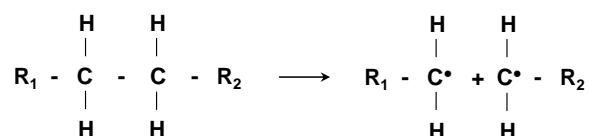
- Desarrollar una nueva formulación de catalizador

II.2.1 Desintegración Térmica

Antes del advenimiento del proceso de desintegración catalítica, la desintegración térmica fue el proceso primario disponible para convertir cargas frescas de bajo-valor a productos más ligeros. Los refinadores todavía utilizan procesos térmicos, tales como coquización retardada y reductora de viscosidad, para la desintegración de hidrocarburos residuales [12].

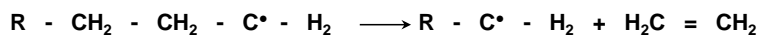
La desintegración térmica es una función de la temperatura y del tiempo. La reacción ocurre cuando los hidrocarburos en ausencia de un catalizador se exponen a altas temperaturas en el rango de 427°C a 649°C.

El paso inicial en la química de la desintegración térmica es la formación de radicales libres. Ellos se forman tras la separación del enlace C-C. Un radical libre es una molécula sin carga con un electrón no apareado. El rompimiento produce dos especies sin carga que comparten un par de electrones. La siguiente ecuación muestra la formación de un radical libre cuando una molécula de parafina es térmicamente desintegrada.



Los radicales libres son muy reactivos y de corta vida. Pueden someterse a una escisión alfa, escisión beta, y polimerización. (La escisión-alfa produce una ruptura de un carbón lejos del radical libre; la escisión- beta, a dos carbonos de distancia), como se observa a continuación.

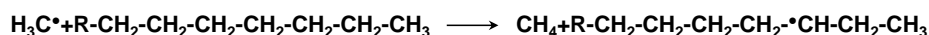
La escisión-beta produce una olefina (etileno) y un radical libre primario, el cual tiene dos átomos de carbón menos [13]:



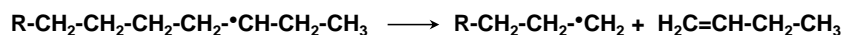


El radical libre principal recién formado puede someterse a una escisión-beta para producir más etileno.

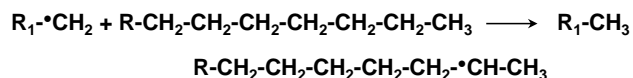
La escisión-alfa no se ve favorecida termodinámicamente, pero si ocurre. La escisión-alfa produce un radical metilo, que puede extraer un átomo de hidrógeno de una molécula de hidrocarburo neutral. La extracción de hidrógeno produce metano y un radical libre secundario o terciario como se aprecia a continuación:



Este radical puede someterse a la escisión-beta. Los productos serán una alfa-olefina y un radical libre primario:



Similar al radical metilo, el radical $\text{R}-\text{CH}_2^\bullet$ también puede extraer un átomo de hidrógeno a partir de otra de parafina para formar un radical libre secundario y una parafina más pequeña:



El $\text{R}-\text{CH}_2^\bullet$ es más reactivo que el $\text{H}_3\text{C}^\bullet$. En consecuencia, la tasa de extracción de hidrógeno del $\text{R}-\text{CH}_2^\bullet$ es menor que la del radical metilo.

Esta secuencia de reacciones forma un producto rico en C_1 y C_2 , y una buena cantidad de alfa-olefinas. Los radicales libres experimentan poca ramificación (isomerización).

Uno de los inconvenientes de la desintegración térmica en una FCC es que un alto porcentaje de las olefinas formadas durante las reacciones intermedias polimerizan y condensan directamente en coque.



La distribución de productos de desintegración térmica es diferente a la desintegración catalítica, como se muestra en la **Tabla 9**. El cambio en la distribución del producto confirma el hecho de que estos dos procesos proceden a través de diferentes mecanismos.

Tabla 9. Comparación de Productos de Desintegración Térmica y Catalítica [12].

Tipo de Hidrocarburo	Desintegración Térmica	Desintegración Catalítica
n-Parafinas	El C ₂ es el principal producto, con mucho C ₁ y C ₃ , y olefinas de C ₄ a C ₁₆ ; poca ramificación	De C ₃ a C ₆ es el principal producto; pocas n-olefinas por encima a C ₄ ; mucha ramificación
Olefinas	Cambios de doble-enlace lento y poca isomerización esquelética (de cadena); la transferencia de H ₂ es menor y no selectiva para olefinas terciarias; solo pequeñas cantidades de aromáticos formados de alifáticos a 932°F (500°C)	Cambios rápidos de doble-enlace, extensa isomerización esquelética, la transferencia de H ₂ es mayor y selectiva para olefinas terciarias; grandes cantidades de aromáticos se forman de alifáticos a 932°F (500°C)
Naftenos	Desintegran a una tasa más lenta que las parafinas	Si los grupos estructurales son equivalentes, desintegran aproximadamente a la misma tasa que las parafinas
Alquil-aromáticos	Desintegran dentro de la cadena lateral	Desintegran junto al anillo

II.2.2 Desintegración Catalítica

Las reacciones catalíticas se pueden clasificar en dos amplias categorías:

- Desintegración primaria de las moléculas de los gasóleos
- Reordenamiento secundario y re-desintegración de productos desintegrados

Antes de comentar los mecanismos de las reacciones, es apropiado revisar los desarrollos de los catalizadores de FCC y examinar sus propiedades de desintegración.

II.3 Desarrollo de Catalizadores de FCC.

El primer catalizador de desintegración fluidizado comercial era de arcilla natural tratada con ácido. Más tarde, los materiales sintéticos de sílice-alúmina que contenían de 10 a 15



por ciento de alúmina reemplazaron a los catalizadores de arcilla natural. Los catalizadores de sílice-alúmina sintéticos fueron más estables y rindieron productos superiores.

A mediados de la década de 1950, los catalizadores de sílice-alúmina, que contenían 25 por ciento de alúmina, se empezaron a utilizar debido a su mayor estabilidad. Estos catalizadores sintéticos fueron amorfos; su estructura consistía de un arreglo aleatorio de sílice y alúmina, conectado tetraédricamente. Algunas pequeñas mejoras en los rendimientos y selectividad se lograron por el cambio a catalizadores tales como sílice-magnesio y alúmina-zirconio-sílice.

II.4 Impacto de las zeolitas

El avance de los catalizadores de FCC fue el uso de las zeolitas X e Y durante la década de 1960. La adición de estas zeolitas incrementó sustancialmente la actividad del catalizador y la selectividad. La distribución del producto con un catalizador que contiene zeolita es diferente de la distribución con un catalizador de sílice-alúmina amorfa como se ilustra en la **Tabla 10**. Además, las zeolitas son 1,000 veces más activas que los catalizadores de sílice-alúmina amorfa.

La mayor actividad proviene de una mayor resistencia y organización de los sitios activos en las zeolitas.

Las zeolitas son silicatos-alúmina cristalinos que tienen una estructura de poro regular. Sus bloques de construcción son sílice y tetraedros de alúmina. Cada tetraedro consiste de átomos de silicio o de aluminio en el centro del tetraedro con átomos de oxígeno en las esquinas. Porque el silicio y el aluminio están en un estado de oxidación +4 y +3, respectivamente, una carga neta de -1 debe ser balanceada por un catión para mantener la neutralidad eléctrica.

Tabla 10. Comparación de la Estructura de Rendimiento para Desintegración Catalítica Fluida de Gasóleos Parafínicos por encima de la Zeolita Comercial en Equilibrio y Catalizadores Amorfos [12].

Rendimientos, a 80 % vol. de Conversión	Amorfos, Alta Alúmina	Zeolita, XZ-25	Cambio de Amorfos
Hidrógeno, % peso	0.08	0.04	- 0.04
C ₁ 's + C ₂ 's, % peso	3.8	2.1	- 1.7



Propileno, % vol.	16.1	11.8	- 4.3
Propano, % vol.	<u>1.5</u>	<u>1.3</u>	- 0.02
Total C ₃ 's	17.6	13.1	- 4.5
Butenos, % vol.	12.2	7.8	- 4.4
i-Butano, % vol.	7.9	7.2	- 0.7
n-Butano, % vol.	<u>0.7</u>	<u>0.4</u>	- 0.3
Total C ₄ 's	20.8	15.4	- 5.4
Gasolina C5-390 a 90% ASTM, % vol.	55.5	62.0	+ 6.5
ACL, % vol.	4.2	6.1	+ 1.9
ACP, % vol.	15.8	13.9	- 1.9
Coque, % peso	5.6	4.1	- 1.5
No. Octano Gasolina	94.0	89.8	- 4.2

Los cationes que sustituyen a los iones de sodio determinan la actividad del catalizador y selectividad. Las zeolitas se sintetizan en un medio alcalino tal como hidróxido de sodio, produciendo una zeolita de sosa-Y. Estas zeolitas sosa-Y tienen poca estabilidad, pero el sodio puede ser intercambiado fácilmente. El intercambio del ión sodio con cationes, tales como hidrógeno o iones de tierras raras, mejora la acidez y la estabilidad. Los compuestos de tierras raras más ampliamente utilizados son lantano (La³⁺) y cerio (Ce³⁺).

Los sitios ácidos del catalizador son ambos del tipo de Brönsted y Lewis. El catalizador puede tener cualquiera de los sitios fuertes o débiles de Brönsted; o, sitios fuertes o débiles de Lewis. Un ácido de tipo de Brönsted es una sustancia capaz de donar un protón. Los ácidos clorhídrico y sulfúrico son ácidos típicos Brönsted. Un ácido de tipo Lewis es una sustancia que acepta un par de electrones. Los ácidos de Lewis pueden no tener hidrógeno en ellos, pero todavía son ácidos. El cloruro de aluminio es el clásico ejemplo de un ácido de Lewis. Disuelto en agua, es el que reacciona con el hidroxilo, causando una caída en el pH de la solución.

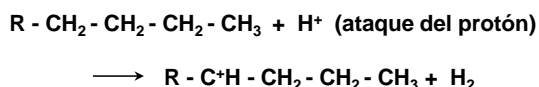
Las propiedades ácidas del catalizador dependen de varios parámetros, incluyendo el método de preparación, la temperatura de deshidratación, relación de sílice a alúmina, y la relación de los sitios ácidos de Brönsted a Lewis.

II.5 Mecanismo de las Reacciones de Desintegración Catalítica



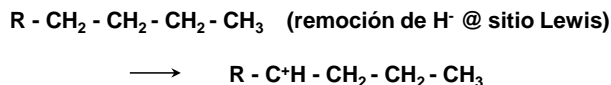
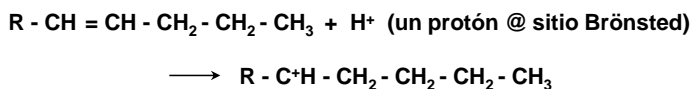
Cuando la carga entra en contacto con el catalizador regenerado, la carga se vaporiza. Entonces se forman átomos de carga positiva llamados carbocationes. El carbocatión es un término genérico para un ion de carbón de carga positiva. Los carbocationes pueden ser iones *carbonio* o *carbenio*.

Un ion carbonio, CH_5^+ se forma mediante la adición de un ion hidrógeno (H^+) a una molécula de parafina. Esto se logra a través de un ataque directo de un protón desde el sitio Brönsted del catalizador. La molécula resultante tendrá una carga positiva con 5 ligaduras en él:



La carga del ion carbonio no es estable y los sitios ácidos en el catalizador no son lo suficientemente fuertes para formar muchos iones carbonio. Casi toda la química de desintegración catalítica es la química del ión carbenio.

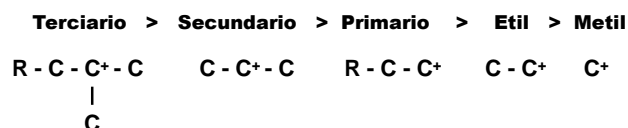
Un ion carbenio, $\text{R}-\text{CH}_2^+$, viene ya sea de la adición de una carga positiva a una olefina o de la remoción de un hidrógeno y dos electrones de una parafina como se observa a continuación:



Ambos sitios ácidos de Brönsted y Lewis en el catalizador generan iones carbenio. El sitio de Brönsted dona un protón a una molécula de olefina y el sitio de Lewis remueve electrones de una molécula de parafina. En las unidades comerciales, las olefinas llegan con la carga o se producen a través de las reacciones de desintegración térmica.



La estabilidad de los carbocationes depende de la naturaleza de los grupos alquilo unidos a la carga positiva. La estabilidad relativa de los iones carbenio es como sigue [14] con iones terciarios siendo los más estables:



Uno de los beneficios de la desintegración catalítica es que los iones primarios y secundarios tienden a reordenarse para formar un ion terciario (un carbón con otros tres enlaces de carbón unidos). Como se discutirá más adelante, el aumento de la estabilidad de los iones terciarios reporta el alto grado de ramificación asociada con la desintegración catalítica.

Una vez formados, los iones carbenio pueden formar un número de diferentes reacciones. La naturaleza y fuerza de los sitios ácidos del catalizador influyen en la medida en que cada una de estas reacciones ocurre. Las tres reacciones dominantes de iones carbenio son:

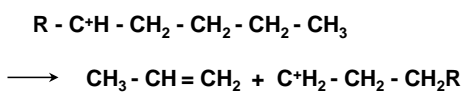
- La desintegración de una ligadura carbón-carbón
- Isomerización
- Transferencia de Hidrógeno
-

II.5.1 Reacciones de Desintegración

La desintegración o escisión-beta, es una característica clave de desintegración iónica. La escisión-beta es la división de la ligadura C-C, dos carbonos lejos de la carga positiva del átomo de carbón. La escisión-beta se prefiere porque la energía para romper esta ligadura es más baja que la necesaria para romper la ligadura C-C adyacente, la ligadura alfa. Además, los hidrocarburos de cadena-corta son menos reactivos que los hidrocarburos de cadena-larga. La velocidad de las reacciones de desintegración disminuye con la disminución de la cadena larga. Con cadenas cortas, no es posible formar iones carbenio estables [12].



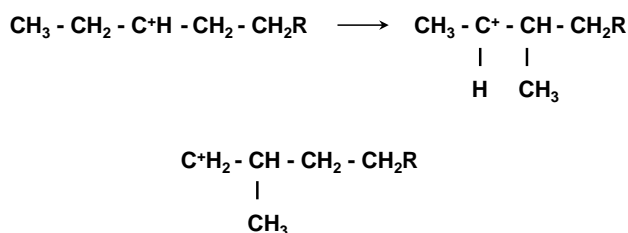
Los productos iniciales de la escisión-beta es una olefina y un nuevo ión carbenio. El recién-formado ion carbenio continuará entonces una serie de reacciones en cadena. Los iones pequeños (de cuatro-carbones o cinco-carbones) pueden transferir la carga positiva a una molécula grande, y la molécula grande puede desintegrar. La desintegración no elimina la carga positiva; permanece hasta que dos iones colisionan. Los iones más pequeños son más estables y no se desintegrarán. Ellos sobreviven hasta que transfieren su carga a una molécula grande:



Debido a que la escisión-beta es mono-molecular y la desintegración es endotérmica, la velocidad de desintegración se favorece por las altas temperaturas y no es un equilibrio-limitado.

II.5.2 Reacciones de Isomerización

Las reacciones de isomerización ocurren frecuentemente en desintegración catalítica y con poca frecuencia en la desintegración térmica. En tanto, la ruptura de un enlace es a través de la escisión-beta. Sin embargo, en la desintegración catalítica, los carbocationes tienden a reorganizarse para formar iones terciarios [12]. Los iones terciarios son más estables que los iones secundarios y primarios; ellos cambian todo y desintegran para producir moléculas ramificadas:



Algunas de las ventajas de la isomerización son:

- Mayor octano en la fracción de la gasolina. Las isoparafinas en el rango de ebullición de la gasolina tienen mayor octano que las parafinas normales.

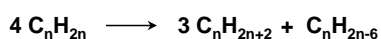


- Mayor-valor químico y cargas frescas oxigenadas en la fracción C₃/C₄. El isobutileno y el isoamileno se utilizan para la producción del metil terbutil éter (MTBE) y el teramil metil éter (TAME). (MTBE) y (TAME) se pueden mezclar en la gasolina para reducir las emisiones de los automóviles.
- Bajo punto de turbidez en el diesel combustible. Las isoparafinas en el rango de ebullición del aceite cíclico ligero mejoran el punto de turbidez.

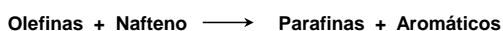
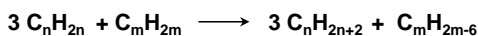
II.5.3 Reacciones de Transferencia de Hidrógeno

La transferencia de hidrógeno se denomina más correctamente transferencia de hidruro. Es una reacción bimolecular en el que un reactante es una olefina. Dos ejemplos son las reacciones de dos olefinas y la reacción de una olefina y un nafteno [12].

En la reacción de dos olefinas, ambas olefinas deben ser adsorbidas en los sitios activos que están muy juntos. Una de estas olefinas se convierte en una parafina y la otra se convierte en un ciclo olefina mientras el hidrógeno se mueve de una a la otra. La ciclo-olefina es ahora hidrógeno transferido con otra olefina para producir una parafina y una ciclo-diolefina. La ciclo-diolefina luego se reordenará para formar un anillo aromático. La cadena termina porque los aromáticos son extremadamente estables. La transferencia de hidrógeno de olefinas los convierte en parafinas y en aromáticos:



En la reacción de naftenos con olefinas, los compuestos nafténicos son los donadores de hidrógeno. Ellos pueden reaccionar con las olefinas para producir olefinas y aromáticos:



Una zeolita intercambiada con tierras raras incrementa las reacciones de transferencia de hidrógeno. En términos simples, las tierras raras forman puentes entre dos y tres sitios ácidos en la estructura del catalizador. Al hacerlo, las tierras raras protegen los sitios ácidos.



Debido a que la transferencia de hidrógeno necesita sitios ácidos adyacentes, puentear estos sitios con las tierras raras promueve las reacciones de transferencia de hidrógeno.

Las reacciones de transferencia de hidrógeno tienden a aumentar el rendimiento de gasolina y la estabilidad. La reactividad de la gasolina se reduce debido a que la transferencia de hidrógeno produce menos olefinas.

Las olefinas son las especies reactivas en la gasolina para las reacciones secundarias. Por lo tanto, las reacciones de transferencia de hidrógeno indirectamente reducen “la sobre desintegración” de la gasolina.

Algunos de los inconvenientes de las reacciones de transferencia de hidrógeno son:

- Menos octano en la gasolina
- Menos olefinas ligeras en el gas LP
- Más aromáticos en la gasolina y en el ACL
- Menos olefinas al principio y final de la gasolina

II.5.4 Otras Reacciones

Las reacciones de transferencia de hidrógeno, desintegración e isomerización representan la mayoría de las reacciones de desintegración catalítica. Otras reacciones juegan un papel importante en la operación de la unidad. Dos reacciones prominentes son deshidrogenación y coquización [12].

Deshidrogenación. Bajo condiciones ideales (es decir, una carga fresca “limpia” y un catalizador sin metales), la desintegración catalítica no produce alguna cantidad apreciable de hidrógeno molecular. Por lo tanto, las reacciones de deshidrogenación procederán sólo si el catalizador está contaminado con metales tales como el níquel y el vanadio.

Coquización. La desintegración catalítica produce un residuo llamado coque. La química de la formación de coque es compleja y no muy bien entendida. Similar a las reacciones de transferencia de hidrógeno, el coque catalítico es una reacción “bimolecular”. Procede a través de iones carbenio o radicales libres. En teoría, el rendimiento de coque debe aumentar a medida que se incrementa la velocidad de transferencia de hidrógeno. Está



postulado [15] que las reacciones que producen compuestos insaturados y aromáticos de anillos-múltiples son los principales compuestos de formación de coque. Los compuestos insaturados tales como las olefinas, diolefinas, y olefinas policíclicas de anillos-múltiples, son muy reactivas y pueden polimerizar para formar coque.

Para un catalizador y una carga fresca dada, el rendimiento de coque catalítico es una función directa del catalizador. Sin embargo, una temperatura del riser óptima, minimizará el rendimiento de coque. Para un típico desintegrador catalítico, está temperatura es de aproximadamente 510°C. Considerar dos temperaturas del riser, 454°C y 566°C, en los límites extremos de operación. A 454°C, se forma una gran cantidad de coque, debido a la gran cantidad de olefinas que se polimerizan. La temperatura mínima de polimerización está dentro de este rango.

II.6 Aspectos Termodinámicos.

Como se dijo anteriormente, la desintegración catalítica implica una serie de reacciones simultáneas. Algunas de estas reacciones son endotérmicas y algunas son exotérmicas. Cada reacción tiene un calor de reacción asociado con él como se observa en la **Tabla 11**. El calor total de reacción se refiere al calor neto o calor combinado de reacción. Aunque hay un número de reacciones exotérmicas, la reacción neta es aún endotérmica.

Tabla 11. Algunos Datos Termodinámicos de Reacciones de Importancia Idealizadas en Desintegración Catalítica [12].

Clase de Reacción	Reacción Específica	Log K _E (constante de equilibrio)			Calor de Reacción BTU/mole
		850 °F	950 °F	980 °F	950°F
Desintegración	n-C ₁₀ H ₂₂ → n-C ₇ H ₁₆ + C ₃ H ₆	2.04	2.46	-----	32,050
	1-C ₈ H ₁₆ → 2C ₄ H ₈	1.68	2.10	2.23	33,633
Transferencia de Hidrógeno	4C ₆ H ₁₂ → 3C ₆ H ₁₄ + C ₆ H ₆	12.44	9	-----	109,681
	ciclo-C ₆ H ₁₂ + 3 1-C ₅ H ₁₀ → 3n-C ₅ H ₁₂ + C ₆ H ₆	11.22	10.3	-----	73,249
Isomerización	1-C ₄ H ₈ → trans-2-C ₄ H ₈	0.32	0.25	0.09	-4,874
	n-C ₆ H ₁₀ → iso-C ₄ H ₁₀	-0.20	-0.23	-0.36	-3,420



	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \rightarrow m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	0.33	0.30	-----	-1,310
	$\text{ciclo-C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{CH}_3\text{-ciclo-C}_5\text{H}_9$	1.00	1.09	1.10	6,264
Transalquilación	$\text{C}_6\text{H}_6 + m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0.65	0.65	0.65	-221
Ciclización	$1\text{-C}_7\text{H}_{14} \rightarrow \text{CH}_3\text{-ciclo-C}_6\text{H}_{11}$	2.11	1.54	-----	-37,980
Dealquilación	$\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{-C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6$	0.41	0.88	1.05	40,602
Deshidrogenación	$n\text{-C}_6\text{H}_{14} \rightarrow 1\text{-C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2$	-2.21	-1.52	-----	56,008
Polimerización	$3\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 1\text{-C}_6\text{H}_{12}$	-----	-----	-1.20	-----
Alquilación de Parafina	$1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{iso-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{iso-C}_8\text{H}_{18}$	-----	-----	3.30	-----

El catalizador regenerado suministra suficiente energía para calentar la carga a la temperatura de la salida del riser, para calentar el aire de combustión a la temperatura del gas de combustión, para proporcionar el calor endotérmico de la reacción, y para compensar cualquier pérdida de calor a la atmósfera. La fuente de esta energía es el quemado del coque producido de la reacción.

Es aparente que el tipo y magnitud de estas reacciones tienen un impacto en el balance de calor de la unidad. Por ejemplo, un catalizador con menos características de transferencia de hidrógeno causará el calor neto de reacción a ser más endotérmico. Consecuentemente, esto requerirá una mayor circulación de catalizador y, posiblemente, un mayor rendimiento de coque para mantener el balance de calor.

II.7 Catalizador FCC

La introducción de la zeolita en los catalizadores comerciales para el proceso FCC a principios de 1960 fue uno de los avances más significativos de la historia de la desintegración catalítica. Los catalizadores a base de zeolita proporcionan un mayor beneficio con una pequeña inversión de capital. En pocas palabras, los catalizadores a base de zeolita fueron y siguen siendo el negocio más grande de todos los tiempos para la refinera. Las mejoras en la tecnología de los catalizadores han continuado, permitiendo a las refineras conocer las demandas de su mercado, con una inversión mínima de capital.



En comparación con los catalizadores de sílice-alúmina amorfa, los catalizadores de zeolita son más activos y selectivos. La mayor actividad y selectividad se traducen en rendimientos de productos líquidos de mayor rentabilidad y la capacidad de desintegración adicional. Para aprovechar al máximo el catalizador a base de zeolita, los refinadores han remodelado las unidades más antiguas para desintegrar más de lo más pesado, de cargas de menor valor.

Una discusión completa de los catalizadores FCC podría llenar otro libro. Este capítulo proporciona suficiente información para seleccionar el catalizador adecuado y solucionar problemas de la unidad. Los principales temas tratados son:

- Componentes del Catalizador
- Técnicas de Fabricación de Catalizadores
- Propiedades del Catalizador Fresco
- Análisis del Catalizador de Equilibrio
- Manejo del Catalizador
- Evaluación del Catalizador
- Aditivos

II.8 Componentes del Catalizador

Los catalizadores para el proceso FCC son en forma de polvos finos con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 75 micrones. Un catalizador de desintegración catalítica tiene cuatro componentes principales [12]:

- Zeolita
- Matriz
- Aglutinante
- Relleno

II.8.1 Zeolita

La zeolita, o más correctamente dicho, faujasita, es el ingrediente clave del catalizador para el proceso FCC. Proporciona la selectividad del producto y gran parte de la actividad catalítica. El desempeño del catalizador depende en gran medida de la naturaleza y calidad



de la zeolita. El entendimiento de la estructura de la zeolita, tipos, mecanismo de desintegración, y las propiedades, es fundamental en la elección del catalizador “correcto” para producir los rendimientos deseados.

La zeolita es a veces llamada el tamiz molecular. Tiene una estructura de enrejado bien definida. Sus elementos básicos son tetraedros de sílice y de alúmina (pirámides). Cada tetraedro como se observa en la Figura 36, consiste en un átomo de silicio o de aluminio en el centro del tetraedro, con átomos de oxígeno en las cuatro esquinas.

El enrejado de la zeolita tiene una red de poros muy pequeños. El diámetro de poro de casi todas las zeolitas para el proceso FCC de hoy es de aproximadamente 8.0 angstroms (Å). Estas pequeñas aberturas, con una superficie interna de aproximadamente 600 metros cuadrados por gramo, no admiten fácilmente moléculas de hidrocarburos que tienen un diámetro molecular superior de 8 a 10 Å. El bloque de construcción elemental del cristal de la zeolita es una celda unitaria. El tamaño de la celda unitaria (TCU) es la distancia entre las celdas que se repiten en la estructura de la zeolita. Una celda unitaria en un enrejado típico de zeolita-Y fresca contiene 192 posiciones de estructuras atómicas: 55 átomos de aluminio y 137 átomos de silicio. Esto corresponde a una relación molar (RSA) de sílice (SiO_2) a alúmina (Al_2O_3) de 5. El TCU es un parámetro importante en la caracterización de la estructura de la zeolita.

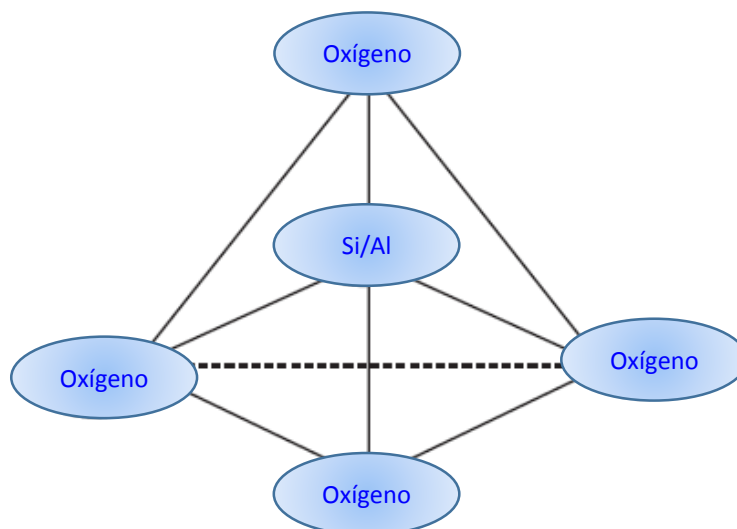


Figura 36. Tetraedro de Sílice/Aluminio-Oxígeno [12].

Como se indicó anteriormente, una zeolita típica consiste de átomos de silicio y de aluminio que tetraédricamente están unidos por cuatro átomos de oxígeno. El silicio está en un estado de oxidación de +4; por lo tanto, un tetraedro que contiene silicio está en carga neutral. En contraste, el aluminio está en un estado de oxidación +3. Esto indica que cada tetraedro que contiene aluminio tiene una carga neta de -1, que debe ser equilibrado por un ion positivo.

Las soluciones que contienen hidróxido de sodio se utilizan comúnmente en la síntesis de la zeolita. El sodio sirve como el ion positivo para equilibrar la carga negativa del tetraedro de aluminio. Esta zeolita se llama soda Y o NaY. La zeolita NaY no es hidrotérmicamente estable debido al alto contenido de sodio. El ión de amoníaco se utiliza con frecuencia para desplazar el sodio. Después del secado de la zeolita, el amoníaco se vaporiza. Los sitios ácidos resultantes son los tipos de Brönsted y Lewis. Los sitios ácidos de Brönsted se pueden intercambiar con material de tierras raras, tales como cerio y lantano para mejorar sus puntos fuertes. La actividad de la zeolita proviene de estos sitios ácidos.

Las zeolitas empleadas en la fabricación del catalizador para el proceso FCC son versiones sintéticas de zeolitas de origen natural llamadas faujasitas. Hay alrededor de 40 zeolitas naturales conocidas y más de 150 zeolitas que han sido sintetizadas. De este número, sólo



unos pocos han encontrado aplicaciones comerciales. En la **Tabla 12** se muestran las propiedades de las principales zeolitas sintéticas.

Las zeolitas con aplicaciones al proceso FCC son del tipo X, tipo Y y ZSM-5. Ambas zeolitas X e Y tienen esencialmente la misma estructura cristalina. La zeolita X tiene una relación sílice-alúmina inferior a la zeolita Y. La zeolita X tiene también una menor estabilidad térmica e hidrotérmica de la zeolita Y.

Tabla 12. Propiedades de las Principales Zeolitas Sintéticas [12].

Tipo de Zeolita	Dimensiones del Tamaño de Poro (Å)	Relación Sílice-Alúmina	Aplicaciones
Zeolita A	4.1	2-5	Fabricación de detergentes
Faujasita	7.4	3-6	Desintegración Catalítica e Hidrodesintegración
ZSM-5	5.2 x 5.8	30-200	Isomerización de Xileno, alquilación de benceno, desintegración catalítica, desparafinado catalítico y conversión de metanol.
Mordenita	6.7 x 7.0	10-12	Hidro-isomerización, desparafinado

Algunos de los anteriores catalizadores de zeolita para el proceso FCC contenían zeolita X; sin embargo, prácticamente todos los catalizadores de hoy contienen zeolita Y o variaciones de las mismas como se ilustra en la Figura 37 [12].

La ZSM-5 es una zeolita versátil que aumenta los rendimientos de olefinas y de octano. Su aplicación se discute más adelante en este capítulo.

Hasta finales de la década de 1970, la zeolita NaY fue principalmente de intercambio iónico con componentes de tierras raras. Los componentes de tierras raras, tales como lantano y cerio, se utilizaron para reemplazar el sodio en el cristal. Los elementos de tierras raras, siendo trivalentes, simplemente forman “puentes” entre dos a tres sitios ácidos en la estructura de la zeolita. El puente protege los sitios ácidos de ser expulsados y estabiliza la estructura de la zeolita. El intercambio de tierras raras añade actividad a la zeolita y estabilidad térmica e hidrotérmica.

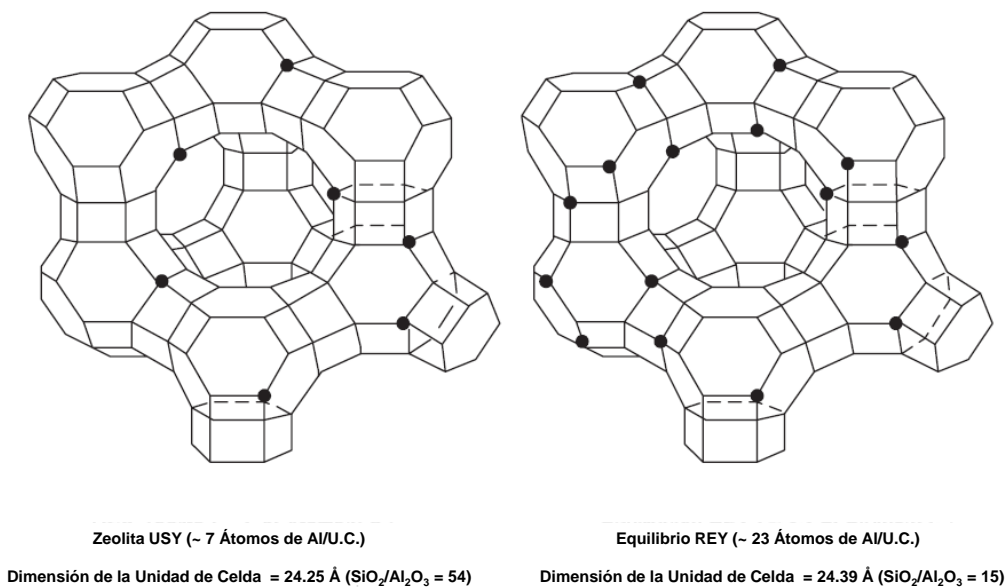


Figura 37. Geometría de Zeolitas USY y REY [10].

La reducción del plomo en la gasolina a motor en 1986 creó la necesidad de un mayor octano en la gasolina FCC. Los fabricantes de catalizadores respondieron mediante el ajuste de las formulaciones de la zeolita, una alteración que implicó la expulsión de un número de átomos de aluminio de la estructura de la zeolita. La remoción del aluminio aumentó la relación sílice/alúmina (RSA), redujo el TCU, y en el proceso, redujo el nivel de sodio de la zeolita. Estos cambios aumentaron el octano de la gasolina aumentando su olefinicidad. Esta zeolita deficiente de aluminio se llamó ultraestable Y, o simplemente USY, debido a su mayor estabilidad que la convencional Y.

Las propiedades de la zeolita juegan un papel importante en el desempeño global del catalizador. La comprensión de estas propiedades aumenta nuestra capacidad para predecir la respuesta del catalizador a los cambios en la operación de la unidad. Desde su comienzo en la planta del catalizador, la zeolita debe conservar sus propiedades catalíticas en las condiciones hostiles de la operación de la unidad FCC. El entorno del reactor/regenerador puede causar cambios importantes en la composición química y estructural de la zeolita. En el regenerador, por ejemplo, la zeolita se somete a tratamientos térmicos e hidrotérmicos. En el reactor, está expuesto a los contaminantes de la carga fresca tales como el vanadio y sodio.



Varias pruebas analíticas determinan las propiedades de la zeolita. Estas pruebas proporcionan información acerca de la resistencia, tipo, número y distribución de los sitios ácidos. Exámenes adicionales también pueden proporcionar información sobre la superficie y distribución del tamaño de poro. Los tres parámetros más comunes que rigen el comportamiento de la zeolita son los siguientes:

- Tamaño de Celda Unitaria
- Nivel de Tierras Raras
- Contenido de Sodio

Tamaño de Celda Unitaria (TCU). El TCU es una medida de los sitios de aluminio o el potencial de acidez total por unidad de celda. Los átomos de aluminio cargados negativamente son fuentes de sitios activos en la zeolita. Los átomos de silicio no poseen ninguna actividad.

El TCU es también un indicador de la acidez de la zeolita. Debido a que el ión del aluminio es mayor que el ión del silicio, a medida que disminuye el TCU, los sitios ácidos quedan más separados. La fuerza de los sitios ácidos se determina por el grado de su aislamiento de los sitios ácidos vecinos. La estrecha proximidad de estos sitios ácidos provoca la desestabilización de la estructura de la zeolita. La distribución ácida de la zeolita es un factor fundamental que afecta a la actividad y selectividad de la zeolita. Adicionalmente, la medición del TCU se puede utilizar para indicar el potencial de octano de la zeolita. Un TCU inferior ofrece un menor número de sitios activos por unidad de celda. El menor número de sitios ácidos están más separados y, por lo tanto, inhiben las reacciones de transferencia de hidrógeno, que a su vez aumentan el octano de la gasolina, así como la producción de C_3 y componentes más ligeros. El aumento de octano es debido a una mayor concentración de olefinas en la gasolina.

Las zeolitas con menor TCU inicialmente son menos activas que las zeolitas convencionales intercambiadas con tierras raras. Sin embargo, las zeolitas con menor TCU tienden a retener una mayor fracción de su actividad bajo tratamientos térmicos e hidrotermales severos, de ahí el nombre de ultraestable-Y.



Una zeolita recién fabricada tiene relativamente un alto TCU en el intervalo de 24.50 a 24.75 Å. El entorno térmico e hidrotérmico del regenerador extrae alúmina a partir de la estructura de la zeolita y, por lo tanto, reduce su TCU. El nivel final del TCU depende de las tierras raras y el nivel de sodio de la zeolita. Cuanto menor sea el contenido de sodio y de tierras raras de la zeolita fresca, menor será el TCU del catalizador de equilibrio (E-cat).

Nivel de Tierras Raras. Los elementos de las tierras raras (TR) sirven como un “puente” para estabilizar los átomos de aluminio en la estructura de la zeolita. Ellos previenen que los átomos de aluminio se separen del enrejado de la zeolita cuando el catalizador se expone a vapor de alta temperatura en el regenerador.

Una zeolita intercambiada con tierras raras se equilibra totalmente a un mayor TCU, mientras que una zeolita sin tierras raras se equilibra a muy bajos TCU en el rango de 24.25 [16].

II.8.2 Matriz

El término matriz tiene diferentes significados para diferentes personas. Para algunos, la matriz se refiere a los componentes del catalizador distinto de la zeolita. Para otros, la matriz es un componente del catalizador de lado de la zeolita que tiene actividad catalítica. Sin embargo, para otros, la matriz se refiere al aglutinante del catalizador. En este capítulo, la matriz significa el componente del catalizador distinto de la zeolita y el término de matriz activa significa el componente del catalizador distinto de la actividad catalítica que tiene la zeolita.

La alúmina es la fuente de una matriz activa. Las matrices más activas utilizadas en los catalizadores FCC son amorfas. Sin embargo, algunos de los proveedores de catalizador incorporan una forma de alúmina que también tiene una estructura cristalina.

La matriz activa contribuye en gran medida al rendimiento global del catalizador FCC. Los poros de la zeolita no son adecuados para la desintegración de moléculas de hidrocarburos grandes que tienen generalmente un punto final $>900^{\circ}\text{F}$ (482°C); son demasiado pequeños para permitir la difusión de las moléculas grandes a los sitios de desintegración. Una matriz



efectiva debe tener una estructura porosa para permitir la difusión de hidrocarburos dentro y fuera del catalizador.

Una matriz activa proporciona los sitios de desintegración primarios. Los sitios ácidos situados en la matriz del catalizador no son tan selectivos como los sitios de la zeolita, pero son capaces de romper las moléculas más grandes que han impedido entrar en los pequeños poros de la zeolita. La matriz activa predesintegra moléculas de carga pesadas para promover la desintegración en los sitios internos de zeolita. El resultado es una interacción sinérgica entre la matriz y la zeolita, en el que la actividad alcanzada por sus efectos combinados puede ser mayor que la suma de sus efectos individuales [17].

Una matriz activa también puede servir como una trampa para atrapar algo de vanadio y nitrógeno básico. La fracción de alto punto de ebullición de la carga a la FCC por lo general contiene metales y nitrógeno básico que envenenan la zeolita. Una de las ventajas de una matriz activa es que cuida que la zeolita se desactive prematuramente por estas impurezas.

II.8.3 Relleno y Aglutinante

El relleno es una arcilla incorporada dentro del catalizador para diluir su actividad. El Caolín [$\text{Al}_2(\text{OH})_2$, Si_2O_5] es la arcilla más común utilizada en el catalizador para FCC. Un fabricante de catalizador FCC utiliza arcilla de caolín como un esqueleto para crecer la zeolita in situ. El aglutinante sirve como un pegamento para mantener la zeolita, matriz, y el relleno juntas. El aglutinante puede o no puede tener actividad catalítica. La importancia del aglutinante se hace más prominente con catalizadores que contienen altas concentraciones de zeolita.

Las funciones del relleno y del aglutinante son para proporcionar integridad física (densidad, resistencia a la atrición, distribución de tamaño de partícula, etc.), un medio de transferencia de calor, y un medio de fluidización en el que el componente más importante y costoso que es la zeolita se incorpora. En resumen, la zeolita afectará la actividad, selectividad, y la calidad del producto. Una matriz activa puede mejorar la desintegración de fondos y resistir los ataques de vanadio y de nitrógeno. Pero una matriz que contiene poros muy pequeños puede suprimir el despojamiento del catalizador gastado y aumentar el rendimiento de hidrógeno con la presencia de níquel. La arcilla y el aglutinante proporcionan integridad física y resistencia mecánica [12].



II.9 Propiedades del Catalizador Fresco

Un número de refinerías independientemente analizan muestras aleatorias de catalizador fresco para confirmar las propiedades reportadas. Además, la revisión trimestral de las propiedades del catalizador fresco con el proveedor del catalizador asegurará de que se están alcanzando los objetivos de control.

II.9.1 Propiedades Físicas

II.9.1.1 Distribución de Tamaño de Partícula (DTP)

La DTP es un indicador de las propiedades de fluidización del catalizador. En general, la fluidización mejora a medida que se incrementa la fracción de las partículas de 0-40 micrones; sin embargo, un mayor porcentaje de partículas de 0-40 micrones también dará lugar a mayores pérdidas de catalizador [12].

Las características de fluidización de un catalizador FCC dependen en gran medida de la configuración mecánica de la unidad. El porcentaje de menos de 40 micrones en el inventario circulante es una función de la eficiencia del ciclón. En unidades con buena circulación de catalizador, puede ser económico reducir la fracción de partículas de menos de 40 micrones. Esto es porque después de unos pocos ciclos, la mayoría de los 0-40 micrones escapará de la unidad a través de los ciclones.

Los fabricantes de catalizador controlan la DTP del catalizador fresco, principalmente a través del ciclo de secado por aspersion. En el secador por aspersion, la suspensión del catalizador debe ser atomizado eficazmente para lograr una distribución adecuada. Como se ilustra en la figura 38, la DTP no tiene una forma normal de distribución. El tamaño de partícula promedio (TPP) no es en realidad el tamaño medio de las partículas del catalizador, sino más bien el valor de la mediana [12].

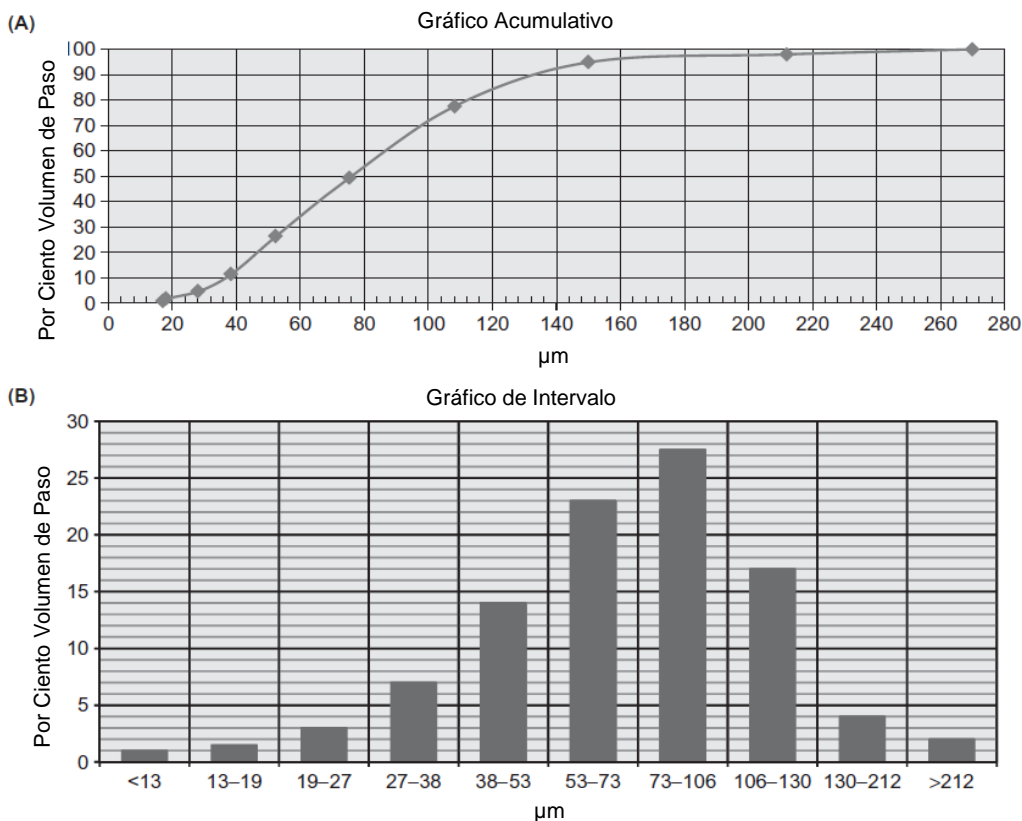


Figura 38. Distribución del Tamaño de Partícula típico de un catalizador FCC [10].

II.9.1.2 Área Superficial (AS), m²/g

El área superficial reportada es el área superficial combinada de zeolita y matriz. En la fabricación de la zeolita, la medición del área superficial de la zeolita es uno de los procedimientos utilizados por los proveedores de catalizador para el control de calidad. El área superficial se determina comúnmente por la cantidad de nitrógeno adsorbido por el catalizador. El área superficial se correlaciona bastante bien con la actividad del catalizador fresco. A petición, los proveedores de catalizadores también pueden reportar el área superficial de la zeolita. Estos datos son útiles en lo que es proporcional al contenido de zeolita del catalizador.



II.9.1.3 Densidad de Bulto Aparente (ABD), g/cm³

La densidad aparente se puede utilizar para la solución de problemas de flujo de catalizador. Una densidad de bulto aparente demasiado alta (ABD) puede restringir la fluidización y una densidad de bulto aparente (ABD) demasiado baja puede resultar en pérdida excesivo de catalizador. Normalmente, la ABD del catalizador de equilibrio es mayor que la ABD del catalizador fresco debido a los cambios térmicos e hidrotérmicos en la estructura de poro que se producen en la unidad.

II.9.1.4 Volumen de Poro (VP), cm³/g

El volumen de poro es una indicación de la cantidad de espacios en las partículas de catalizador y puede ser una pista en la detección del tipo de desactivación del catalizador que tiene lugar en una unidad comercial. La desactivación hidrotérmica tiene muy poco efecto en el volumen de poro, mientras que la desactivación térmica disminuye el volumen de poro.

II.9.1.5 Diámetro de Poro, (Å)

El diámetro promedio de poro (DPP) de un catalizador se puede calcular a partir de la hoja de análisis del E-Cat mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$\text{DPP (Å)} = \frac{\text{VP} \times 4 \times 10,000}{\text{AS}}$$

II.9.1.6 Distribución de Tamaño de Partícula (DTP)

La DTP es un indicador importante de las características de fluidización del catalizador, desempeño del ciclón, y resistencia a la atrición del catalizador. Un descenso en el contenido de finos indica pérdida de eficiencia del ciclón. Esto puede ser confirmado por el tamaño de partículas de finos colectados aguas abajo de los ciclones. Un aumento en el contenido de finos del E-cat indica un aumento en la atrición (rompimiento) del catalizador. Esto puede ser debido a cambios en la calidad del aglutinante del catalizador fresco, fugas



de vapor, y/o problemas mecánicos internos, como aquellos involucrados con el distribuidor de aire o válvulas deslizantes.

II.9.2 Propiedades Químicas

Los elementos clave que caracterizan la composición química del catalizador son alúmina, sodio, metales, y carbón en el catalizador regenerado.

II.9.2.1 Alúmina (Al_2O_3), % peso

El contenido de alúmina del E-cat es el porcentaje en peso total de alúmina (activa e inactiva) en el catalizador a granel. El contenido de alúmina del E-cat está directamente relacionado con el contenido de alúmina del catalizador fresco. Cuando cambia la calidad de catalizador, el nivel de alúmina del E-cat se utiliza a menudo para determinar el porcentaje del nuevo catalizador en la unidad.

II.9.2.2 Sodio (Na)

El sodio en el E-cat es la suma de sodio adicionado con la carga y el sodio en el catalizador fresco. Un número de proveedores de catalizador reportan el sodio como sosa (Na_2O). El sodio desactiva los sitios ácidos del catalizador y provoca el colapso de la estructura de cristal de la zeolita. El sodio también puede reducir el octano de la gasolina, como se discutió anteriormente.

II.9.2.3 Níquel (Ni), Vanadio (V), Hierro (Fe), Cobre (Cu)

Estos metales, cuando se depositan en el catalizador (E-cat), aumentan las tendencias de producción de coque y de gas del catalizador. Estos metales provocan reacciones de deshidrogenación, que aumentan la producción de hidrógeno y disminuyen los rendimientos de la gasolina. El vanadio también puede destruir la actividad de la zeolita y por lo tanto llevar la conversión más abajo. Los efectos dañinos de estos metales también dependen de la temperatura del regenerador: la tasa de desactivación de un catalizador cargado de metal aumenta a medida que aumenta la temperatura del regenerador [12].

Estos contaminantes se originan en gran parte de la fracción pesada /566+°C, fracción de alto peso molecular de la carga a la FCC. La cantidad de estos metales en el E-cat se



determinan por sus niveles en la carga fresca y la tasa de adición del catalizador. Esencialmente, todos estos metales en la carga se depositan en el catalizador. La mayor parte del hierro en el E-cat proviene de la incrustación del metal de la tubería y del catalizador fresco.

II.9.2.4 Sodio (Na), % peso

El sodio juega una parte intrínseca en la fabricación de catalizadores FCC. Sus efectos nocivos son bien conocidos, ya que desactiva la zeolita y reduce el octano de la gasolina, se debe hacer todo lo posible para reducir al mínimo la cantidad de sodio en el catalizador fresco.

II.9.2.5 Tierras Raras (TR), % peso

Las tierras raras (TR) es un nombre genérico para los 14 elementos metálicos de la serie de los lantánidos. Estos elementos tienen propiedades químicas similares y por lo general se suministran como una mezcla de óxidos extraídos a partir de minerales tales como bastnacita o monocita.

Las tierras raras mejoran la actividad del catalizador y la estabilidad hidrotérmica. Los catalizadores pueden tener una amplia gama de niveles de tierras raras, dependiendo de los objetivos de la refinería.

II.9.2.6 Carbón (C)

El depósito de carbón en el E-cat durante la desintegración bloqueará temporalmente algunos de los sitios catalíticos. El carbón, o más precisamente el coque, en el catalizador regenerado (CCR) disminuirá la actividad del catalizador y por lo tanto, la conversión de carga y de los productos valiosos.

El CCR es un parámetro importante para supervisar periódicamente por un operador de la unidad. La mayoría de las unidades FCC verifican el contenido de CCR por su cuenta, por lo general todos los días. El CCR es un indicador del desempeño del regenerador. Si el CCR muestra signos de aumento, esto podría revelar el mal funcionamiento de los distribuidores de aire/catalizador gastado del regenerador. Cabe señalar que las cifras



reportadas de MAT en la hoja del E-cat se determinan después de que el CCR ha sido quemado completamente.

Con los fundamentos descritos al proceso de desintegración catalítica en lecho fluidizado FCC en este capítulo, en el capítulo siguiente se da pauta para la descripción del uso del simulador aspen HYSYS utilizando el módulo CarCracker[®], el cual se describe a detalle en el capítulo III.



Capítulo III

Bases de la Simulación de la unidad FCC empleando el Simulador Aspen HYSYS CatCracker®

El simulador Refining CatCracker® de Aspen-HYSYS es un módulo de simulación de la unidad de desintegración catalítica fluidizada de última generación que se puede utilizar para modelar una unidad FCC como una operación de unidad independiente o bien como la unidad completa dentro del esquema global de una refinería. El simulador incluye un sistema de caracterización de alimentación, regenerador(es), un reactor, riser(s) y un desagrupador de producto. El Riser, el reactor y el regenerador son modelos establecidos con base cinética. El sistema de caracterización de la alimentación y el desagrupador del producto están diseñados para trabajar en conjunto con el sistema de ensayos (assays) HYSYS para que el CatCracker® pueda incluirse al simular un diagrama de flujo de toda la refinería. [18].

III.1 Simulador aspen HYSYS

En un contexto general, se puede generar un esquema de proceso de una planta industrial tanto de la refinación de petróleo como de la industria química. Estas se pueden construir considerando tres etapas: síntesis, simulación y optimización. [19].

- **Síntesis de Procesos.** - Es la etapa en la cual se genera la estructura básica del diagrama de flujo, se seleccionan los equipos a utilizar, y se establecen valores iniciales de la simulación.
- **Simulación de Procesos.** - Es la etapa en la cual se resuelven los balances de materia y energía para un proceso en estado estacionario. El número de variables que aparecen en la descripción matemática de una planta de un proceso químico puede ser muy grande, y el número de ecuaciones lineales y no lineales que deben resolverse puede ser del orden de cientos o de miles. Por otro lado, la gran ventaja de utilizar simuladores comerciales como Aspen-HYSYS, es que cuenta con una gran cantidad de datos fisicoquímicos y de transporte, los cuales permiten llevar a



cabo los balances de materia y de energía, al grado de obtener resultados altamente confiables.

- **Optimización.** - Es esta etapa la simulación puede ser paramétrica o estructural. La optimización paramétrica se lleva a cabo modificando parámetros tales como presión o temperatura, mientras que la optimización estructural se realiza cuando se hacen modificaciones al diagrama de flujo, involucrando a sus equipos o interconexiones.

III.1.1 Modelo Termodinámico

El simulador Aspen HYSYS contiene una gran variedad de modelos termodinámicos que ayudan a predecir el cambio de las propiedades de los componentes a lo largo del proceso.

El simulador provee de ecuaciones de estado para el tratamiento de sistemas de hidrocarburos. Se llevan a cabo a través de modelos semi-empíricos.

En los siguientes diagramas se pueden ver los criterios generales a considerar cuando se elige un modelo termodinámico. La ecuación de Peng-Robinson es la más utilizada en el modelo de sistemas de hidrocarburos, así mismo, es ampliamente utilizada en una gran variedad de sistemas, en un intervalo muy grande de condiciones de operación, como se muestran en las siguientes figuras. [20].

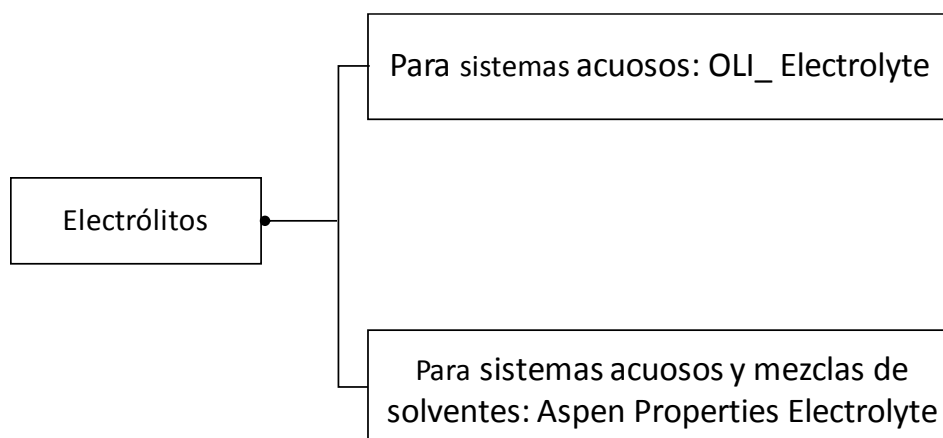


Figura 39 Paquete termodinámico electrólitos



En la **Figura 39**, para sistemas de electrolitos que incluyen procesamiento de gas; el asistente de electrolitos genera la química de los electrolitos de forma automática e interactiva, por lo que puede controlar las especies y reacciones para incluir en su cálculo. HYSYS proporciona cuatro paquetes de propiedades diseñados específicamente para la limpieza de gases ácidos. Para modelar disolventes químicos/amínicos con sistemas Gas-Líquido, se utiliza el paquete de propiedades Gas ácido-Solventes químicos. Para modelar disolventes físicos, se recomienda utilizar el paquete de propiedades Gas ácido-Disolventes físicos. Para modelar disolventes de amina con sistemas líquido-líquido, se utiliza el paquete de propiedades de tratamiento de líquidos y gases ácidos. Para modelar el proceso de lavado cáustico, se emplea el paquete de propiedades Gas ácido-Lavado cáustico.

A partir de HYSYS V9, se encuentra disponible un nuevo paquete de propiedades de tratamiento de líquidos y gases ácidos para modelar la eliminación de gases ácidos de LPG (gas licuado de petróleo) y NGL (gas natural en fase líquida). Dado que los principales componentes de los hidrocarburos son etano y propano y el proceso típico opera a bajas temperaturas y altas presiones, se requiere un paquete termodinámico especial para modelar adecuadamente los equilibrios líquido-líquido involucrados. Aquí se utiliza el mismo marco termodinámico utilizado para el paquete Gas ácido-Solventes químicos, pero con parámetros binarios y de pares de electrolitos optimizados para aplicaciones líquido-líquido. Además de modelar el extractor líquido-líquido, el paquete también se puede utilizar para modelar el regenerador. El paquete no debe usarse para modelar un absorbedor de gas-líquido tradicional [21].

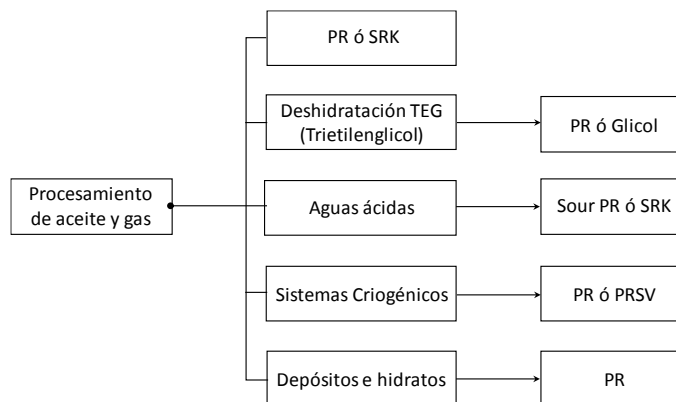


Figura 40 Paquete termodinámico “Procesamiento de aceite y gas”



Para el procesamiento de aceite y gas, en general, como se observa en la **Figura 40**, se recomienda que se utilice una ecuación cúbica que contiene el paquete de propiedades basado en el estado, como: Peng-Robinson, CPA, SRK, BWRS y MBWR.

El modelo Peng-Robinson (PR) es ideal para cálculos VLE para sistemas de hidrocarburos. Se realizaron varias mejoras al modelo PR original para ampliar su rango de aplicabilidad y mejorar sus predicciones para algunos sistemas no ideales. Sin embargo, en situaciones en las que se encuentran sistemas altamente no ideales, se recomienda el uso de modelos de actividad o ecuaciones de estado avanzadas, como CPA o PC-SAFT.

El paquete de propiedades de CPA utiliza la ecuación de modelo de estado de Cubic-Plus-Association (CPA) desarrollada por Kontogeorgis, et al. (Kontogeorgis, GM, Voutsas, E., Yakoumis, I y Tassios, DP "Una ecuación de estado para asociar Fluidos. "Ind. Eng. Chem. Res., 35, 4310, 1996)). El modelo combina la EOS cúbica SRK con el término de asociación de Wertheim similar al de SAFT, como está presente en el modelo PC-SAFT. La aplicabilidad del modelo cubre el VLE y VLLE de mezclas que contienen hidrocarburos, no hidrocarburos como CO₂, H₂S y nitrógeno, y sustancias químicas polares/asociadas como agua, alcoholes, glicoles, ésteres y ácidos orgánicos.

El paquete de propiedades PR resuelve rigurosamente cualquier sistema monofásico, bifásico o trifásico con un alto grado de eficiencia y confiabilidad y es aplicable en una amplia gama de condiciones:

- Rango de temperatura > -271°C o -456°F
- Rango de presión <100,000 kPa o 15,000 psia

El paquete de propiedades PR también contiene parámetros de interacción binaria mejorados para todos los pares de hidrocarburos-hidrocarburos de la biblioteca (una combinación de parámetros de interacción ajustados y generados), así como para la mayoría de los hidrocarburos binarios y no hidrocarburos, como N₂, CO₂, H₂S, H₂, y H₂O. Para los hipocomponentes de hidrocarburos o que no son bibliotecas, HYSYS genera automáticamente los parámetros de interacción HC-HC para mejorar las predicciones de las propiedades de VLE [21].

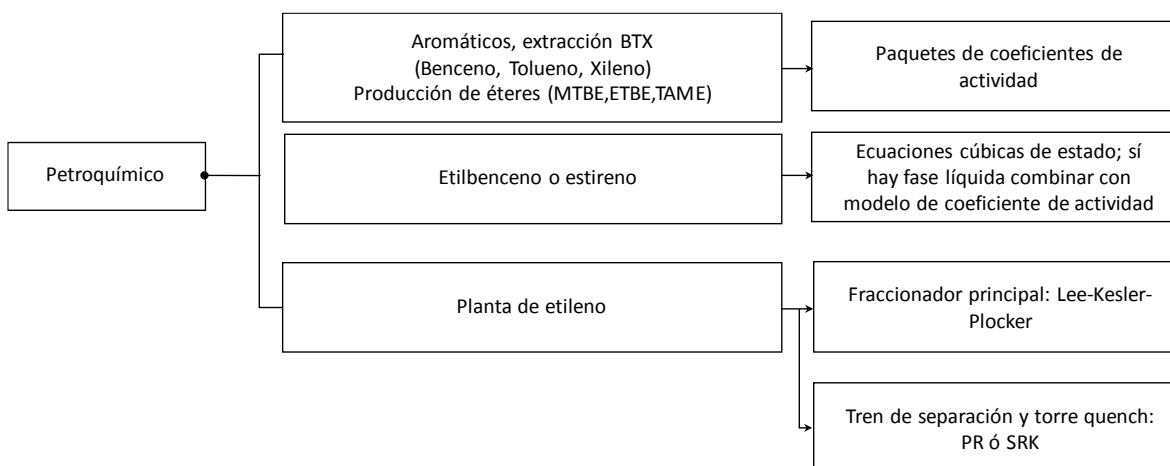


Figura 41 Paquete termodinámico “Petroquímico”

Para los procesos petroquímicos como se observa en la **Figura 41**, se puede utilizar una amplia gama de paquetes de propiedades dependiendo del proceso involucrado. Se pueden utilizar métodos de ecuación de estado y coeficiente de actividad; como, por ejemplo, para los procesos de: Aromáticos, extracciones BTX, Producción de éteres: MTBE, ETBE, TAME, Etilbenceno o estireno y Planta de etileno [21].

Si hay ácidos carboxílicos y se elige un paquete que utilice coeficientes viriales, considerar un modelo de vapor para la fase vapor. Los ácidos orgánicos, como el ácido acético, forman dímeros en la fase de vapor y requieren modelos especiales para tener en cuenta el comportamiento de la fase no ideal.

Si hay dos fases líquidas utilizar NRTL o UNIQUAC

NRTL

La ecuación Non-Random-Two-Liquid (NRTL) es una extensión de la ecuación de Wilson. Utiliza la mecánica estadística y la teoría de la celda líquida para representar la estructura líquida. Es capaz de representar el comportamiento de las fases VLE, LLE y VLLE.

El paquete de propiedades NRTL se utiliza para sistemas químicos y alquilación de HF con productos químicos altamente no ideales.

NRTL utiliza los siguientes métodos de cálculo:



- Para líquido:
 - Método NRTL para VLE
 - Método de Cavett para entalpía y entropía
- Para vapor:
 - Métodos de gas ideal, RK, Virial, Peng Robinson y SRK para VLE
 - Métodos de gas ideal, RK, Virial, Peng Robinson y SRK para entalpía y entropía

Al igual que la ecuación de Wilson, el NRTL es termodinámicamente consistente y se puede aplicar a sistemas ternarios y de orden superior utilizando parámetros obtenidos a partir de una regresión de datos de equilibrio binario. Tiene una precisión comparable a la ecuación de Wilson para sistemas VLE.

La ecuación NRTL en HYSYS contiene cinco parámetros ajustables (dependientes e independientes de la temperatura) para el ajuste por par binario. El NRTL combina las ventajas de las ecuaciones de Wilson y van Laar.

- Al igual que la ecuación de van Laar, NRTL no consume bastante CPU y puede representar LLE bastante bien.
- A diferencia de la ecuación de van Laar, NRTL se puede utilizar para sistemas diluidos y mezclas de hidrocarburos-alcohol, aunque puede que no sea tan bueno para los sistemas de alcohol-hidrocarburos como la ecuación de Wilson.
- Los cinco parámetros ajustables para la ecuación NRTL en HYSYS son los términos a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} y α_{ij} .

Nota: Debido a la estructura matemática de la ecuación NRTL, puede producir múltiples lagunas de miscibilidad erróneas Σ .

El coeficiente de actividad de acuerdo con la ecuación NRTL en HYSYS tiene la siguiente forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n \tau_{mj} x_m G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right]$$



En donde:

γ_i = coeficiente de actividad del componente i

$$G_{ij} = \exp(-T_{ij} \alpha_{ij})$$

$$T_{ij} = \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT}$$

X_i = fracción molar del componente i

T = temperatura (K)

n = número total de componentes

a_{ij} = parámetro de energía no dependiente de la temperatura entre los componentes i y j (cal/gmol).

b_{ij} = parámetro de energía dependiente de la temperatura entre los componentes i y j (cal/gmol-K).

α_{ij} = constante de no aleatoriedad NRTL para interacción binaria, considerar, que

$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ para todos los binarios

La ecuación utiliza valores de parámetros almacenados en HYSYS o cualquier valor proporcionado por el usuario para ajustar aún más la ecuación a un conjunto de datos dado.

Unidades

Los parámetros relacionados con la energía en el modelo NRTL utilizan unidades de acuerdo con la unidad de constante de gas R:

$$K_{ij} = a_{ij} + b_{ij} * T + \frac{c_{ij}}{T}$$

Donde las unidades son las siguientes:

K_{ij} = la unidad de energía, igual que R (en cal/gmol°K).

a_{ij} = la unidad de energía, igual que R (en cal/gmol°K).

b_{ij} = cal/gmol K².

c_{ij} = cal/gmol.

Nota: Las unidades de b_{ij} y c_{ij} se corrigen con respecto a la temperatura.



Estas unidades son fijas; no se pueden modificar.

UNIQUAC

La ecuación UNIVersal QUAsi Chemical (UNIQUAC) utiliza la mecánica estadística y la teoría cuasi-química de Guggenheim para representar la estructura líquida. La ecuación es capaz de representar LLE, VLE y VLLE con una precisión comparable a la ecuación NRTL, pero sin la necesidad de un factor de no aleatoriedad.

UNIQUAC utiliza los siguientes métodos de cálculo:

- Para líquido:
 - Método UNIQUAC para VLE
 - Método de Cavett para entalpía y entropía
- Para vapor:
 - Métodos de gas ideal, RK, Virial, Peng Robinson y SRK para VLE
 - Métodos de gas ideal, RK, Virial, Peng Robinson y SRK para entalpía y entropía

La ecuación UNIQUAC es significativamente más detallada y sofisticada que cualquiera de los otros modelos de actividad. Su principal ventaja es que se puede obtener una buena representación tanto de VLE como de LLE para una amplia gama de mezclas no electrolíticas utilizando solo dos parámetros ajustables por binario. Los parámetros ajustados suelen mostrar una menor dependencia de la temperatura, lo que los hace más válidos para fines de extrapolación [21].

La ecuación de UNIQUAC utiliza el concepto de composición local propuesto por Wilson. Dado que la variable de concentración primaria es una fracción de superficie en oposición a una fracción molar, es aplicable a sistemas que contienen moléculas de tamaños y formas muy diferentes, como las soluciones de polímeros. La ecuación UNIQUAC se puede aplicar a una amplia gama de mezclas que contienen H₂O, alcoholes, nitrilos, aminas, ésteres, cetonas, aldehídos, hidrocarburos halogenados e hidrocarburos.



HYSYS contiene la siguiente forma extendida de cuatro parámetros de la ecuación UNIQUAC. Los cuatro parámetros ajustables para la ecuación UNIQUAC en HYSYS son a_{ij} , a_{ji} (independientes de la temperatura), b_{ij} y b_{ji} (dependientes de la temperatura).

La ecuación utiliza valores de parámetros almacenados en HYSYS o cualquier valor proporcionado por el usuario para ajustar aún más la ecuación a un conjunto de datos dado:

$$\ln \gamma_i = \ln \left[\frac{\Phi_i}{x_i} \right] + 0.5 Z q_i \ln \left[\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right] + L_i - \left[\frac{\Phi_i}{x_i} \right] \sum_{j=1}^n L_j x_j + q_i \left[1.0 - \ln \sum_{j=1}^n \theta_j T_{ji} \right] - q_i \sum_{j=1}^n \left[\frac{\theta_j T_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k T_{kj}} \right]$$

Donde:

γ_i = coeficiente de actividad del componente i

X_i = fracción molar del componente i

T = temperatura (K)

n = número total de componentes

$$L_i = 0.5 Z (r_i - q_i) - r_i + 1$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$$

$$T_{ij} = \exp - \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT}$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

Z = 10.0 número de coordinación

a_{ij} = parámetro de energía no dependiente de la temperatura entre los componentes i y j (cal/gmol)

b_{ij} = parámetro de energía dependiente de la temperatura entre los componentes i y j (cal/gmol-K),

q_i = parámetro de área de van der Waals - $Aw_i / (2.5 \cdot 10^9)$



A_w = área de van der Waals

r_i = parámetro de volumen de van der Waals - $Vw_i/(15.17)$

V_w = volumen de van der Waals

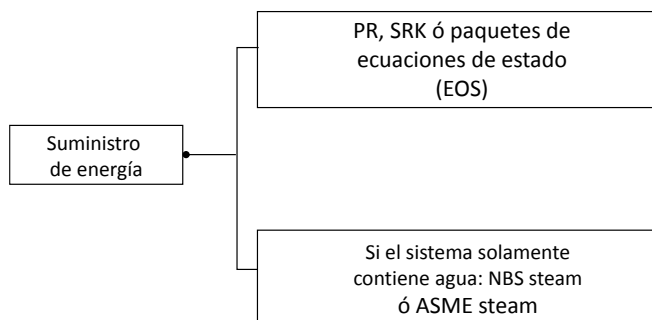


Figura 42 Paquete termodinámico “Suministro de Energía”

Se utilizan paquetes basados en Peng-Robinson o paquetes basados en SRK (ver Figura 42). El de Peng-Robinson ya se explicó anteriormente, el de SRK se describe a continuación [21].

En muchos casos, el modelo Soave-Redlich-Kwong (SRK) proporciona resultados comparables a Peng-Robinson, pero su rango de aplicación es significativamente más limitado:

- Rango de temperatura > -143°C o -225°F
- Rango de presión <5,000 psia o 35,000 kPa

La Ecuación de Estado SRK no debe usarse para productos químicos no ideales como alcoholes, ácidos u otros componentes. Estos productos químicos son manejados con mayor precisión por los modelos de actividad (no ideales) o el modelo de Ecuación de Estado avanzado, como CPA o PC-SAFT.

El paquete de propiedades SRK se usa generalmente para las siguientes simulaciones:

- Deshidratación de TEG



- Procesamiento de gas criogénico
- Separación de aire
- Torres de crudo atmosféricas
- Torres de vacío
- Sistemas de alto contenido de H₂
- Sistemas de yacimientos
- Inhibición de hidratos
- Sistemas de crudos
- Reexpulsión de nitrógeno y helio
- Inyección de metanol
- Eliminación de mercurio
- GOSP
- Fraccionamiento
- Procesos de GNL
- Separación de extremos ligeros

Las mejoras patentadas al paquete de propiedades SRK permiten que la ecuación de estado de SRK represente correctamente las condiciones de vacío y los componentes pesados (un problema con los métodos tradicionales de las Ecuaciones de Estado), así como manejar los extremos ligeros y los sistemas de alta presión.

El paquete de propiedades SRK contiene parámetros de interacción binaria mejorados para todos los pares hidrocarburo-hidrocarburo de la biblioteca (una combinación de parámetros de interacción ajustados y generados), así como para la mayoría de los binarios hidrocarburo-no hidrocarburo. Para los hipocomponentes de hidrocarburos o que no son de biblioteca (los hipocomponentes se pueden usar para modelar componentes que no se encuentran en la librería de mezclas definidas, mezclas indefinidas o sólidos), HYSYS genera automáticamente los parámetros de interacción HC-HC para mejorar las predicciones de las propiedades de VLE.

Para sistemas solo de agua, se utilizan IAPWS-IF97 o NBS Steam/ASME Steam.

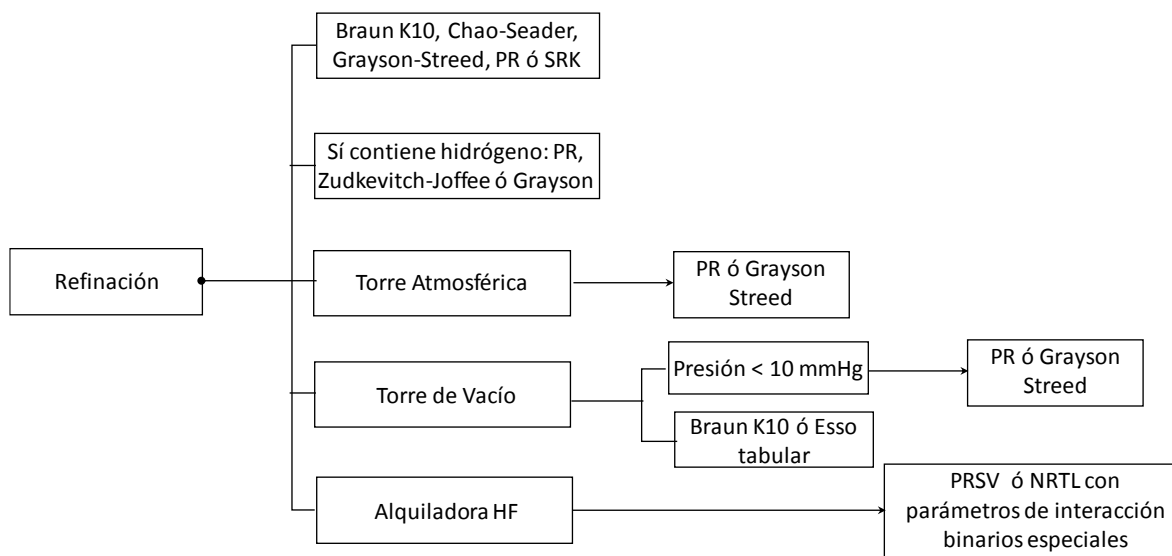


Figura 43 Paquete termodinámico “Refinación”

En general, para aplicaciones de refinación (ver Figura 43), se utilizan métodos como:

- Peng-Robinson
- Braun K10
- Chao-Seader
- Grayson-Streed

Braun K10

El modelo Braun K10 es estrictamente aplicable a sistemas de hidrocarburos pesados a bajas presiones [21]. El modelo utiliza el método de presión de convergencia de Braun, donde, dado el punto de ebullición normal de un componente, el valor K se calcula a la temperatura del sistema y 10 psia (68.95 kPa). A continuación, se corrige la presión del valor K10 utilizando tablas de corrección de presión. Los valores de K para cualquier componente que no esté cubierto por las tablas se calculan a 10 psia usando la ecuación de Antoine modificada y se corrigen a las condiciones del sistema usando las tablas de corrección de presión.

A continuación, se corrige la presión del valor K10 utilizando tablas de corrección de presión. Los valores de K para cualquier componente que no esté cubierto por las tablas se



calculan a 10 psia usando la ecuación de Antoine modificada y se corrigen a las condiciones del sistema usando las tablas de corrección de presión.

La precisión sufre con este modelo si hay grandes cantidades de gases ácidos o hidrocarburos ligeros. Todos los cálculos de tres fases asumen que la fase acuosa es H₂O pura y que la solubilidad del H₂O en la fase de hidrocarburo se puede describir utilizando la ecuación de solubilidad del queroseno del libro de datos API.

El paquete de propiedades de Braun es aplicable a los rangos mostrados en las Tabla 13.

Tabla 13. Rangos de operación de propiedades Braun.

Temperatura	Presión, psia	Presión, kPa
0°F (-17.78°C) < 1.6 T _{ci}	< 100	< 700

Braun K10 utiliza el método de gas ideal de Braun K10 para calcular el VLE y el método de Lee-Kesler para calcular la entalpía y la entropía.

Nota: No hay diferencias entre los paquetes de propiedades "HYSYS BK10" y los paquetes de propiedades "COMThermo BK10", excepto por entalpía, entropía, Cp y flashes relacionados con la entalpía (por ejemplo, PH flash). Los resultados del cálculo relacionado con la entalpía utilizando "HYSYS BK10" pueden ser más precisos que los del paquete "COMThermo BK10".

Chao Seader

Se utiliza el método Chao Seader (CS) para hidrocarburos pesados, donde la presión es inferior a 10,342 kPa (1,500 psia) y las temperaturas oscilan entre -17.78 y 260°C (0-500°F) [21].

El paquete de propiedades CS se utiliza para los sistemas de vapor. El paquete de propiedades CS también se puede utilizar para flashes de tres fases, pero está restringido al uso de H₂O pura para la segunda fase líquida.



El método CS, aunque de alcance limitado, puede ser preferido en algunos casos. Por ejemplo, se recomienda CS para problemas que contienen principalmente H₂O líquida o vapor porque el paquete de propiedades incluye correlaciones especiales que representan con precisión las tablas de vapor.

En la Tabla 14 se da un rango aproximado de aplicación para el método CS y bajo qué condiciones es aplicable CS.

Tabla 14. Rangos de operación para el método CS.

Método	Temperatura, °F	Temperatura, °C	Presión, psia	Presión, kPa
CS	0 a 500	-18 a 260	<1,500	<10,342

Condiciones de aplicabilidad

Para todos los hidrocarburos (excepto CH ₄):	<ul style="list-style-type: none"> • $0.5 < T_{ri} < 1.3$ y $P_{mezcla} < 0.8$
Si hay CH ₄ o H ₂ presente:	<ul style="list-style-type: none"> • promedio molal $T_r < 0.93$ • Fracción mol de CH₄ < 0.3 • fracción mol de gases disueltos < 0.2
Al predecir valores de K para:	
Mezclas parafínicas u olefínicas	<ul style="list-style-type: none"> • fracción molar aromática en fase líquida < 0.5
Mezclas aromáticas	<ul style="list-style-type: none"> • fracción molar aromática en fase líquida > 0.5

Chao-Seader (CS) utiliza el método CS-RK para calcular VLE y el método Lee Kesler para calcular la entalpía y la entropía.

Los coeficientes de fugacidad de la fase de vapor se calculan con la ecuación de estado de Redlich Kwong. Los coeficientes de fugacidad de líquido puro se calculan utilizando el



principio de estados correspondientes. Se incorporan funciones especiales para el cálculo de fugacidades en fase líquida para N_2 , CO_2 y H_2S . Estas funciones están restringidas a mezclas de hidrocarburos con menos del cinco por ciento de cada uno de los componentes anteriores.

Al igual que con los modelos de presión de vapor, el H_2O se trata mediante una combinación de las tablas de vapor y las tablas de solubilidad del queroseno del Libro de datos API. Este método de manejo de H_2O no es muy preciso para sistemas de gas. Aunque se realizan cálculos de tres fases para todos los sistemas, es importante tener en cuenta que la fase acuosa siempre se trata como H_2O pura con estas correlaciones.

Grayson Streed

La correlación GS es una extensión del método Chao-Seader con especial énfasis en H_2 . HYSYS sólo utiliza los resultados de equilibrio producidos por estas correlaciones [21]. La correlación de Grayson-Streed se recomienda para su uso con sistemas que tienen una alta concentración de H_2 debido al tratamiento especial dado al H_2 en el desarrollo del modelo. Esta correlación también puede ser un poco más precisa en la simulación de torres de vacío.

Nota: El paquete de propiedades Grayson-Streed (GS) se puede usar para flashes de tres fases, pero está restringido al uso de H_2O pura para la segunda fase líquida.

En la Tabla 15 se da un rango aproximado de aplicación para el método GS y bajo qué condiciones es aplicable el método:

Tabla 15. Rangos de operación para el método GS.

Método	Temperatura, °F	Temperatura, °C	Presión, psia	Presión, kPa
GS	0 a 800	-18 a 425	<3,500	<24,131



Condiciones de aplicabilidad

Para todos los hidrocarburos (excepto CH ₄):	<ul style="list-style-type: none">• $0.5 < T_{ri} < 1.3$ y $P_{mezcla} < 0.8$
Si está presente CH ₄ o H ₂ :	<ul style="list-style-type: none">• promedio molal $T_r < 0.93$• Fracción mol de CH₄ < 0.3• fracción mol de gases disueltos < 0.2
Al predecir valores de K para:	
Mezclas parafínicas u olefínicas	<ul style="list-style-type: none">• fracción molar aromática en fase líquida < 0.5
Mezclas aromáticas	<ul style="list-style-type: none">• fracción molar aromática en fase líquida > 0.5

Grayson-Streed (GS) usa el GS-RK para calcular VLE y Lee-Kesler para calcular la entalpía y la entropía.

Los coeficientes de fugacidad de la fase de vapor se calculan con la ecuación de estado de Redlich Kwong. Los coeficientes de fugacidad de líquido puro se calculan utilizando el principio de estados correspondientes. Los factores acéntricos modificados se incluyen en la biblioteca GS de HYSYS para la mayoría de los componentes. Se incorporan funciones especiales para el cálculo de fugacidades en fase líquida para N₂, CO₂ y H₂S. Estas funciones están restringidas a mezclas de hidrocarburos con menos del cinco por ciento de cada uno de los componentes anteriores.

Al igual que con los modelos de presión de vapor, el H₂O se trata mediante una combinación de las tablas de vapor y las tablas de solubilidad del queroseno del Libro de datos API. Este método de manipulación de H₂O no es muy preciso para sistemas de gas. Aunque se realizan cálculos de tres fases para todos los sistemas, es importante tener en cuenta que la fase acuosa siempre se trata como H₂O pura con estas correlaciones.

También puede utilizar ecuaciones de estado cúbicas como CPA o SRK.



Si el sistema contiene hidrógeno, se recomienda usar Peng-Robinson, Zudkevitch-Joffe o Grayson Streed.

Para modelar la extracción de agua amarga, se recomienda utilizar el paquete de propiedades Agua amarga. También puede utilizar los paquetes de propiedades Sour PR o Sour SRK a bajas presiones [21].

III.2 Caracterización de la carga y productos

Aspen-HYSYS contiene una gran biblioteca de compuestos que pueden ser utilizados dentro de la simulación. En general contiene compuestos tradicionales, electrolitos e hipotéticos.

El simulador permite la creación de pseudocomponentes (hipotéticos) para modelar el comportamiento de una mezcla de hidrocarburos, por ejemplo, el crudo se puede modelar a partir de una curva TBP, la cantidad de pseudocomponentes generados están en función de los intervalos de temperatura definidos por el usuario.

Se dispone de datos de ensayos de laboratorio ASTM-D2887, ASTM D-1160 para el crudo y las fracciones intermedias (P.E. Diésel) respectivamente, ensayos ASTM D-86 para la gasolina y el aceite cíclico ligero, y cromatografía de gases para el gas seco, propano-propileno y butano-butileno. [18].

III.2.1 Sistema de caracterización de la carga

El sistema de caracterización de la alimentación está diseñado para proporcionar una composición detallada de 21 agrupamientos de una alimentación real requerida por el modelo cinético de la unidad FCC [18]. La caracterización utiliza dos tipos de datos: a) una huella digital de una alimentación base y propiedades de inspección estándar de una alimentación real. Las propiedades de inspección estándar son las destilaciones (ASTM D-2887, D-1160, D-86, etc.), la gravedad, la viscosidad, el contenido de azufre y el índice de refracción. La huella digital de la alimentación se basa en las propiedades de inspección y los datos analíticos que proporcionan información mucho más detallada sobre los tipos de moléculas de la alimentación base. La composición detallada de la alimentación base se deriva de datos de espectrometría de masas (NOISE), análisis de ^{13}C NMR y HPLC. Dado



que estos análisis no se pueden realizar de forma rutinaria, el sistema de caracterización ajusta la huella digital base para que se ajuste a las alimentaciones reales según lo representado por sus propiedades de inspección, y genera la composición de los 21 agrupamientos de las alimentaciones reales [18], como se observa en la Figura 44.

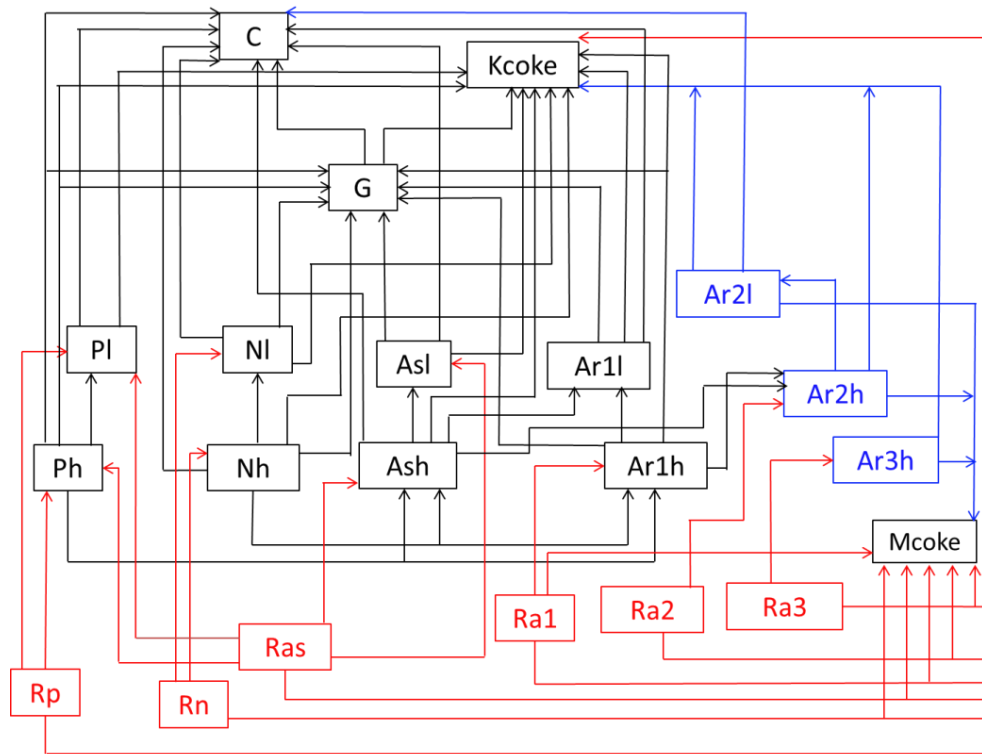


Figura 44 Esquema de Reacción de los 21 agrupamientos [18]

Las propiedades de inspección requeridas por el sistema de caracterización de alimentación son:

- Gravedad API
- Destilaciones ASTM D-2887, D-1160 o destilación de TBP (D-86 es una opción, pero no se recomienda)
- Índice de refracción y temperatura del índice de refracción (opcional, pero recomendado)
- Viscosidad (opcional, pero recomendado)
- Azufre



- Nitrógeno básico
- Carbón Conradson residual (en su lugar se puede usar el Carbón Ramsbottom residual)
- Metales (Cu, Fe, Na, Ni, V)

Las destilaciones se utilizan para determinar la masa de material en los intervalos de ebullición de los agrupamientos de gasolina, ligeros, pesados y residuales. Los datos de la destilación también se utilizan para ajustar la cantidad relativa de núcleos aromáticos de un anillo, dos anillos y tres anillos en función de cómo cambia el punto de ebullición promedio en peso para cada uno de los intervalos de ebullición. La gravedad, el azufre, la viscosidad y el índice de refracción se utilizan para determinar la aromaticidad de la alimentación. Las técnicas de estimación están disponibles para las cargas que son demasiado oscuras para la medición del índice de refracción. El carbón de la alimentación se usa como parte del cálculo del coque en el catalizador que circula en el Riser, el reactor y el regenerador. El nitrógeno y los metales se utilizan para calcular la actividad del catalizador.

Hay un conjunto de huellas digitales incluidas en la biblioteca de los tipos de alimentación a la unidad FCC. Cuando se utiliza una alimentación como GOV, GOV hidrotratado, residuo u otro tipo de alimentación en el modelo, es necesario seleccionar la huella digital adecuada para la alimentación. Si hay varias fuentes, se debe usar la huella digital adecuada para cada fuente. El sistema de caracterización de la alimentación convierte cada alimentación en los 21 agrupamientos de hidrocarburos y los combina.

III.3 Variables de Operación.

Dentro de la industria de la refinación del petróleo, el proceso de desintegración catalítica en lecho fluidizado FCC es el más complejo, pues involucra una serie de sistemas que interactúan dinámicamente estableciendo delicados equilibrios térmicos, químicos y mecánicos. Lo anterior implica que el cambio de una variable de proceso siempre tiene una respuesta que se manifiesta en el cambio de otras variables en el que el efecto es el disturbio introducido y restablecer el equilibrio inicial [22].



Es ampliamente conocido que el equilibrio de mayor influencia en las unidades FCC es el equilibrio térmico y que la unidad operará de tal modo que la unidad siempre esté en balance de calor.

A través de los años de experiencia en la operación de estas unidades han permitido hacer observaciones generales sobre su comportamiento, llegando a establecer algunas reglas generales en torno a las cuales se puede explicar el funcionamiento y el efecto de los cambios en las variables de proceso. Las reglas de mayor importancia son las siguientes:

1. La unidad opera en balance de calor, y tenderá, ante cualquier cambio en las variables de operación, a mantenerse dentro de ese balance.
2. Si no existen cambios en las fuentes externas de calor y se mantienen las condiciones de operación constantes, el rendimiento de coque será aproximadamente constante.
3. La tendencia generadora de coque del catalizador o de la carga no implican mayor rendimiento de coque, pero sí afectarán a la velocidad de circulación del catalizador y a la temperatura del regenerador.

En resumen, puede afirmarse con un alto grado de certidumbre que los cambios en las variables de operación inducirán a la unidad a ajustar otras variables, de tal modo que las reglas anteriores se cumplan.

El movimiento de las variables de operación tiene además un efecto muy importante en la calidad y el rendimiento de productos, debiendo, en consecuencia, establecerse intervalos de operación que conduzcan a la máxima eficiencia de la unidad.

Los intervalos y el modo de operación son particulares para cada unidad y están afectadas por sus propias limitaciones, así como por el tipo de catalizador empleado. Conforme a lo descrito, es importante mencionar que hay dos tipos de variables en el proceso FCC y que son: variables independientes y variables dependientes [22].

III.3.1 Variables Independientes.

Las variables independientes son las que se controlan en forma directa, generalmente mediante un dispositivo regulador, entre ellas están:



- Temperatura del reactor
- Flujo de alimentación
- Flujo de recirculación
- Temperatura de precalentamiento de la carga
- Espacio velocidad
- Actividad del catalizador
- Tasa de reposición de catalizador

Existen algunos casos en que la calidad de la carga debe considerarse como una variable de operación, pues sus variaciones y efectos influyen notablemente en el comportamiento de la unidad.

III.3.2 Variables dependientes.

Las variables dependientes cambian como consecuencia de los movimientos de las variables independientes, entre ellas están:

- Relación catalizador/aceite
- Temperatura del regenerador
- Flujo de aire de combustión
- La conversión de productos

III.4 Modelo Cinético.

Aspen-HYSYS CatCracker[®] define su modelo cinético de la siguiente forma: de acuerdo con las características fisicoquímicas del gasóleo alimentado selecciona una huella del esquema de reacciones que se llevan a cabo en el proceso de desintegración de gasóleos.

III.5 Entorno de la FCC del módulo CatCracker[®]

El entorno de la FCC se puede considerar un sub-diagrama de flujo y opciones para configurar la operación de la FCC. El sub-diagrama de flujo de la FCC se representa como el icono de la FCC en el diagrama de flujo principal para todo el caso de simulación [18]. La **Figura 45**, muestra la relación del entorno de la FCC con la jerarquía HYSYS.

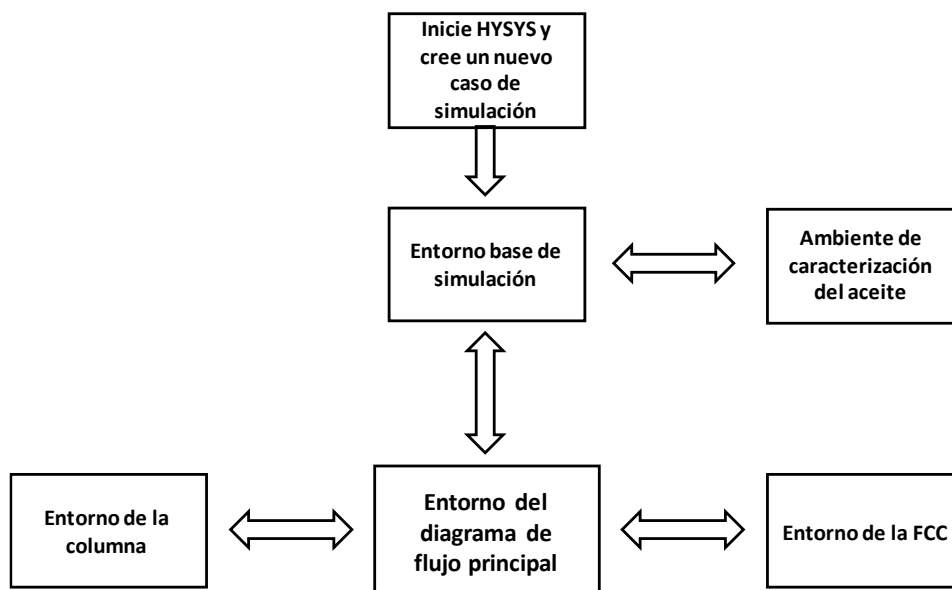


Figura 45 Entorno de la FCC

III.6 Entorno de la Calibración

El entorno de la calibración contiene todas las opciones que necesita para sintonizar la geometría, características de la carga, condiciones de operación, con el rendimiento de los productos de la unidad FCC.

La calibración de la unidad FCC consistirá en aproximar la producción de gas combustible, gas LP, gasolina, aceite cíclico ligero y aceite decantado, conforme a la producción real de la unidad FCC y la sensibilidad de la convergencia del simulador de acuerdo con los factores calculados de calibración [20].

Para llevar a cabo la estimación de rendimiento de productos al procesar el crudo tipo Shale/Tight Oil, gasóleo convencional de la unidad de vacío (GOLV) y mezclas de estos se llevará a cabo mediante la calibración del simulador ASPEN HYSYS CatCracker® utilizando la información de la unidad industrial ya sea procesando gasóleo convencional y/o hidrotratado.



El modelo de la unidad FCC en el ASPEN HYSYS Modulo CatCracker® requiere de una calibración preliminar con la finalidad de ajustar, de manera interna, la cinética correspondiente y preparar al simulador para efectuar predicciones y optimizaciones del proceso. Esta calibración requiere de la incorporación de información industrial diversa y “de calidad”. La calibración es particular para cada unidad catalítica, aparte de incluir las condiciones de operación correspondientes y distribución/calidad de productos, también considera información sobre el “hardware” de la unidad. De este modo, que si el simulador no está calibrado es imposible hacer predicciones del proceso. De acuerdo con el manual de ASPEN HYSYS Modulo CatCracker®, los datos requeridos para efectuar la calibración del simulador pueden ser convenientemente clasificados en 10 diferentes rubros, como se listan en forma general a continuación:

1. Datos mecánicos de la unidad. Incluye en esencia valores del diámetro y longitudes de los componentes del convertidor, es decir, del Riser, agotador/reactor y regenerador. También considera longitud y diámetro de las líneas de transferencia de catalizador agotado y regenerado, así como nivel de catalizador en la fase densa del regenerador.
2. Pérdidas de calor. Considera las pérdidas de calor por radiación en varios componentes de la unidad FCC, por ejemplo, Riser, reactor (separador), regenerador, etc.
3. Condiciones de operación (temperaturas, presiones, flujos, etc.) en la sección del Riser, reactor, agotador/reactor y regenerador.
4. Flujo de alimentación y propiedades de las corrientes que constituyen a la carga fresca, o propiedades fisicoquímicas.
5. Temperatura de precalentamiento de la carga y, si lo hay, del reciclo(s).
6. Corrientes de reciclo: velocidad de flujo de posibles reciclos como nafta pesada, ACL, ACP y aceite decantado.
7. Corrientes de productos de reacción, en particular, flujos volumétricos de gas seco, gas ácido, gas LP (propano-propileno y butano-butileno), nafta, además de las correspondientes composiciones cromatográficas molares o volumétricas de cada corriente.



8. Corrientes de productos líquidos (nafta ligera, nafta pesada, ACL, ACP y aceite decantado) para calibrar el reactor. Incluye flujos volumétricos y propiedades correspondientes como por ejemplo °API y destilación D-86 o D-1160 (según aplique), contenido de azufre, etc.
9. Corrientes de productos líquidos (nafta ligera, nafta pesada, ACL, ACP y aceite decantado) para la calibración de la fraccionadora: incluye flujos volumétricos y algunas propiedades de las corrientes y sus propiedades tales como °API, destilación D-86 o D-1160, contenido de azufre, PVR, PONA, RONC y MONC (naftas), etc.
10. Información relativa del catalizador fresco y de equilibrio. Considera el inventario de catalizador y tasa de reposición de la unidad, además de incluir propiedades del catalizador fresco (composición -zeolita, alúmina y tierras raras-, propiedades texturales, contenido de metales y actividad MAT) y del catalizador de equilibrio (área superficial específica total, actividad MAT, contenido metálico, etc.).

Después de alimentar la información mencionada arriba al simulador y correr el caso de calibración, la sintonización del simulador podría no ser exitosa debido a la presencia de alguna(s) inconsistencia(s) en los datos utilizados, por lo cual, la información debe ser cuidadosamente seleccionada y evaluada. Cuando la sintonización del simulador ha sido exitosa es posible evaluar la calidad y la consistencia del caso de calibración en términos de las desviaciones del balance de masa y el balance de calor, así como la distribución y calidades de productos de reacción, el balance de azufre, la distribución de coque por tipo, etc.

Posteriormente, se procederá a conformar todo el proceso FCC, y se podrán llevar a cabo las simulaciones de las mezclas Shale/Tight Oil + gasóleo convencional (GOLV), y por lo menos un caso de estudio para conocer el comportamiento de algunas de las variables independientes de la unidad a diferentes condiciones de operación.

III.7 Configuración de la FCC [18]

Esta sección está conformada por cuatro diferentes interfaces para suministrar la información antes comentada; a continuación, se presentan las principales pantallas para



suministrar la información necesaria para la simulación del convertidor de la unidad FCC. La primera pantalla del Asistente de configuración de FCC se muestra en la **Figura 46**. En esta figura se especifica si el sistema es de un Riser o de dos Risers y si el regenerador es de una etapa (combustión completa) o de doble etapa (combustión parcial).

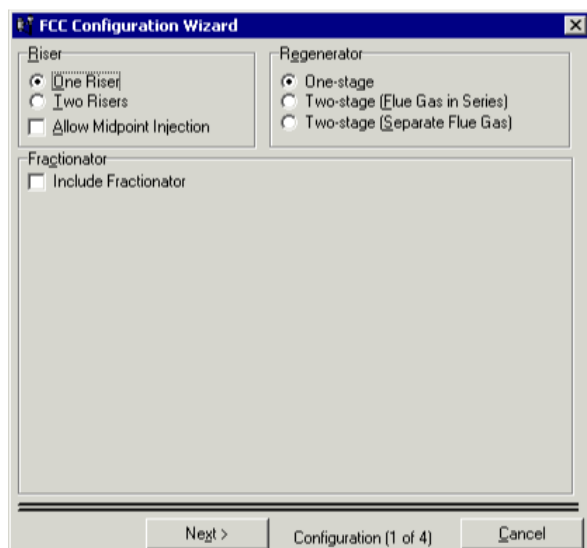


Figura 46 Geometría

La primera página del Asistente de configuración de FCC es la página de Geometría. Esta página contiene opciones para especificar información física sobre los Risers, las zonas de terminación de los Risers, los separadores y los regeneradores en la operación de la FCC. Dependiendo de la configuración que se seleccione, las opciones que aparecen en la página Geometría variarán; como se observa en la **Figura 47**:



The screenshot shows the 'FCC Configuration Wizard' dialog box, specifically the 'Geometry (2 of 4)' page. The dialog is divided into several sections for configuring different parts of the FCC unit:

- Riser:** A table with two columns. The first column lists 'Total Length [m]' and 'Diameter [m]'. The second column contains '<empty>' for both.
- Riser Termination Zone:** A table with two columns. The first column lists 'Length [m]' and 'Diameter [m]'. The second column contains '<empty>' for both.
- Stripper:** A table with two columns. The first column lists 'Height [m]', 'Diameter [m]', and 'Annulus Diameter [m]'. The second column contains '<empty>' for all three.
- Regenerator:** A table with two columns. The first column lists 'Dense Bed Height [m]', 'Dense Bed Diameter [m]', 'Dilute Phase Diameter [m]', 'Interface Diameter [m]', 'Cyclone Inlet Height [m]', 'Cyclone Inlet Diameter [m]', and 'Cyclone Outlet Diameter [m]'. The second column contains '<empty>' for all seven.

At the bottom of the dialog, there are navigation buttons: '< Prev', 'Next >', 'Geometry (2 of 4)', and 'Close'.

Figura 47. Dimensiones de internos

En esta página se especifican las dimensiones de la sección del Riser: longitud y diámetro, dimensiones de la zona de terminación del Riser (longitud y diámetro), sección del agotador: altura, diámetro y diámetro anular del agotador, y sección del regenerador: altura y diámetro del lecho denso, diámetro de la fase diluida, diámetro de la interface, altura y diámetro de entrada del ciclón y diámetro de salida del ciclón.

La tercera página del Asistente de configuración de la FCC permite especificar información de pérdida de calor por zona, **Figura 48**. Las zonas para las que puede especificar pérdidas de calor dependen de la configuración que se especifique en la página 1 del Asistente de configuración de FCC (Configuración).



Heat Loss by Zone	Heat Loss [kJ/h]
Riser Heat Loss	<empty>
Regenerator Dense Bed Heat Loss	<empty>
Regenerator Dilute Phase Heat Loss	<empty>
Regenerator Flue Heat Loss	<empty>
Reactor Heat Loss	<empty>
Reactor Stripper Heat Loss	<empty>

< Prev Next > Heat Loss (3 of 4) Done

Figura 48 Especificación de información de pérdidas de calor

Los datos para suministrar son: pérdidas de calor del Riser, pérdidas de calor en el lecho denso y fase diluida del regenerador, pérdidas de calor en la chimenea del regenerador, pérdidas de calor en el reactor y pérdidas de calor en el agotador-reactor.

La cuarta y última pantalla del Asistente de configuración de la FCC se muestra en la **Figura 49**:

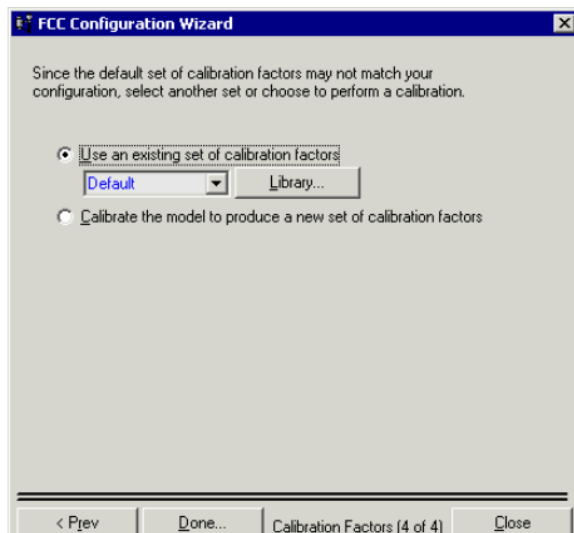


Figura 49 Especificación de la configuración

En esta última página del Asistente de configuración de FCC se utiliza para especificar si se debe realizar la calibración de la FCC que está configurando.

III.8 Vista de la plantilla del CatCracker®

La vista de la plantilla de la unidad FCC está asociada al entorno de la hoja de flujo principal del caso de simulación, no al entorno de la calibración de la FCC. Esta vista consiste en las siguientes páginas:

- Diseño
- Sección del reactor
- Fraccionador
- Hoja de trabajo
- Resultados

En la sección Design se tiene una plantilla para definir la geometría de la unidad FCC, las propiedades fisicoquímicas del catalizador, la mezcla de catalizadores y los factores de calibración que entonan el modelo cinético de reacción (**Figura 50**).



Riser	
Total Length [m]	47.67
Diameter [m]	1.219

Riser Termination Zone	
Length [m]	1.000
Diameter [m]	4.000

Catalyst Stripper	
Height [m]	6.096
Diameter [m]	2.590
Annulus Diameter [m]	0.7110

Regenerator	
Dense Bed Height [m]	4.267
Dense Bed Diameter [m]	7.930
Dilute Phase Diameter [m]	8.534
Interface Diameter [m]	8.534
Cyclone Inlet Height [m]	12.20
Cyclone Inlet Diameter [m]	1.170
Cyclone Outlet Diameter [m]	0.5840

Figura 50 Especificación de la geometría

- Se ingresa la información de geometría, como se observa en la **Figura 50**.
- Se da clic en Siguiete y se proporciona la información de pérdida de calor.

En la Sección del Reactor de la FCC se pueden especificar los datos del tipo de alimentación para el reactor de la FCC, como se muestra en la **Figura 51**:

Available Feed Types
HCCGO
HUII
HTVGO
LCKGO
RESID
SYN
VGO

Figura 51 Biblioteca en la pestaña de datos

- Seleccionando el tipo de carga disponible, es decir el tipo de gasóleo de acuerdo con su caracterización y tomándolo como modelo base.



En esta misma sección Datos de la alimentación y en la página Propiedades se especifican las propiedades para diferentes tipos de alimentación virtual. Las alimentaciones virtuales son fuentes que no están representadas por una secuencia interna y externa en el sub-diagrama de flujo y la hoja de flujo respectivamente. Las secuencias de alimentación reales también aparecerán en la página Propiedades, pero existen algunas restricciones sobre qué propiedades se pueden editar, como se observa en la **Figura 52**.

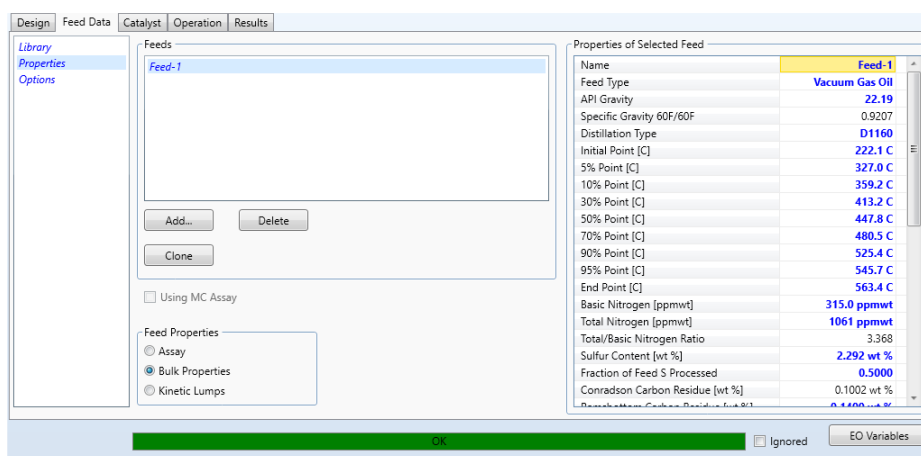


Figura 52 Especificación de la alimentación

En esta sección, se alimentarán los datos relacionados a la caracterización del gasóleo seleccionado, lo que incluirá propiedades físicas como peso específico, gravedad API, destilación ASTM D-1160, carbón Ramsbottom y propiedades químicas como contenido de nitrógeno total, contenido de azufre, contenido de Níquel, entre otros.

- Se elige el ensayo **Forties Blend**, y para el punto de corte se ingresa la destilación correspondiente. Se ingresa 0.5 para Fracción de Alimentación de S procesado, como se observa en la **Figura 52**.
- Se va a la pestaña Catalyst/página Biblioteca y se da clic en Importar para seleccionar un catalizador.
- Se navega a la carpeta de los archivos y se selecciona el archivo af-3.csv, se cierra la ventana resultante que muestra las propiedades del catalizador.



- Se va a la página **Blend** de la pestaña Catalyst. Se ingresa la siguiente información, como se observa en la **Figura 53**:

Component	Weight Fraction	Normalized Total
A/F-3	1.0000	1.0000
Zeolite	26.69	26.69
Alumina	32.20	32.20
Rare Earth	3.746e-002	3.746e-002

Figura 53 Especificación del catalizador

- Se selecciona la opción **Activity**. Como opciones de balance de metales, se pueden especificar los metales del Ecat según la información de alimentación. Se selecciona la opción **Constant Ecat Metals** en la parte superior del formulario y se ingresa la información a continuación, como se observa en la **Figura 54**:

Component	Feed-1 [ppmw]
Vanadium	5.320
Nickel	2.020
Sodium	1.530
Iron	1.650
Copper	0.2400

Component	Feed Source	Bias	Feed From ECat
Vanadium	5.320	4.077	1.243
Nickel	2.020	1.702	0.3181
Sodium	1.530	1.022	0.5084
Iron	1.650	0.2519	1.398
Copper	0.2400	0.2255	1.453e-002

Component	Equilibrium Catalyst [ppmw]
Vanadium	1712
Nickel	438.0
Sodium	2300
Iron	4325
Copper	20.00

Figura 54 Especificación de la actividad del catalizador

- Se va a la pestaña **Operations** y se selecciona la opción **Feeds**. Para las condiciones de alimentación, se ingresa la información conforme a la **Figura 55**:



Feed	Volume Flow [m3/h]	Mass Flow [kg/h]	Temperature [C]	Pressure [kPa]	Location
Feed-1	187.1	1.72106e+05	265.0	300.0	Riser

	Riser	Torch	Total
Fresh Feed Volume [m3/h]	187.1	0.0	187.1
Fresh Feed Mass [kg/h]	1.72106e+05	0.0	1.721e+005
Total Feed Volume [m3/h]	187.1	0.0	187.1
Total Feed Mass [kg/h]	1.72106e+05	0.0	1.721e+005
Total Feed Preheat Duty [kJ/h]	0.0000	0.0000	0.0000
Total Feed Temperature [C]	265.0	<empty>	
Steam Mass [kg/h]	7000		
Steam to Total Feed Ratio	4.145e-002		
Steam Temperature [C]	200.0		
Steam Pressure [kPa]	1000		

Figura 55 Especificación de las condiciones de la alimentación

En la sección del Reactor se especifican principalmente la alimentación, actividad del catalizador, operación del regenerador y del Riser/Reactor, control de presión, la temperatura ambiente del aire, las condiciones aparentes de la Etapa 1 (para un Regenerador de dos etapas) y dependiendo de la configuración de la FCC como se ilustra en la Figura 56.

Riser Temperature Control	
Riser Outlet Temperature [C]	520.6
Reactor Plenum Temperature [C]	520.0
Catalyst Circulation Rate [kg/h]	1.599e+006
Cat/Oil Ratio	9.461

Spent Catalyst Regenerator Bypass	
Riser to Regenerator Ratio	0.0000
Spent Catalyst to Regenerator [kg/h]	1.613e+006
Spent Catalyst to Riser [kg/h]	0.0000

Lift Gas Control	
Lift Gas Volume [STD_m3/h]	0.0000
Lift Gas Mass [kg/h]	0.0000
Lift Gas Temperature [C]	26.67
Lift Gas Pressure [kPa]	151.7

Reactor Stripping Zone	
Stripping Steam Mass Flow [kg/h]	2165
Stripping Steam Temperature [C]	200.0
Stripping Steam Pressure [kPa]	1000
Ratio to Catalyst Circulation Rate (x1000)	1.346

Figura 56 Especificación del Reactor

- Se va a la pestaña **Operations** y se selecciona la opción **Feeds**. Para las condiciones de alimentación, se ingresa la información conforme a la Figura 55.:



Nota: La FCC de refinación de petróleo Aspen HYSYS verifica los grados de libertad después de cada entrada de usuario. Siguiendo la misma regla que las operaciones de Aspen HYSYS, la FCC se resuelve cuando se ingresa el número correcto de especificaciones. Además, la interfaz comprueba las entradas de incoherencia. Por ejemplo, si se decide ingresar el caudal másico de la corriente, la interfaz no le permitirá ingresar la **Stream to Total Feed Ratio**, bloqueando esa celda con un "vacío" negro.

Las opciones disponibles en la página del regenerador varían conforme se ilustra en las **Figuras 57 y 58**.

Operation	Regenerator
Dense Bed Temperature [C]	672.0
Cyclone Temperature [C]	681.9
Flue Gas Temperature [C]	681.9
Flue Gas - Dense Bed Delta-T [C]	9.924
Flue Gas O2, Dry [%]	3.070
Flue Gas CO, Dry [%]	0.018
Flue Gas CO2, Dry [%]	14.479
Flue Gas CO/CO2 Ratio	1.227e+003
Flue Gas SOx, Dry [ppmmol]	510.5
Carbon on Regen Cat (CRC) [%]	0.08
Air Volume Flow, Wet [STD_m3/h]	2.055e+005
Air Mass Flow, Wet [kg/h]	2.483e+005
Enrich O2 Volume Flow [STD_m3/h]	0.0000
Enrich O2 Mass Flow [kg/h]	0.0000
Enrich O2 Pressure [kPa]	101.0
Enrich O2 Temperature [C]	200.0
Catalyst Cooler Duty [kJ/h]	1.233e+008
Air Blower Discharge Temp [C]	205.0
Dense Bed Bulk Density [kg/m3]	540.0
Catalyst Inventory [kg]	1.343e+005
Flue Quench Water Rate [kg/h]	0.0000
Flue Quench Water Temp [C]	104.4
Flue Quench Water Pressure [kPa]	687.4

Ambient Air Conditions
Temperature: 25.00 C
Pressure: 101.0 kPa
Relative Humidity [%]: 70.00 %

Figura 57 Regenerador de una etapa

En la sección Reactor, **Figura 57**, para una sola etapa (combustión completa) se especifica el contenido de oxígeno seco en el gas de combustión, flujo volumétrico, presión y temperatura de oxígeno, energía del enfriador del catalizador, temperatura de descarga del soplador de aire y densidad de bulto del lecho denso de catalizador, así como condiciones ambientales del aire, como temperatura, presión y humedad relativa.



Operation	Stage 1	Stage 2
Feeds	Dense Bed Temperature [C]	<empty> 684.0
Riser/Reactor	Cyclone Temperature [C]	<empty> <empty>
Regenerator	Flue Gas Temperature [C]	637.0 637.0
Pressure Control	Flue Gas-Dense Bed Delta-T [C]	<empty> <empty>
Recycle	Flue Gas O ₂ , Dry [%]	1.600 1.600
Solver Options	Flue Gas CO ₂ , Dry [%]	4.510 4.510
Solver Console	Flue Gas CO ₂ , Dry [%]	9.640 9.640
Advanced	Flue Gas CO/CO ₂ Ratio	<empty> <empty>
Initial Curves	Flue Gas SO _x , Dry [ppmmol]	1500.0 1500.0
Presolve Commands	Carbon on Regen Catalyst [CRC] [%]	<empty> 0.39
Postsolve Commands	Air Volume Flow, Wet [STD_m3/h]	8.614e+004 1.622e+004
	Air Mass Flow, Wet [kg/h]	<empty> <empty>
	Enrich O ₂ Volume Flow [STD_m3/h]	0.0000 0.0000
	Enrich O ₂ Mass Flow [kg/h]	<empty> <empty>
	Enrich O ₂ Pressure [kPa]	101.0 101.0
	Enrich O ₂ Temperature [C]	200.0 200.0
	Catalyst Cooler Duty [kJ/h]	1.568e+008 1.568e+008
	Air Blower Discharge Temp [C]	204.0 204.0
	Dense Bed Bulk Density [kg/m ³]	540.0 540.0

Ambient Air Conditions

Temperature: 25.00 C

Pressure: 101.0 kPa

Relative Humidity [%]: 70.00 %

-Stage 1 Conditions

Dense Bed Temperature

Apparent	Bias
684.0 C	<empty>

CRC

Apparent	Bias
0.65 %	<empty>

Figura 58 Regenerador de dos etapas

En la **Figura 58**, para dos etapas (combustión parcial), se especifica temperatura del lecho denso, contenido de oxígeno y de monóxido de carbono seco en el gas de combustión, relación del CO/CO₂, contenido de carbono en el catalizador regenerado, flujos de aire volumétrico y másico húmedo, flujo volumétrico y másico de oxígeno, así como presión y temperatura de oxígeno, energía del enfriador del catalizador, temperatura de descarga del soplador de aire y densidad de bulto del lecho denso de catalizador e inventario de catalizador.

- En la página **Riser/Reactor** de la pestaña **Operation** se ingresan las condiciones de operación del reactor.
- En la página **Regenerator** de la pestaña **Reactor Section** se ingresan las condiciones del regenerador.
- En la página **Pressure Control** de la pestaña **Operation**, se ingresan las condiciones de operación del reactor y del regenerador.

Después de ingresar los datos, el reactor FCC se resolverá automáticamente y podrán ver los resultados en la pestaña de **Results**.

- Se toma nota de los resultados.
- Se guarda la plantilla como **archivo_FCC_1_calibración.fcc**

En la sección de factores de calibración (ver **Figura 59**) inicialmente los parámetros de calibración utilizados para sintonizar el modelo cinético de la simulación inicial se dan por defecto.



The screenshot shows the 'Analysis' tab in the CatCracker software. It displays a 'Calibration Factors Summary' table and a 'Delumping and Property Curves' table. The 'Calibration Factors Summary' table includes 'Riser Kinetic Tuning' and 'Light Ends Distribution' parameters. The 'Delumping and Property Curves' table shows data for various temperatures from 40.00 to 100.00 degrees Celsius, including delumping curves, sulfur, basic nitrogen, CCR, gravity, and olefins.

Temperature [C]	Delumping Curve	Sulfur	Basic Nitrogen	CCR	Gravity	Olefins
40.00	0.0000	2.545e-002	0.9707	8.895e-003	0.7426	59.0
50.00	0.0000	6.017e-002	0.9317	7.421e-003	0.7391	57.0
60.00	9.890e-003	9.597e-002	0.8081	3.868e-003	0.7298	59.0
70.00	2.964e-002	0.1524	0.7695	2.562e-003	0.7264	56.0
80.00	2.969e-002	0.1983	0.7501	1.910e-003	0.7251	54.0
90.00	2.947e-002	0.2295	0.7876	2.005e-003	0.7267	52.0
100.00	2.823e-002	0.2427	0.9977	2.540e-003	0.7312	49.0

Figura 59 Especificación de factores de calibración

III.8.1 Calibración de las unidades de desintegración catalítica FCC en el simulador de proceso CatCracker®.

Una vez que se conocen las propiedades fisicoquímicas de la(s) carga(s) la siguiente etapa en el desarrollo de este trabajo corresponde a la calibración de la unidad FCC. Esta actividad se realiza con base en la información siguiente:

- Geometría de los principales equipos de la unidad (Riser, Reactor, Regenerador),
- Propiedades fisicoquímicas y composición tanto de la carga a la unidad, así como de los productos obtenidos,
- Condiciones de operación de la unidad industrial
- Composición química además de las propiedades texturales del catalizador fresco y del catalizador de equilibrio (E-cat) y, por último
- Los rendimientos y características de los productos de las reacciones de desintegración.

Las unidades de proceso FCC seleccionadas para realizar tanto la calibración, así como la simulación del proceso de desintegración catalítica de gasóleos fueron dos, una unidad procesando gasóleo de vacío convencional y otra con gasóleo de vacío hidrotratado.

El objetivo de la calibración de las unidades FCC es reproducir lo más aproximado la producción de gas LP, gasolina, aceite cíclico ligero y aceite decantado, conforme a la



producción real de las unidades FCC, y estará dada principalmente por la determinación de un nuevo juego de factores de calibración que definen la convergencia del simulador.

La ejecución de la calibración predice el rendimiento y características de los productos ajustando las constantes de velocidad del modelo cinético de reacción tanto del Riser/Reactor como del Regenerador utilizando los datos de operación [21]

Los factores de calibración esencialmente obligan al modelo teórico a coincidir con sus datos de prueba y se utilizan para tener en cuenta las áreas no medidas y no modeladas en la simulación. Una vez que se ejecuta la calibración, la aplicación predecirá todos los factores de calibración requeridos que se muestran en la hoja de trabajo.

Estos factores, junto con todos los demás datos necesarios de proceso y de diseño, se pueden exportar a la sección de simulación del Riser/Reactor y Regenerador de la unidad FCC.

La secuencia de calibración se describe a continuación:

- Se abre el archivo que se guardó con extensión: **FCC_1_calibración.fcc**.
- Se selecciona el menú FCC en la parte superior de la ventana del simulador Aspen-HYSYS CatCracker y se da clic en calibración (**FCC | Calibración**).
- Se da clic en el botón **Exportar Datos de la Simulación** para copiar las condiciones de desempeño que se especifican en la herramienta de la plantilla Aspen FCC. Aparece el mensaje de advertencia de que los **Datos de Calibración se Sobrescribirán con los Datos Actuales de la Simulación**, se da clic en Aceptar. Aparece un mensaje que dice **Se Copiaron Datos Exitosamente**, se da clic en Aceptar.
- Se da clic en la pestaña **Medición de Producto** y se seleccione la página de **Cortes**.

La página **Cortes** permite especificar el número de análisis de gas y cortes de producto líquido. Si se incluye un fraccionador, los cortes de producto líquido corresponderán a los especificados en el Asistente de Configuración. La información que se ingresa aquí afecta los datos que se requieren ingresar en las dos páginas siguientes en la pestaña **Medición**



de Producto. Se ingresa solo un corte (predeterminado) para todas las corrientes (Gas Combustible, Gas LP, Nafta, ACL y Fondos), ver **Tabla 16** y **Tabla 17**.

- Ahora se puede entrar a los datos de medición en las pestañas de Ligeros y Pesados. Se utilizan las Tablas que se muestran a continuación o se abre hoja de cálculo de Excel si se tiene.
- Se da clic en la página Ligeros y se ingresan los datos de la siguiente tabla (o copiar y pegar desde Excel).

Tabla 16. Datos de productos gaseosos industriales FCC-I y FCC-II

	FCC-I Fuel Gas	FCC-II Fuel Gas	FCC-I Gas LP	FCC-II Gas LP	FCC-I Nafta	FCC-II Nafta
Flujo de gas, m ³ /hr std	8158	4969				
Flujo de líquido, BPD			9176	10908	15580	23189
Composición	% Mol		% Vol. Liq.		% Vol. Liq.	
N ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂ S	100.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₁	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂	0.00	0.00	0.01	0.30	0.00	0.00
C ₂ ⁼	0.00	0.00	0.01	0.29	0.00	0.00
C ₃	0.00	0.00	11.4	13.30	0.00	0.00
C ₃ ⁼	0.00	0.00	27.49	36.92	0.00	0.00
iC ₄	0.00	0.00	21.44	22.99	0.349992	0.349992
nC ₄	0.00	0.00	5.95	4.46	0.139997	0.139997
1C ₄ ⁼	0.00	0.00	7.16	4.70	0.0399991	0.0399991
iC ₄ ⁼	0.00	0.00	10.51	5.17	0.0399991	0.0399991
2t C ₄ ⁼	0.00	0.00	9.03	5.33	0.299993	0.299993
2c C ₄ ⁼	0.00	0.00	6.77	4.70	0.299993	0.299993
C ₄ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0799982	0.0799982
nC ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	1.99996	1.99996
iC ₅	0.00	0.00	0.19	1.84	8.33982	8.33982
cyc-C ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.119997	0.119997
3m, 1-C ₄ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00	0.369992	0.369992
1-C ₅ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00	1.09998	1.09998
2m, 1-C ₄ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23995	0.23995



2t C ₅ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00	2.37995	2.37995
2c C ₅ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00	1.38997	1.38997
2m, 2-C ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	3.65992	3.65992
cyc-C ₅ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00	0.149997	0.149997
Isopreno	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30993	0.30993
Benceno	0.00	0.00	0.00	0.00	0.829982	0.829982
Nafta	0.00	0.00	0.00	0.00	77.861	77.861
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

- **Nota:** no es necesario copiar las celdas de la hoja de cálculo con sombreado amarillo. Se verifican las entradas después de copiar los datos y pegarlos en los formularios.
- **Sugerencia:** después de pegar las composiciones de los Ligeros, se da clic en el botón **Normalizar** en el formulario de composición de entrada. Los datos que se pegan son en una base de fracción, mientras que la entrada se refleja en una base de porcentaje.
- Se da clic en la pestaña de **Líquidos Pesados** y se ingresan los datos de la siguiente tabla o se pegan desde Excel.

Tabla 17. Datos de productos líquidos industriales FCC-I y FCC-II

	FCC-I	FCC-II	FCC-I	FCC-II	FCC-I	FCC-II
	Nafta	Nafta	ACL	ACL	Fondos	Fondos
Flujo volumétrico, BPD	15580	23189	3986	2408	2091	990
Temperatura, °C	25	25	220	220	235	235
Presión, kPa	300	300	310	310	320	320
Destilación	ASTM D-86		ASTM D-86		ASTM D-1160	
TIE	43	35	192	222	239	250
5% vol.	50	43	212	235	323	319
10% vol.	57	51	232	247	347	339
30% vol.	79	78	247	255	386	378
50% vol.	101	106	261	262	410	405
70% vol.	142	147	289	280	435	438
90% vol.	183	188	316	298	455	482
95% vol.	199	206	330	316	464	497
TFE	214	223	344	333	482	516
Gravedad API	58.9	58.7	16.8	15.4	4.233	0.69
Azufre, % peso	0.218941	0.022038	2.830	1.30	2.5	1.8



RONC	91.6	92.1	-	-	-	-
MONC	81.3	81.7	-	-	-	-
Olefinas, % vol.	36.18	36.18	-	-	-	-
Nafténicos, % vol.	8.529	8.529	-	-	-	-
Aromáticos, % vol.	28.24	28.24	-	-	-	-
Punto de nube, °C	-	-	-10	-10	-	-
Carbón, % peso	0.01	0.01	0.11	0.11	0.38	0.38
N ₂ básico, ppm	3.0	3.0	42.6	42.6	108.1	108.1

- Se guarda el archivo con la extensión: **.fcc**.
- Cuando se ingresa toda la información requerida, se activa **Ejecutar calibración**. Se da clic en el botón **Ejecutar calibración**. Aparece la ventana del Asistente de validación.

Aspen HYSYS Petroleum Refining valida los datos antes de que se ejecute realmente la calibración. Los resultados de la validación aparecen en el Asistente de configuración.

El Asistente de validación muestra el balance de masa entre las mediciones de flujo másico de carga(s) y productos. Luego, puede asignar el sesgo de flujo másico a cualquier producto para el que crea que la medición es menos confiable.

El flujo másico de productos ajustado se utiliza luego en la serie de calibración. La masa de coque y del hidrógeno en el coque también se calculan a partir del análisis de los gases de combustión. Cualquier valor irrazonable indica que el gas de combustión es cuestionable y no debe continuar con la calibración.

- Se da clic en el botón **Aceptar** para continuar con la ejecución de la calibración. Después de unos segundos, se completará la calibración. Los resultados se pueden ver en la pestaña **Análisis**.
- En la página de **Factores de calibración**, se pueden administrar los factores de calibración obtenidos, creando una biblioteca que se puede usar en cualquier otra plantilla de Aspen FCC.
- Se da clic en el botón **Empujar Datos a Simulación** para copiar los datos calibrados en el modo de simulación Aspen FCC.



- Se muestra una ventana emergente sobre cómo guardar los factores de calibración para usarlos en una simulación.
- A continuación, HYSYS indica que los datos de simulación se sobrescribieron con los datos de calibración actuales. Se da clic en **Aceptar** aquí también.
- Si se pide permanecer en modo de espera, se da clic en **Sí**.
- Se da clic en el icono **Solver Active** para resolver la FCC con los datos calibrados. El modelo se ejecutará y predecirá los nuevos parámetros operativos, los rendimientos del producto y las propiedades en función de los factores de calibración ajustados.
- Se vuelve a guardar (sobrescribir) el archivo como con la extensión: **.fcc**.

Con base en todo el procedimiento descrito, es posible llevar a cabo la simulación del convertidor de cada unidad FCC, con la certeza de reproducir los rendimientos reales del proceso FCC, lo cual es altamente confiable como lo describe el procedimiento del módulo CatCracker® de Aspen HYSYS V11.0.

Con esta base descrita, ya se pueden llevar a cabo las calibraciones correspondientes de cada unidad FCC con la información de geometría mecánica, condiciones de operación y rendimientos de productos reales en el siguiente Capítulo.



Capítulo IV

Resultados de la calibración de las unidades FCC-I y FCC-II

IV. Resultados de la calibración de las unidades FCC-I y FCC-II

IV.1 Reconciliación de datos industriales de las unidades FCC-I y FCC-II.

La reconciliación de datos es definida usualmente como un sistema para resolver inconsistencias entre las mediciones de la planta y los balances de masas (y otros balances como balances de energía) en toda la planta.

La reconciliación de datos se utiliza usualmente:

- 1) para proporcionar información precisa que permita monitorear y optimizar la operación de las unidades de procesos. Por ejemplo, se utiliza para obtener información precisa de la producción de un producto para determinar los valores del producto y de la materia prima; típicamente los datos de flujo son reconciliados.
- 2) ayuda a identificar los orígenes de las pérdidas y sus magnitudes; por ejemplo: pérdida de venteo o pérdida en el flare, fugas, medidores erróneos de materiales, una corriente abierta que se pensó estaba cerrada, etc.

La descripción a detalle de la reconciliación de datos se describe en el Anexo A.

IV.2 Información de la operación industrial de las unidades FCC-I y FCC-II.

La información industrial base a utilizar para calibrar el simulador ASPEN HYSYS CatCracker® corresponde a las unidades FCC-I y FCC-II en el periodo más completo de información, la cual consiste en:

- Geometría y datos de diseño del convertidor FCC.
- Datos de operación de la unidad que incluyen: condiciones de operación tanto del Reactor Riser como del Regenerador.
- Caracterización de la carga procesada.
- Propiedades del catalizador fresco y de equilibrio.

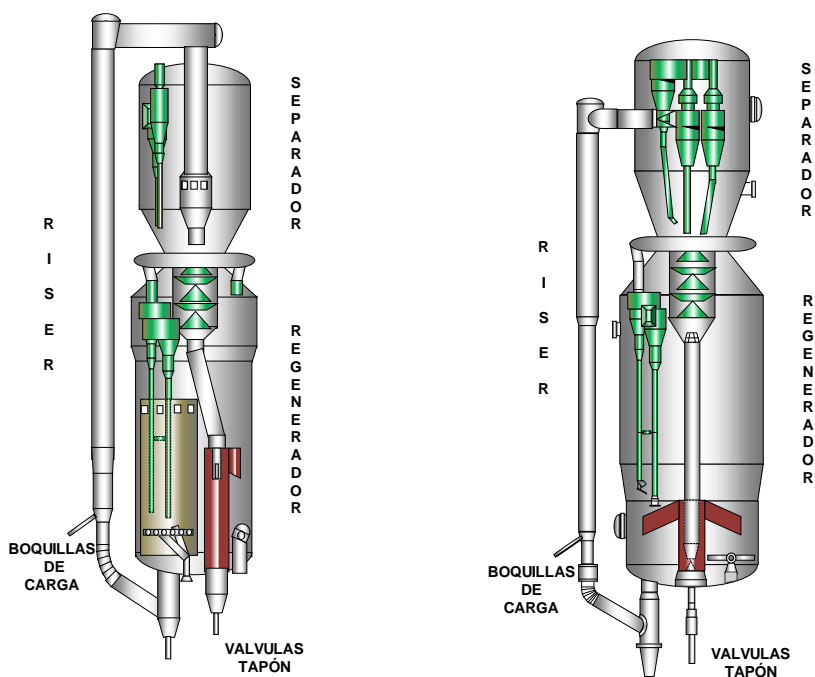


IV.3 Información base para la calibración del simulador (caso: procesamiento de carga convencional)

Una vez que se lleve a cabo la calibración del convertidor (Reactor-Regenerador-Riser) de la información ya indicada de las unidades FCC-I y FCC-II, para simular el proceso; se realizarán las predicciones de rendimiento de productos con diferentes mezclas de gasóleo convencional (GOV) y Tight/Shale Oil utilizando el catalizador convencional de procesamiento de GOV de las unidades FCC-I y FCC-II.

El objetivo de las predicciones será analizar el escenario más apropiado para procesar mezclas de gasóleos convencionales (GOV) con crudos no convencionales tipo Tight/Shale Oil, en ambas unidades FCC, y de esta manera observar un aumento en su índice de ocupación y consecuentemente incrementar el rendimiento de productos valiosos tales como la gasolina y el Gas LP.

En la **Figura 60** se muestran las configuraciones actuales de las unidades FCC-I y FCC-II, el modelo de la unidad FCC-I es de tipo Orthoflow-F de combustión parcial. El límite metalúrgico de los internos de esta unidad de combustión parcial es de 704°C. Esta unidad está diseñada para una capacidad de procesamiento de 40,000 BPD. La configuración de la unidad FCC-II es de tipo Orthoflow de combustión total. El límite metalúrgico de los internos de esta unidad de combustión total es mayor de 710°C. Esta unidad está diseñada para una capacidad de procesamiento de 40,000 BPD.



Orthoflow-F [25]

Orthoflow [26].

Figura 60. Geometría de las unidades FCC-I y FCC-II.

Destacando que una de las principales diferencias entre ambas unidades FCC además de su geometría la cual se puede observar en la **Tabla 15**, es el tipo de combustión que ocurre en la zona del Regenerador de cada una de ellas, la unidad FCC-I opera a combustión parcial, caso contrario a la unidad FCC-II que opera a combustión completa. Razón por la cual se pueden observar a simple vista tanto en la **Figura 60** y en la **Tabla 15** diferencias significativas entre ambas unidades en las dimensiones del Regenerador.

Lo que se traduce en una menor exposición del catalizador a una elevada temperatura y como consecuencia de esta, una pérdida de actividad por la sinterización en la estructura interna del material; esto ocurre cuando el diseño y la operación del regenerador se asocia de manera directa al tipo y a la calidad de la carga que se va a alimentar a la unidad FCC, en este caso carga hidrotratada que son de mejor calidad se selecciona la unidad FCC de combustión completa.



Tabla 18. Configuración del Sistema de Reacción de las unidades FCC-I y FCC-II.

Riser	UFCC-I	UFCC-II
Longitud, m	47.6712	35.2552
Diámetro, m	1.2192	1.6002
Reactor		
Longitud, m	11.5824	12.1412
Diámetro, m	6.3500	7.5184
Stripper (Despojador)		
Altura, m	4.8260	6.2484
Diámetro, m	2.59	3.28
Anillo, m	0.711	0.813
Regenerador		
Altura de lecho denso, m	4.572	3.962
Diámetro de lecho denso, m	7.925	8.941
Diámetro de fase diluida, m	8.534	9.804
Diámetro de interfase, m	8.534	9.804
Altura de ciclón de entrada, m	12.202	14.935
Diámetro de ciclón de entrada, m	1.170	1.698
Diámetro de ciclón de salida, m	0.584	0.707

Las dimensiones y un diagrama esquemático de forma detallada de ambas unidades se observan en la **Tabla 18** y **Figura 61a y 61b** siguientes [25,26]:

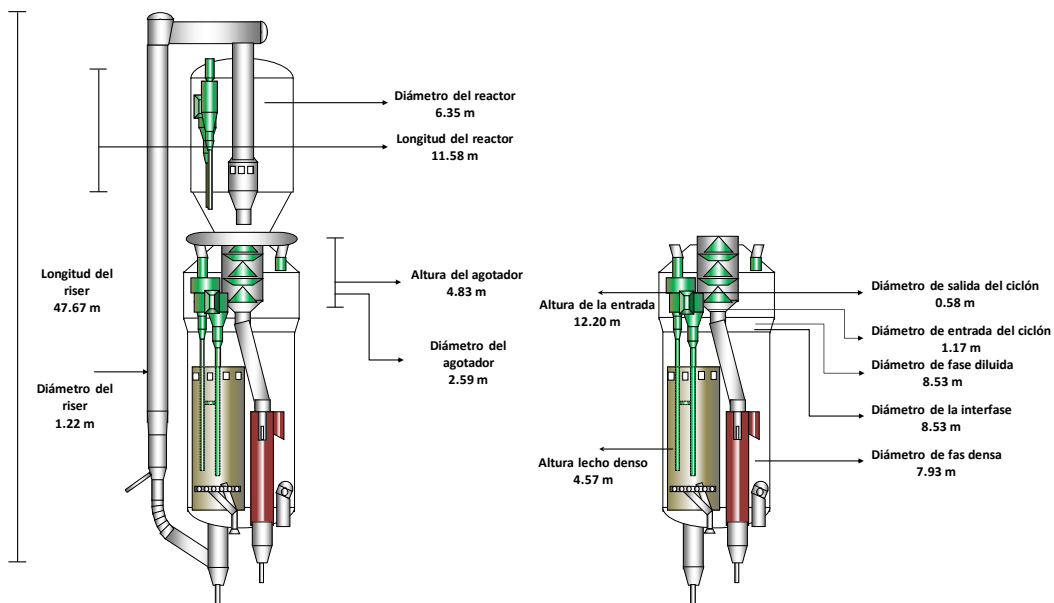


Figura 61a Geometría de la unidad FCC-I [25]

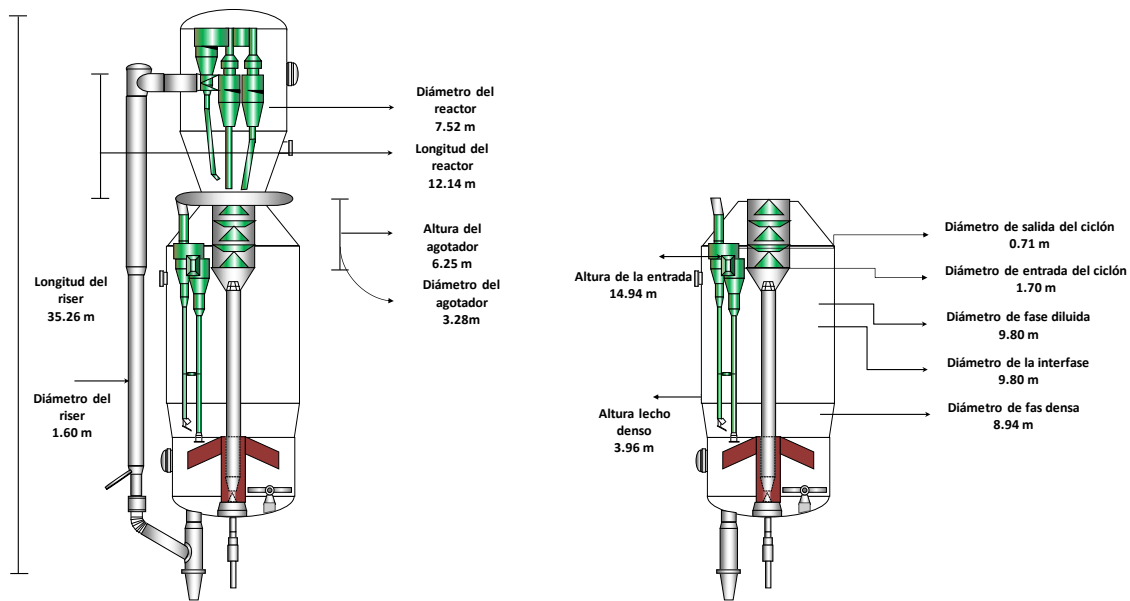


Figura 61b Geometría de la unidad FCC-II [26]

En la **Tabla 19** se presenta la caracterización de lasargas a las unidades FCC-I y FCC-II, así como del crudo tipo Tight/Shale Oil [27].



Tabla 19. Caracterización de los gasóleos y crudos tipo Tight/Shale Oil

Caracterización	FCC-I Gasóleo convencional	FCC-II Gasóleo Hidrotratado	Pozo Furbero 4354 Tipo Shale Oil	Eagle Ford JOG Karnes, County, TX 42-45° API	Eagle Ford DREES Karnes, County, TX 45-48° API
Propiedades Físicas:					
Peso específico 20/4°C	0.9179	0.8937	0.8304	0.8046	0.7951
°API	22.19	26.32	38.9	43.73	45.82
Factor K _{UOP} (calculado)	11.83	12.12	12.40	12.33	12.45
Color ASTM	>8.0 diluido	>8.0 diluido	>8.0	4.5	3.0
Viscosidad @ 98.9°C, mm ² /s	6.83	5.12	3.547	1.350	1.315
Viscosidad @ 98.9°C, SSU	48.56	43.06	-	-	-
Destilación ASTM, °C	D-1160/D-2887	D-1160/D-2887	D-2887	D-2887	D-2887
TIE	222.1/293.0	245.2/310.6	60.2	36.0	36.0
5% vol.	327.0/327.1	363.9/338.0	111.4	75.8	75.8
10% vol.	359.2/361.1	380.1/365.4	132.8	90.2	90.2
30% vol.	413.2/409.9	410.8/403.7	229.8	193.4	183.4
50% vol.	447.8/447.8	435.7/435.7	327.4	297.0	284.6
70% vol.	480.5/480.4	463.3/464.6	433.0	413.0	396.2
90% vol.	525.4/520.8	506.0/503.5	571.4	589.0	571.8
95% vol.	545.7/556.2	517.0/521.0	626.2	-	-
TFE	563.4/578.6	527.6/538.2	704.8	749.0	749.0
Carbón Ramsbottom, % peso	0.14	0.04	1.13	0.53	0.34
Propiedades Químicas:					
Índice de refracción	1.5133	1.4968	1.4746	1.4553	1.4453
Nitrógeno total, ppm	1,061	284	359	138	57
Nitrógeno básico, ppm	315	88.5	63.2	32.7	12.8
Azufre, % peso	2.292	0.706	1.102	0.128	0.082
Absorción Atómica:					
Fe, ppm	1.65	0.91	4.00	5.00	3.90
Ni, ppm	2.02	1.03	<0.02	0.12	0.02
Cu, ppm	0.24	0.18	<0.02	0.07	0.03
V, ppm	5.32	1.74	<0.50	< 0.50	< 0.50
Na, ppm	1.53	0.93	2.64	21.56	11.67
Ca, ppm	1.17	0.74	0.91	4.77	3.70



La información de la **Tabla 19** muestra las propiedades físicas y químicas de las cinco corrientes: peso específico 20/4°C, °API, factor de caracterización K_{UOP} , viscosidad, destilación ASTM D-1160 y D-2887. La gravedad API y el factor de caracterización K_{UOP} son los parámetros que determinan el nivel de desintegración que se puede esperar de cada una de estas cargas. Es importante mencionar que la gravedad API y el factor de caracterización K_{UOP} que presenta el crudo tipo Tight/Shale Oil es una indicación de su alto contenido de compuestos parafínicos y que hacen que estas corrientes de hidrocarburos sean un candidato importante para alimentar a las unidades de desintegración catalítica fluidizada FCC [27].

Los factores K_{uop} para las cargas de las unidades FCC oscilan normalmente en el rango de 11.0 a 12.5.

- Factor K_{uop} entre 11.0 y 11.5, se consideran aromáticas (menos gasolina y más octano)
- Factor K_{uop} entre 11.5 a 11.8, se consideran nafténicas (gasolina y octano)
- Factor K_{uop} mayor a 11.8 se consideran parafínicas (más gasolina y disminución de octano)

Por otra parte, la destilación ASTM-2887 (TBP simulada) también proporciona información de cuál es el contenido de nafta y diésel en la mezcla de hidrocarburos.

Por otra parte, una comparación con las propiedades fisicoquímicas del gasóleo de vacío (GOLV) muestra diferencias significativas principalmente en los contenidos de azufre, nitrógeno y metales, principalmente Sodio. Para la calibración de ambas unidades FCC se va a utilizar la caracterización de los catalizadores frescos y de equilibrio, y composición de los productos de gas que se muestran en las **Tablas 21** y **Tabla 22**.

IV.4 Información estadística de operación de las unidades industriales FCC-I y FCC-II.

Las condiciones de operación a considerar como base y que es la representativa de ambas unidades de proceso se reportan en la **Tabla 20**.



Tabla 20. Condiciones de operación representativa de las unidades FCC-I y FCC-II [28].

Condiciones de operación	Unidad FCC-I	Unidad FCC-II
Carga fresca, BPD	28,247	32,089
CFR	1.0	1.0
Temperatura de reacción, °C	520	514
Temperatura regenerador fase densa, °C	684	672
Temperatura regenerador fase diluida, °C	706	696
Circulación de catalizador, Ton/min.	20.26	28.57
Relación catalizador/aceite	6.46	8.95
Carbón en catalizador regenerado, % peso	0.39	0.08
Consumo de catalizador, lb/Bl	0.18	0.23
Temperatura de precalentamiento de carga, °C	265	139
Temperatura gases de combustión, °C	637	679
Flujo de aire del soplador, m ³ /hr	102,356	131,235
Vapor de dispersión, Kg/hr	3,724	8,331
Vapor de agotamiento, Kg/hr	2,165	3,393
Relación H ₂ /Coque, % peso	5.14	6.75
Presión del regenerador, Kg/cm ²	1.92	1.94

Como se observa en la **Tabla 20**, los datos mostrados indican que la unidad FCC-I opera muy por debajo de su capacidad de diseño lo que indica un índice de ocupación de 0.71, mientras que la unidad FCC-II que también está por debajo de su capacidad de diseño de proceso indica un índice de ocupación de 0.80.

La unidad FCC-I es una unidad de combustión parcial, normalmente su temperatura de reacción de operación es de 515 a 524°C, y las temperaturas del regenerador no deben exceder de 704°C debido al límite metalúrgico. El contenido de carbón regenerado oscila en valores de 0.20 % peso hasta 0.35% peso. La unidad FCC-II es una unidad de combustión completa, su temperatura de reacción de operación es de 535 a 540°C, y las temperaturas del regenerador son mayores a los 710°C, ya que su límite metalúrgico es mayor a 705°C. El contenido de carbón regenerado normalmente es menor a 0.10 % peso debido al exceso de oxígeno con que opera el regenerador.

A fin de complementar la información requerida para la calibración, la **Tabla 21** muestra los parámetros correspondientes al catalizador fresco y de equilibrio de la unidad de combustión parcial y de combustión total, los cuales deben alimentarse junto con la



información anteriormente descrita, para que el simulador pueda proporcionar una cinética de reacción con base en la huella establecida en el simulador Aspen HYSYS CatCracker® y modificada de acuerdo a la caracterización de la carga actual detallada.

Tomando en consideración el escenario, en donde el procesamiento de crudos tipo Tight/Shale Oil podría darse preferentemente en unidades FCC que procesan actualmente gasóleos convencionales, a continuación, se tiene la información base para la calibración del simulador.

Tabla 21. Propiedades del Catalizador de referencia fresco y de equilibrio [28].

Catalizador Fresco	Unidad FCC-I	Unidad FCC-II
ZSM-5 por Unidad de Masa de Mezcla Base		
Capacidad calorífica del Catalizador, Kcal/Kg °C	0.262	0.262
Contenido de:		
Zeolita, % peso		
Alúmina, % peso	42.7	45.2
Tierras raras, % peso	2.18	2.13
Catalizador de equilibrio		
Vanadio, ppm	1,712	1,970
Níquel, ppm	438	402
Sodio, ppm	2,300	2,550
Fierro, ppm	4,325	4,300
Cobre, ppm		
Inventario de Catalizador, Kg	180,000	240,000
MAT en el equilibrio, % peso	75.3	71.0

En la **Tabla 22** se muestra la composición del gas seco y gas LP de la unidad que se va a simular.

Tabla 22. Composición de las corrientes de Gas Seco y Gas LP [28].

COMPOSICIÓN	Gas Seco		Propano-Propileno		Butano-Butileno	
	% mol		% vol.		% vol.	
	Unidad FCC-I	Unidad FCC-II	Unidad FCC-I	Unidad FCC-II	Unidad FCC-I	Unidad FCC-II
Inertes	8.59	14.85				



H ₂	10.31	15.07				
CO ₂	0.02	0.02				
H ₂ S	0.00	0.00				
C ₁	19.48	21.41				
C ₂	22.64	16.16	0.06	1.26	0.00	0.00
C ₂ ⁼	19.31	28.26				
C ₃	3.22	0.81	27.45	22.78	2.05	4.88
C ₃ ⁼	13.82	2.29	72.45	75.96	1.12	2.28
iC ₄	0.88	0.52	0.04	0.00	33.99	43.38
nC ₄	0.20	0.09	0.00	0.00	9.44	8.43
1C ₄ ⁼	0.21	0.07	0.00	0.00	11.36	8.87
iC ₄ ⁼	0.24	0.07	0.00	0.00	16.68	9.76
2tC ₄ ⁼	0.25	0.07	0.00	0.00	14.33	10.06
2cC ₄ ⁼	0.19	0.06	0.00	0.00	10.74	8.86
1,3C ₄ ⁼			0.00	0.00	0.00	0.00
C ₅ ⁺	0.64	0.25	0.00	0.00	0.29	3.48
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

La **Tabla 23**, muestra la caracterización de los productos líquidos de ambas unidades.

Tabla 23. Caracterización de las corrientes de los productos líquidos (Gasolina, Aceite Cíclico Ligero y Aceite Decantado) [28]

GASOLINA	Unidad FCC-I	Unidad FCC-II
Peso específico 20/4°C	0.743	0.744
PVR, lb/pulg ²	7.2	10.2
Dest. ASTM D.86, °C		
TIE	43	35
10% vol.	57	51
50% vol.	101	106
90% vol.	183	188
TFE	214	223
Octano RONC	91.6	92.1
Octano MONC	81.3	81.7
Azufre total, ppm	2,189.41	220.38
ACEITE CÍCLICO LIGERO		
Peso específico 20/4°C	0.954	0.963
Dest. ASTM D.86, °C		
TIE	192	222



10% vol.	232	247
50% vol.	261	262
90% vol.	316	298
TFE	344	333
Azufre total, % peso	2.830	-
ACEITE DECANTADO		
Peso específico 20/4°C	1.063	0.984
Azufre total, % peso	4.233	0.69
Sedimentos, % vol.	0.18	0.17

En la **Tabla 23**, en la unidad FCC-I se observa que la TFE de la gasolina es de 214°C, mientras que la TIE del aceite cíclico ligero inicia en 192°C, lo cual indica que hay un traslape del aceite cíclico ligero en la gasolina, ya que la TFE de la gasolina establecida es de 221.1°C; mientras que en la unidad FCC-II se tiene una TFE de la gasolina de 223°C, mientras que la TIE del aceite cíclico ligero inicia en 222°C, indicativo de que no hay un traslape del aceite cíclico ligero en la gasolina, pero sí de la gasolina en el aceite cíclico ligero. Los resultados promedio de productos reportados de ambas unidades se muestran a continuación en la **Tabla 24**, en el periodo de ya indicado:

Tabla 24. Rendimientos de productos industriales de las unidades FCC-I y FCC-II [28]

Rendimiento de productos	Unidad FCC-I	Unidad FCC-II
	Planta, % vol.	Planta, % vol.
Gas combustible, m ³ /B	6.93	3.72
H ₂ S, m ³ /B	1.31	0.32
Propano-Propileno	12.01	15.98
Butano-Butileno	20.47	18.01
Gas LP	32.48	33.99
Nafta C ₅ 430°F	55.16	72.26
RONC	91.90	92.10
MONC	81.40	81.70
Azufre, % peso	0.22	0.02
ACL 221.1-343.3°C	14.11	7.50
Fondos 343.3°C +	7.40	3.09
Total	109.16	116.85
Conversión	78.49	89.41



IV.5 Resultados de la aplicación del módulo CatCracker® Aspen HYSYS V 11.0

Para confirmar los rendimientos de balance de materia y de energía, se requirió calibrar el simulador **Aspen HYSYS CatCracker®**, para lo cual se utilizaron los rendimientos mostrados en la **Tabla 24**

A continuación, en la **Tabla 25**, se muestra la comparación de los resultados obtenidos de la calibración-simulación, con los rendimientos reportados, corregidos y normalizados de cada unidad FCC.

Tabla 25. Comparación de los rendimientos de productos de la simulación-calibración y de las plantas industriales.

Rendimiento de productos	Unidad FCC-I				Unidad FCC-II			
	Calibración, %vol.	Report, % vol.	Correg, % vol.	Norm, % vol.	Calibración, %vol.	Report, % vol.	Correg, % vol.	Norm, % vol.
Gas seco, m ³ /B	5.42	6.93	5.57	5.49	4.10	3.72	3.65	3.62
H ₂ S, m ³ /B	1.33	1.31	1.31	1.29	0.53	0.32	0.32	0.32
Propano-Propileno	14.87	12.01	15.22	14.99	16.67	15.98	17.32	17.15
Butano-Butileno	20.29	20.47	20.12	19.83	16.39	18.01	16.18	16.02
Gas LP	35.16	32.48	35.34	34.82	33.06	33.99	33.50	33.17
Nafta C₅ 221.1°C	55.52	55.16	58.37	57.51	67.84	72.26	75.18	74.44
RONC	91.1	91.6	91.9	91.9	92.0	92.1	92.1	92.1
MONC	81.0	81.3	81.4	81.4	81.7	81.7	81.7	81.7
Azufre, % peso	0.20	0.22	0.22	0.22	0.01	0.02	0.02	0.02
ACL 430-343.3°C	12.32	14.11	12.73	12.55	9.58	7.50	6.57	6.50
Fondos 343.3°C+	7.24	7.40	5.74	5.65	2.69	3.09	1.76	1.74
Coque, % peso	8.22	6.98	6.98	6.98	8.25	5.57	5.57	5.57
Total	110.25	109.16	112.18	110.54	113.17	116.85	117.01	115.85
Conversión	80.43	78.49	81.53	81.80	87.73	89.41	91.68	91.76
Balance, % peso	100.00	101.36	101.38	100.00	100.00	101.45	100.94	100.00

(Report.) Reportado por la planta, (Correg.) Corregido @ 221°C, (Norm.) Normalizado para cierre de balance al 100 % peso



Como se puede observar en la **Tabla 25**, los rendimientos obtenidos con el módulo CatCracker® de aspen HYSYS, en cada unidad FCC, son muy similares o cercanos a los reportados de forma industrial en cada unidad FCC, con ciertas diferencias. Se observa que las diferencias en ambas unidades, el balance de materia no cierra al 100% peso, es decir está en el $\pm 2\%$ peso permitido, sin embargo se tienen que corregir los rendimientos y normalizar el cierre del balance de materia al 100% peso, esto debido a que la separación de los productos no es al 100%, ya que hay traslapes de los productos en la torre fraccionadora y los rendimientos se corrigen conforme a lo descrito en el siguiente párrafo que es el procedimiento normal; una vez corregidos los rendimientos de los productos y la normalización, se observará que se favorece el rendimiento de gasolina y en algunos casos puede disminuir, dependiendo de la temperatura al 90% de la gasolina que se considere en la operación normal. El rendimiento de coque está dentro de los parámetros permisibles de operación de cada unidad FCC, por lo que el balance térmico se mantiene. Los rendimientos de gasolina y de aceite cíclico ligero generalmente son corregidos en una base del rango de ebullición constante. Las bases más utilizadas son los puntos finales de la gasolina: 221.1°C y del ACL: 337.7°C.

- A la corriente de Gas Seco se le disminuye la cantidad de hidrocarburos C_3^+ que arrastra.
- Para las corrientes de Propano-Propileno y Butano-Butileno, se contabilizan exclusivamente los componentes propios de estas corrientes y se adicionan los que son arrastrados en el Gas Seco.
- El rendimiento de Gasolina se corrige aumentando los C_5^+ presentes en las corrientes de Gas Seco, Propano-Propileno y Butano-Butileno, así como por la T90% vol. en la Destilación ASTM D-86, tomando como T90% vol. base de 175.0°C para la unidad FCC-I. Los rendimientos de ACL y Fondos se corrigen tomando 350°C como T90% vol base para el ACL.
- El octano RONC y el octano MONC se corrigen por 0.15 y 0.09 unidades por cada psi de PVR de la gasolina tomando como referencia @ 7.0 psi, 0.8 y 0.4 unidades por cada 10°C de la temperatura de reacción con referencia @ 521°C y 0.3 y 0.18 unidades por cada 10°C de temperatura final de ebullición con referencia @ 221.1°C. [24].



Así mismo, se observa que el cierre del balance en cada unidad FCC es por arriba del cierre al 100 % peso, sin embargo, es importante mencionar que están dentro del parámetro de error, es decir en el ± 2.0 % peso, lo que indica que la calibración-simulación está dentro de los resultados industriales esperados.

Cuando se realiza la corrección de los rendimientos a nivel industrial, se toma como base la temperatura de ebullición al 90% de la destilación ASTM D-86 de la nafta y posteriormente se lleva @221°C y se estima la gasolina traslapada en el ACL, así como el ACL traslapado en la nafta, conforme al método establecido en el IMP [29] tomando como base el Catalagrama de GRACE Davison [24]; lo mismo se hace para el rendimiento del ACL y de los Fondos. Posteriormente se normalizan todos los rendimientos para que el cierre del balance cierre al 100% peso, como se observa en la **Tabla 22**.

IV.5.1 Factores de calibración.

Una vez introducida la información anteriormente descrita, el simulador estima los factores de calibración que modifican las velocidades de reacción en el sistema que permiten representar de manera precisa las reacciones que se llevan a cabo y así obtener los rendimientos de los productos del proceso, los factores de calibración en resumen que proporciona el módulo CatCracker[®] de Aspen HYSYS V 11.0 son:

- Riser Kinetic Tuning
- Light Ends Distribution
- Metals Balance
- Catalyst Activity Tuning
- Stripper Tuning
- Heat Balance
- SO_x for Sulfur Balance
- Regenerator 2 Heat Balance
- Thermal Cracking
- CRC Response
- MAT Tuning



Y en la **Tabla 26**, se especifica cada uno de los 77 factores de calibración obtenidos de cada unidad FCC.

Tabla 26. Factores de calibración de las unidades FCC-I y FCC-II.

Factores de calibración	Unidad FCC-I	Unidad FCC-II
Riser Kinetic Tuning		
Activity on Pathways to C Lump	1.02114	0.60205
Activity on Pathways to G Lump	0.23363	-0.15176
Activity on Pathways to L Lump	1.33434	2.44490
Metals Coke Activity	0.00005	0.00007
Light Ends Distribution		
Light Gas Delumping to Ethane	16.52194	11.52951
Light Gas Delumping to Ethylene	9.14921	11.52799
Light Gas Delumping to Propane	13.78000	21.64588
Light Gas Delumping to Propylene	9.20497	12.81364
Light Gas Delumping to n-Butane	16.05555	13.20457
Light Gas Delumping to isoButane	14.03867	17.74374
Light Gas Delumping to Butenes	7.47591	5.46838
Light Gas Delumping to n-Pentane	2.29049	2.55296
Light Gas Delumping to isoPentane	0.65309	0.57335
Light Gas Delumping to Pentenes	0.93597	0.84409
Butene Delumping to Isobutene	0.25154	0.20244
Butene Delumping to 1Butene	0.21762	0.23269
Butene Delumping to c2Butene	0.22972	0.27239
Butene Delumping to Butadiene	0.00284	0.00580
Isopentane Delumping to Cyclopentane	0.02141	0.02141
Pentene Delumping to 3m1Butene	0.03506	0.03506
Pentene Delumping to 1Pentene	0.11995	0.11995
Pentene Delumping to 2m1Butene	0.02345	0.02345
Pentene Delumping to c2 Pentene	0.15439	0.15439
Pentene Delumping to t2Pentene	0.25625	0.25625
Pentene Delumping to Cyclopentene	0.01758	0.01758
Pentene Delumping to Isoprene	0.03499	0.03499
G Lump Delumping to Benzene	0.00739	0.00802
Metals Balance		
Catalyst Fines Vanadium Factor	0.30000	0.30000
Catalyst Fines Nickel Factor	0.30000	0.30000
Catalyst Fines Sodium Factor	0.83333	0.83333
Catalyst Fines Iron Factor	0.25625	0.25625
Catalyst Fines Copper Factor	0.30000	0.30000



Bias on Total Feed Vanadium	0.00041	0.00004
Bias on Total Feed Nickel	0.00017	0.00008
Bias on Total Feed Sodium	0.00010	0.00003
Bias on Total Feed Iron	0.00003	-0.00003
Bias on Total Feed Copper	0.00002	0.00002
Catalyst Activity Tuning		
Catalyst Deactivation Factor	0.78706	0.78706
Catalyst Surface Area Parameter	-14.48447	-14.48447
Stripper Tuning		
Effluent per Mass of Catalyst into Stripper	99.67023	80.77350
Stripper Parameter	0.78433	0.98871
Heat Balance		
H to C Ratio for Coke	1.02320	1.07912
Coke Burn Activity	15.37471	15.37902
CO Heterogeneous Burn Activity	-0.92262	-0.92262
CO Homogeneous Burn Activity	11.19160	11.19160
Heat of Cracking Parameter	0.05935	0.05649
Kinetic Coke Activity Factor	0.04246	0.05034
SOx for Sulfur Balance		
Coke Sulfur Correlation Parameter	1.15724	3.54025
MAT Tuning		
Cracking Activity Multiplier	1.19E-05	1.25E-05
Coking Activity Intercept	-1.997834	-1.943763
Regenerator 2 Heat Balance		
Reg 2 H to C Ratio for Coke	0.830139	0.830139
Reg 2 Coke Burn Activity	15.297327	15.297327
Reg 2 CO Heterogeneous Burn Activity	-1.0415488	-1.0415488
Reg 2 CO Homogeneous Burn Activity	11.012213	11.012213
Reg 1 Sox Split Factor	1	1
Ethylene from feed Heavy 3-Ring Aromatic Cores	7.85E-02	7.85E-02
Ethylene from Feed Resid Paraffin	0.1622	0.1622
Ethylene from Feed Resid Naphthenics	0.2911	0.2911
Ethylene from Feed Resid Aromatic Sidechains	0.2683	0.2683
Ethylene from Feed Resid 1-Ring Aromatic Cores	7.85E-02	7.85E-02
Ethylene from Feed Resid 2-Ring Aromatic Cores	7.85E-02	7.85E-02
Ethylene from Feed Resid 3-Ring Aromatic Cores	7.85E-02	7.85E-02
Thermal Cracking		
Entry zone cracking activity	0	0
Entry zone EA over RT (1000F)	25.513285	25.513285
Post riser cracking activity	0	0
Post riser EA over RT (1000F)	25.513285	25.513285
Light Gas Delumping to Hydrogen	519.989327	519.989327



Light Gas Delumping to Ethane	5.51E-02	5.51E-02
Light Gas Delumping to Ethylene	8.17E-02	8.17E-02
Light Gas Delumping to Propane	1.76E-03	1.76E-03
Light Gas Delumping to Propylene	3.57E-03	3.57E-03
Light Gas Delumping to i-Butane	1.27E-03	1.27E-03
Light Gas Delumping to n-Butane	2.37E-03	2.37E-03
Light Gas Delumping to Butylenes	3.94E-03	3.94E-03
CRC Response		
CRC Response Intercept	2	2
CRC Response Slope	3.8	3.8
MAT Tuning		
Global Catalyst Deactivation Factor	3.43E-03	3.43E-03
Catalyst Activity vs. Cracking Factor	2.7	2.7
Catalyst Activity vs. Coking Factor	4.50E-02	4.50E-02

Esta actividad involucra la comparación de los valores estimados y los correspondientes observados en la unidad industrial en un sistema iterativo hasta minimizar la desviación entre ellos. Sin embargo, cuando existe una desviación mayor es necesario realizar ajustes dentro de la calibración a medida que principalmente el rendimiento de productos sea el más semejante entre la calibración y los datos industriales.

Una vez que se ha obtenido una calibración con la desviación más cercana se procede a transferir la información a la modalidad de simulación para poder predecir el comportamiento de las variables más importantes del proceso de desintegración catalítica FCC.

Es importante mencionar que el simulador es capaz de calcular factores de calibración que representan el desempeño de un catalizador base de acuerdo con la huella que se utiliza en la calibración y simulación; y otros corresponden a las propiedades fisicoquímicas del catalizador modificando los parámetros del modelo cinético que se utilizan para predecir el rendimiento de productos, similar al observado en la unidad industrial.

Los factores de calibración asociados a la caracterización del catalizador de la unidad industrial destacan el área superficial tanto de la matriz, así como el de la zeolita, el contenido de alúmina y la presencia del contenido de metales en el E-cat, Níquel y Vanadio. Mientras que los restantes se calculan internamente para minimizar la desviación del



rendimiento de productos entre los observados experimentalmente y los calculados a través de la calibración.

En la **Figura 62**, se muestran los convertidores de cada unidad FCC simulado con el módulo CatCracker® de Aspen HYSYS V11.0.

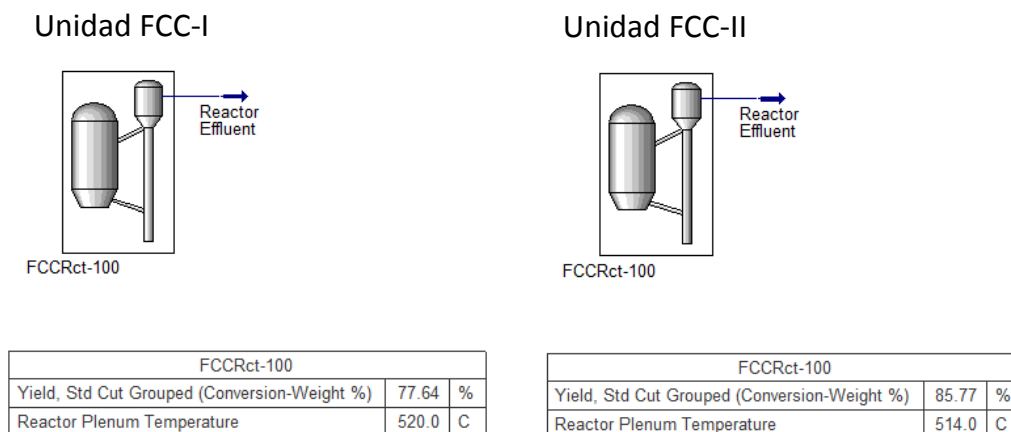


Figura 62. Esquema convertidor FCC Simulado

IV.5.2 Comparación de los resultados obtenidos de la simulación-calibración.

A continuación, en la **Tabla 27**, se observan diferencias entre los resultados obtenidos entre la simulación y la calibración con el módulo CatCracker® de Aspen HYSYS V 11.0.

Tabla 27. Comparación de los resultados de la simulación-calibración

Rendimiento de productos	Unidad FCC-I		Unidad FCC-II	
	Simulación, %vol.	Calibración, % vol.	Simulación, %vol.	Calibración, % vol.
Gas combustible, m ³ /B	2.90	3.28	2.74	1.93
H ₂ S, m ³ /B				
Propano-Propileno	10.19	14.87	10.70	16.67
Butano-Butileno	15.38	20.29	16.58	16.39
Gas LP	25.57	35.16	27.28	33.06
Nafta C₅ 221.1°C	59.59	55.52	67.01	67.84
ACL 221.1-343.3°C	15.02	12.32	9.47	9.58
Fondos 343.3°C +	6.19	7.24	3.54	2.69



Total	106.36	110.25	107.30	113.17
Conversión	78.80	80.43	86.99	87.73
Balance, % peso	100.00	100.00	100.00	100.00

En la **Tabla 27**, se observan diferencias en los rendimientos; dentro del ambiente de simulación, solamente está definida la geometría de cada unidad FCC, caracterización de carga, condiciones de operación, catalizador de equilibrio, pero no las características de las corrientes de los productos, gases y líquidas; las cuales se establecen ya dentro del ambiente de calibración, en lo cual estriba la diferencia en los resultados obtenidos en cada una de ellas.

Se observan diferencias entre los resultados de las calibraciones y de las simulaciones de ambas unidades. En los resultados de las calibraciones los rendimientos de productos obtenidos son muy cercanos a los resultados industriales, debido a las condiciones con que se establecieron los parámetros para la calibración; en los resultados de las simulaciones los rendimientos de productos se aproximan a los rendimientos corregidos y normalizados de cada unidad, lográndose esto con las características de cada producto y corrientes gaseosas que se alimentaron dentro del ambiente de simulación.

IV.6 Mezclas de GOV con Shale Oil en las unidades FCC-I y FCC-II.

Para definir las mezclas de GOV con crudo Tight/Shale Oil, una vez calibradas las dos unidades, se procedió a alimentar las características de la carga tipo Tight/Shale Oil, para lo cual se seleccionó y consideraron las propiedades del crudo no convencional tipo Shale Oil de Eagle Ford, JOG Karnes, County, TX. 42-45°API, descrita en la **Tabla 19**. Primero se acondiciona la carga del crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil, quitando la fracción ligera que no es necesario alimentarla a la unidad FCC dado que sería inerte y es posible tener problemas de separación en los equipos corriente abajo dentro de la unidad, el cual representa alrededor de un 32% vol. de gasolina. De no eliminar esta fracción ligera, es posible que se desintegre a fracciones más ligeras tales como gas LP o bien gas seco.



En las **Tablas 28** y **29** se muestran las propiedades y la destilación ASTM D-2887 consideradas en el escalamiento utilizando el simulador Aspen HYSYS CatCracker® para la predicción de rendimientos de las mezclas con Tight/Shale Oil con gasóleo convencional y Tight/Shale Oil con gasóleo hidrotratado.

En el simulador Aspen HYSYS y el módulo CatCracker®, en la sección Feed Data y Properties, se definen las cargas Feed 1 y Feed 2, en donde se proporciona la caracterización tanto del gasóleo convencional y/o hidrotratado, así como del crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil.

Posteriormente, para obtener la caracterización de las mezclas, se fue variando la proporción de gasóleo convencional y/o hidrotratado con el crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil; se estimó la proporción correspondiente de cargas considerando desde:

- a) **TSO** 90-10 80-20 70-30 60-40 50-50 40-60 30-70 20-80 10-90 **GOV**
- b) **TSO** 90-10 80-20 70-30 60-40 50-50 40-60 30-70 20-80 10-90 **GHDT**

para una carga de proceso de 40,000 BPD de cada unidad FCC, en la sección de Operation y Feeds. Conforme se varió la proporción de mezcla, se fueron obteniendo las propiedades correspondientes de la mezcla como, peso específico 60/60°F, destilación ASTM D-2887, nitrógeno básico y total, contenido de azufre, metales, como se observan en las Tablas 25 y 26, las cuales se visualizaron en la pestaña Result y posteriormente en Feed Blend.



Tabla 28. Caracterización de la mezcla Tight/Shale Oil y gasóleo convencional.

Mezcla Tight/Shale Oil-GOV	100%	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%	0%
Gravedad específica 60/60°F	0.8075	0.8187	0.8301	0.8414	0.8528	0.8641	0.8754	0.8868	0.8980	0.9095	0.9207
°API	43.73	41.34	38.95	36.68	34.43	32.25	30.14	28.06	26.06	24.07	22.19
Factor Kuop	12.33	12.28	12.23	12.18	12.13	12.08	12.03	11.98	11.93	11.88	11.83
Destilación ASTM D2887											
TIE	127	129	132	139	138	144	159	159	176	198	293
5%	142	146	151	163	167	177	195	200	231	276	327
10%	155	161	169	182	191	207	230	246	276	310	361
30%	223	235	252	268	287	309	321	336	345	359	410
50%	311	322	336	348	359	366	370	372	379	384	449
70%	422	427	428	430	430	432	434	436	436	458	480
90%	596	574	567	554	540	518	508	508	507	504	521
95%	708	686	648	630	606	573	551	538	518	517	556
TFE	764	746	739	729	716	695	684	677	664	630	579
Carbón Ramsbottom, % peso	0.530	0.491	0.452	0.413	0.374	0.335	0.296	0.257	0.218	0.179	0.140
N ₂ básico, ppm	32.7	64.0	95.3	125.1	154.6	183.1	210.8	238.1	264.2	290.3	315.0
N ₂ total, ppm	138.0	240.2	342.7	440.2	536.6	629.7	720.4	809.5	895.0	980.3	1061.0
Azufre, % peso	0.1280	0.3677	0.6080	0.8366	1.0625	1.2809	1.4935	1.7024	1.9028	2.1028	2.2920
Índice de Refracción	1.4553	1.4611	1.4669	1.4727	1.4785	1.4843	1.4901	1.4959	1.5017	1.5075	1.5133
Vanadio, ppm	0.50	0.98	1.46	1.95	2.43	2.91	3.39	3.87	4.36	4.84	5.32
Niquel, ppm	0.12	0.31	0.50	0.69	0.88	1.07	1.26	1.45	1.64	1.83	2.02
Sodio, ppm	21.56	19.56	17.55	15.55	13.55	11.55	9.54	7.54	5.54	3.53	1.53
Fierro, ppm	5.00	4.67	4.33	4.00	3.66	3.33	2.99	2.66	2.32	1.99	1.65
Cobre, ppm	0.07	0.09	0.10	0.12	0.14	0.16	0.17	0.19	0.21	0.22	0.24
Calcio, ppm	4.77	4.41	4.05	3.69	3.33	2.97	2.61	2.25	1.89	1.53	1.17



El carbón residual se define como el residuo carbonoso formado después de la destrucción térmica de una muestra. Las desintegradoras catalíticas están generalmente limitadas en la capacidad de quemado de coque, por lo tanto, la inclusión de residuo en la carga produce más coque y obliga a una reducción en los rendimientos de la FCC. Las cargas con gasóleo convencional generalmente tienen un carbón residual menor del 0.5% peso; para cargas que contiene residuo, el número puede ser tan alto como 15% peso [10].

Como se puede observar, el bajo contenido de Azufre es una ventaja muy atractiva que presenta este tipo de crudos Tight/Shale Oil, ya que como se puede observar en la **Tabla 25** el contenido es como de un 85% menor comparado con el del GOV lo cual permitirá una baja severidad en la operación del proceso de hidrosulfuración de la gasolina producto de reacción de desintegración.

La información contenida en esta **Tabla 28** muestra que el gasóleo de vacío que se alimenta a la unidad FCC no contiene gasolina, sin embargo, en tanto se mezcla con el crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil la cantidad de gasolina que se alimenta a la unidad puede cambiar desde 0% (1.5% vol. al 90% GOLV) hasta 29.3% vol. correspondiendo al Tight/Shale Oil al 100 %. En principio es posible que una porción de esta fracción se desintegre a fracciones más ligeras tales como gas LP o bien gas seco.



Tabla 29. Caracterización de la mezcla Tight/Shale Oil y gasóleo hidrotratado.

Mezcla Tight/Shale Oil-GHDT	100%	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%	0%
Gravedad específica, 60/60°F	0.8075	0.8163	0.8253	0.8342	0.8431	0.8521	0.8610	0.8699	0.8788	0.8878	0.8966
°API	43.73	41.85	39.95	38.13	36.32	34.57	32.85	31.16	29.52	27.88	26.32
Factor Kuop	12.33	12.31	12.29	12.27	12.25	12.23	12.20	12.18	12.16	12.14	12.12
Destilación ASTM D2887											
TIE	127	143	146	154	152	159	176	176	194	219	311
5%	142	163	168	181	186	197	217	223	257	307	338
10%	155	171	179	193	202	219	244	261	292	328	365
30%	223	234	251	267	286	307	319	334	343	357	404
50%	311	314	327	339	350	357	360	362	369	374	436
70%	422	412	413	415	415	416	418	420	420	442	465
90%	596	553	546	533	520	499	489	489	488	485	504
95%	708	650	614	597	575	543	522	510	491	490	521
TFE	764	699	692	683	671	651	641	634	622	590	538
Carbón Ramsbottom, % peso	0.530	0.481	0.432	0.383	0.334	0.285	0.236	0.187	0.138	0.089	0.040
N ₂ básico, ppm	32.7	38.7	44.8	50.6	56.4	62.1	67.6	73.0	78.2	83.5	88.5
N ₂ total, ppm	138.0	153.8	169.7	185.0	200.1	214.8	229.2	243.4	257.2	270.9	284.0
Azufre, % peso	0.1280	0.1905	0.2536	0.3139	0.3739	0.4321	0.4892	0.5454	0.5998	0.6542	0.7060
Índice de Refracción	1.4553	1.4595	1.4636	1.4678	1.4719	1.4761	1.4802	1.4844	1.4885	1.4927	1.4968
Vanadio, ppm	0.50	0.63	0.77	0.90	1.03	1.15	1.27	1.40	1.51	1.63	1.74
Niquel, ppm	0.12	0.22	0.32	0.41	0.51	0.60	0.69	0.78	0.86	0.95	1.03
Sodio, ppm	21.56	19.33	17.08	14.92	12.78	10.71	8.67	6.66	4.72	2.78	0.93
Fierro, ppm	5.00	4.56	4.11	3.68	3.26	2.85	2.44	2.05	1.66	1.28	0.91
Cobre, ppm	0.07	0.08	0.09	0.11	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17	0.18
Calcio, ppm	4.77	4.37	3.96	3.56	3.16	2.76	2.35	1.95	1.55	1.14	0.74



Conforme se aumenta la proporción de crudo tipo Tight/Shale Oil en la mezcla, la concentración de Azufre disminuye, pero en menor proporción respecto al gasóleo convencional.

Para el caso de las impurezas o contaminantes, que es el caso del contenido metálico presentes en la carga los cuales afectan de manera severa al catalizador, se puede observar que a medida que se aumenta la fracción volumétrica del crudo tipo Tight/Shale Oil dentro de la mezcla tanto con gasóleo convencional como con gasóleo hidrotratado la presencia de estos disminuye de manera notoria, exceptuando el contenido de Sodio, debido a que el crudo tipo Tight/Shale Oil contiene una mayor cantidad de Sodio en comparación con los gasóleos.

En lo que se refiere a la gravedad $^{\circ}$ API se puede observar que para las mezclas de ambos gasóleos (gasóleo convencional y gasóleo hidrotratado) existe un aumento, en mayor grado para el GOV comparado con el GHDT conforme se disminuye la proporcionalidad de cada uno de los gasóleos en las mezclas, consecuencia de la naturaleza química de las especies presentes en cada uno de ellos.

También la información contenida en esta Tabla muestra que el gasóleo de vacío que se alimenta a la unidad FCC no contiene gasolina, sin embargo, en tanto se mezcla con el crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil la cantidad de gasolina que se alimenta a la unidad puede cambiar desde 0% (0.6% vol. al 90% GOLV) hasta 29.7 %vol. correspondiendo al Tight/Shale Oil al 100 %, dado que es una carga aún más ligera.

Referente al comportamiento de las curvas de destilación ASTM-D-2887 se puede observar que el crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil tiene una temperatura final de ebullición superior entre 164 y 202 $^{\circ}$ C con respecto a los gasóleos de vacío e hidrotratado, por lo cual se puede suponer que el procesamiento de crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil al 100 % aumentaría el rendimiento de gasolina como resultado de la desintegración de la fracción pesada.

En las **Tablas 30** y **31**, se muestran los productos obtenidos de las mezclas con las principales condiciones de operación.



Tabla 30. Productos obtenidos de la mezcla Tight/Shale Oil y gasóleo convencional

Mezcla	100%TSO - 0%GOV	70%TSO - 30%GOV	50%TSO - 50%GOV	30%TSO - 70%GOV	0%TSO - 100%GOV
Temp. de Reacción, °C	520	520	520	520	520
Temp. Prec. Carga, °C	265	265	265	265	265
Rel. Catalizador/Aceite	37.29	33.20	29.62	26.47	22.63
Gas combustible, m ³ /B	1.90	1.59	2.18	2.90	4.24
H ₂ S, m ³ /B	0.12	0.66	0.93	1.21	1.69
Propano-Propileno	6.10	7.08	7.74	8.50	9.78
Butano-Butileno	13.42	13.69	13.77	13.91	14.12
Gas LP	19.52	20.77	21.51	22.41	23.90
Nafta C ₅ 221.1°C	73.69	64.40	57.84	51.55	42.53
ACL 221.1-343.3°C	6.33	10.79	13.61	16.08	19.42
Fondos 343.3°C +	2.30	7.26	11.17	15.05	20.65
Coque, % peso	4.86	5.01	5.08	5.15	5.27
Total	101.84	103.21	104.12	105.09	106.50
Conversión	91.37	81.95	75.23	68.87	59.93

Tabla 31. Productos obtenidos de la mezcla Tight/Shale Oil y gasóleo hidrotratado

Mezcla	100%TSO - 0%GHDT	70%TSO - 30%GHDT	50%TSO - 50%GHDT	30%TSO - 70%GHDT	0%TSO - 100%GHDT
Temp. de Reacción, °C	514	514	514	514	514
Temp. Prec. Carga, °C	139	139	139	139	139
Rel. Catalizador/Aceite	60.82	54.12	48.46	43.59	37.71
Gas combustible, m ³ /B	2.10	1.80	2.46	3.22	4.56
H ₂ S, m ³ /B	0.13	0.28	0.35	0.42	0.52
Propano-Propileno	6.53	7.93	8.83	9.80	11.31
Butano-Butileno	14.17	15.11	15.56	16.00	16.60
Gas LP	20.70	23.04	24.39	25.80	27.92
Nafta C ₅ 221.1°C	75.93	68.99	63.89	58.86	51.43
ACL 221.1-343.3°C	3.93	7.56	9.95	12.10	15.05
Fondos 343.3°C +	0.94	3.64	5.97	8.38	12.05
Coque, % peso	6.05	6.15	6.20	6.24	6.31
Total	101.50	103.23	104.20	105.13	106.45
Conversión	95.13	88.80	84.09	79.52	72.89

Como se observan en ambas tablas, se llevó a cabo un procesamiento total de carga de 40,000 barriles por día en todos los casos; los rendimientos de gasolina son beneficiados



al procesar mayor volumen de mezcla de crudo tipo Tight/Shale Oil. La producción de gas LP es más baja en el procesamiento de mayor crudo tipo Tight/Shale Oil y gasóleo convencional, sin embargo, se observa el mismo efecto en la mezcla de crudo tipo Tight/Shale Oil y gasóleo hidrotratado, pero la producción tanto de gasolina como de gas LP es mayor en este tipo de mezcla. El gas combustible y el gas amargo también sufren un aumento. Con respecto al coque producido es ligeramente menor en la mezcla con gasóleo convencional y mayor en la mezcla con gasóleo hidrotratado.

IV.7 Casos de Estudio.

IV.7.1 Resultados de mezclas con Gasóleo de Vacío convencional y Tight/Shale Oil y Gasóleo Hidrotratado y Tight/Shale Oil.

Una vez alimentada las características de este crudo no convencional, como mezcla con las características del GOV de cada unidad FCC, se procedió a llevar a cabo las mezclas (variando flujos de GOV y Shale Oil para completar carga de 40,000 BPD) obteniendo los siguientes comportamientos en rendimientos, gravedad específica, contaminantes en la carga, número de octano y azufre en gasolina en cada unidad FCC.

Los resultados que se obtuvieron para cada una de las unidades de desintegración catalítica se pueden observar en las **Figuras 63 a 65**, donde se muestran los diferentes rendimientos volumétricos (Gasolina, GLP, ACL, Fondos) y máxicos (Coque, Gas Seco y Gas Acido) de los productos obtenidos así como los niveles de conversión obtenidos para cada mezcla, estos resultados a simple vista se pueden considerar convincentes y acorde a lo esperado, recordando que solo existió cambio en el tipo de carga que procesa cada una de las unidades catalíticas y no así del catalizador ya que se utilizó el mismo catalizador de proceso que se encuentra circulando en cada una unidad de proceso FCC para la estimación de rendimiento a productos y variables tanto dependientes como independientes del mismo proceso FCC. Normalmente, la producción Gasolina o nafta obtenida ha sido el producto más importante del proceso FCC, considerando el esquema de refinación que se tiene en nuestro país contribuyendo al pool de gasolina en alrededor del 35-40%.



IV.8 Primer caso de estudio: Rendimiento de productos variando concentración de mezcla Tight/Shale Oil vs GOV y GHDT.

A continuación, en la **Figura 63**, se muestra el rendimiento de los productos procesando 100 % de carga de proceso, es decir los 40,000 BPD, en diferentes proporciones de crudo tipo Tight/Shale Oil y gasóleos:

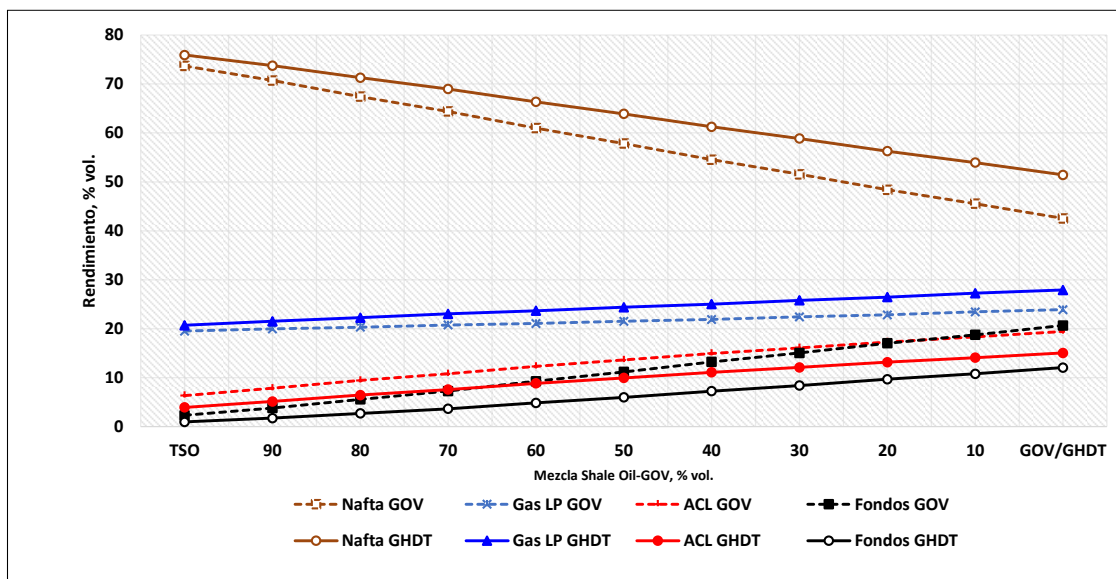


Figura 63. Rendimiento de productos.

En las **Figura 63** se observa que al tener 100% vol. de Tight/Shale Oil el rendimiento de gasolina es casi del 74-77% vol; y el caso contrario al tener 100 de GOV y GHDT el rendimiento de gasolina disminuye a casi el 50% vol; ya que serían cargas muy pesadas, manteniendo las mismas condiciones de operación de cada unidad FCC, es decir 520°C y 514°C, respectivamente.

En lo que se refiere al rendimiento de gas LP, este tiende a aumentar ligeramente conforme la proporción de crudo tipo Tight/Shale Oil disminuye. En relación con el rendimiento de ACL y de fondos, conforme se incrementa la mezcla del crudo no convencional tipo



Tight/Shale Oil, ambos disminuyen, pero con la mezcla del GHDT aún disminuyen más lo cual también favorece a mayores conversiones de la unidad FCC-II.

Es importante mencionar que también estos rendimientos se alcanzan con el catalizador de desintegración normal que se emplearon en ambas unidades FCC, los rendimientos a gasolina y el de gas LP aún podrían ser más altos, si los catalizadores de desintegración se diseñaran a la desintegración de las mezclas de crudos no convencionales con gasóleo convencional e hidrotratado, por las características propias de los crudos tipo Tight/Shale Oil.

En la **Tabla 32**, se observa a manera de resumen los rendimientos de productos variando las mezclas de Shale Oil y de Gasóleo para procesar 40,000 BPD en cada unidad FCC. Es importante mencionar que el tiempo de reacción en la unidad FCC-I es de 2 segundos y en la unidad FCC-II es de 1 segundo, el cual se puede manifestar en el rendimiento de productos.

Tabla 32. Rendimiento de productos

	100%TSO - 0%GOV/GHDT		70%TSO - 30%GOV/GHDT		50%TSO - 50%GOV/GHDT		30%TSO - 70%GOV/GHDT		0%TSO - 100%GOV/GHDT	
	FCC-I	FCC-II	FCC-I	FCC-II	FCC-I	FCC-II	FCC-I	FCC-II	FCC-I	FCC-II
Nafta	73.69	75.93	64.40	68.99	57.84	63.89	51.55	58.86	42.53	51.43
Gas LP	19.52	20.70	20.77	23.04	21.51	24.39	22.41	25.80	23.90	27.92
ACL	6.33	3.93	10.79	7.56	13.61	9.95	16.08	12.10	19.42	15.05
Fondos	2.30	0.94	7.26	3.64	11.17	5.97	15.05	8.38	20.65	12.05

Así mismo, en las **Figuras 64 y 65** se observa que al tener carga 100% vol. de Shale Oil el rendimiento de coque para mantener el balance termodinámico de la unidad FCC es un poco menor que al procesar carga convencional al 100%. Es probable que la mezcla óptima fluctuó entre 60% de Shale Oil, 40% de GOLV, ó 50% de Shale Oil, 50% GOLV, para mantener rendimiento de coque en los valores tradicionales de la FCC, así como la producción de gas seco.

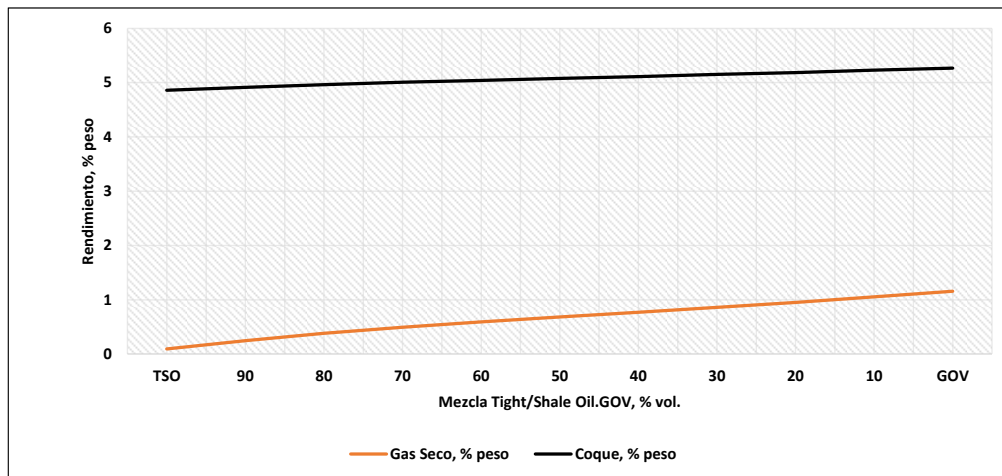


Figura 64. Rendimiento de Gas Seco y Coque Unidad FCC-I.

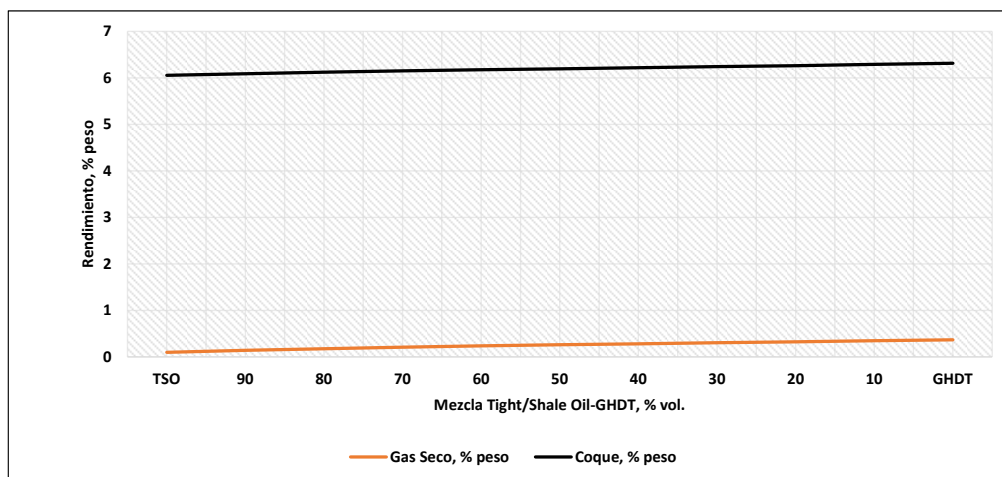


Figura 65. Rendimiento de Gas Seco y Coque Unidad FCC-II.

IV.8.1 Comportamiento de la gravedad específica

Es de esperarse también variación en la gravedad específica con las diferentes proporciones de mezcla, para procesar 40,000 BPD de carga de proceso en cada unidad FCC.

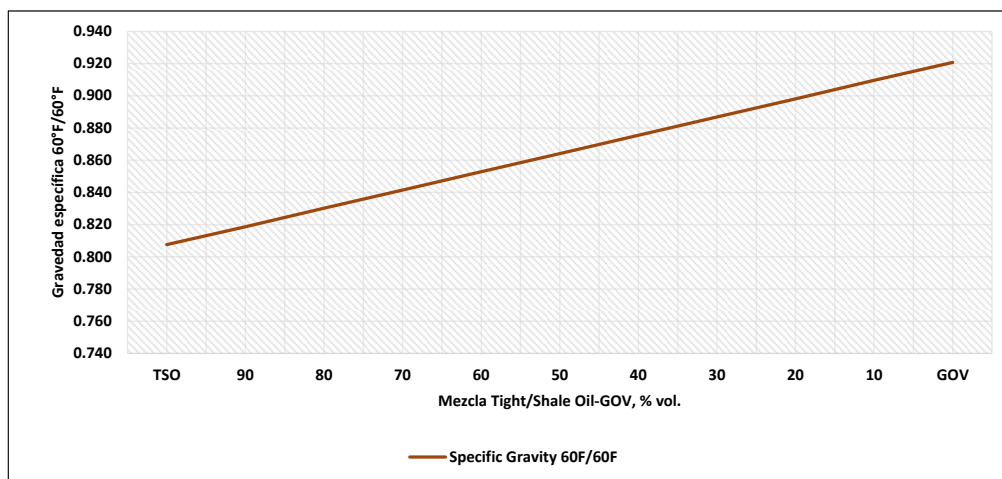


Figura 66. Gravedad específica Unidad FCC-I.

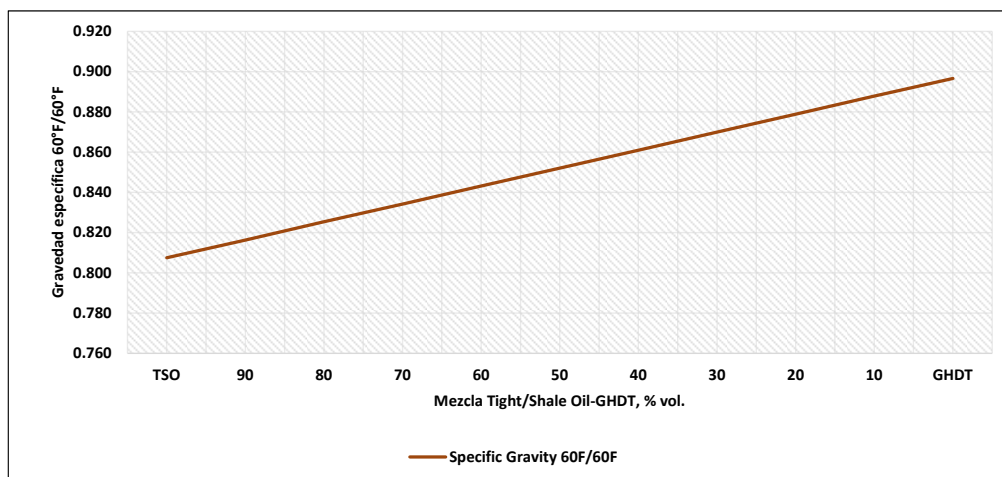


Figura 67. Gravedad específica Unidad FCC-II.

En las **Figuras 66** y **67**, conforme se procesa mayor cantidad de GOV, la carga de proceso tiende a ser más pesada y viceversa.

IV.8.2 Variación del contenido de nitrógeno básico y nitrógeno total

También se observan cambios de este elemento como se observa a continuación:

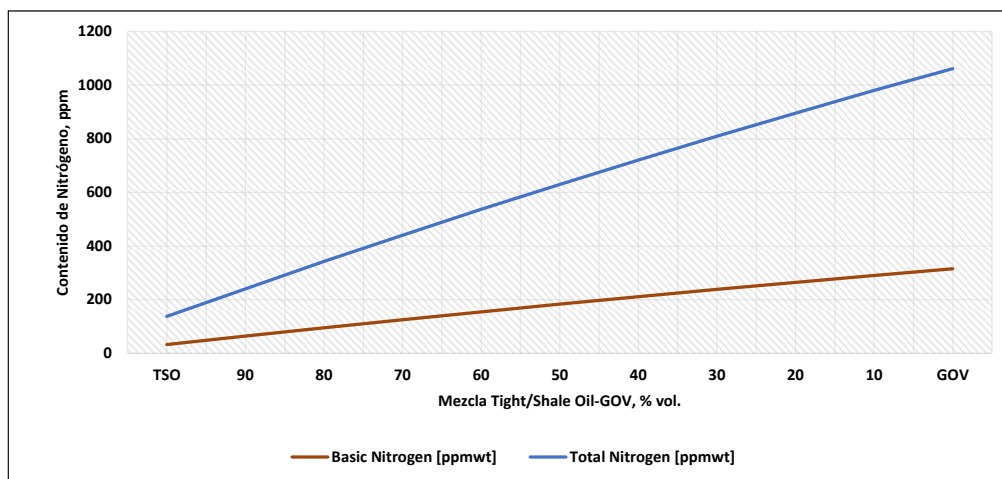


Figura 68. Contenido de N₂ Básico y N₂ Total Unidad FCC-I.

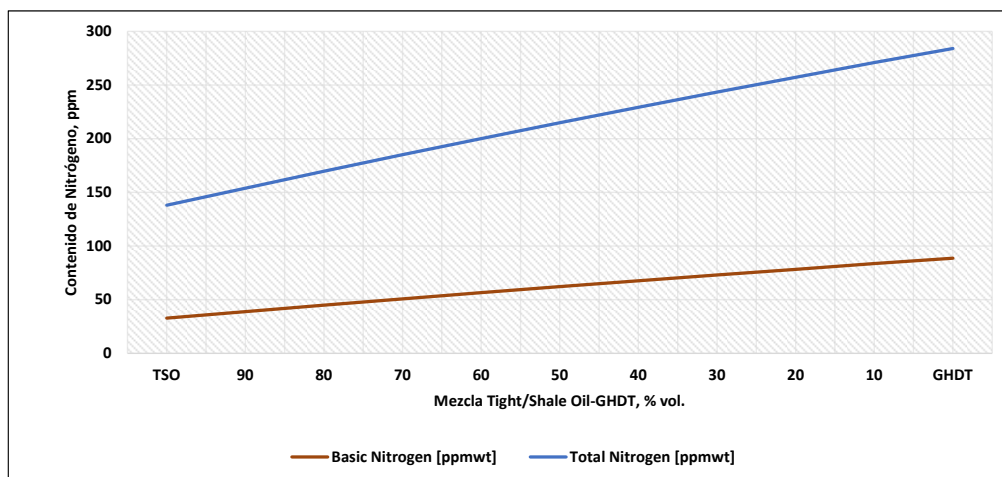


Figura 69. Contenido de N₂ Básico y N₂ Total Unidad FCC-II.

Así mismo en las Figuras 68 y 69, conforme se procesa mayor cantidad de GOV, la carga de proceso tiende a tener más contaminantes de nitrógeno total y nitrógeno básico, que son venenos temporales del catalizador de FCC.



IV.8.3 Comportamiento del contenido de Azufre y Carbón Conradson

En lo que concierne al contenido de azufre y contenido de carbón Ramsbottom, en las **Figuras 70 y 71**, el contenido de azufre total es menor con mayor proporción de procesamiento de Tight/Shale Oil, mientras que el contenido de carbón Ramsbottom es contrario, es decir, se esperaría que el contenido de carbón aumentara conforme se procesa mayor cantidad de GOV, pero en la **Tabla 19** el contenido de Carbón Ramsbottom es menor en la carga a la unidad FCC-I y mayor en el crudo tipo Tight/Shale Oil.

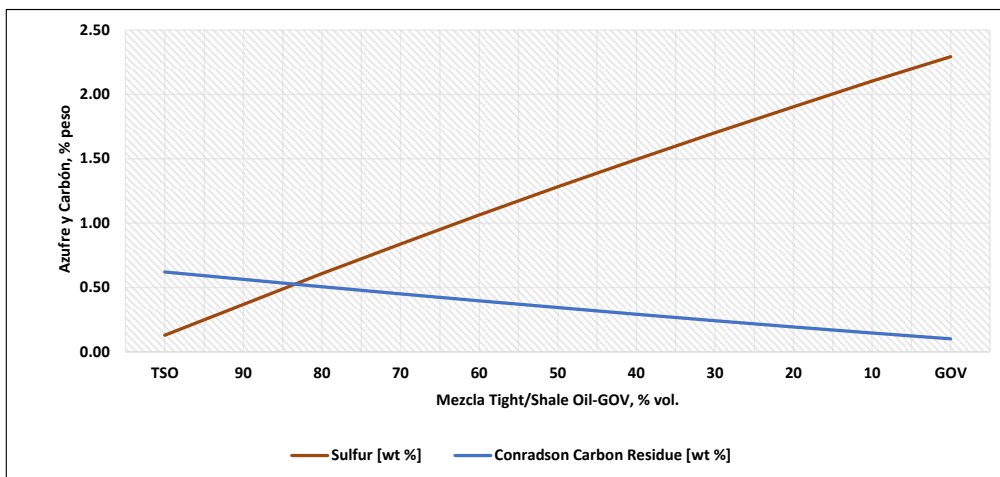


Figura 70. Contenido de Azufre y Carbón Conradson Unidad FCC-I.

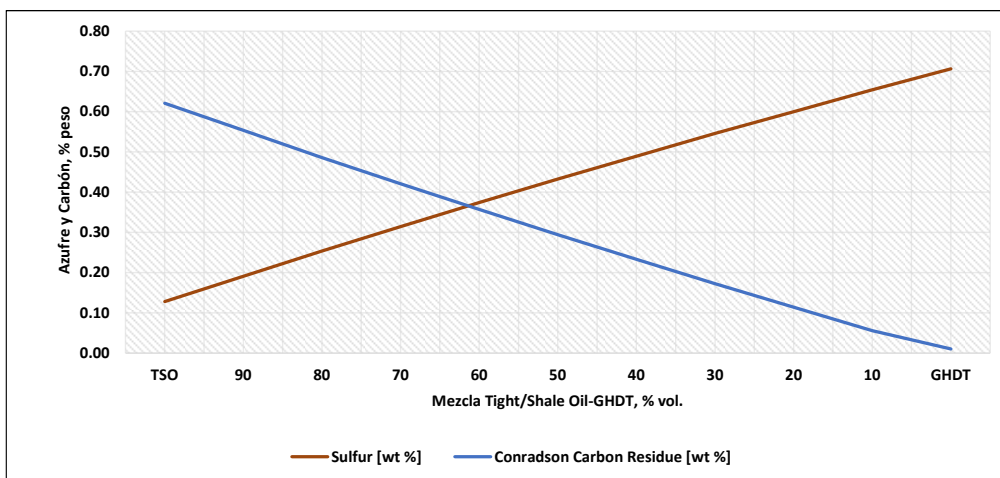


Figura 71. Contenido de Azufre y Carbón Conradson Unidad FCC-II.



IV.8.4 Comportamiento de los contaminantes en la carga a procesar

En lo que se refiere al contenido de metales en las mezclas de cargas, en las **Figuras 72 y 73**, el contenido de Vanadio, Níquel y Cobre tiende a aumentar conforme se procesa menor cantidad de Shale Oil en la unidad FCC-I y en la unidad FCC-II se tiene el mismo efecto de incremento de metales, pero muy ligeramente.

Por otra parte, el contenido de Sodio y Hierro, tienden a disminuir conforme se procesa menor cantidad de Shale Oil, mismo efecto para ambas unidades FCC con el contenido de Carbón Ramsbottom, derivado al mayor contenido de estos metales en crudo Shale Oil y menor contenido en la carga de proceso de la unidad FCC-I de la **Tabla 19**.

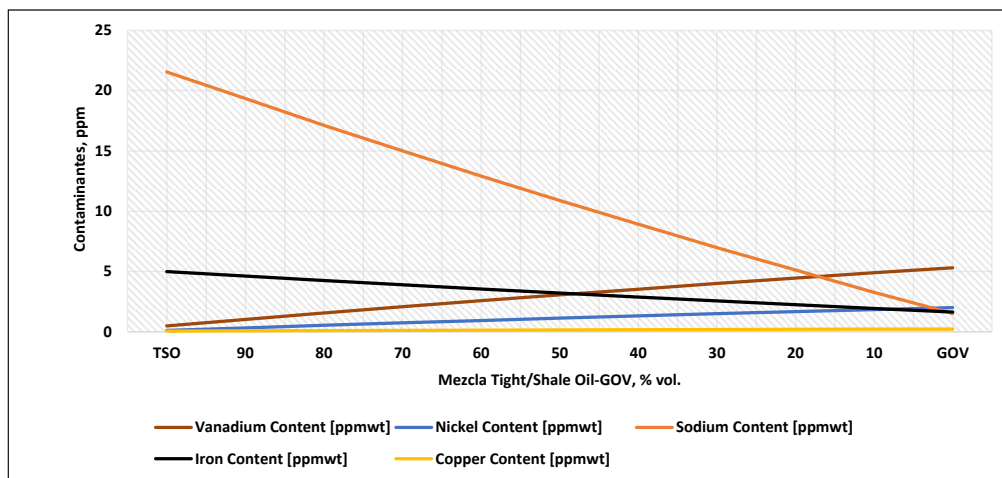


Figura 72. Contenido de Metales Unidad FCC-I.

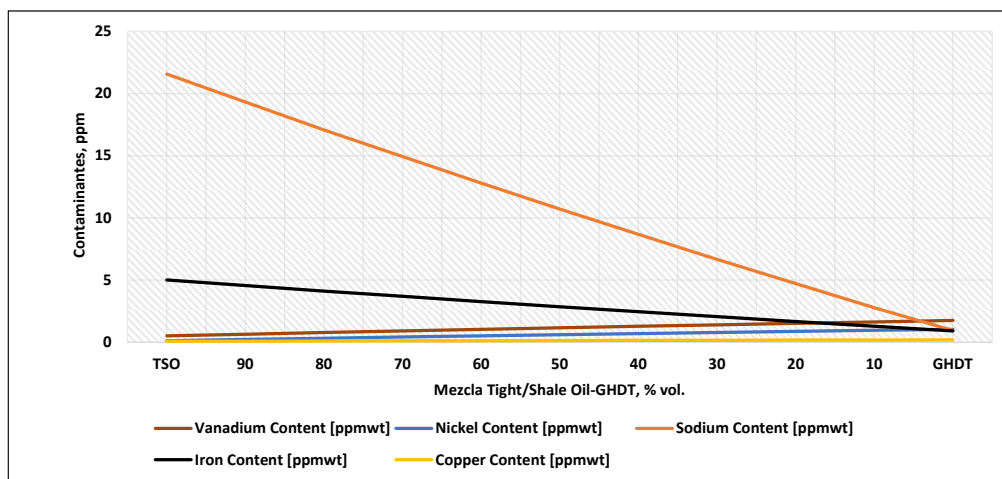


Figura 73. Contenido de Metales Unidad FCC-II.

IV.8.5 Calidad del octano de la nafta

Es importante decir que uno de los desafíos importantes a vencer al procesar cargas tipo Tight/Shale Oil en las unidades FCC, es la disminución tanto del octano RONC como del octano MONC de la nafta obtenida. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran variaciones mínimas, las cuales se pueden observar en las **Figuras 74 y 75** así como en la **Tabla 33**.

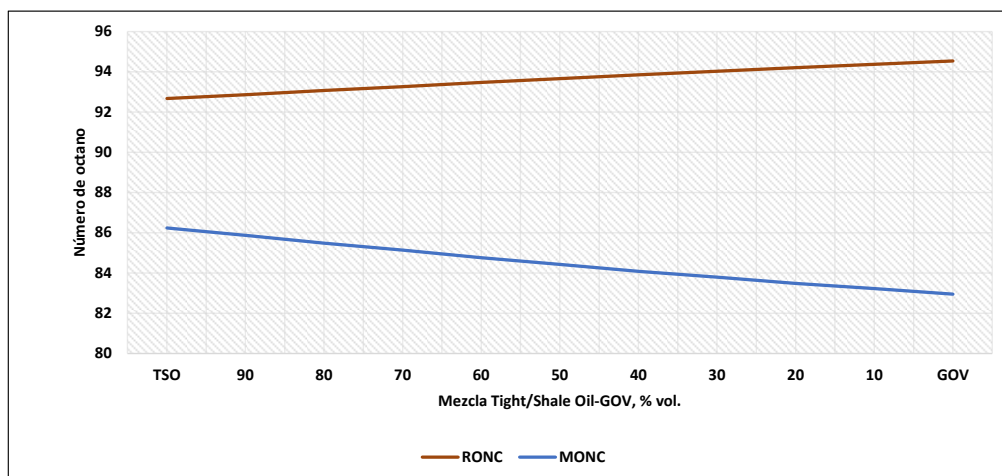


Figura 74. Octano RONC y MONC Unidad FCC-I.

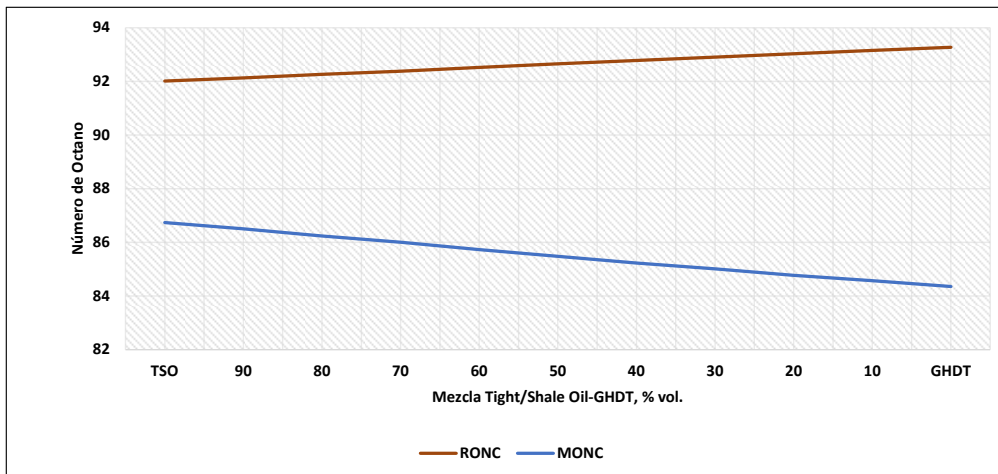


Figura 75. Octano RONC y MONC Unidad FCC-II.

En la **Tabla 33**, se tiene la comparación de los octanos RONC y MONC variando la proporción de las mezclas de Shale Oil y de GOV.

Tabla 33. Comparación de octanos de la nafta

	Datos Reales		100%TSO - 0%GOV/GHDT		70%TSO - 30%GOV/GHDT		50%TSO - 50%GOV/GHDT		30%TSO - 70%GOV/GHDT		0%TSO - 100%GOV/GHDT	
	FCC-I	FCC-II	FCC-I	FCC-II	FCC-I	FCC-II	FCC-I	FCC-II	FCC-I	FCC-II	FCC-I	FCC-II
RON	91.6	92.1	92.67	92.01	93.26	92.38	93.66	92.65	94.02	92.90	94.54	93.27
MON	81.3	81.7	86.23	86.74	85.14	86.00	84.42	85.48	83.79	85.01	82.95	84.35

Una de las propiedades fisicoquímicas que se debe tener muy presente de la Gasolina obtenidas de los procesos de refinación y del pool como producto terminado es el octano RON (Research Octane Number) y el octano MON (Motor Octane Number).

Es importante mencionar que dependiendo del tipo de gasóleo que se procese en cada unidad FCC, ya sea gasóleo convencional o gasóleo hidrotratado el octano de la gasolina



aumentará cuando las cargas a procesar sean del tipo aromático, y a su vez el octano de la gasolina disminuirá cuando las cargas a procesar sean del tipo parafínico, en función del factor de caracterización Kuop que se tenga de cada carga.

IV.8.6 Variación del contenido de azufre en la nafta.

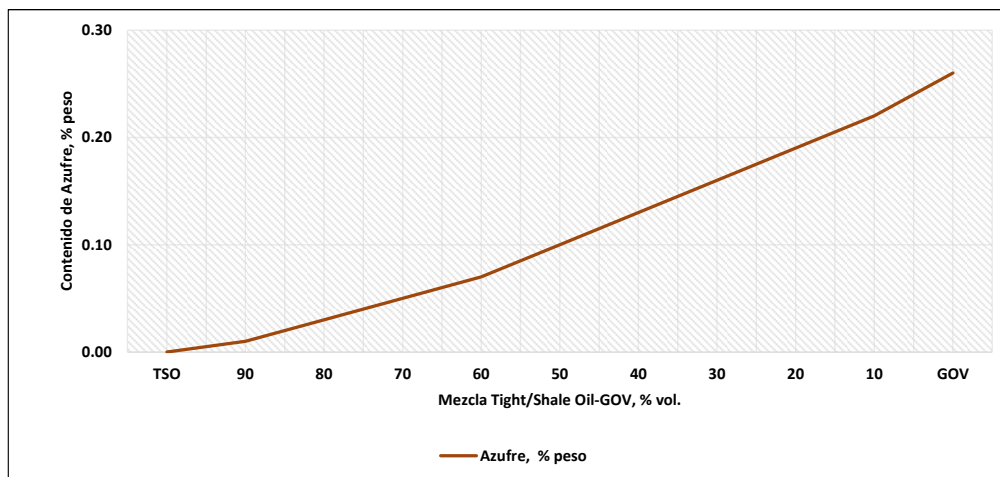


Figura 76. Contenido de Azufre en Gasolina Unidad FCC-I.

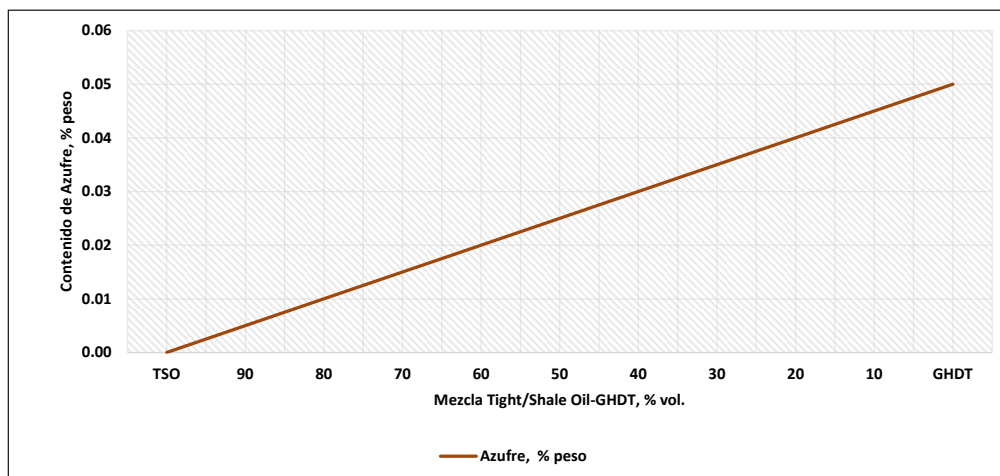


Figura 77. Contenido de Azufre en Gasolina Unidad FCC-II.



En relación con el elemento más dañino en la nafta, el contenido de azufre se mantiene muy bajo a mayor procesamiento de crudo Shale Oil, y en rango del 30 al 45 %vol. de Shale Oil y 70 a 55 % vol. de GOV, respectivamente, se mantiene un poco más bajo el valor de este contaminante, como se observan en las **Figuras 76 y 77**.

IV.9 Segundo Caso de estudio: Variación de la Temperatura de Reacción

La temperatura de reacción es una variable de operación muy importante dentro del proceso de desintegración catalítica fluidizado, y aparte de que es una variable independiente, es muy interesante observar el comportamiento de esta variable conforme aumenta en la temperatura del Reactor, como se indica a continuación [24]:

- Aumenta la relación catalizador/aceite
- Aumenta la temperatura del regenerador
- Aumenta la conversión
- Aumenta o disminuye el rendimiento de nafta dependiendo de la temperatura de reacción de operación, si esta incrementa demasiado se puede llegar a la sobredesintegración de la nafta
- Aumenta el rendimiento de C₄ y olefinas
- Favorece el octanaje de la gasolina y el número de Bromo
- Aumenta la aromaticidad del ACL
- Aumenta ligeramente el rendimiento de coque

A continuación, en las **Figuras 78 y 79**, se muestra caso de estudio de los rendimientos de los productos variando la temperatura de reacción para cada unidad FCC.

IV.9.1 Gas combustible vs Temperatura de reacción

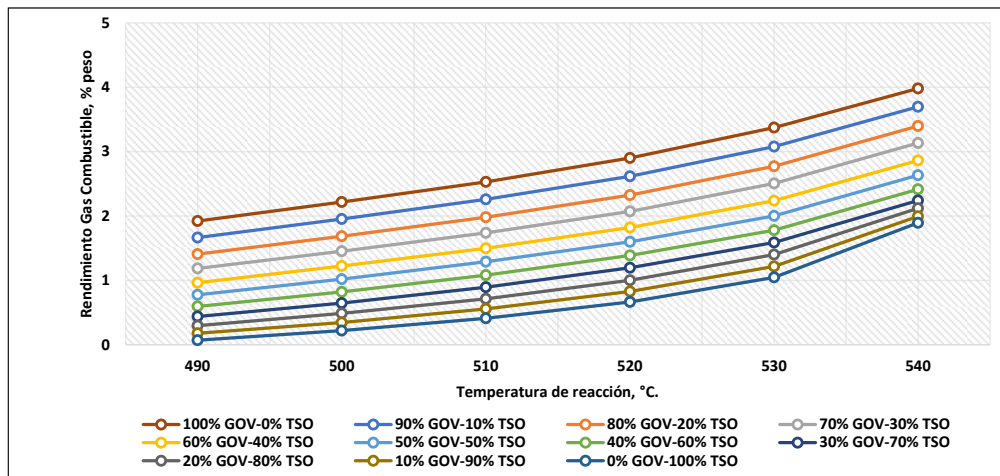


Figura 78. Gas combustible vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.

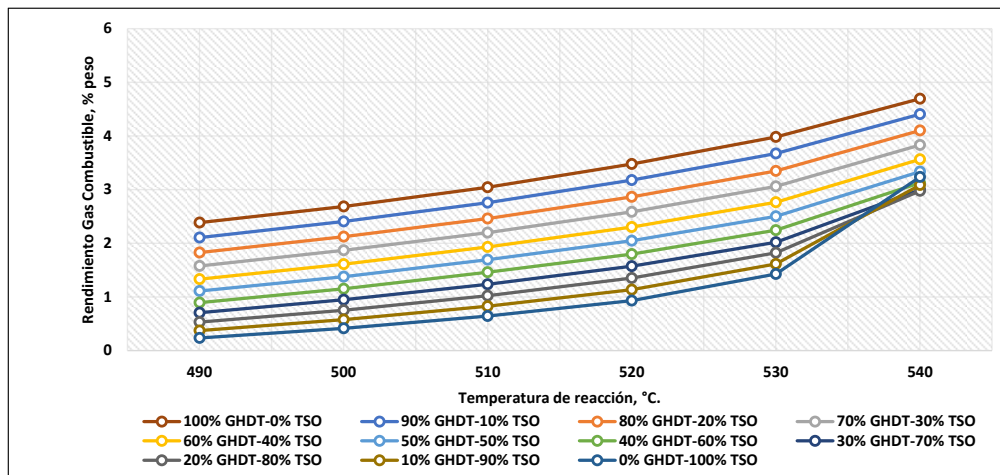


Figura 79. Gas combustible vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.

En las Figuras 78 y 79, el efecto del aumento de la temperatura de reacción, observa que la producción de gas seco es alto conforme la temperatura de reacción alcanza los 540°C tanto para carga de gasóleo al 100% y con carga Shale Oil al 100%, aún más; este cambio se nota aún más después de los 550°C; en las unidades de FCC con carga convencional de combustión parcial la temperatura de reacción oscila entre los 510°C hasta los 525°C, mientras que las unidades de combustión completa con carga hidrotratada operan de 525°C hasta 540°C de temperatura de reacción.



IV.9.2 Gas LP vs Temperatura de reacción

Como se comentó anteriormente, se tiene un incremento de C4 lo que favorece el rendimiento de Gs LP, como se observa en las **Figuras 80 y 81**:

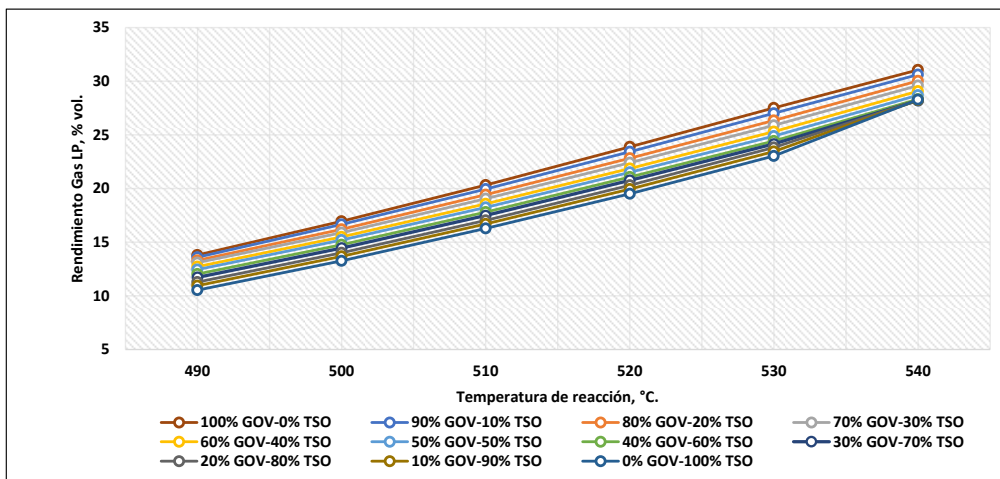


Figura 80. Gas LP vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.

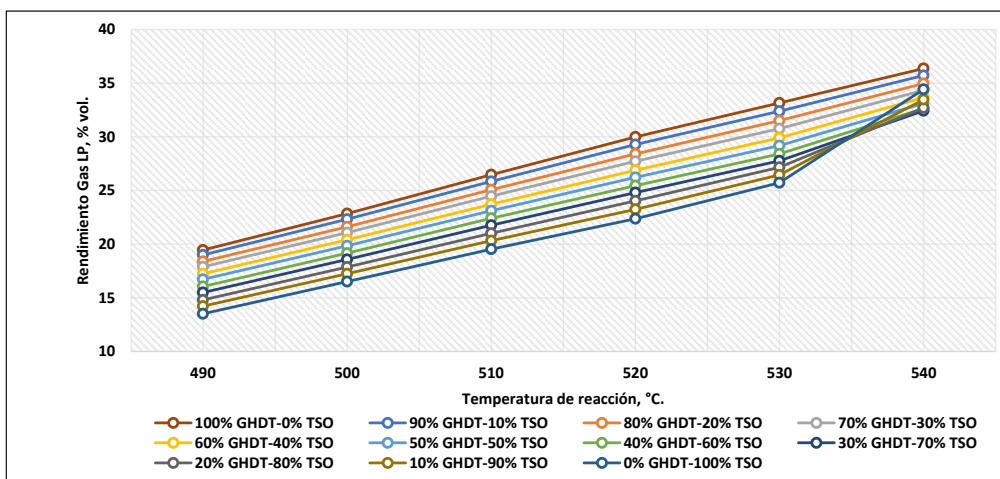


Figura 81. Gas LP vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.

Así mismo el rendimiento de gas LP se favorece a mayor temperatura de reacción, siendo mayor después de los 540°C, como se observa en ambas **Figuras**.



IV.9.3 Nafta vs Temperatura de reacción

Como se comentó el rendimiento de nafta aumenta o disminuye dependiendo del punto de sobre desintegración como se observa en las **Figuras 82 y 83**:

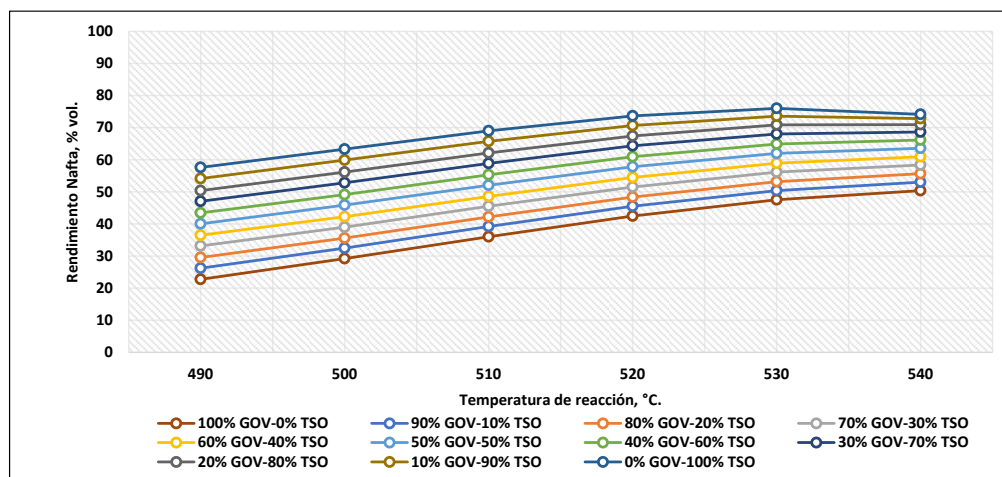


Figura 82. Nafta vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.

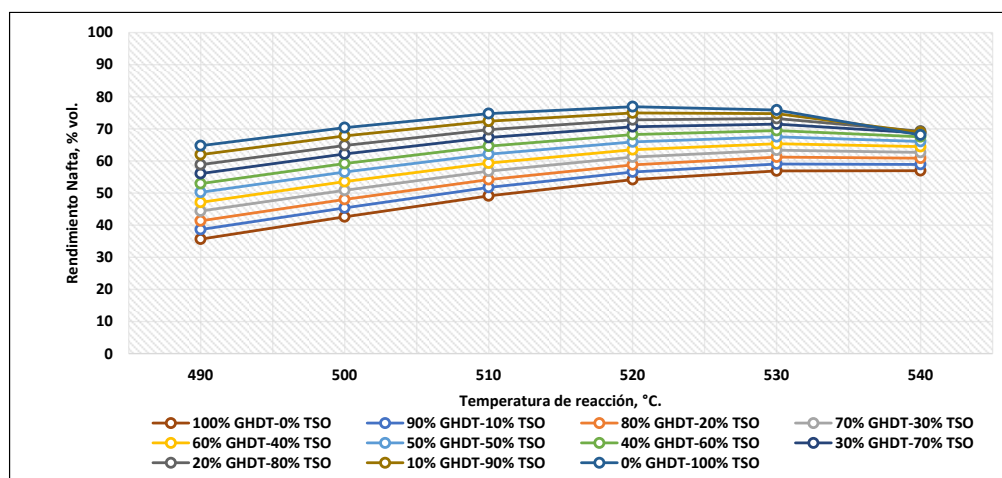


Figura 83. Nafta vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.

Sin embargo, el rendimiento de gasolina hasta los 520°C de reacción es favorable, y conforme aumenta la temperatura de reacción, el rendimiento de gasolina comienza a ser



afectado por efecto de la sobre desintegración de ésta, para ambos tipos de carga y mezclas.

IV.9.4 ACL vs Temperatura de reacción

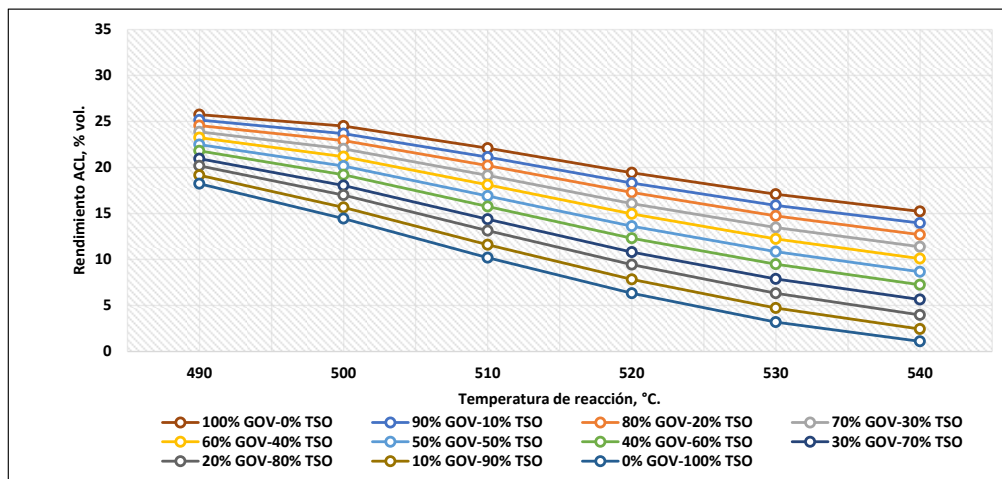


Figura 84. ACL vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.

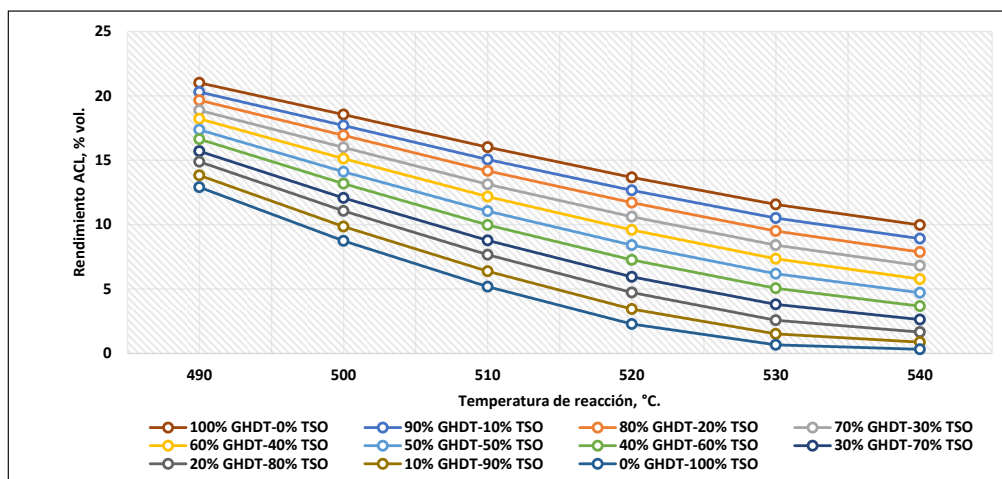


Figura 85. ACL vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.



La producción de pesados como el ACL en la **Figuras 84 y 85**, así como de los fondos en la **Figuras 86 y 87** también disminuyen conforme aumenta la temperatura de reacción para ambos tipos de carga y mezclas, y por efecto de esta disminución la conversión aumenta.

IV.9.5 Fondos vs Temperatura de reacción

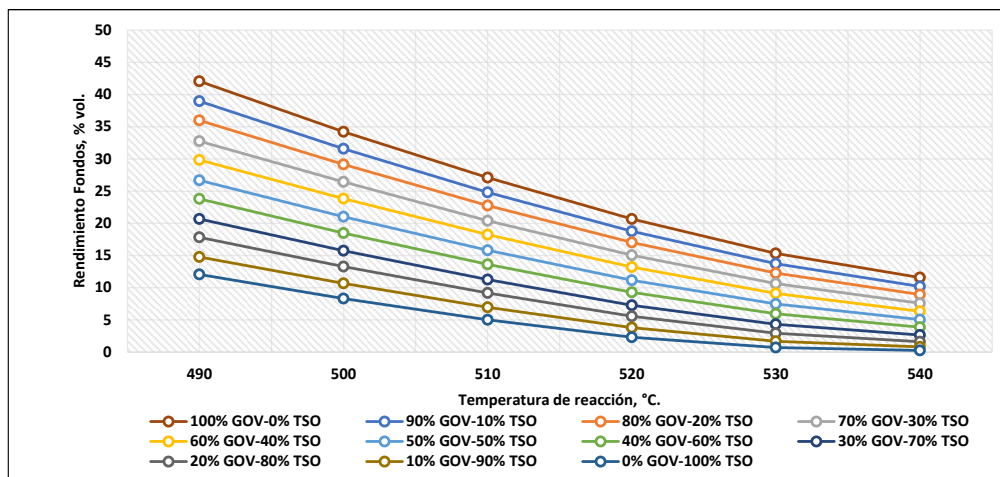


Figura 86. Fondos vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.

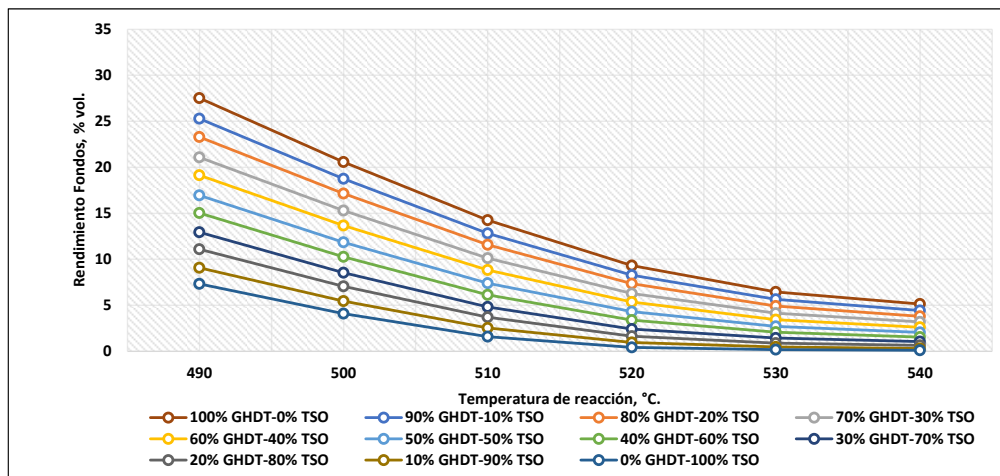


Figura 87. Fondos vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.



IV.9.6 Gas ácido vs Temperatura de reacción

La producción de gas ácido conforme incrementa la temperatura de reacción y el tipo de carga, así como mezclas, el efecto es mínimo, más bien es por la naturaleza del tipo de carga y de la proporción de las mezclas, como se observa en las **Figuras 88 y 89**:

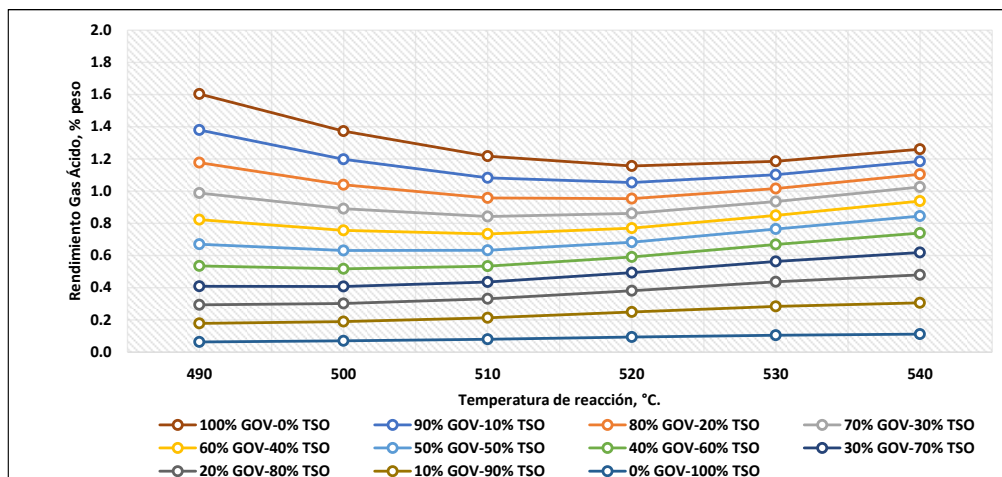


Figura 88 Gas ácido vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.

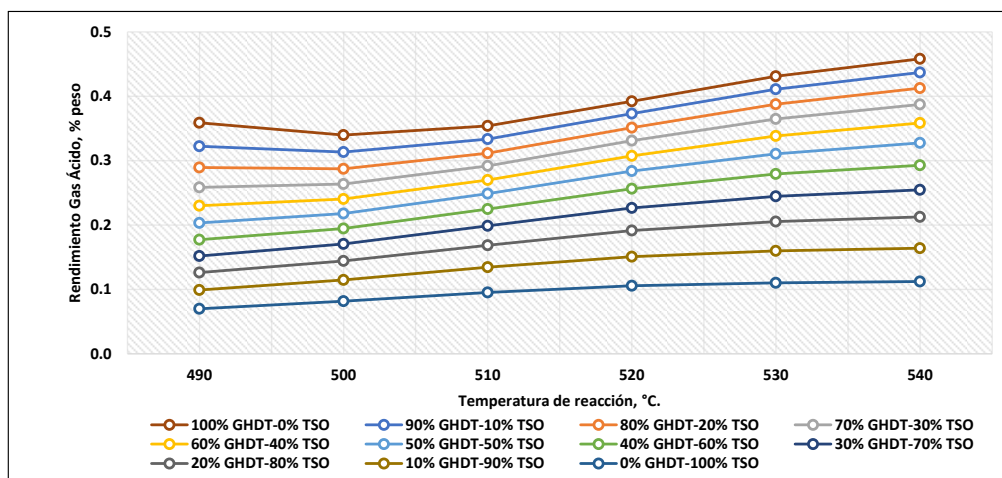


Figura 89. Gas ácido vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.



IV.9.7 Octanos RONC y MONC vs Temperatura de reacción

Así mismo en las **Figuras 90** hasta la **93**, se observa el comportamiento del efecto del incremento de la temperatura de reacción en el octanaje de la gasolina, y tomando en consideración que una de las reglas de dedo es que, por cada 10°C de incremento de temperatura de reacción, el octano RONC aumenta **1.0 unidades RONC** y **0.7 unidades MONC** [22].

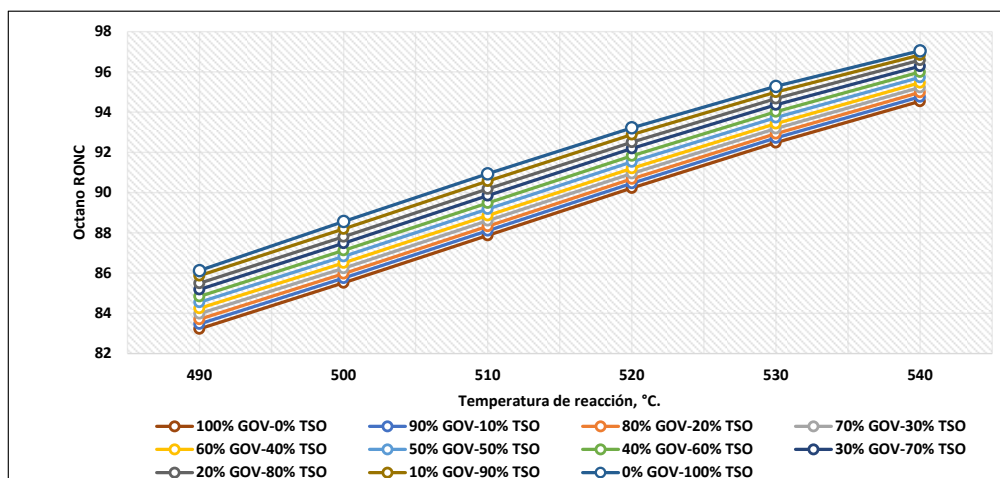


Figura 90. Octano RONC vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.

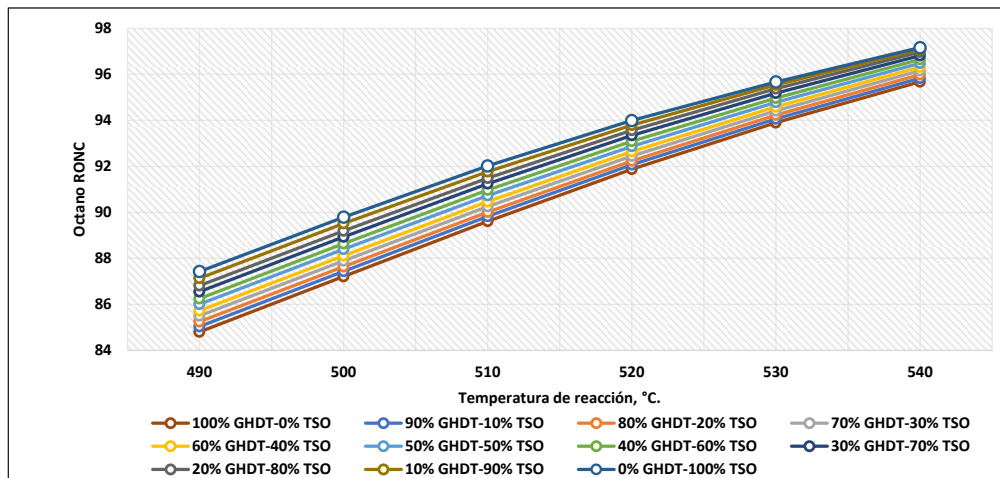


Figura 91. Octano RONC vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.

El Número de Octano de Investigación (RON), es una medida de la capacidad antidetonante de un combustible comparado con un combustible de referencia, para lo cual se hace uso de una máquina de ignición por chispa y compresión variable que funciona a una velocidad constante de 600 rpm. Anteriormente, para los altos niveles de Plomo, normalmente el octano RONC constituía un factor limitante en el mezclado de las gasolinas, pero para los bajos niveles de Plomo, el octano MON se había vuelto más importante [30].

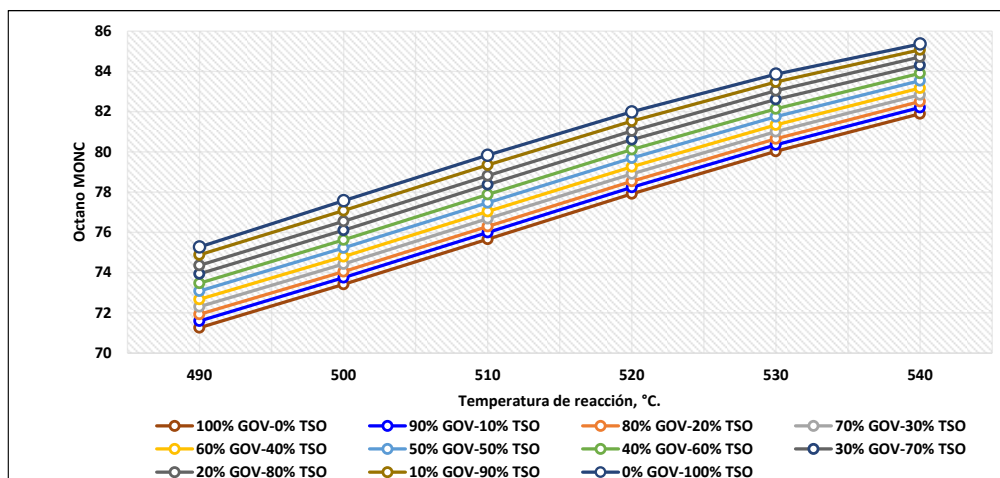


Figura 92. Octano MONC vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-I.

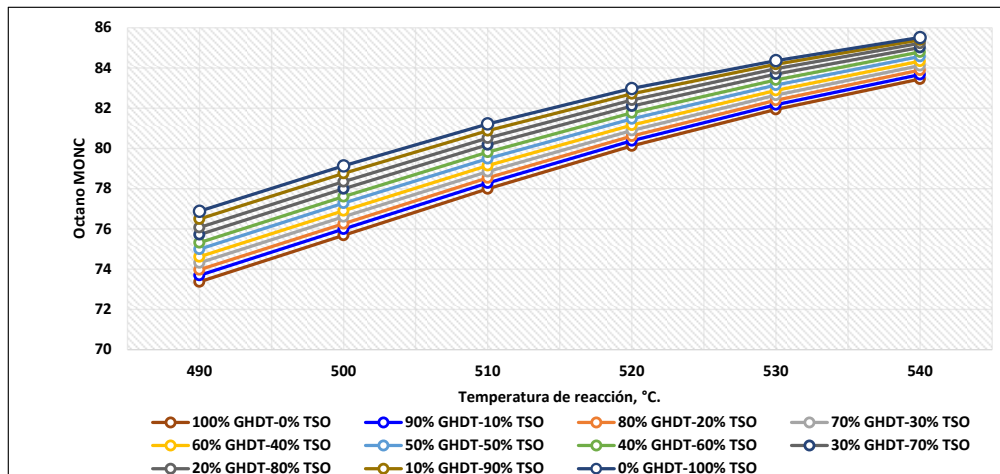


Figura 93. Octano MONC vs Temperatura de Reacción Unidad FCC-II.

El Número de Octano Motor (MON), es una medida de la capacidad antidetonante de una muestra de combustible comparada contra un estándar de prueba en una máquina de prueba de compresión variable y cilindro simple que funciona a 900 rpm. Representa una medida de que tan bien funciona el combustible en una máquina sometida a alta carga o velocidad. El octano MON de la gasolina desintegrada depende de su composición. Se favorece por las mayores concentraciones de moléculas ramificadas, iso-olefinas y aromáticos [30].

La calibración efectuada con el módulo CatCracker® de Aspen HYSYS V11.0, permite estimar de forma precisa los rendimientos de productos de ambas unidades FCC; desarrollando la cinética adecuada con los factores de calibración estimados en cada unidad FCC, lo que a su vez permite llevar a cabo las mezclas de crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil con Gasóleos de Vacío convencionales o Gasóleos Hidrotratados y ver su comportamiento desde 0 hasta 100% vol; así como el caso de estudio del comportamiento con la temperatura de reacción en cada porcentaje de mezcla.



IV.10 Simulación de la Torre Fraccionadora Principal Unidad FCC-I.

La capacidad de la torre fraccionadora es de 50 000 BPD de carga a la planta de diseño, y un máximo de 55 000 BPD.

Las funciones de la torre fraccionadora 1-E son las mismas que cualquier otra de las torres de destilación de crudo. Lleva a cabo la separación de grupos de hidrocarburos, cada uno de ellos teniendo un rango relativamente estrecho de ebullición, y provienen de una mezcla de hidrocarburos que tiene un amplio rango de ebullición. En la torre fraccionadora, los vapores del separador del convertidor son separados en cuatro fracciones principales. Siendo estas:

- 1) El material con mayor temperatura de ebullición el cual es colectado en los fondos de la fraccionadora como "lodo" y aceite decantado.
- 2) El siguiente material de temperatura de ebullición inferior al interior, el cual es colectado en la parte inferior del lecho empacado No. 5 de la fraccionadora como aceite cíclico pesado.
- 3) Un material con temperatura de ebullición aún menor, colectado en la parte inferior del lecho empacado No. 3 de extracción del aceite cíclico ligero y que viene a ser lo mismo que aceite esponja.
- 4) Los componentes más ligeros de los efluentes del reactor, los cuales salen por el domo de la fraccionadora como vapor. El vapor contiene componentes tales como gasolina, gases de hidrocarburos ligeros, vapor y gases inertes. Los vapores son condensados en los 1-Cs y llegan al acumulador 3-F, una parte se utiliza como reflujos normal al plato superior del domo de la torre, y la otra va al sistema de recuperación de vapores VRU.

En contraste con la mayoría de otros sistemas de torres fraccionadoras, a este sistema lo rodean equipos cuya función es eliminar el catalizador que llegó junto con los vapores de carga, por concentración y decantación de este para regresarlo al convertidor.

Dentro del ambiente de simulación de Aspen HYSYS, se seleccionó la torre fraccionadora para FCC, dentro del palette de Models and Streams, seleccionando el modelo: [FCCU Main](#)



Fracccionator, utilizando el modelo de Peng-Robinson, como se muestra en la Figuras 94 y 95, respectivamente.

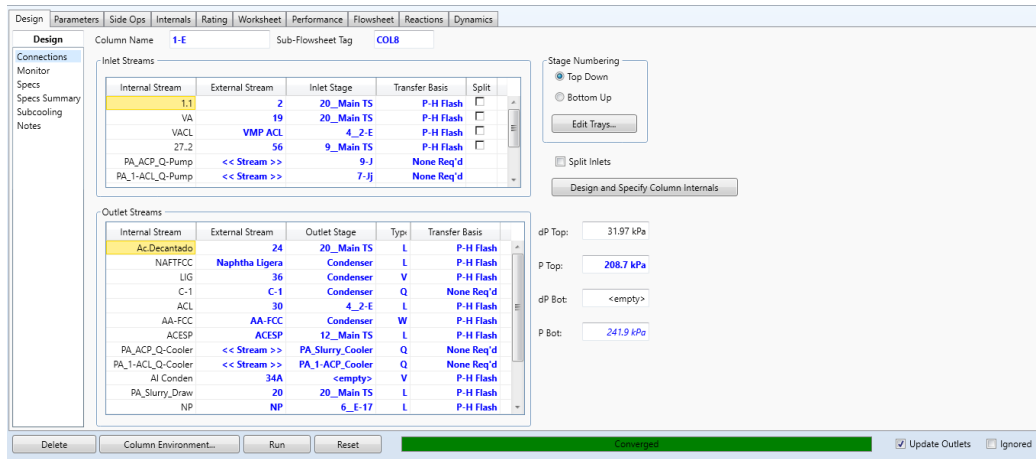


Figura 94. Conexiones Torre Fraccionadora Principal.

Como se puede observar en la Figura 94, se muestran las entradas y salidas de la torre fraccionadora principal una vez conectadas y que finalmente después de una serie de ajustes, converge la torre.

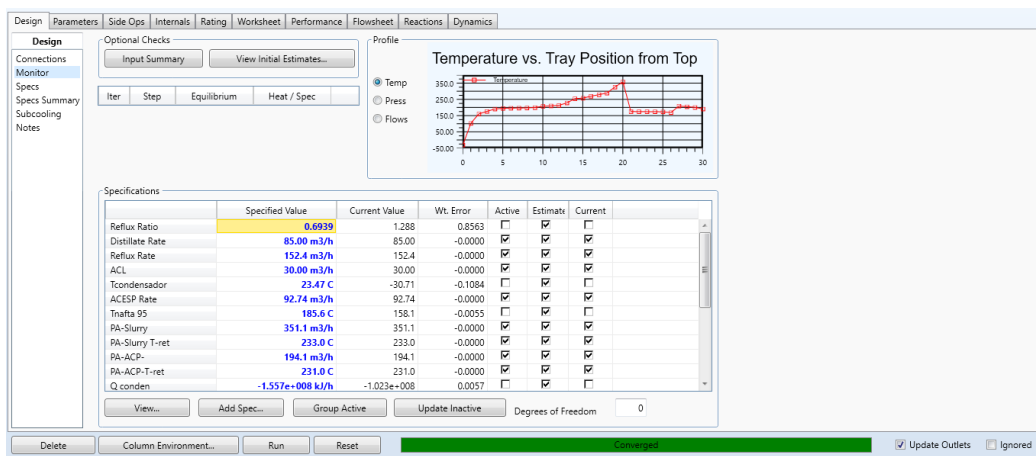


Figura 95. Monitoreo de la Torre Fraccionadora Principal.

Así mismo en la sección Monitor, se llevan a cabo los ajustes de corrientes, cuidando que los grados de libertad se mantenga en 0, de lo contrario se tienen que ajustar las corrientes



lo necesario para que estas estén dentro de los parámetros de producción real y sea altamente confiable, como se observa en la **Figura 95**.

La columna principal es representada por 20 platos teóricos. La presión del domo de la torre fraccionadora se estableció en 2.13 K/cm² y la presión del fondo en 2.47 Kg/cm², se alimentaron los pseudocomponentes a la salida del efluente del reactor que se generaron en el momento en la calibración en fase vapor, para una carga de proceso de 40,000 BPD, que a continuación se enlistan en la **Tabla 34**.

Tabla 34. Componentes y Pseudocomponentes

Componentes y Pseudocomponentes	Flujo de masa Lb/hr
Hidrogeno	107.5464091
Nitrógeno	1019.70389
CO	8.341607312
Oxígeno	27.21295648
Metano	4344.603347
Etileno	3239.634253
Etano	3123.319718
CO ₂	303.8278319
H ₂ S	3411.600538
Propileno	15637.08799
Propano	7430.872155
i-Butano	11855.64845
i-Butileno	6179.965397
1-Butileno	5070.740838
1,3-Butadieno	264.7966555
n-Butano	5964.303143
2trans-Butileno	5792.617138
2cis-Butileno	4331.257799
i-Pentano	15848.81728
1-Pentileno	1974.166216
n-Pentano	3803.716148
H ₂ O	3.05E-03
2M-1-butileno	444.5725481
3M-1-butileno	647.0511344
2M-2-butileno	6888.673642
2M-1,3-C ₄	562.186602
2trans-Pentileno	4335.682772
2cis-Pentileno	2552.990871
Ciclopentano	264.1025039
NBP[5]155*	89047.89857
NBP[5]183*	90735.71193
NBP[5]210*	71861.07571
NBP[6]232*	11190.56271
NBP[6]249*	15325.28149



NBP[6]267*	14561.05775
NBP[7]278*	0
NBP[7]290*	0
NBP[7]301*	0
NBP[8]322*	7629.201202
NBP[8]347*	6846.954428
NBP[8]372*	5882.776894
NBP[8]396*	4329.397515
NBP[8]421*	2941.979332
NBP[8]447*	2026.27433
NBP[8]471*	1601.221242
NBP[8]497*	1042.23951
NBP[8]522*	760.5330664
NBP[8]546*	533.4029995
NBP[8]575*	345.5335452
NBP[8]602*	244.2815971
NBP[8]624*	226.3241293
NBP[8]648*	293.8525027

Dentro del entorno de la torre fraccionadora en el simulador Aspen HYSYS aparecen una serie de páginas, clasificadas dentro de su pestaña correspondiente, de gran importancia en el diseño y simulación de la columna; como (Worsheet, Performance, Parameters, Reaction, etc.), así como (Monitor y Spec dentro de la pestaña Design y la pestaña Side Ops).

- Monitor: se pueden ver los cálculos de las iteraciones que hace el sistema y la evolución gráfica de estos cálculos de presión, temperatura y caudal. Ver los grados de libertad que posee el sistema y activar o desactivar las especificaciones existentes.
- Specs: desde esta página se puede ver, modificar, borrar o crear especificaciones para el correcto funcionamiento de la columna.
- Side Ops: desde esta página se realiza la adición de equipos laterales a la torre de destilación.

Para que la torre pueda ser simulada por Aspen HYSYS los grados de libertad deben ser 0. Una vez que se cumplieron todas estas condiciones, se procede a la simulación de la torre fraccionadora, siendo necesario hacer los ajustes correspondientes para obtener los siguientes resultados, que se muestran en la **Tabla 35**:



Tabla 35. Resultados de simulación de la Torre Fraccionadora Principal.

Rendimiento de productos	Unidad FCC-I	
	Simulación	Planta
Gases (Gas combustible, Gas ácido), lb/hr	17,179	14,232
C3's y C4's, lb/hr	74,716	66,927
Nafta, lb/hr	214,837	217,764
ACL, lb/hr	103,717	177,312
Fondos, lb/hr	19,860	24,261
Total, lb/hr	430,309	500,496

Como se puede observar en la **Tabla 35**, los resultados de los rendimientos desde los gases ligeros hasta la nafta, son relativamente muy cercanos; sin embargo las fracciones más pesadas como el ACL y los Fondos, son mayores a los reportados por la unidad FCC-I; en la simulación para obtener los resultados comentados, la presión del domo de la torre fraccionadora fue de 2.13 kg/cm² y en la presión en el fondo de 2.47 kg/cm², presiones con las que se obtuvieron los resultados descritos, mientras que en la operación real de la torre las presiones del domo y fondo de la torre fraccionadora fueron de 1.48 kg/cm² y 1.83 kg/cm², respectivamente; adicionalmente también a las características del catalizador utilizado que no desintegran estos fondos de manera adecuada y lo cual se podría llevar a cabo adecuando las propiedades fisicoquímicas del catalizador de proceso FCC, mejorarían y disminuirían los rendimientos de ACL y de los Fondos.

IV.11 Balance Económico

Un aspecto importante para considerar si es rentable o no rentable el empleo de estos crudos no convencionales tipo Tight/Shale Oil mezclado con gasóleo convencional y/o con gasóleo hidrotratado, es el aspecto económico, el cual es fundamental para conocer este aspecto.

IV.11.1 Costos de producción del crudo no convencional Tight/Shale Oil.

Para poder establecer el precio del Tight/Shale Oil los especialistas analizan 3 factores principales que determinan el precio del petróleo:



- a) Oferta actual en términos de producción. Este aspecto es regularmente controlado por las cuotas de la OPEC (Organización de Países Exportadores de Petróleo).
- b) Acceso a suministros futuros, los cuales dependen de las reservas petroleras (incluye lo que está disponible en las refinerías de EUA y la Reservas Petroleras Estratégicas). Estas reservas pueden ser accesibles fácilmente, incrementando el suministro de crudo si el precio fuera muy alto. Arabia Saudita puede también aprovechar su gran capacidad de reservas.
- c) Demanda de crudo: Particularmente de los EUA; las estimaciones mensuales las provee la EIA (Energy Information Administration). La demanda normalmente aumenta durante las vacaciones de verano.

Por otro lado, están las incertidumbres clave para establecer el precio del Tight/Shale Oil:

IV.11.2 Incertidumbres clave:

- Magnitud (oferta, demanda)
- Ritmo-distribución: Producción
- Elasticidad: Respuesta al cambio de una variable a otra
- Efectos lineales o no lineales:
- La relación entre la caída del número de perforaciones y la caída de producción no es lineal ya que la distribución de la producción de crudo en la perforación es altamente sesgada

IV.11.3 Cobertura de gastos desiguales:

- Dentro de los mismos campos
- Economía pozo-pozo
- Mejora de productividad y eficiencia enmascarada, la cual hace que los gastos sean altamente variables.

En general, se estima que los costos de producción a nivel mundial estarán en el rango de los costos actuales para EE. UU., donde la mayoría de los cálculos se sitúan entre 60 y 80 dólares por barril el precio equilibrio para la producción de LTO en los EE. UU. Algunas estimaciones, indican que los productores de Shale Oil necesitan que el precio del barril



oscile entre \$40-\$50 para pagar los bonos de alto rendimiento que requieren para financiar la producción. En la **Figura 96**, se indica los costos de producción al punto de equilibrio del Tight/Shale Oil en diferentes países, sin incluir a los Estados Unidos.

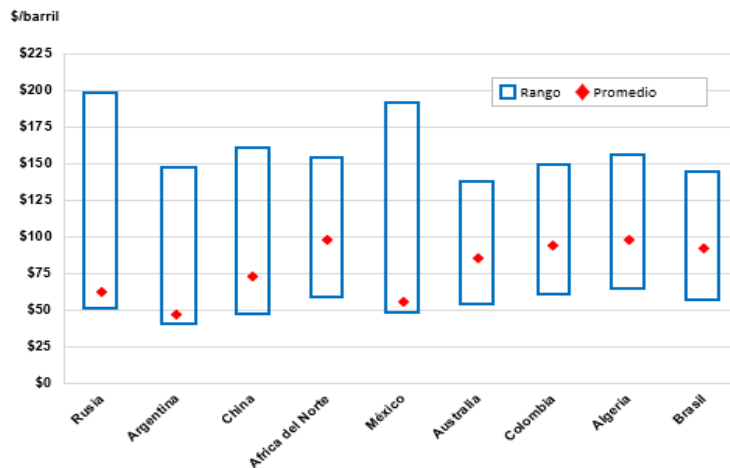


Figura 96. Costos estimados de producción de Tight/Shale Oil en diferentes países [31].

Por último, los costos de producción que se han reportado en diferentes campos de Dakota del Norte se muestran en la **Tabla 36**, así como el número de perforaciones de cada campo.

Tabla 36. Costos de producción de Tight/Shale Oil al punto de equilibrio de diferentes campos de Dakota del Norte [32].

Campos	Precio \$bbl	Número de perforaciones
Mckenzie	28	66
Dunn	29	28
Stark	36	2
Williams	37	43
Mountrail	42	31
Bottineau-Renville	51	4
Billings	53	4
McClean	73	1
Burke	81	3
Divide	85	8
Promedio/Total	52	190



Como se puede apreciar en la **Tabla 36**, el promedio del costo de producción al punto de equilibrio del Tight/Shale Oil es de 52 USD/bbl, sin embargo, es importante resaltar que el 70 % de las perforaciones reportan precios menores a 60 USD/bbl, y se consideraría un precio accesible de 42 USD/bbl.

En relación con los precios de los gasóleos convencionales e hidrotratados, así como de los productos, se consideran los precios de la Energy Information Administration, Short-Term Energy Outlook, de noviembre de 2021, tomando como base los precios interorganismos de Pemex Refinación de marzo de 2015 [33].

Es importante mencionar que los precios de la Energy Information Administration, (EIA, por sus siglas en inglés), corresponden a precios de productos terminados, por lo que se homologaron a los precios interorganismos de Pemex al 2021, mediante las diferencias de los precios de los productos terminados de 2021 y de 2015, obteniendo las deltas de los precios del periodo mencionado y posteriormente se le descontó la delta del precio obtenido al precio del producto terminado de 2021, y así estimar los precios de la carga y productos de la unidad FCC. Esto derivado de no tener la disponibilidad de los precios interorganismos de Pemex del año 2021.

A continuación, en la **Tabla 37**, se muestra el balance económico con carga convencional, y en la **Tabla 38**, el balance económico considerando los precios del crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil, ambos con carga de 28,250 BPD de carga para que sea comparable, referente a la unidad FCC-I. En la **Tabla 39**, se muestra el balance económico con carga hidrotratada, y en la **Tabla 40**, el balance económico considerando los precios del crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil, ambos con carga de 32,090 BPD de carga para que sea comparable, referente a la unidad FCC-II. Se consideró el mismo precio de Shale Oil para los tipos de unidades FCC de 42.00 USD/B, el beneficio con el crudo tipo Tight/Shale Oil Shale Oil con respecto a la carga convencional es de 15.72 USD/B, conforme a las **Tablas 37 y 38**; mientras que considerando el crudo tipo Tight/Shale Oil Shale Oil con respecto a la carga hidrotratada el beneficio económico es de 14.92 USD/B, conforme a las **Tablas 39 y 40**, en función de ligeramente menor producción de propano-propileno y de butano-butileno con mayor producción de gasolina respecto al crudo tipo Tight/Shale Oil Shale Oil.



Tabla 37. Balance Económico

Rendimiento de productos corregido y normalizado

Carga Convencional

	USD/B	% vol	BPD	USD/D
Carga fresca	55.94		28,250	1,580,305
Catalizador (1)	3,500.00	3.3		0
Promotor de octano (2)	10.43	0.0		0
Promotor de combustión (2)	32.60	0.0		0
Reductor de fondos (2)	3.37	0.0		0
Trampa de vanadio (2)	5.22	0.0		0
Subtotal de materias primas				1,580,305
Gas seco (3)	2.17	12.30	22,555	48,931
Propano-Propileno	33.56	10.19	2,878	96,585
Butano-Butileno	58.61	15.38	4,346	254,699
Gasolina	66.47	59.59	16,833	1,118,897
Aceite cíclico ligero	29.21	15.02	4,243	123,943
Aceite decantado	62.92	6.19	1,747	109,951
Sub-total productos				1,753,006
Utilidad				172,701
Beneficio económico, USD/B				6.11

- (1) .- USD/Ton; Ton/D
 (2) .- USD/kg; kg/D
 (3) .- USD/MMBTU; m³/B; MMBTU/D

Tabla 38. Balance económico

Rendimiento de productos corregido y normalizado

Crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil

	USD/B	% vol	BPD	USD/D
Carga fresca	42.00		28,250	1,186,500
Catalizador	3,500.00	3.3		0
Promotor de octano	10.43	0.0		0
Promotor de combustión	32.60	4.5		0
Reductor de fondos	3.37	0.0		0
Trampa de vanadio	5.22	0.0		0
Subtotal de materias primas				1,186,500
Gas seco (3)	2.17	1.23	2,256	4,893
Propano-Propileno	33.56	8.13	2,296	77,070
Butano-Butileno	58.61	15.22	4,300	252,032
Gasolina	66.47	76.27	21,548	1,432,268
Aceite cíclico ligero	29.21	2.49	702	20,215
Aceite decantado	62.92	0.93	264	16,599
Sub-total productos				1,803,376
Utilidad				616,876
Beneficio económico, USD/B				21.84

- (1) .- USD/Ton; Ton/D
 (2) .- USD/kg; kg/D
 (3) .- USD/MMBTU; m³/B; MMBTU/D



Tabla 39. Balance Económico

Rendimiento de productos corregido y normalizado

Carga Hidrotratada

	USD/B	% vol	BPD	USD/D
Carga fresca	55.94		32,080	1,794,555
Catalizador (1)	3,500.00	2.2		0
Promotor de octano (2)	10.43	0.0		0
Promotor de combustión (2)	32.60	0.0		0
Reductor de fondos (2)	3.37	0.0		0
Trampa de vanadio (2)	5.22	0.0		0
Subtotal de materias primas				1,794,555
Gas seco (3)	2.17	2.74	5,024	10,900
Propano-Propileno	33.56	10.70	3,434	115,245
Butano-Butileno	58.61	16.58	5,318	311,689
Gasolina	66.47	67.01	21,497	1,428,922
Aceite cíclico ligero	29.21	9.47	3,037	88,707
Aceite decantado	62.92	3.54	1,137	71,534
Sub-total productos				2,026,998
Utilidad				232,443
Beneficio económico, USD/B				7.25

(1) .- USD/Ton; Ton/D

(2) .- USD/kg; kg/D

(3) .- USD/MMBTU; m³/B; MMBTU/D

Tabla 40. Balance económico

Rendimiento de productos corregido y normalizado

Crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil

	USD/B	% vol	BPD	USD/D
Carga fresca	42.00		32,090	1,347,780
Catalizador	3,500.00	2.2		0
Promotor de octano	10.43	0.0		0
Promotor de combustión	32.60	0.0		0
Reductor de fondos	3.37	0.0		0
Trampa de vanadio	5.22	0.0		0
Subtotal de materias primas				1,347,780
Gas seco (3)	2.17	0.51	3,942	8,551
Propano-Propileno	33.56	6.18	1,983	66,562
Butano-Butileno	58.61	13.05	4,187	245,408
Gasolina	66.47	79.63	25,553	1,698,513
Aceite cíclico ligero	29.21	2.39	767	22,401
Aceite decantado	62.92	0.87	279	17,569
Sub-total productos				2,059,004
Utilidad				711,224
Beneficio económico, USD/B				22.16

(1) .- USD/Ton; Ton/D

(2) .- USD/kg; kg/D

(3) .- USD/MMBTU; m³/B; MMBTU/D



En la **Tabla 41** se muestra el balance económico con una mezcla de 90% vol. de Tight/Shale Oil y 10% vol. de gasóleo convencional para una carga total de proceso de 40,000 BPD, obteniendo un beneficio económico estimado de 24.07 USD/B, mientras que en la **Tabla 42**, se muestra el balance económico con una mezcla de 90% vol. de Tight/Shale Oil y 10% vol. de gasóleo hidrotratado para una carga total de proceso de 40,000 BPD, obteniendo un beneficio económico estimado de 24.78 USD/B. Para cada unidad FCC-I y FCC-II si se consideran los rendimientos a mayor producción de gasolina, el beneficio económico para cada una de ellas se estimaría entre 14.26 a 21.71 USD/B y de 13.67 a 21.44 USD/B, respectivamente, esto afectando el precio del Tight/Shale Oil de 42.00 USD/B por el porcentaje de mezcla del mismo, en cada unidad FCC.

Tabla 41. Balance Económico
Rendimiento de productos mezcla GOV-TSO
Mezcla 90% Tight/Shale Oil-10% GOV

	USD/B	% vol	BPD	USD/D
Carga fresca	37.80		40,000	1,512,000
Catalizador (1)	3,500.00	3.3		0
Promotor de octano (2)	10.43	0.0		0
Promotor de combustión (2)	32.60	0.0		0
Reductor de fondos (2)	3.37	0.0		0
Trampa de vanadio (2)	5.22	0.0		0
Subtotal de materias primas				1,512,000
Gas seco (3)	2.17	1.07	1,963	4,258
Propano-Propileno	33.56	6.43	2,571	86,290
Butano-Butileno	58.61	13.53	5,412	317,183
Gasolina	66.47	70.71	28,285	1,880,130
Aceite cíclico ligero	29.21	7.83	3,133	91,510
Aceite decantado	62.92	3.80	1,519	95,561
Sub-total productos				2,474,933
Utilidad				962,933
Beneficio económico, USD/B				24.07

(1) .- USD/Ton; Ton/D

(2) .- USD/kg; kg/D

(3) .- USD/MMBTU; m³/B; MMBTU/D



Tabla 42. Balance económico
Rendimiento de productos mezcla GHDT-TSO
Mezcla 90% Tight/Shale Oil-10% GHDT

	USD/B	% vol	BPD	USD/D
Carga fresca	37.80		40,000	1,512,000
Catalizador	3,500.00	2.2		0
Promotor de octano	10.43	0.0		0
Promotor de combustión	32.60	0.0		0
Reductor de fondos	3.37	0.0		0
Trampa de vanadio	5.22	0.0		0
Subtotal de materias primas				1,512,000
Gas seco (3)	2.17	1.21	2,227	4,831
Propano-Propileno	33.56	7.00	2,800	93,978
Butano-Butileno	58.61	14.52	5,807	340,303
Gasolina	66.47	73.75	29,499	1,960,767
Aceite cíclico ligero	29.21	5.13	2,052	59,938
Aceite decantado	62.92	1.73	690	43,419
Sub-total productos				2,503,236
Utilidad				991,236
Beneficio económico, USD/B				24.78

- (1) .- USD/Ton; Ton/D
- (2) .- USD/kg; kg/D
- (3) .- USD/MMBTU; m³/B; MMBTU/D

Así mismo de manera gráfica se observa este mayor beneficio con los dos tipos de carga convencional e hidrotratado con el crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil, se puede lograr hasta con un precio de crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil no mayor a 42.00 USD/B, como se ilustra en las **Figuras 97 y 98**, respectivamente.

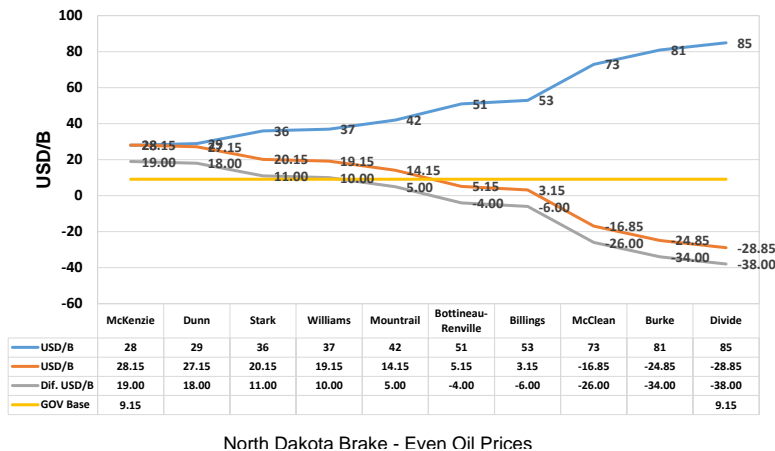


Figura 97. Beneficio económico por procesamiento de carga convencional y crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil

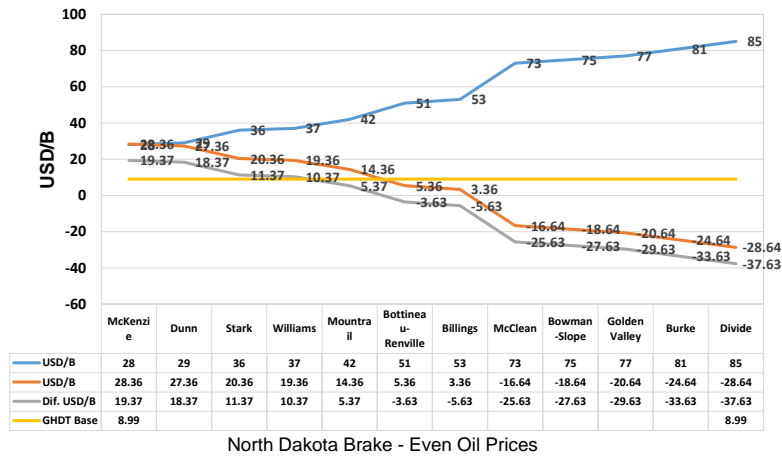


Figura 98. Beneficio económico por procesamiento de carga hidrotratada y crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil

En ambas Figuras, si el precio de crudo tipo no convencional tipo Tight/Shale Oil es mayor a 42.00 USD/B, el impacto económico en USD/B con respecto a la carga convencional e hidrotratada tiende a ser negativo en ambos casos.



Capítulo V

Simulación Sección Recuperadora de Vapores.

V.1 SIMULACIÓN SECCIÓN RECUPERADORA DE VAPORES

En el Capítulo II apartado II.1.6, se describió a detalle la sección recuperadora de vapores, sin embargo, se hace un resumen breve de esta sección para entrar a los resultados de la simulación de esta sección.

La Sección de Recuperación de Vapores procesa el gas húmedo y la gasolina ligera de la Sección de Fraccionamiento Primario, obteniéndose como productos las corrientes de:

- Propano-propileno
- Butanos-butilenos
- Gasolina estabilizada

Esta sección está integrada térmicamente con la sección precedente de Fraccionamiento Primario, y a la vez está asociada con la Sección de Tratamiento con DEA. El número de torres que forman esta sección depende de la forma como esté integrada la refinería, sin embargo, para esta descripción, se han considerado las siguientes partes:

- Circuito de compresión de vapores
- Absorbedor-Agotador
- Absorbedor secundario
- Debutanizadora
- Depropanizadora

V.1.1 Circuito de compresión de vapores:

El gas proveniente del acumulador del domo del fraccionador principal pasa a la primera etapa del Compresor de gases, se comprime y se le adiciona agua de lavado, se envía al separador Inter etapas, donde se le retira el agua de lavado y los hidrocarburos líquidos, el gas libre de líquidos entra a la segunda etapa de compresión, al gas comprimido se le adiciona agua de lavado y se envía al absorbedor-agotador.



V.1.2 Absorbedor-Agotador y absorbedor secundario.

En el absorbedor primario parte de los propanos-butanos contenidos en el gas comprimido se absorben en la corriente de nafta proveniente del acumulador del domo del fraccionador principal. Por el domo del absorbedor sale el gas comprimido hacia el absorbedor secundario, donde los propanos-butanos remanentes se absorben en aceite cíclico ligero (aceite esponja proveniente del fraccionador principal), el gas comprimido libre de propanos-butanos se envía a la sección de endulzamiento con amina. Por el fondo del absorbedor secundario se obtiene aceite esponja rico que se retorna al fraccionador principal. Por el fondo del absorbedor primario se extrae nafta rica en gas la cual se alimenta al agotador, en este equipo se elimina el gas absorbido (etano y más ligeros) por la nafta y se envía de regreso al absorbedor primario. Por el fondo del agotador se extrae la nafta rica en gas LP que envía a la debutanizadora.

V.1.3 Debutanizadora.

En este equipo se separa el gas (propanos-butanos) de la nafta y se controla la presión de vapor de esta, la energía necesaria la proporcionan los fondos calientes del fraccionador principal al rehervidor. Por el domo se obtiene la corriente de gas, misma que se envía a la unidad de endulzamiento y posteriormente a la columna depropanizadora: por el fondo de la debutanizadora se extra la nafta estabilizada, la que se envía a la depropanizadora donde proporciona el calor requerido por este equipo, luego se envía a la unidad de tratamiento cáustico y de allí a límite de batería.

V.1.4 Depropanizadora.

La corriente de propanos-butanos tratados en la endulzadora y tratamiento cáustico se alimenta a la columna depropanizadora cuyo objetivo es separar el gas licuado en propanos y butanos. Parte de la energía requerida la proporciona la nafta caliente del fondo del debutanizador y la otra parte se suministra con vapor en el rehervidor de la columna. Los propanos se obtienen por el domo y los butanos por el fondo y se envían a límite de batería. En algunas refinerías, la corriente de propanos se separa en propano y propileno en columnas de destilación especialmente diseñadas para ello. La corriente de butanos suele enviarse primero a una unidad de eterificación, donde el isobuteno reacciona para producir



éteres; Los butanos remanentes se envían a una unidad de alquilación donde el isobutano reacciona con los butenos para producir alquilado.

V.2 Conformación de los equipos principales de la sección recuperadora de vapores.

A continuación, para una carga de proceso de 40,000 BPD, se enlistan los equipos principales que conforman la sección recuperadora de vapores, los cuales están definidos y convergidos en el simulador Aspen HYSYS V.11.

- Separador 16-F
- Compresor de gases 2-J Primera etapa
- Separador 17-F
- Compresor de gases 2-J Segunda etapa
- Separador 4-F
- Absorbedor Primario 3-E
- Agotador 3-E
- Absorbedor Secundario 4-E

A continuación, se muestran de las **Figuras 99** a la **106**, los equipos mencionados, con las características propias de cada uno de ellos, especificaciones y las corrientes que lo conforman, y a través de una serie de ajustes, y que finalmente se muestra cada uno de ellos convergidos en el simulador Aspen HYSYS V.11. Para definir el Separador 16-F, dentro del Flowsheet/Modify se selecciona Models and Stream Palette de Aspen HYSYS V.11, y se selecciona el equipo [Separator: V-100](#) como se observa en la **Figura 99**:

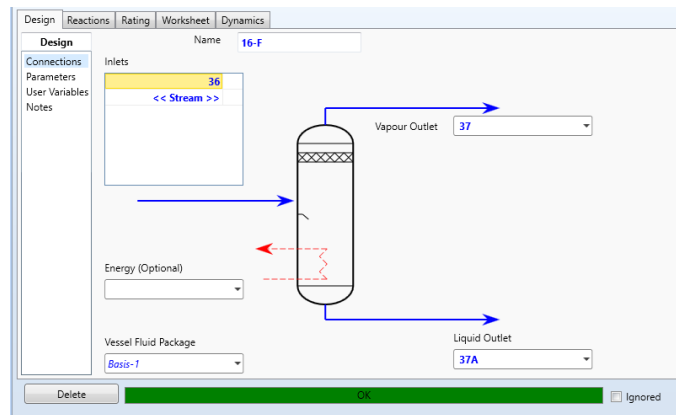


Figura 99. Separador 16-F

Con las siguientes condiciones de operación de proceso:

Simulación	Operación Real
Temperatura 44.0°C	Temperatura 40.6°C
Presión 2.13 Kg/cm ²	Presión 1.23 Kg/cm ²
Flujo 122,677 lb/hr	Flujo 123,168 lb/hr

Como se puede observar de la **Figura 99**, los parámetros de operación son muy cercanos a los parámetros de la operación real de la unidad, salvo ligero incremento en la presión del sistema de aproximadamente 1 kg/cm² en la presión de simulación, pero el resultado del flujo es cercano al valor real.

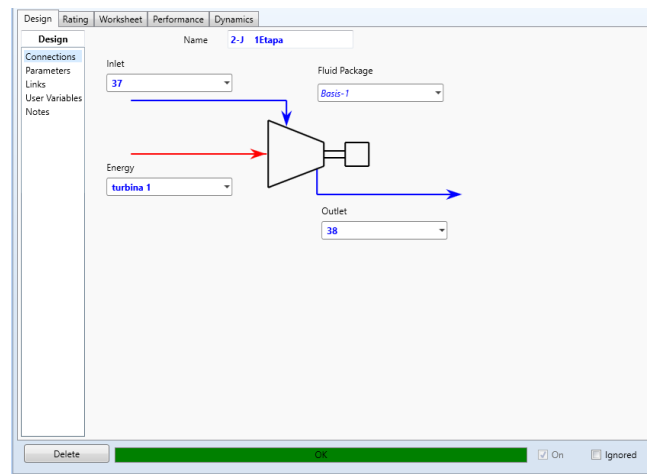


Figura 100. Compresor de gases 2-J Primera Etapa



De la misma manera, el compresor de gases es de dos etapas, en el palette de Aspen HYSYS V. 11, se selecciona el equipo **Compressor: K-100** como se observa en la **Figura 100**, y a continuación se indican los parámetros de operación del primer paso de compresión:

Simulación	Operación Real
Temperatura 65.3°C	Temperatura 90°C
Presión 5.18 Kg/cm ²	Presión 4.32 Kg/cm ²
Flujo 122,677 lb/hr	

Así mismo de la **Figura 100** y de los parámetros de operación hay un acercamiento con respecto a la operación real de la unidad, salvo ligeros cambios tanto en la temperatura de operación como de la presión de la unidad. La diferencia es mayor en la temperatura de operación, pero no se contó el valor de flujo real.

Para definir el Separador 17-F, de la misma forma, en el palette de Aspen HYSYS V. 11, se selecciona el equipo **Separator: V-100** al igual que el Separador 16-F, como se observa en la **Figura 101**, con las siguientes condiciones de operación de proceso:

Simulación	Operación Real
Temperatura 40.6°C	Temperatura 40.6°C
Presión 5.07 Kg/cm ²	Presión 4.18 Kg/cm ²
Flujo 121,590 lb/hr	Flujo 122,185 lb/hr

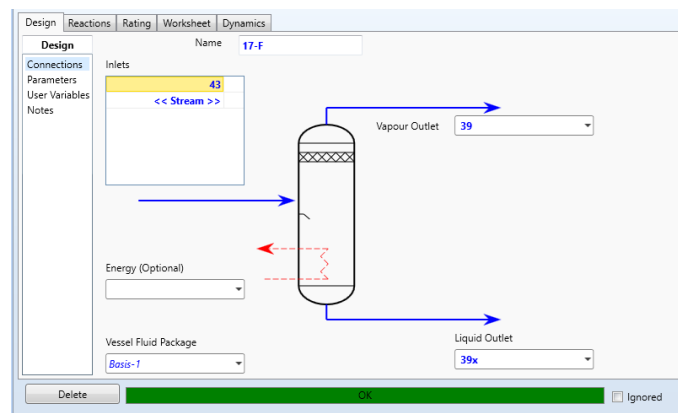


Figura 101. Separador 17-F



Referente al equipo de la **Figura 101**, la temperatura del sistema es la misma salvo con ligero incremento en la Presión del sistema, pero dentro de los parámetros de la operación real también.

A continuación, llevando a cabo la misma secuencia en el palette de Aspen HYSYS V. 11, se selecciona el equipo **Compressor: K-100** como se observa en la **Figura 102**, y a continuación se indican los parámetros de operación del segundo paso de compresión 2-J:

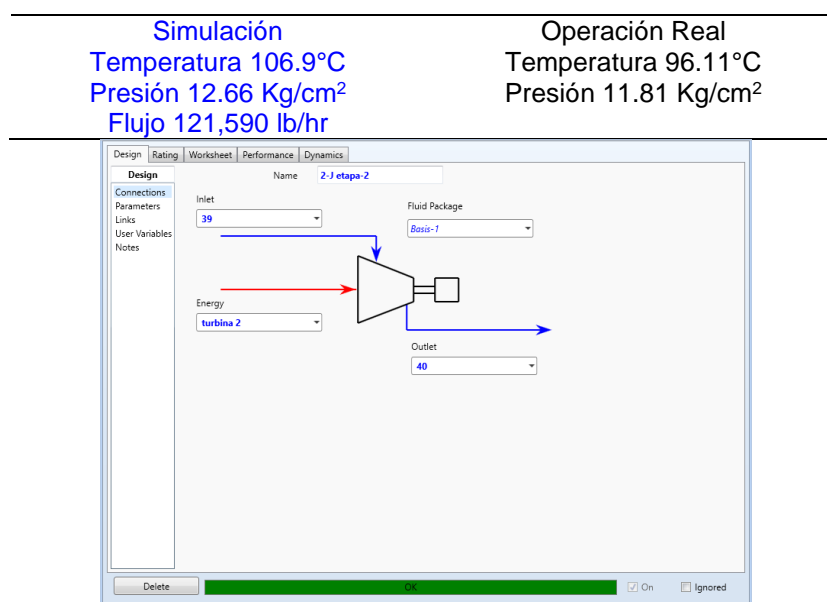


Figura 102. Compresor de gases 2-J Segunda Etapa

Observando que las condiciones de operación del segundo paso del compresor de gases son muy similares también, teniendo un ligero incremento tanto en la temperatura como en la presión del equipo de 10°C y 0.8 Kg/cm², pero no se contó con flujo real.

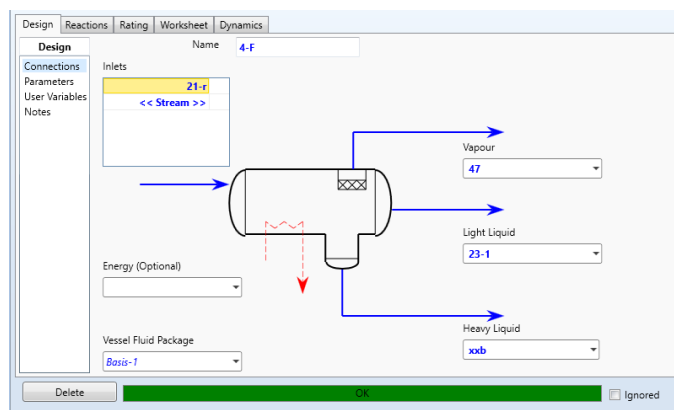


Figura 103. Separador 4-F

Para definir el Separador 4-F, en el palette de Aspen HYSYS V. 11, se selecciona el equipo **3 Phase Separator: V-100**, como se observa en la **Figura 103**, con las siguientes condiciones de operación de proceso:

Simulación	Operación Real
Temperatura 40°C	Temperatura 40.6°C
Presión 12.10 Kg/cm ²	Presión 11.25 Kg/cm ²
Flujo 127,500 lb/hr	Flujo 92,374 lb/hr

En relación con el Separador 4-F, también las condiciones de operaciones son muy cercanas de la simulación con la operación real, con ligero aumento en el flujo másico, con menor presión en el flujo real de operación, lo cual impacta en el flujo real.

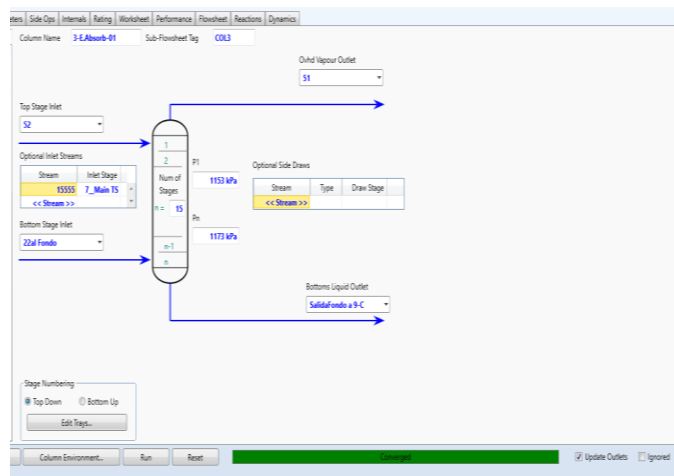


Figura 104. Absorbedor Primario 3-E

Continuando de la misma forma para definir el equipo requerido, en el palette de Aspen HYSYS V. 11 se define el Absorbedor Primario 3-E, seleccionando el equipo [Absorber: T-100](#), como se observa en la **Figura 104**, con las siguientes condiciones de operación de proceso:

Simulación	Operación Real
Temperatura 28.3°C	Temperatura 28.9°C
Presión 11.75 Kg/cm ²	Presión 10.89 Kg/cm ²
Flujo 50,040 lb/hr	Flujo 37,349 lb/hr

Los resultados obtenidos en la simulación para el Absorbedor Primario 3-E, también se encuentran cercano de los parámetros de la operación real del equipo, con una diferencia de flujo másico, derivado posiblemente de alguna limitante en la operación real en este equipo.

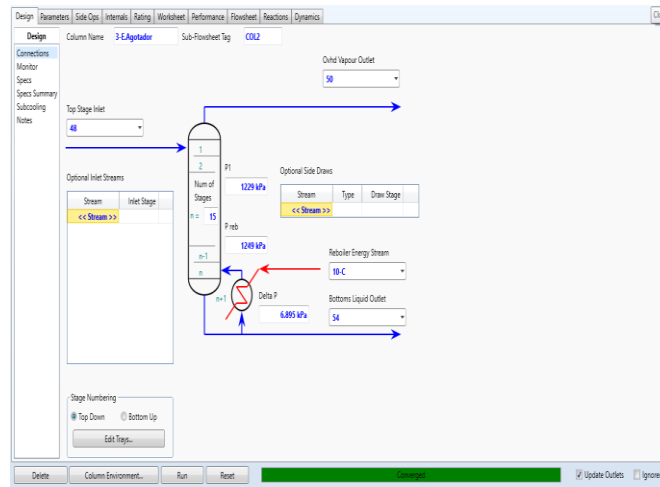


Figura 105. Agotador 3-E

En el proceso real existe como Absorbedor-Agotador 3-E, para definir el Agotador 3-E, se selecciona el equipo **Reboiled Absorber: T-100**, como se observa en la **Figura 105**, con las siguientes condiciones de operación de proceso:

Simulación	Operación Real
Temperatura 113.0°C	Temperatura 112.2°C
Presión 12.73 Kg/cm ²	Presión 11.88 Kg/cm ²
Flujo 307,800 lb/hr	Flujo 414,230 lb/hr

Como se puede observar, tanto la temperatura como la presión son muy similares, el flujo simulado es un poco más bajo, posiblemente derivado de los ajustes, si se hacen más cambios para lograr el flujo se modifican otros parámetros que se reflejan en los equipos subsiguientes.

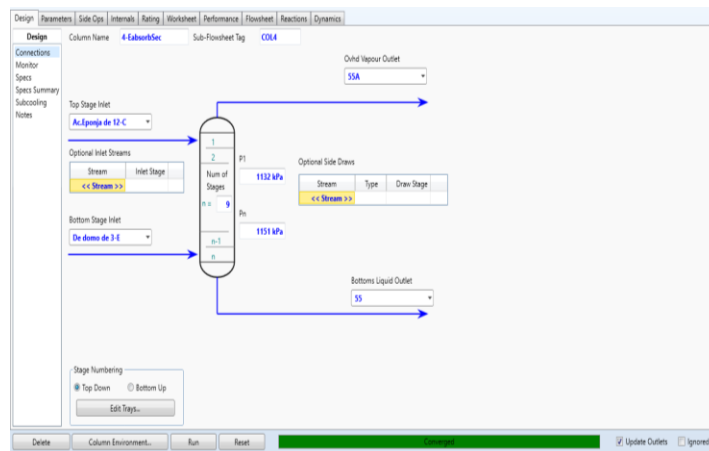


Figura 106. Absorbedor Secundario 4-E

Para definir el Absorbedor Secundario 4-E, en el palette de Aspen HYSYS V. 11, se selecciona el equipo **Absorber: T-100**, como se observa en la **Figura 106**, con las siguientes condiciones de operación de proceso:

Simulación	Operación Real
Temperatura 43.8.0°C	Temperatura 41.7°C
Presión 11.54 Kg/cm ²	Presión 10.7 Kg/cm ²
Flujo 29,990 lb/hr	Flujo 28,739 lb/hr

Con respecto a la simulación del Absorbedor Secundario 4-E, se logran prácticamente los parámetros de operación simulados con las condiciones de operación reales, así como el flujo másico con ligeras desviaciones.

La etapa final de la sección recuperadora de vapores es la separación de los productos valiosos, en el domo de la torre Debutanizadora 5-E se recupera la mezcla de propanos y butanos, y por el fondo la nafta estabilizada; la mezcla de propanos y butanos se separan en la torre Depropanizadora 6-E, por el domo se recupera la mezcla de Propano-Propileno y por el fondo el Butano-Butileno; adicionalmente el proceso FCC tiene una torre Depropilenizadora 16-E (Splitter) para esta unidad FCC-I en donde se alimenta la corriente de Propano-Propileno, en donde por el domo se recupera el Propileno de alta pureza, y en el fondo de la torre se recupera el Propano.



En la **Tabla 43**, se muestran los resultados obtenidos de la simulación y los resultados de la planta industrial.

Tabla 43. Resultados Sección Recuperadora de Vapores.

Rendimiento de productos	Unidad FCC-I	
	Simulación	Planta
Gases (Gas combustible, Gas ácido), lb/hr	17,179	14,232
C ₃ 's, lb/hr	26,809	24,014
C ₄ 's, lb/hr	47,907	42,912
Nafta, lb/hr	214,837	217,764
ACL, lb/hr	103,717	177,312
Fondos, lb/hr	19,860	24,261

De la **Tabla 43**, se observa que si hay diferencias, entre lo simulado y la planta real, sin embargo, son valores que se asemejan a la producción de la planta industrial, en los productos pesados, si hay una mayor diferencia, sin embargo hay que tener presente que se utilizaron las propiedades de un catalizador convencional para desintegrar gasóleos, estos rendimientos de fondos podrían mejorar utilizando las propiedades fisicoquímicas de un catalizador adecuado al procesamiento de crudos no convencionales tipo Tight/Shale Oil, lo cual dará pauta a otro proyecto para desarrollar.



Conclusiones

Los principales objetivos de esta tesis fueron los siguientes: (1) fue posible evaluar utilizando del Simulador de Procesos Aspen HYSYS CatCracker® V. 11 para llevar a cabo la calibración de ambos reactores de cada unidad FCC, con la información requerida, los resultados obtenidos mostraron una buena aproximación respecto al rendimiento de los valores industriales, el cual mantuvo el rendimiento de coque muy cercano en cada unidad FCC, el cual se produce desde la fracción pesada del crudo no convencional por lo que el reto de mantener el balance térmico en cada unidad se cumplió; (2) al llevar a cabo las simulaciones con carga convencional y con carga hidrotratada, así como la carga de crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil, el impacto y desempeño operacional se observó en la producción de gasolina adicional, la cual varía entre 12.62 y 16.60 % vol., en cada unidad FCC; (3) en ambas unidades FCC, al procesar mezcla de carga convencional con crudo no convencional y mezcla de carga hidrotratada con crudo no convencional en una proporción mayor, la conversión a gasolina fue mucho mayor que el obtenido en cada unidad FCC con gasóleos convencionales y gasóleos hidrotratados siendo de 73.7% vol y de 75.9% vol con respecto a la carga de proceso, lo cual impactó en el rendimiento de productos y (4) conforme se incrementó la mezcla del crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil, tanto el rendimiento de ACL como de fondos, disminuyeron, pero con la mezcla del GHDT aún disminuyeron más lo cual favoreció a mayores conversiones de la unidad FCC-II, debido al mayor nivel de conversión total de la carga, con este tipo de mezclas.

En relación con la reconciliación de datos, fue una parte integral para el procesamiento y mantenimiento de datos. Debido a la complejidad del proceso, y la cantidad de cálculos que se llevan a cabo en una unidad FCC, se consideraron entre los más importantes el balance termodinámico y el balance de Materia.

Actualmente no se procesan los crudos no convencionales tipo Tight/Shale Oil en nuestro país, pero sería una alternativa muy viable para procesar en forma de mezcla con gasóleos convencionales y gasóleos hidrotratados, y complementar la carga de



proceso de diseño de cada una de ellas y que, si es posible procesar, conforme al estudio que se desarrolló en este proyecto de tesis.

Los análisis mostrados de las cargas indican que tanto sus propiedades físicas, químicas y contenido de metales de las unidades FCC-I y FCC-II corresponden a una carga convencional y a una carga hidrotratada, respectivamente, así como también la caracterización del crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil estudiado.

Una ventaja importante que se observó es que el contenido de azufre en las mezclas de las cargas disminuiría entre un 81% y un 94%, lo que se reflejaría en una disminución considerable de azufre en la producción de nafta, lo que ayudaría a reducir la emisión de contaminantes a la atmósfera.

La variación de la temperatura en el pleno del reactor mostró que la máxima temperatura de operación fue de 525°C para la unidad FCC-I, y 530°C para la unidad FCC-II. A temperaturas mayores de 530°C el rendimiento de gasolina disminuiría provocando un incremento principalmente en la producción de Gas LP.

La simulación de la torre fraccionadora y la sección recuperadora de vapores indicó que el procesamiento de mezcla de carga convencional (en este caso) y crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil, se asemejan mucho a la producción de la planta industrial.

El beneficio económico con el crudo tipo Tight/Shale Oil Shale Oil con respecto a la carga convencional fue de 15.72 USD/B, mientras que considerando el crudo tipo Tight/Shale Oil Shale Oil con respecto a la carga hidrotratada el beneficio económico fue de 14.92 USD/B, considerando el mismo precio de Shale Oil para las dos cargas de 42.00 USD/B.

Si la unidad FCC-I procesará 40,000 BPD con una mezcla de crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil y de GOV en una proporción de 90% vol y 10% vol, respectivamente, el beneficio económico estimado sería de 19.87 USD/B, y si la unidad FCC-II procesará 40,000 BPD con una mezcla de crudo no convencional tipo Tight/Shale Oil y GHDT, el



beneficio económico estimado sería de 20.58 USD/B; en ambos casos el precio del Tight/Shale Oil se afectaría por el porcentaje de la mezcla.



Referencias

- [1] Reforma 1N, Informe Presidencial 4 de septiembre de 2019.
- [2] <https://www.excelsior.com.mx/nacional/2018/02/24/1222521>
- [3] E. T. C Vogt and B. M. Weckhuysen “Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis” Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 7342.
- [4] Esquemas Futuros de Refinación, XI Foro de Avances de la Industria de la Refinación, México, D.F., septiembre de 2005
- [5] Información estadística PEMEX Refinación, diciembre de 2015
- [6] Dieck, F. (2017), México vulnerable, Petróleo & energía: 31-34
- [7] Primer Informe Trimestral Proyecto D.61018 Abr-Jul 2015
- [8] “Evaluación de Tecnologías para la Modernización de la Unidad FCC (50,000 BPD) Refinería-Salamanca, Julio de 2009
- [9] Proyecto D.61018 “Procesamiento de cargas hidrotratadas o cargas de crudo ligero tipo Tight/Shale Oil en UFCC”, Gerencia de Refinación de Hidrocarburos, diciembre de 2015.
- [10] Fluid Catalytic Cracking Handbook, An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units. Third Edition, Reza Sadeghbeigi
- [11] Manual de Operación, Planta Catalítica No 2 “FCC” Refinería “Ing. Antonio M. Amor”, Salamanca, Gto. Mex.
- [12] Fluid Catalytic Cracking Handbook, Second Edition, Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities. Reza Sadeghbeigi
- [13] Gates, B. C., Katzer, J. R., and Schuit, G. G., Chemistry of Catalytic Processes. New York: McGraw-Hill, 1979.
- [14] Venuto, P. B. and Habib, E. T., Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts. New York: Marcel Dekker, Inc., 1979.
- [15] Koermer, G. and Deeba, M., “The Chemistry of FCC Coke Formation”, Engelhard Corporation, The Catalyst Report, Vol. 7, Issue 2, 1991.
- [16] Upson, L. L., “What FCC Catalyst Tests Show,” Hydrocarbon Processing November 1981, pp. 253-258.



- [17] Hayward, C. M. and Winkler, W. S., "FCC: Matrix/Zeolite," Hydrocarbon Processing, February 1990, pp. 55-56.
- [18] aspentech, Aspen HYSYS, HYSYS Refining CatCracker, Version Number: V7.3, February 2011, Burlington, MA.
- [19] Martínez Sifuentes, V.H, Alonso Dávila, P., López Toledo, J. Salado Carbajal, M., & Rocha Uribe, J.A. (2003). Simulación de Procesos en Ingeniería Química. México: Plaza y Valdes Editores.
- [20] Zapata López, E. (2013). Simulación de la Unidad FCC-II de la Refinería Miguel Hidalgo, Tula, México, D.F.
- [21] Aspen HYSYS V 11.0 – aspen ONE, Methods Assistant, Aspen HYSYS Property Package Selection Assistant
- [22] Desintegración Catalítica en Lecho Fluido, Instituto Mexicano del Petróleo, 1993
- [23] Sistema Institucional de Calidad, Instituto Mexicano del petróleo, PS-CPQ Proporcionar Soluciones en Catalizadores y Productos Químicos, Instructivo Técnico de Trabajo, No: PS-CPQ-IT-02-01-07: Procesamiento y Evaluación de Información para dar seguimiento a Unidades FCC.
- [24] GRACE Davison, Guide to Fluid Catalytic Cracking Part One. 1993 W.R Grace & Co.-Conn.
- [25] The M.W. Kellogg Company. PETRÓLEOS MEXICANOS Tula-Salamanca, México 40,000 BPDS Riser Catalytic Cracking Units, Converter Assembly 1D 5872 401-DI
- [26] The M.W. Kellogg Company. PETRÓLEOS MEXICANOS Tula, Hidalgo, México 40,000 BPDS FCC Unit Converter Assembly D 6755-01 401-DI
- [27] D.61018 "Procesamiento de cargas hidrotratadas o cargas de crudos ligeros tipo tight/shale oil en UFCC's.", abril-junio 2017
- [28] Información estadística de las unidades FCC-I y FCC-II de la refinería de Tula, Hgo, junio de 2014.
- [29] Propiedad intelectual del IMP, 1992.
- [30] Catalizadores FCC GLOSARIO DE TERMINOS, Engelhard junio de 2014.
- [31] Webster 2014
- [32] Departamento de Recursos Minerales de North Dakota y citado por Fattouh 2015



[33] EIA U.S. Energy Information Administration, Short-Term Energy Outlook, December 2021



Anexo A

Reconciliación de datos industriales de las unidades FCC-I y FCC-II.

La reconciliación de datos (o limpieza de datos de impurezas) es una parte integral del procesamiento y mantenimiento de datos. La información obtenida en planta industrial es validada por el jefe la unidad de proceso.

Debido a la complejidad del proceso, son bastantes cálculos que en una unidad FCC se llevan a cabo; sin embargo, se considera entre los más importantes [23]:

- Balance Termodinámico
- Balance de Materia

Balance Termodinámico

Casi todas las variables del proceso asociadas con el funcionamiento de la unidad FCC, tienen efecto sobre el equilibrio de calor.

Parámetros tan importantes para la evaluación del proceso, como son:

- Coque
- Composición del coque
- Delta coque
- Circulación de catalizador
- Relación catalizador/aceite

Entre otros, solo pueden ser conocidos a través del balance termodinámico.

Balance de Materia

En cualquier proceso, es de gran importancia el conocer cuánto se procesa y cuánto se produce.

- es base para determinar la rentabilidad de la unidad.



- la estandarización del balance de materias, mediante técnicas universales, permite efectuar estudios de benchmarking. Cambiar a español
- junto con las condiciones de operación, proporciona un camino para optimizar la unidad mediante comparación de resultados

El conocimiento de la información que se genera a través de los balances de energía y de materia, resultan de poca utilidad cuando las bases de cada cálculo no son plenamente confiables. La veracidad de los resultados estará en función de:

- la correcta calibración y verificación continua de todos y cada uno de los medidores de flujo, que se involucran en el balance de energía y de materia.
- los análisis confiables y continuos, tanto de los gases de combustión, como de las características de las cargas y de los productos.

Metodología de procesamiento y evaluación de información para dar seguimiento a unidades FCC.

Este procedimiento se aplica para la Evaluación y Seguimiento de todas las unidades de Desintegración Catalítica Fluido, (FCC) del Sistema Nacional de Refinación [23].

Para calcular el Balance Termodinámico, se captura la información siguiente:

- Análisis Órsat de Gases de combustión.
- Flujos de aire de combustión ($\text{m}^3\text{std/h}$), de carga total al riser (BPD), de vapor de dispersión (kg/h) y de vapor de agotamiento (kg/h).
- Peso específico de la carga.
- Temperaturas de reacción, fase densa del Regenerador, gases de combustión y aire de combustión, en $^{\circ}\text{C}$.
- Presiones del Regenerador y Separador (kg/cm^2)

El balance termodinámico proporcionará los resultados siguientes:

- Coque total quemado (kg/h).
- Relación hidrógeno/coque (% peso)
- Delta coque



- Calor total de combustión, calor perdido, calor de reacción (Kcal/h).
- Circulación de catalizador (Ton/min.) y Relación catalizador/aceite (Ton/Ton).
- Vapor de dispersión (% peso) y vapor de agotamiento (kg de vapor/Ton de catalizador circulado).

Para calcular el Balance de Materia, se captura la información siguiente:

- Temperaturas del Regenerador fase diluida y de precalentamiento de carga al Riser (°C)
- Contenido de carbón en el catalizador regenerado (CCR, % peso).
- Consumos de catalizador fresco (Ton/d), aditivo de octano (kg/d) y aditivo promotor de combustión (kg/d).
- Flujo de productos: Gas seco y gas ácido (m^3 std/d), propano-propileno, butano-butileno, gasolina, nafta pesada, aceite cíclico ligero, aceite cíclico pesado y aceite decantado (residuo), todos en BPD. Flujo de corrientes externas (BPD).
- Análisis cromatográficos de las corrientes siguientes: Gas seco, Propano-propileno y Butano-butileno (La suma de elementos en cada corriente deberá ser igual a 100% mol).
- Análisis de productos líquidos:
 - Gasolina: Gravedad específica, PVR, Destilación ASTM-D-86, octanos RONC y MONC y azufre total.
 - Nafta pesada catalítica y Aceite cíclico ligero: Gravedad específica, Destilación ASTM-D-86 y azufre total.
 - Aceite cíclico pesado y Aceite decantado: Gravedad específica y contenido de sedimentos.

El balance de materia proporciona los resultados siguientes:

- Balance de Materia reportado y corregido en % vol.
- Balance de materia en % peso.
- Desglose de gases producidos por elementos (% vol)
- Disponibilidad de olefinas para los procesos de MTBE y Alquilación.
- Selectividad de productos.



En el **Anexo B**, se detalla un ejemplo práctico de los principales cálculos en una unidad FCC [24].

De la caracterización de la carga fresca, se captura la información siguiente:

- Peso específico de la carga (g/cm^3).
- Destilación ASTM-D-1160 ($^{\circ}\text{C}$).
- Contenido de metales (Níquel, Vanadio, Sodio, Cobre y Hierro en ppmp).
- Peso molecular (kg/kg/mol).
- Temperatura de anilina ($^{\circ}\text{C}$), Índice de refracción, contenido de carbón ramsbottom (% peso).
- Azufre total (% peso), nitrógeno total (ppmp).
- Gravedad ABD de catalizador de equilibrio (g/cm^3), contenido de metales (Hierro, Níquel, Cobre, Vanadio y Sodio en ppmp).
- Área superficial total del catalizador de equilibrio (m^2/g).
- Actividad MAT del catalizador de equilibrio (% peso).

La caracterización de la carga fresca proporcionará los resultados siguientes:

- Contenido de destilables @ 380°C y 540°C por método de interpolación (% vol).
- Gravedad API y Factor K_{UOP} .
- Factor Metal (ppmp).
- Distribución de carbonos ASTM n-d-m.
- Índice de contaminación del catalizador de equilibrio.



Anexo B

Cálculo de la producción del coque estequiométrico [24]

PASO 1: Composición del gas de chimenea

O ₂	=	0.4 % mol
CO	=	0.8 % mol
CO ₂	=	15.2 % mol
SO ₂	=	0.0 % mol
N ₂	=	83.6 % mol

PASO 2: Conversión de la velocidad del aire a mol/h

Velocidad de aire seco

$$= 102,965 \text{ m}^3/\text{h} * \frac{1 \text{ kgmol}}{23.6928 \text{ m}^3}$$

$$= 4,345.8 \text{ kgmol/h}$$

PASO 3: Velocidad del gas de chimenea basado en el balance de N₂

$$4,345.8 * \frac{79.1}{83.6} = 4,111.9 \text{ kgmol/h}$$

PASO 4: Cálculo de la velocidad de producción del gas de chimenea

$$\begin{aligned} \text{O}_2 &= 4,111.9 * 0.4/100 = 16.4 \text{ kgmol/h} \\ \text{CO} &= 4,111.9 * 0.8/100 = 32.9 \text{ kgmol/h} \\ \text{CO}_2 &= 4,111.9 * 15.2/100 = 625.0 \text{ kgmol/h} \\ \text{SO}_2 &= 4,111.9 * 0.0/100 = 0.0 \text{ kgmol/h} \\ \text{N}_2 &= 4,111.9 * 83.6/100 = 3,437.5 \text{ kgmol/h} \end{aligned}$$

PASO 5: Cálculo del agua proveniente del coque, basado en la desaparición del O₂

$$\begin{aligned} \text{Entrada O}_2 &= 4,345.8 * 20.9/100 \\ &= 908.3 \text{ kgmol/h} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Salida O}_2 &= (16.4 + 625 + 0.0 + \frac{1}{2} (32.9)) \\ &= 657.9 \text{ kgmol/h} \end{aligned}$$

$$\text{H}_2\text{O x dif.} = 2 * (908.3 - 657.9) = 500.8 \text{ kgmol/h}$$

PASO 6: Cálculo de las velocidades de quemado

$$\text{C} = (32.9 + 625.0) * 12.0 = 7,894.8 \text{ kg/h}$$

$$\text{H} = 500.8 * 2.02 = 1,011.6 \text{ kg/h}$$

$$\text{S} = 0.0 * 32.1 = 0.0 \text{ kg/h}$$

$$\text{Coque} = 8,906.4 \text{ kg/h}$$

PASO 7: Cálculo de la relación H₂/coque

$$\text{H}_2/\text{coque} = \frac{1,011.6}{8,906.4} * 100$$

$$\text{H}_2/\text{coque} = 11.36 \text{ \% peso}$$

PASO 8: Cálculo de la relación aire/coque

kg aire/kg coque =

$$= \frac{4,345.8 \text{ kgmol/h} * 28.8451 \text{ kg}}{8,906.4 \text{ kg/h} \text{ kgmol}}$$

$$\text{kg aire/kg coque} = 14.07$$

PASO 9: Cálculo de la relación CO₂/CO

$$\text{Relación CO}_2/\text{CO} = \frac{15.2 \text{ \% mol}}{0.8 \text{ \% mol}}$$

$$\text{Relación CO}_2/\text{CO} = 19.0$$



Entrada de Calor al Regenerador

Dato de temperatura base = 15.6 °C

PASO 1: Combustión de coque

C a CO = 32.9 kgmol/h * 26,416 cal/kgmol * 1 kcal/1,000 cal = 869 Mkcal/h
C a CO₂ = 625.0 kgmol/h * 94,052 cal/kgmol * 1 kcal/1,000 cal = 58,782 Mkcal/h
S a SO₂ = 0.0 kgmol/h * 70,960 cal/kgmol * 1 kcal/1,000 cal = 0 Mkcal/h
H a H₂O = 500.8 kgmol/h * 57,797.9 cal/kgmol * 1 kcal/1,000 cal = 28,945 Mkcal/h
Calor total de combustión 88,596 Mkcal/h

PASO 2: Contenido de calor sensible del coque

Temperatura del reactor = 520 °C

Delta T = Temperatura del reactor – 15.6 °C

Delta T = (520 – 15.6) °C = 504.4 °C

Calor sensible del coque = 8,906.4 kg/h * 0.5003 cal/kg °C * 504.4 °C * 1 kcal/1,000 cal

Calor sensible del coque = 2,248 Mkcal/h

PASO 3: Contenido de calor en el aire

Temperatura de descarga del soplador = 243 °C

Delta T = Temperatura descarga del soplador – 15.6 °C

Delta T = (243 – 15.6) °C = 227.4 °C

Calor sensible del aire = 4,345.8 kgmol/h * 7.0745 cal/kgmol°C * 227.4 °C * 1 kcal/1,000 cal

Calor sensible del aire = 6,991 Mkcal/h

PASO 4: Calor total en el Regenerador

Calor neto de entrada = calor total de combustión + calor sensible del coque
+ calor sensible en el aire

Calor neto de entrada = (88,596 + 2,248 + 6,991) Mkcal

Calor neto de entrada = 97,835 Mkcal/h

Calor proveniente del Regenerador

Dato de temperatura base = 15.6 °C

PASO 1: Contenido de calor en el gas de chimenea

Temperatura del gas de chimenea = 648 °C

Delta T = Temperatura del gas de chimenea – 15.6 °C

Delta T = (648 – 15.6) °C = 632.4 °C

O₂ = 16.4 kgmol/h * 7.6148 cal/kgmol °C * 632 °C * 1kcal/1,000 cal = 79 Mkcal/h
CO = 32.9 kgmol/h * 7.3447 cal/kgmol °C * 632 °C * 1kcal/1,000 cal = 153 Mkcal/h
CO₂ = 625.0 kgmol/h * 11.2171 cal/kgmol °C * 632 °C * 1kcal/1,000 cal = 4,431 Mkcal/h
SO₂ = 0.0 kgmol/h * 11.4673 cal/kgmol °C * 632 °C * 1kcal/1,000 cal = 0 Mkcal/h



$H_2O = 500.8 \text{ kgmol/h} * 8.8556 \text{ cal/kgmol } ^\circ\text{C} * 632 \text{ } ^\circ\text{C} * 1\text{kcal}/1,000 \text{ cal} = 2,803 \text{ Mkcal/h}$
 $N_2 = 3,437.5 \text{ kgmol/h} * 7.7949 \text{ cal/kgmol } ^\circ\text{C} * 632 \text{ } ^\circ\text{C} * 1\text{kcal}/1,000 \text{ cal} = 16,934 \text{ Mkcal/h}$
Calor total de salida de gases de combustión 24,400 Mkcal/h

PASO 2: Pérdidas por radiación y misceláneas

Se asume que es el 4% del calor de combustión

Pérdidas por radiación y misceláneas = $4/100 * 88,596 \text{ Mkcal/h}$
 Pérdidas por radiación y misceláneas = $3,544 \text{ Mkcal/h}$

Calor al vapor de enfriamiento = $5,500 \text{ kg/h} * 0.49 \text{ cal/kg } ^\circ\text{C} * (648-370) \text{ } ^\circ\text{C} * 1\text{kcal}/1,000 \text{ cal}$
 Calor al vapor de enfriamiento = 749 Mkcal/h

Calor neto de salida = calor total de salida de gases de combustión + pérdidas por radiación y misceláneas + calor al vapor de enfriamiento

Calor neto de salida = $(24,400 + 3,544 + 749) \text{ Mkcal/h}$
 Calor neto de salida = $28,693 \text{ Mkcal/h}$

PASO 3: Calor al reactor por diferencia

Calor neto al reactor = Calor neto de entrada – Calor neto de salida
 Calor neto al reactor = $(97,835 - 28,693) \text{ Mkcal/h}$
 Calor neto al reactor = $69,142 \text{ Mkcal/h}$

Velocidad de Circulación del Catalizador

PASO 1: Cálculo de la circulación de catalizador

Temperatura de fase densa = $666 \text{ } ^\circ\text{C}$

Circ. de catalizador = $\text{calor neto al reactor} / (\text{capacidad calorífica del catalizador} * \Delta T)$
 Circ. de catalizador = $(69,142 \text{ Mkcal/h} * 1\text{h}/60 \text{ min}) / (0.262 \text{ cal/kg } ^\circ\text{C} * (666-520) \text{ } ^\circ\text{C})$
 Circulación de catalizador = 30.12 Ton/min

PASO 2: Cálculo de la relación catalizador/aceite

Carga fresca = $39,032 \text{ BPD}$ p.e. = 0.901
 Recirculación = $3,020 \text{ BPD}$ p.e. = 1.015

Relación catalizador/aceite = $\frac{\text{Circulación de catalizador}}{\text{Carga fresca total}}$

=
$$\frac{30.12 \text{ Ton/min}}{\left(\frac{39,032 \text{ B}}{D} * 0.901 \frac{\text{Ton}}{m^3} + 3,020 \frac{\text{B}}{D} * 1.015 \frac{\text{Ton}}{m^3}\right) * 0.158986 \frac{m^3}{B} * \frac{1D}{24 \text{ h}} * \frac{1h}{60 \text{ min}}}$$

Relación catalizador/aceite = 7.14



Balance de Materia

PASO 1: Datos de entrada

Corriente	Carga fresca	Gas seco/ Gas ácido	Propano- Propileno	Butano- Butileno	Gasolina catalítica	Aceite cíclico ligero	Aceite decantado
Flujo, BPD	39,032	251,492/ 36,554	3,131	4,681	23,027	8,090	3,417
p.e. 20/4°C	0.901		0.521	0.590	0.741	0.929	1.049
Destilación, °C							
TIE	228				45		
10%	308				57		
50%	409				106		
90%	497				185		
TFE	547				211		
PVR, lb/pulg ²					7.4		
RONC					92.0		
MONC					79.4		
Azufre, % peso					0.19		
Componentes		% mol	% mol	% mol			
H ₂ S		0.00					
H ₂		23.30					
Ar + O ₂		0.00					
N ₂		8.80					
CO		0.00					
CO ₂		1.00					
C ₁		26.50					
C ₂ + C ₂ ⁼		31.40					
C ₃		1.30	22.20	1.00			
C ₃ ⁼		6.80	77.80	0.70			
iC ₄		0.70		24.60			
nC ₄		0.10		9.60			
C ₄ ⁼ s		0.10		63.2			
1C ₄ ⁼				14.70			
iC ₄ ⁼				14.30			
2tC ₄ ⁼				19.60			
2cC ₄ ⁼				14.60			
C ₅ ⁺				0.90			
Total		100.00	100.00	100.00			

PASO 2: Cálculo del balance de materia en % peso

Balance de Materia Peso

$$\text{Carga fresca} = 39,032 \text{ B/D} * 0.901 \text{ Ton/m}^3 * 0.158986 \text{ m}^3/\text{B} = 5,591 \text{ Ton/D}$$



$$\text{Gas seco} = 251,492 \frac{\text{m}^3}{\text{D}} * \frac{1 \text{kgmol}}{23.6928 \text{ m}^3} * \frac{25.26 \text{ kg}}{\text{kgmol}} * \frac{1 \text{Ton}}{1,000 \text{ kg}} * \frac{\text{D}}{5,591 \text{ Ton}} * 100 = 4.80 \% \text{ peso}$$

$$\text{Gas ácido} = 36,554 \frac{\text{m}^3}{\text{D}} * \frac{1 \text{kgmol}}{23.6928 \text{ m}^3} * \frac{34.05 \text{ kg}}{\text{kgmol}} * \frac{1 \text{Ton}}{1,000 \text{ kg}} * \frac{\text{D}}{5,591 \text{ Ton}} * 100 = 0.94 \% \text{ peso}$$

$$\text{Propano-Propileno} = 3,131 \frac{\text{B}}{\text{D}} * 0.521 \frac{\text{Ton}}{\text{m}^3} * \frac{0.158986 \text{ m}^3 * \text{D}}{\text{B} * 5,591 \text{ Ton}} * 100 = 4.64 \% \text{ peso}$$

$$\text{Butano-Butileno} = 4,681 \frac{\text{B}}{\text{D}} * 0.590 \frac{\text{Ton}}{\text{m}^3} * \frac{0.158986 \text{ m}^3 * \text{D}}{\text{B} * 5,591 \text{ Ton}} * 100 = 7.85 \% \text{ peso}$$

$$\text{Gasolina} = 23,027 \frac{\text{B}}{\text{D}} * 0.741 \frac{\text{Ton}}{\text{m}^3} * \frac{0.158986 \text{ m}^3 * \text{D}}{\text{B} * 5,591 \text{ Ton}} * 100 = 48.52 \% \text{ peso}$$

$$\text{Aceite cíclico ligero} = 8,090 \frac{\text{B}}{\text{D}} * 0.929 \frac{\text{Ton}}{\text{m}^3} * \frac{0.158986 \text{ m}^3 * \text{D}}{\text{B} * 5,591 \text{ Ton}} * 100 = 21.37 \% \text{ peso}$$

$$\text{Aceite decantado} = 3,417 \frac{\text{B}}{\text{D}} * 1.049 \frac{\text{Ton}}{\text{m}^3} * \frac{0.158986 \text{ m}^3 * \text{D}}{\text{B} * 5,591 \text{ Ton}} * 100 = 10.19 \% \text{ peso}$$

$$\text{Coque} = 8,906.4 \frac{\text{kg}}{\text{h}} * \frac{1 \text{ Ton}}{1,000 \text{ kg}} * \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ D}} * \frac{\text{D}}{5,591 \text{ Ton}} * 100 = 3.82 \% \text{ peso}$$

Balance total = suma de productos

$$\text{Balance total} = (4.80 + 0.94 + 4.64 + 7.85 + 48.52 + 21.37 + 10.19 + 3.82) \% \text{ peso}$$

$$\text{Balance total} = 102.07 \% \text{ peso}$$

PASO 3: Cálculo de rendimientos reportados en % vol.

$$\text{Gas seco} = 251,492 \frac{\text{m}^3}{\text{D}} * \frac{1 \text{ D}}{39,032 \text{ B}} = 6.44 \frac{\text{m}^3}{\text{B}}$$

$$\text{Gas ácido} = 36,554 \frac{\text{m}^3}{\text{D}} * \frac{1 \text{ D}}{39,032 \text{ B}} = 0.94 \frac{\text{m}^3}{\text{B}}$$

$$\text{Propano-Propileno} = 3,131 \frac{\text{B}}{\text{D}} * \frac{1 \text{ D}}{39,032 \text{ B}} * 100 = 8.02 \% \text{ vol.}$$

$$\text{Butano-Butileno} = 4,681 \frac{\text{B}}{\text{D}} * \frac{1 \text{ D}}{39,032 \text{ B}} * 100 = 12.00 \% \text{ vol.}$$

$$\text{Gas LP} = (8.02 + 12.00) \% \text{ vol} = 20.02 \% \text{ vol.}$$

$$\text{Gasolina} = 23,027 \frac{\text{B}}{\text{D}} * \frac{1 \text{ D}}{39,032 \text{ B}} * 100 = 59.00 \% \text{ vol.}$$

$$\text{Aceite cíclico ligero} = 8,090 \frac{\text{B}}{\text{D}} * \frac{1 \text{ D}}{39,032 \text{ B}} * 100 = 20.73 \% \text{ vol.}$$

$$\text{Aceite decantado} = 3,417 \frac{\text{B}}{\text{D}} * \frac{1 \text{ D}}{39,032 \text{ B}} * 100 = 8.75 \% \text{ vol.}$$



$$\text{Conversión total} = 100 - (\text{ACL} + \text{ADC}) \% \text{ vol.} = 100 - (20.73 + 8.75) = 70.52 \% \text{ vol.}$$

$$\begin{aligned} \text{Conversión total líquida} &= (\text{Gas LP} + \text{Gasolina} + \text{ACL} + \text{ADC}) \% \text{ vol.} \\ &= (20.02 + 59.00 + 20.73 + 8.75) \% \text{ vol.} \\ &= 108.5 \% \text{ vol.} \end{aligned}$$

Licuables Arrastrados en el Gas Seco [29]

PASO 1: Cálculo de gas seco, propano-propileno y butano-butileno en kgmol/d

$$\text{Gas seco} = 251,492 \frac{\text{m}^3}{\text{D}} * \frac{1 \text{kgmol}}{23.6928 \text{ m}^3}$$

$$\text{Gas seco} = 10,615 \frac{\text{kgmol}}{\text{D}}$$

$$\text{Propano-Propileno} = \text{PP} \frac{\text{B}}{\text{D}} * (\text{C}_2 + \text{C}_3 + \text{C}_3^= + \text{iC}_4 + \text{nC}_4 + \text{C}_4^=\text{'s} + \text{C}_5+)$$

$$\begin{aligned} \text{Propano-Propileno} &= (3,131 \frac{\text{B}}{\text{D}} * (0.00 * 1.977 + 22.20 * 1.8277 + 77.80 * 1.9696 + 0.00 * \\ &1.5407 + 0.00 * 1.5931 + 0.00 * 1.7285 + 0.00 * 1.3811)) \frac{\text{kgmol}}{\text{B}} / 100 \end{aligned}$$

$$\text{Propano-Propileno} = 6,068 \frac{\text{kgmol}}{\text{D}}$$

$$\text{Butano-Butileno} = \text{BB} \frac{\text{B}}{\text{D}} * (\text{C}_2 + \text{C}_3 + \text{C}_3^= + \text{iC}_4 + \text{nC}_4 + \text{C}_4^=\text{'s} + \text{C}_5+)$$

$$\begin{aligned} \text{Butano-Butileno} &= (4,681 \frac{\text{B}}{\text{D}} * (0.00 * 1.977 + 1.00 * 1.8277 + 0.70 * 1.9696 + 24.60 * \\ &1.5407 + 9.60 * 1.5931 + 63.20 * 1.7285 + 0.50 * 1.3811)) \frac{\text{kgmol}}{\text{B}} / 100 \end{aligned}$$

$$\text{Butano-Butileno} = 7,786 \frac{\text{kgmol}}{\text{D}}$$

PASO 2: Cálculo del contenido de licuables en el gas seco en % vol.

$$\text{Propano en gas seco} = 10,615 \frac{\text{kgmol}}{\text{D}} * \frac{1.30 \% \text{ mol}}{((1.8277 \frac{\text{kgmol}}{\text{B}} * 100) / 39,032 \frac{\text{B}}{\text{D}})} * 100 = 0.19 \% \text{ vol.}$$

$$\text{Propileno en gas seco} = 10,615 \frac{\text{kgmol}}{\text{D}} * \frac{6.80 \% \text{ mol}}{((1.9696 \frac{\text{kgmol}}{\text{B}} * 100) / 39,032 \frac{\text{B}}{\text{D}})} * 100 = 0.94 \% \text{ vol.}$$

$$\text{isobutano en gas seco} = 10,615 \frac{\text{kgmol}}{\text{D}} * \frac{0.70 \% \text{ mol}}{((1.5407 \frac{\text{kgmol}}{\text{B}} * 100) / 39,032 \frac{\text{B}}{\text{D}})} * 100 = 0.12 \% \text{ vol.}$$

$$\text{nbutano en gas seco} = 10,615 \frac{\text{kgmol}}{\text{D}} * \frac{0.10 \% \text{ mol}}{((1.5931 \frac{\text{kgmol}}{\text{B}} * 100) / 39,032 \frac{\text{B}}{\text{D}})} * 100 = 0.02 \% \text{ vol.}$$

$$\text{Butilenos en gas seco} = 10,615 \frac{\text{kgmol}}{\text{D}} * \frac{0.10 \% \text{ mol}}{((1.7285 \frac{\text{kgmol}}{\text{B}} * 100) / 39,032 \frac{\text{B}}{\text{D}})} * 100 = 0.02 \% \text{ vol.}$$



Propano-Propileno en gas seco = $(0.19 + 0.94) \% \text{ vol.} = 1.13 \% \text{ vol.}$

Butano-Butileno en gas seco = $(0.12 + 0.02 + 0.02) \% \text{ vol.} = 0.16 \% \text{ vol.}$

Gas LP en gas seco = $(1.13 + 0.16) \% \text{ vol.} = 1.29 \% \text{ vol.}$