

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

**Estudio de la actividad del catalizador circulante en la unidad de
craqueo catalítico fluidizado (FCC) de la Refinería Estatal Esmeraldas
(REE)**

Marco Favio Paucar Sánchez

Tesis de grado presentada como requisito para la obtención
del título de Ingeniero Químico

Quito

Julio de 2011

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

Colegio Politécnico

HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS

Estudio de la actividad del catalizador circulante en la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC) de la Refinería Estatal Esmeraldas (REE)

Marco Favio Paucar Sánchez

Alexis Hidrobo, Dr.
Director de Tesis

Daniela Almeida, Dr.-Ing.
Miembro del Comité de Tesis

César Zambrano, Dr.
Miembro del Comité de Tesis

Fernando Romo, M.S.
Decano del Colegio Politécnico

Quito, julio de 2011

DEDICATORIA

A Luis Gustavo Casamen Jacho [†], por sus enseñanzas y consejos en mi formación personal.

A mis amados hijos; Mayra Alejandra [†], Diana Alejandra y Richard Fabricio, por su paciencia y comprensión.

AGRADECIMIENTO

A Dios por la guía recibida durante este largo trayecto.

A mis padres, por haberme dado la vida.

A mi madre, que con el ejemplo demostró que nada es imposible, sobre todo que nunca es tarde para iniciar a estudiar.

A Diana y Richard, amados hijos que con su inocencia y cariño iluminaron mi camino.

A Nancy, madre de mis hijos, que en su debido momento fue un apoyo constante.

A mis hermanos; Edison, Juan y Angélica, que con su especial singularidad han sabido respaldarme.

A mis profesores, por su amistad y comprensión, en especial, por compartirme sus conocimientos.

A la USFQ, por abrirme las puertas y haberme dado la oportunidad de terminar mi proyecto, de estudiar y trabajar.

A la ^{EP}PETROECUADOR, por el patrocinio decisivo y decidido para el emprendimiento del proyecto final de tesis.

A mis compañeros de trabajo, profesionales y obreros, por sus críticas y alientos durante todos estos años.

A Teófilo Vera, por haber depositado su confianza en mí.

A Jhony Ávalos y Melinto Angulo, por el aliento brindado en el momento oportuno.

A Welinton Olivo, Alejandro Buñay, Vinicio Cajilema, Vitelio Delgado, Juan Molina, Timoteo Patiño, Alejandro Pérez, Eduardo Ríos, Germán Robinson, Teodoro Rodríguez, Ramón Rojas y Joselito Arce, por el soporte y consejos técnicos durante la construcción del TCE.

RESUMEN

En la industria del petróleo la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCCU) tiene como propósito incrementar el rendimiento en la producción de gasolinas así como mejorar la eficiencia en la transformación del crudo. La determinación de la actividad del catalizador que circula en una unidad de craqueo catalítico fluidizado es un parámetro de gran importancia, que permite evaluar el comportamiento del catalizador. Además es de ayuda para cuantificar la cantidad de catalizador fresco que se debe adicionar en el proceso con el objeto de mantener la actividad en equilibrio.

Siendo que la Refinería Estatal de Esmeraldas (REE) no dispone de la infraestructura necesaria para el proceso de selección y caracterización del comportamiento catalítico de manera confiable, la presente tesis propone el diseño y construcción de un equipo para prueba de catalizadores en lecho fluidizado (Testing Catalyst Equipment, TCE). El trabajo consiste en realizar las consideraciones teóricas de diseño para la fabricación de un reactor a nivel de laboratorio. Posteriormente, y tomando como base la experimentación de fluidización por eyección; se obtienen datos que permiten calcular las dimensiones reales del reactor.

Adicionalmente, con el fin de encontrar un potencial catalizador para moléculas grandes, se sintetiza un sólido meso-poroso (MMP). Dicho material está formado a partir de una base de aluminio-silicato amorfo, el cual se somete a un proceso de cristalización parcial de zeolita ZSM-5 con el objeto de aumentar su actividad. El método de síntesis utilizado es el hidrotermal, es decir, bajo presión autogenerada a partir de agua en un reactor cerrado.

La actividad del catalizador de equilibrio de las tres muestras tomadas de la unidad FCC en la Refinería Estatal Esmeraldas evaluadas en el TCE indica una actividad de 81%, 79% y 78%. Entre tanto, el material MMP sintetizado como catalizador presenta una actividad del 64 %, con una composición gaseosa comparable a la obtenida con el catalizador comercial, suministrado por la Grace Davison Company, utilizado en refinería.

ABSTRACT

In the oil industry the fluidized catalytic cracking unit (FCCU) aims to increase the yield of gasoline production and improve efficiency in the processing of crude oil. The determination of the circulating catalyst activity is a very important parameter, which evaluates the performance of the catalyst. It is also helpful to quantify the amount of fresh catalyst that must be added in the process in order to maintain the activity constant (equilibrium).

The Esmeraldas State Refinery (REE) does not have the necessary infrastructure for the reliably selection and characterization of catalytic behavior. Therefore, this thesis proposes the design and construction of a Test Catalyst Equipment (TCE) for fluidized bed reactions. The work consists of the theoretical design considerations for the manufacture of a laboratory reactor. Subsequently, the real size of reactor is calculated based on the fluidization experiments by ejection.

Additionally, in order to find a potential catalyst for large molecules a meso-porous solid (MMP) is synthesized. Such material is made from of amorphous alumino-silicate, which is subjected to a partial crystallization process of zeolite ZSM-5 in order to increase their activity. The used method is hydrothermal synthesis, i.e. self-generated pressure from water in a closed reactor.

The catalyst equilibrium activity of the three samples taken from FCC Unit of Esmeraldas Refinery evaluated in the TCE indicated an activity of 81%, 79% and 78%. Meanwhile, MMP synthesized catalyst material has an activity of 64%, with a comparable composition gaseous of the product to the commercial catalyst used at the refinery, supplied by Grace Davison Company.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo 1 – INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	1
1.1 Objetivos	2
Capítulo 2 - FUNDAMENTO TEÓRICO	3
2.1 El Petróleo	3
2.1.1 Composición	3
2.2 Procesamiento Previo al Craqueo Catalítico	8
2.2.1 Tratamiento Preliminar	9
2.2.2 Destilación Inicial	9
2.2.3. Destilación Atmosférica	10
2.2.4. Destilación al Vacío	11
2.2.5. Alimentación para el Craqueo Catalítico	11
2.3 Craqueo Catalítico	14
2.3.1 Descripción del Proceso en Lecho Fluidizado	14
2.4 Catalizadores	17
2.5 Materiales Meso-porosos	19
2.6 Equipos y Métodos Utilizados para la Selección del Catalizadores	20
2.7 Criterios para el Diseño y Construcción del TCE para Evaluación de Catalizadores (Testing Catalyst Equipment)	22
2.7.1 Lecho Fijo y Fluidizado	23
2.7.2 Reactor Elevador (RISER)	24
2.7.3 Características del Catalizador	26

2.7.4 Características del Equipo	26
Capítulo 3 - PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1 Construcción y Operación del TCE	33
3.2 Síntesis del Material Meso-poroso	34
3.2.1 Reactivos Químicos	34
3.2.2 Método de Síntesis del Aluminio-silicato meso-poroso obtenido usando Tritón X-114 y nitrato de aluminio nona-hidratado	35
3.2.3 Cristalización parcial de Zeollita sobre el Aluminio-silicato meso-poroso obtenido	36
3.3 Caracterización de los Catalizadores (Test de Micro-actividad)	36
3.4 Características del Hidrocarburo	37
3.4.1 Densidad API	37
3.4.2 Destilación ASTM	37
3.4.3 Viscosidad	38
3.4.4 Azufre	38
3.4.5 Carbón Conradson y Cenizas	39
3.5 Cálculos	39
3.5.1 Cálculos Empíricos a Partir de Experimentación	39
3.5.2 Caracterización y Propiedades de Hidrocarburos	43
3.5.3 Cálculos para el Diseño del TCE	46
3.5.4 Test de Micro Actividad	51
Capítulo 4 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
4.1 Definición del Proceso	52
4.2 Obtención de Datos para el Diseño del TCE	53

4.2.1 Fluidización	53
4.2.2 Propiedades del Conjunto de Partículas	56
4.3 Diseño y Especificaciones del TCE	58
4.4 Detalles de Construcción y Funcionamiento	60
4.5 Calibración del TCE	66
4.5.1 Rotámetro	66
4.5.2 Fluidización	67
4.5.3 Controlador	67
4.5.4 Perfil de Temperaturas	70
4.5.5 Inyector	73
4.6 Caracterización y Propiedades del Gasóleo de Vacío (VGO)	74
4.7 Test de Micro Actividad	75
Capítulo 5 - CONCLUSIONES	80
Capítulo 6 - RECOMENDACIONES	82
BIBLIOGRAFÍA	84
ANEXO 1 - Propiedades de la Alimentación (VGO)	87
ANEXO 2 - Otros Métodos de Fabricación de Sólidos Inorgánicos	92
ANEXO 3 – Zeolitas	95
ANEXO 4 - Método ASTM D-3907 (MAT)	103
ANEXO 5 – Fotografías	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Hidrocarburo de cadena recta (parafina normal)	5
Figura 2.2: Hidrocarburos de cadena recta y ramificada (isómeros)	6
Figura 2.3: Hidrocarburos no saturados de cadena recta (parafina normal)	6
Figura 2.4: Hidrocarburo no saturado de cadena ramificada	6
Figura 2.5: Hidrocarburos cíclicos saturados	7
Figura 2.6: Hidrocarburos cíclicos insaturados	7
Figura 2.7: Hidrocarburos mixtos	8
Figura 2.8: Moderna FCCU	15
Figura 2.9: Eyector impulsado con vapor	27
Figura 2.10: Configuración de un chorro turbulento libre	29
Figura 2.11: Boquilla Atomax M. W. Kellogg	31
Figura 2.12: Atomizador de doble fluido	31
Figura 3.1: Triton X-114	34
Figura 3.2: Tetraetil-orto silicato	34
Figura 3.3: Hidróxido de tetrapropilamonio	35
Figura 3.4: Eyector	41
Figura 3.5: Determinación del K_E debido a la Expansión brusca	41
Figura 3.6: Boquilla	42
Figura 3.7: Flujo de un Fluido Compresible	42
Figura 3.8: Esquema Boquilla-Riser	48
Figura 3.9: Curva típica de los cambios en la densidad aparente versus la velocidad de fluidización	49

Figura 4.1: Proceso para el Test de Micro-actividad	52
Figura 4.2: Expansión del lecho catalítico a diferentes cantidades de catalizador	53
Figura 4.3: Flujo de catalizador en función del vacío generado por eyección	55
Figura 4.4: Vacío generado en el TCE en función al caudal de aire que ingresa	55
Figura 4.5: Volumen que ocupa una masa de partículas en una probeta de 10 mL	57
Figura 4.6: Coeficiente de expansión para un lecho catalítico empacado	58
Figura 4.7: El reactor del TCE y sus partes	61
Figura 4.8: El condensador del TCE y sus partes	62
Figura 4.9: Colector de gases del TCE	62
Figura 4.10: Panel de control	63
Figura 4.11: Diagrama de instrumentación (P&ID) del TCE	64
Figura 4.12: Calibración del rotámetro para el nitrógeno y aire	66
Figura 4.13: Comportamiento de los valores PID en el controlador	68
Figura 4.14: Perfil de temperaturas en la superficie interna del reactor en función de los valores ingresados al controlador	68
Figura 4.15: Perfil térmico del catalizador en función de los valores ingresados al controlador	69
Figura 4.16: Perfil térmico del aire en función de los valores ingresados al controlador	69
Figura 4.17: Perfil térmico conjunto (superficie, gas de levantamiento y catalizador)	70
Figura 4.18: Perfil de temperaturas del reactor sin riser y sin aislamiento térmico	71
Figura 4.19: Perfil de temperaturas del reactor sin riser y con aislamiento térmico	71
Figura 4.20: Perfil de temperaturas del reactor con riser y sin aislamiento térmico	72
Figura 4.21: Perfil de temperaturas del reactor con riser y con aislamiento térmico	72

Figura 4.22: Perfil de temperaturas del reactor con flujo de catalizador, GRACE DAVISON Company	73
Figura 4.23: Perfil de temperaturas del reactor con flujo de catalizador, Fábrica CARIOCA de Catalizadores	73
Figura 4.24: Carta de calibración del inyector en función de la masa de alimentación inyectada	74
Figura 4.25: Composición gaseosa de craqueo térmico y catalítico del tipo LPG para muestras de catalizador de la Grace Davison, Fabrica Carioca y MMP	77
Figura A3.1: Forma estructural SiO_4^{4-}	96
Figura A3.2: Estructura de una zeolita faujasita	97

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1: Composición general del Petróleo	4
Tabla 2.2: Tipos de hidrocarburos que forman el Petróleo	5
Tabla 2.3: Características de flujo en toberas	28
Tabla 3.1: Fórmulas de conversión de Segundos Saybolt Universal (SSU) y Segundos Saybolt Furol (SSF) a viscosidad cinemática	44
Tabla 4.1: Masa de catalizador absorbido a diferentes presiones	54
Tabla 4.2: Densidad del Lecho Catalítico Empacado	56
Tabla 4.3: Especificaciones de Diseño del TCE	59
Tabla 4.4: Resultados del Análisis Experimental del VGO	75
Tabla 4.5: Propiedades del VGO Calculadas a partir del Análisis Experimental	75
Tabla 4.6: Conversión (X) evaluada a través del Test de Micro Actividad y TCE del catalizador de equilibrio (ECat)	76
Tabla 4.7: Productos gaseosos de craqueo de corte LPG.	78
Tabla 4.8: Evaluación de la Conversión (X) del Catalizador Fresco, Realizado en el TCE	78
Tabla 4.9: Evaluación del Conversión Corregida (X^*) del Catalizador de Equilibrio	79

NOMENCLATURA

A	Relación de areas
ABD	Average Bulk Density
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Standard Test Materials
BET	Brunaur, Emmett and Teller Method
D	Derivativa
ECat	Catalizador de Equilibrio
FCC	Fluid Catalyst Cracking
FCCU	Fluid Catalyst Cracking Unit
I	Integral
M	Metal formador de la red (Al, Zr y Ti)
MAT	Micro Activity Test
MCC	Micro Catalytic Cracking
MMP	Material Meso-poroso
K_{UOP}	Factor de Caracterización de Watson y Nelson
K_w	Factor de Caracterización de Watson y Nelson
P	Proporcional
P	Presión
PFE	Punto final de ebullición
PID	Proporcional, integral, derivativo
PIE	Punto inicial de ebullición
Q	Caudal

REE	Refinería Estatal Esmeraldas
RR-1-2-5	Muestras estándar de catalizador ASTM
RISER	Reactor Elevador
R	Grupo alquilo
R	Coefficiente de expansión
S	Peso específico
SG	Peso específico
TBP	True Boiling Point
TCE	Testing Catalyst Equipment
TEOS	Tetraetil-ortosilicato
TMP	Temperatura Media Ponderada
TPAOH	Hidróxido de tetrapropilamonio
U	Velocidad Superficial
U_{MB}	Velocidad mínima de burbujeo
U_{MF}	Velocidad mínima de fluidización
UOP	Universal Oil Petroleum
V	Volumen
VGO	Gasóleo de vacío
A_j	Área de la cámara de mezcla del eyector
A_n	Área del orificio de la boquilla
A_R	Área del riser
B_0	Longitud de la abertura de la boquilla

C	Constante del viscosímetro
D_0	Apertura circular de la boquilla
H_f	Altura final
H_i	Altura inicial
K	Constante de distribución longitudinal.
K_C	Resistencia por contracción brusca
K_E	Resistencia por expansión brusca
L	Longitud del riser
M	Masa de muestra
Q_R	Caudal en el riser
V_c	Eje de velocidad
V_0	Velocidad a la salida del orificio de la boquilla
V_r	Velocidad del chorro circular a r
V_y	Velocidad a y
W	Masa de la muestra
W_L	Diferencia de peso entre el valor inicial y final del condensador
W_f	Diferencia de peso entre el valor inicial y final de la jeringa
W_Q	Diferencia de peso del algodón con el que se limpia el remanente de las líneas y juntas del domo del reactor hacia el condensador.
W_w	Diferencia de peso del algodón que limpia el domo, anillos y malla.
X	Conversión
X^*	Conversión corregida

ρ	Densidad
ρ_B	Densidad aparente del lecho catalítico
g	Gravedad
h_C	Pérdidas por contracción
h_E	Pérdidas por expansión
\dot{m}	Flujo másico
pH	Potencial hidrógeno
r	Radio del eje circular del chorro
t	Tiempo
μ	Viscosidad cinemática
v	Velocidad
w	Masa de ceniza
x	Longitud del chorro
y	Distancia transversal de la abertura del chorro, fracción en peso de la muestra tratada en el crisol de porcelana
ΔP	Variación de presión
\emptyset	Diámetro
ψ	Vacío
γ	Coefficiente de expansión de gases

UNIDADES

Å	Amstrong
°C	Grados Celsius
M	Masa Molar
M	Match
K	Grado Kelvin
% P/P	Porcentaje en peso
SL	Standard Liters
SSF	Seconds Saybolt Furol
SSU	Seconds Saybolt Universal
WHSV	Weight Hourly Space Velocity
A	Masa de residuo de carbón
cm	Centímetro
cP	Centipoise
cSt	Centistokes
g	Gramos
m	Metros
m	Masa
min	Minutos
mL	Mililitros
mm	Milímetros
ppm	Partes por millón
psi	Pound Square Inch

s	Segundo
μm	Micrómetro
μL	Micro-litros
nm	Nanómetros

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Actualmente la industria de refinación del petróleo está sufriendo grandes cambios en respuesta a la presencia de crudos cada vez más pesados, así como al incremento en las exigencias de calidad para los combustibles, lo cual conlleva a la obtención de una mayor cantidad de residuos [1,2]. A partir de 1936, año en que se construyó la primera unidad industrial de craqueo catalítico en Estados Unidos, este se constituyó en un proceso significativo en la industria del petróleo. El craqueo catalítico se realiza con el fin de incrementar el rendimiento en la producción de gasolinas y mejorar la eficiencia de transformación del petróleo crudo [1]. En este sentido, la industria de refinación es considerada como una tecnología dinámica y moderna que evoluciona constantemente para satisfacer la demanda cuantitativa y cualitativa de un consumo de energía cada día más exigente [3].

El proceso de refinación del petróleo tiene por objeto garantizar la fabricación de una extensa gama de productos finales que deben cumplir numerosas especificaciones. De ahí que el petróleo constituye la principal fuente de combustibles líquidos, así como de un gran número de productos derivados, que se usan a nivel mundial. El petróleo está constituido principalmente por hidrocarburos líquidos que varían significativamente en su punto de ebullición, con rangos que van desde temperatura ambiente a 650 °C, elevado peso molecular y una proporción carbón-hidrógeno de 0,5 hasta 2. También es común encontrar compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y complejas moléculas órgano-metálicas, que contienen vanadio, níquel, hierro y titanio. Así, por su amplia variación de estructura, y extenso rango de potenciales aplicaciones, es necesario separar los diferentes componentes mediante destilación fraccionada conforme a los puntos de ebullición. Antes de mezclarse y venderse como combustibles, y debido a su baja calidad, algunas fracciones deben someterse a otros procesos como la desulfurización, hidrogenación, descomposición térmica o catalítica, [1, 3, 4].

De esta manera, los catalizadores constituyen una parte crítica en el desarrollo de procesos eficientes, que buscan mejorar la calidad de los combustibles como la gasolina. Precisamente el proceso catalítico, el más voluminoso en las refinerías de petróleo,

permite el incremento de las propiedades antidetonantes de la gasolina. La cantidad de combustible (gas y gasolina) que se puede producir a partir de un barril de carga (alimentación) depende de la actividad y selectividad del catalizador [1].

La actividad del catalizador expresa la habilidad para romper las moléculas pesadas de la carga y transformarlas en moléculas más livianas [5]. El índice de actividad, determinado por el test de micro-actividad, es el que define la conversión y permite, en conjunto con el contenido de metales de la carga y del catalizador de equilibrio, cuantificar la cantidad de catalizador fresco que será adicionado al proceso con el objeto de mantener la actividad a un nivel deseado. Este nivel se denomina: “actividad de equilibrio” [6].

1.2 Objetivos

Con base en los antecedentes mencionados el objetivo general de este trabajo es determinar la actividad del catalizador de equilibrio que circula en la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC) de la Refinería Estatal de Esmeraldas, siendo que la refinería no cuenta con un equipo que permita realizar estas pruebas a nivel de laboratorio. En esta tesis se plantea los siguientes objetivos específicos:

- Diseño y construcción de un reactor para evaluar la actividad en lecho fluidizado, tomando como base la norma ASTM D-3907.
- Síntesis de un material con base en silicio y aluminio, que en vista de sus propiedades (acidez y porosidad) podría ser utilizado como potencial catalizador en el craqueo de moléculas de gran tamaño.

Este trabajo está constituido por un fundamento teórico que abordará generalidades del petróleo (composición), procesamiento previo al craqueo catalítico, craqueo catalítico, catalizadores, materiales meso-porosos (métodos de fabricación de sólidos inorgánicos), equipos y métodos para la selección de catalizadores, además de las consideraciones teóricas de diseño para la fabricación del reactor de laboratorio. La parte experimental describe los accesorios utilizados en el equipo de prueba, la síntesis del aluminio-silicato meso-poroso, los ensayos de laboratorio para hidrocarburos y los cálculos. Por último, se exponen los resultados, discusión, conclusiones y recomendaciones.

Capítulo 2

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 El Petróleo

“Del latín *petra*, piedra, y *óleum*, aceite” [7]. Es un mineral combustible de color café oscuro que “varía desde un líquido de color ligeramente amarillo hasta un producto viscoso, a veces semisólido, de color negro” [8] difundido en la envoltura sedimentaria rocosa de la corteza terrestre. “Lo constituyen principalmente muchos hidrocarburos gaseosos y líquidos, con hidrocarburos sólidos en disolución o suspensión” [8], que se formaron “durante millones de años por la descomposición anaeróbica de la materia animal o vegetal, provocada por las bacterias” [9]. El calor de combustión del petróleo es superior al de los minerales sólidos, como el carbón, por lo que se utiliza principalmente como fuente de energía. Es el principal contribuyente de combustibles líquidos, utilizados en automotores, y de la mayoría de productos derivados que incluyen lubricantes, polímeros, fibras sintéticas, detergentes, químicos, agroquímicos y fármacos, entre otros [1, 7, 9].

El petróleo es quizá la sustancia de consumo más importante por parte de la sociedad moderna y, sin duda, “ha transformado nuestra vida, así como la economía de las naciones. Su explotación genera riqueza, modernidad y motiva el crecimiento industrial” [7]. Una de las formas de generar riqueza es procesarlo, para obtener productos con un mayor valor agregado [10, 11].

2.1.1 Composición

El petróleo crudo, y las fracciones que de él provienen, están compuestos por una gran cantidad de moléculas de origen orgánico llamadas hidrocarburos, las cuales son una combinación de átomos de carbono tetravalentes con átomos de hidrógeno monovalentes, siendo el más sencillo y de menor peso molecular el metano. El petróleo “es una mezcla compleja de alcanos, alquenos, ciclo-alcanos y compuestos aromáticos” [9].

Por otro lado, el petróleo crudo, contiene pequeñas cantidades de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, esencialmente bajo forma de compuestos tales como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, disulfuros y polisulfuros, ácidos nafténicos, etc. También

contiene trazas de compuestos órgano-metálicos a base de hierro, níquel y vanadio, que pueden ser sales naturales del terreno circundante o sales de los ácidos solubles contenidos en el petróleo. Finalmente, y a pesar de una decantación prolongada, el petróleo crudo presenta sedimentos y agua salada emulsionada, que lleva en disolución cloruro de magnesio, cloruro de sodio, y sulfatos de calcio y magnesio. En algunos casos se encuentran yoduros y bromuros, impurezas emulsionadas en pequeñas cantidades [3, 8, 9, 12].

En la tabla 2.1 se presenta la composición general del petróleo en función del porcentaje de elementos que lo conforman.

Tabla 2.1. Composición general del Petróleo

Elemento	%, P
C	83 – 87
H	10 – 16
S	< 6.0
O	< 1.0
N	< 0,7
Metales	< 0,03

“Las proporciones en que se presentan los diferentes tipos de hidrocarburos y la relación entre los distintos miembros, dentro de cada serie, varían ampliamente para los distintos crudos. Estas variaciones determinan las operaciones físicas: destilación, extracción con disolventes y desparafinado, a que se somete el crudo para su refinado. Por otra parte, los derivados oxigenados y sulfurados son los que determinan el refinado químico necesario para su separación.” [8]

La composición real del petróleo difiere mucho en su naturaleza debido a que se encuentran distribuidos en todo el mundo, ésta varía de acuerdo a su ubicación. Así por ejemplo, el crudo de Pensilvania está formado por hidrocarburos alifáticos mientras que los de Rusia son de naturaleza aromática [9].

Las diferentes posibilidades de combinación, debido a la tetra-valencia del átomo de carbono y de la mono-valencia del hidrógeno, se pueden clasificar según dos reglas

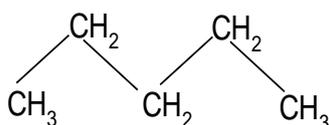
generales: La Primera es la adición de los átomos de carbono en cadena o en ciclos, y la segunda la presencia o ausencia de insaturaciones [3]. La tabla 2.2 presenta los principales tipos de hidrocarburos que forman parte del petróleo según sus posibles combinaciones.

Tabla 2.2. Tipos de hidrocarburos que forman el Petróleo

Hidrocarburos	Fórmula
Parafínicos	C_nH_{2n+2}
Olefínicos	C_nH_{2n}
Nafténicos	C_nH_{2n}
Aromáticos	C_nH_{2n-6}

Los hidrocarburos alifáticos son compuestos orgánicos cuyos átomos de carbono forman cadenas abiertas (saturadas o insaturadas), frecuentemente ramificadas [8].

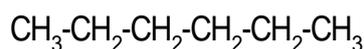
Los hidrocarburos saturados o parafínicos (figura 2.1) de la serie parafínica normal que contienen menos de cuatro átomos de carbono son gaseosos a temperatura ambiente. A partir del pentano normal (lineal) al cetano normal, C_{16} , son líquidos y los de peso molecular superior son sólidos, y constituyen las parafinas [3, 8].



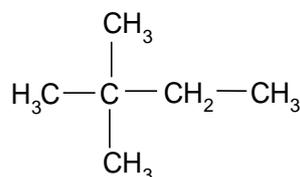
Pentano

Figura 2.1. Hidrocarburo de cadena recta (parafina normal)

Los hidrocarburos alifáticos de cadena ramificada (figura 2.2) se conocen como iso-parafinas y “tienen puntos de ebullición más bajos que las parafinas normales del mismo peso molecular.” [8] Además, son isómeros de los hidrocarburos parafínicos normales (n-hexano), es decir, están formados por la misma cantidad de átomos de carbono, pero con diferente disposición espacial (iso-hexano). Al aumentar el peso molecular, el número de isómeros crece rápidamente, esto es, mientras mayor es la cantidad de átomos de carbono mayor será la cantidad de isómeros posibles [3, 8].



n-hexano



Iso-hexano

Figura 2.2. Hidrocarburos de cadena recta y ramificada (isómeros)

Los hidrocarburos no saturados (figura 2.3 y figura 2.4), olefínicos o etilénicos, se encuentran en el petróleo crudo en casos excepcionales, se producen en la pirolisis a altas temperaturas de otros hidrocarburos, principalmente de las parafinas o de las cadenas laterales parafínicas de los sistemas de anillos complejos. En una cadena carbonada larga el doble enlace se puede situar en numerosas posiciones, por lo que la posibilidad de isómeros es mucho mayor que para las parafinas [8].

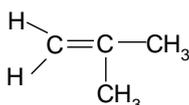


Propeno o propileno



Acetileno

Figura 2.3. Hidrocarburos no saturados de cadena recta



Iso-buteno

Figura 2.4. Hidrocarburo no saturado de cadena ramificada

Los hidrocarburos alicíclicos son compuestos orgánicos cuya cadena alifática se cierra. Los también llamados ciclos pueden estar formados por varios átomos de carbono, de los cuales el más frecuente es el que contiene seis carbonos. Sin embargo se han aislado ciclos, sobre todo en las series saturadas, de 4, 5, 7 y 8 átomos de carbono. Estos, además, pueden condensarse para formar hidrocarburos poli-cíclicos [3].

En los hidrocarburos alicíclicos saturados o ciclo parafinas, al igual que en el caso de las parafinas, pueden existir isómeros dependiendo del número y posición del grupo parafínico y el número de átomos de carbono en el grupo nafténico, figura 2.5. Las ciclo parafinas se encuentran en las fracciones del petróleo más pesadas, como los aceites lubricantes desparafinados, compuestas, en gran parte, por moléculas complejas que contienen de cuatro a cinco anillos con distintas cadenas parafínicas laterales [8].

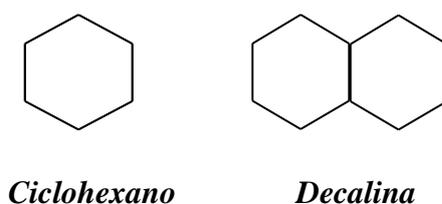


Figura 2.5. Hidrocarburos cíclicos saturados

Dentro de los hidrocarburos alicíclicos no saturados (figura 2.6) los más frecuentes, corresponden a una forma estable con seis átomos de carbono y tres dobles enlaces.

En el petróleo crudo se encuentran en proporciones variables, los de más bajo punto de ebullición se presentan en porciones relativamente pequeñas. Sin embargo, su presencia es frecuente en muchos procesos de craqueo, en los que se utilizan ciertos catalizadores como los usados para reformado catalítico, donde se forma naftaleno, antraceno y sus derivados [3, 8].

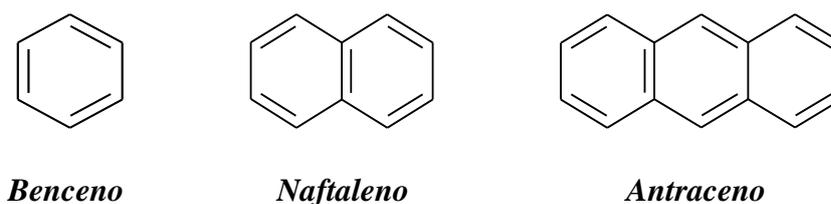


Figura 2.6. Hidrocarburos cíclicos insaturados

Los hidrocarburos mixtos (figura 2.7) son el resultado de la sustitución entre los ciclos y las cadenas parafínicas. El tolueno (metil-benceno), por ejemplo, se considera un hidrocarburo aromático debido a que la cadena sustituida es corta. Por otro lado, si el benceno estuviera dentro de una cadena recta larga se considera como un hidrocarburo de carácter parafínico.

Estas combinaciones permiten construir moléculas más o menos complejas que son muy abundantes en los petróleos crudos e incluso son constituyentes de las fracciones pesadas como el gasoil, fuel oil y cortes lubricantes [3].

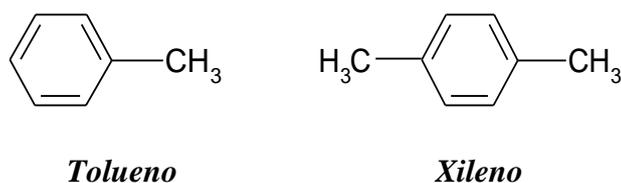


Figura 2.7. Hidrocarburos mixtos

Además de los hidrocarburos expuestos, en el petróleo crudo, existen otros compuestos que contienen azufre, oxígeno, nitrógeno, resinas, asfaltenos y compuestos minerales [12].

2.2 Procesamiento Previo al Craqueo Catalítico

La obtención de productos destilados del petróleo ha sido ampliamente practicada. Ya los antiguos Egipcios, Griegos, y Romanos tuvieron alguna forma de extraer aceite inflamable. Sin embargo, no fue sino hasta el siglo diecinueve y veinte que el crudo obtenido mediante perforación fue descubierto y comercializado. En sus inicios el crudo fue refinado para producir esencialmente kerosene (aceite de lámpara) y una forma de gasolina conocida entonces como bencina (como opuesto al benceno ya producido del carbón); mientras que el residuo se usaba como brea para calafatear y hermetizar [13].

El procesamiento o refino, a partir de una misma materia prima (petróleo crudo), garantiza la fabricación de una gama extensa de productos terminados que deben satisfacer la demanda del mercado. Para lograrlo, cuando se descubre un nuevo yacimiento, se procede a una serie de análisis que tienen por objeto determinar su composición. Además se fijan los rendimientos en ciertas fracciones, datos que

permiten prever las unidades de procesamiento que se utilizarán así como sus capacidades [3].

2.2.1 Tratamiento Preliminar

La materia prima, después de la extracción de los yacimientos, necesariamente debe cumplir con un tratamiento previo debido a que se encuentra asociada con componentes gaseosos (gas natural), agua y sólidos en suspensión. El gas, que se puede encontrar distante en pozos secos, se separa con la ayuda de una trampa de gas, o separador de aceite y gas, próximo al pozo productor. El agua que fluye en el crudo de forma libre, como gran parte de los sedimentos, se separa de forma continua en depósitos cúbicos abiertos, cercanos al pozo, por decantación y precipitación, mientras que el agua emulsionada, altamente corrosiva por ser salina, se somete a desalinización (proceso físico de separación de fases) con la ayuda de campos eléctricos. Antes de su ingreso al proceso de destilación inicial, el contenido de sal debe ser inferior a 6 libras por cada 1000 barriles de petróleo [3, 8, 12]; el valor requerido de agua y sedimentos debe ser de 1,2 - 3% [12].

2.2.2 Destilación Inicial

El petróleo crudo extraído en los campos es un material de relativo bajo valor, y raramente utilizado en forma directa. Sin embargo, su valor incrementa notablemente al ser refinado y procesado en diferentes productos. El primer paso en cualquier refinería de petróleo es la separación del crudo en varias fracciones mediante el proceso de destilación.

En la mayoría de refinerías este proceso se lleva a cabo en dos etapas donde el crudo se calienta a 355 °C para luego ser alimentado a una torre de fraccionamiento que opera a una presión cercana a la atmosférica, usualmente llamada *torre atmosférica*. El producto de fondo, material líquido residual, que no puede ser vaporizado bajo las condiciones de temperatura y presión existentes, se recalienta a mayor temperatura a la que ingresó a la torre atmosférica, y posteriormente se alimenta a una torre de fraccionamiento que opera a presión sub-atmosférica llamada *torre de vacío* [14].

2.2.3. Destilación Atmosférica

La destilación atmosférica es el primer proceso encontrado en cualquier refinería convencional. En esta unidad el crudo se destila para producir corrientes que serán base para la obtención de los diferentes productos de refinación. Más adelante, estas corrientes se someterán a un futuro tratamiento o se alimentarán, como materia prima, a otras unidades de conversión [13].

Este proceso depende de la diferencia de volatilidad de la alimentación. Así, al calentarse, se evaporan preferentemente los compuestos de estructura sencilla, de bajo peso molecular, y conforme aumenta la temperatura los demás componentes, más pesados, se incorporan al vapor [7, 12].

La separación se efectúa en una sola columna que usualmente trabaja a baja presión (1 a 3 bar relativos). En general, la unidad produce los siguientes cortes:

- “Gases, que no se pueden condensar con agua fría, aunque lo puedan hacer en forma de un líquido muy ligero.” [8]
- Gasolina de amplio rango, separada hasta una temperatura de entre los 94° y 150°C, que es utilizada para la mezcla del mismo producto final, gasolina, y usado en la sección de fraccionamiento de gas, usualmente después de un hidrotratamiento.
- Nafta, fracción que hierve entre 150° y 200° o 220 °C, que encuentra aplicación como disolvente, gasolina o para la industria petroquímica.
- Kerosene o petróleo para lámpara, se destila hasta los 250 °C, utilizado, en algunos casos, para producir combustible de avión. Puede, también, ser usado para obtener solventes, aceite para calefacción y diesel.
- Gasoil, fracción comprendida entre 250° y 350 °C, utilizado para calefacción y combustible diesel de motores.
- Fondos o crudo reducido, residuo atmosférico que puede considerarse como producto terminado para la venta como fuel oil o ser enviado como alimentación a la unidad de vacío.

Los cortes diesel y kerosene casi siempre necesitan un tratamiento final antes de ser incorporados como productos comerciales debido a que son obtenidos por destilación simple. Estos, dependiendo del crudo de origen, pueden obtener una cantidad variable

de productos no deseados. Desde el punto de vista de la legislación ambiental actual, los compuestos como el azufre y los aromáticos son los principales productos indeseables [8, 15].

2.2.4. Destilación al Vacío

Para destilar fracciones más pesadas del petróleo es necesario que el crudo se caliente por encima de los 400°C, temperatura a la que se producirá el cracking térmico, proceso que consiste en la ruptura de moléculas de algunos hidrocarburos. Con el fin de evitar este craqueo se adopta un procedimiento que consiste en reducir la presión por medio de eyectores de vapor, o bombas de vacío, disminuyendo el punto de ebullición del aceite, de tal forma que la destilación se realice a temperaturas más bajas. Este proceso llamado de destilación al vacío tiene como propósito extraer cortes de los residuos atmosféricos, o crudo reducido, procedentes del fondo de la columna.

Los cortes están diseñados para alimentar unidades de conversión y obtener productos de alto valor agregado. Cuando no existen estas unidades de conversión los cortes sirven para producir fuel oils pesados, exceptuando los cortes más livianos que pueden ser enviados para almacenamiento como gasóleo.

Los puntos de corte típicos para un residuo atmosférico mayor a 350 °C de la curva TBP (True Boiling Point) son los siguientes:

- Gasoil de vacío 350 – 390 °C,
- Destilado de vacío 390 – 550 °C.

El 90 o 95 % de la curva de destilación ASTM del gasóleo liviano de vacío (LVGO) está limitado a aproximadamente 360 °C con el fin de reunir el punto requerido de un gas oil comercial.

Los destilados que van al proceso de craqueo catalítico deben tener un contenido limitado de residuos de carbón y un bajo contenido de metales, particularmente níquel y vanadio, que son agentes desactivantes para los catalizadores [8, 15].

2.2.5. Alimentación para el Craqueo Catalítico

Dentro de las variables de operación, muchas de las cuales son interdependientes, se encuentran la temperatura y la presión. En lo referente al catalizador es importante

tomar en cuenta la naturaleza, actividad, selectividad, circulación, volumen y contenido de carbón. Por otro lado está la naturaleza de la alimentación que, en conjunto con las demás variables, ejerce un efecto sobre la composición y distribución de los productos de craqueo. Así, para una determinada alimentación la intensidad de conversión es mayor en cuanto más severas son las condiciones de operación. Para condiciones de operación idénticas, la carga se vuelve más refractaria cuanto menor es la conversión así como más elevada es la concentración de núcleos aromáticos (produce más aceite, residuos y coque), es decir, menor peso molecular o punto de ebullición medio bajo. Por otra parte, un corte amplio, o mal fraccionado, producirá más gas y coque. De esta manera, la calidad de una alimentación se basa en el criterio enfocado en la capacidad de producir mucha gasolina y escaso coque. Los naftenos responden mejor a este requerimiento [3].

Para el craqueo catalítico las cargas destiladas más eficaces son las fracciones que hierven dentro del margen 235-400°C. Sin embargo, se puede utilizar productos más pesados, obtenidos bajo destilación al vacío, y, en algunos casos, crudos de bajo contenido de asfaltos. Otras fuentes son los aceites de recirculación de las unidades de craqueo térmico, los destilados de la de-coquización y destilados pesados des-asfaltados con propano [9]. Sin embargo la alimentación normal destinada como carga es una fracción de destilado al vacío (VGO), de cuyo corte generalmente se especifica el ensayo del residuo de carbón (Conradson) con el objeto de medir, en cierto grado, la tendencia que tiene la fracción a depositar coque [7, 9].

La determinación completa y real de los hidrocarburos presentes en el petróleo es muy difícil, en el caso de los compuestos más ligeros, e imposible para las fracciones más pesadas, por esta razón se han adoptado y adaptado métodos que permiten, de manera referencial, establecer su composición química y determinar la distribución en porcentaje de los distintos hidrocarburos basándose en datos determinados de hidrocarburos ligeros, o en fracciones de estrecho margen de ebullición. Supone además que algunas propiedades no varían con el peso molecular de cada tipo de hidrocarburo, o que varían de tal forma que pueden ser calculadas a partir de otros datos.

Para determinar la composición de los hidrocarburos se dispone de varios métodos como el punto de anilina, el análisis cromatográfico, el índice de refracción y la densidad. Además existen factores que caracterizan al producto considerándolo en

conjunto, que aunque no den la composición química real son de utilidad para fines comparativos. Entre estos tenemos el índice de viscosidad, o de Dean y Davis, la constante de viscosidad-peso específico de Hill y Coast, el índice de correlación del Bureau of Mines y un factor importante como el de caracterización de Watson y Nelson (U.O.P), que ha sido relacionado con una gran variedad de propiedades físicas como el peso molecular, el punto de anilina y la viscosidad.

Cuantificar todas las propiedades de la alimentación es una tarea imposible debido al costo y el requerimiento de tiempo. Sin embargo, hay un número de parámetros básicos de cada fracción que deben ser conocidos para determinar sus propiedades [16]. En forma general, para una alimentación que ingresa a la unidad de FCC se necesita conocer su peso específico, viscosidad, curva de destilación, puntos de anilina, inflamación y escurrimiento. Otros parámetros importantes son el contenido de azufre, cenizas y nitrógeno total. Todas estas propiedades están detalladas claramente en el Anexo 1.

Se debe colocar especial atención al factor K_{UOP} y al carbón Conradson. El factor de caracterización de Watson y Nelson, también llamado factor K_{UOP} o K_w , para compuestos puros, se basa en la relación entre el peso específico y el punto de ebullición. Para mezclas complejas de hidrocarburos, encontradas en las fracciones del petróleo, es necesario realizar la evaluación en base a la temperatura ebullición promedio obtenida de la curva de destilación ASTM. Así, los valores obtenidos definen la naturaleza química de los cortes tal como si se tratara de compuestos puros. Por lo tanto, es una relación que se mantiene constante para todas las fracciones del crudo [13, 18] y es un indicativo del origen general y naturaleza de una mezcla de petróleo. Valores de 12,0 o superior indican que la naturaleza del material es predominantemente parafínico mientras que los materiales altamente aromáticos tienen factores de caracterización de 10,0 o menos [17]. Los nafténicos se ubican en valores intermedio, entre aromáticos y parafínicos [16].

El parámetro conocido como carbón Conradson se aplica hacia productos relativamente no volátiles, que se descomponen parcialmente en la destilación a presión atmosférica y al vacío. Mide la tendencia a formar coque, “o depósitos carbonosos en el curso de una combustión incompleta” [3], además, permite controlar que el corte no contenga residuos pesados [8, 18].

2.3 Craqueo Catalítico

La reducción de las fracciones más pesadas del petróleo de bajo valor a un destilado premium medio, es probablemente, en términos económicos, el proceso catalítico más importante. El craqueo catalítico es, además, una de las técnicas más significativas desarrolladas en el siglo veinte pues ha permitido la producción eficiente de fracciones de mayor valor por cada barril de petróleo [1]. De esta manera, el abandono progresivo del craqueo térmico se justifica debido a las numerosas ventajas, que en condiciones menos severas de presión y temperatura, permiten mejorar las propiedades antidetonantes de la gasolina y obtener menos residuos pesados [3, 8].

En el craqueo catalítico es normal que se produzca en cierto grado la deshidrogenación de las cadenas normales, para dar ciclos aromáticos, además, facilita, a temperatura moderada, la isomerización de las olefinas de cadena abierta o cíclica. Así mismo, induce a las reacciones de traslación de los grupos alquilo y hay una mayor tendencia a la formación de coque, que se ubica en el catalizador más que en productos líquidos residuales [8].

La propensión a que la ruptura de los enlaces carbono-carbono tenga lugar hacia el centro de la cadena hace que el rendimiento en hidrógeno, metano, etano y etileno sea bajo mientras que el de hidrocarburos C_3 y C_4 aumente. Así mismo, las di-olefinas solo se producen en cantidades pequeñas por la facilidad de las reacciones de transferencia de hidrógeno. A diferencia del craqueo térmico, el catalizador produce más aromáticos, naftenos e iso-parafinas y menos olefinas. Por otro lado, el anillo aromático es relativamente inerte frente al craqueo catalítico pues existe una pronunciada preferencia a la ruptura de los grupos alquílicos y una ulterior tendencia hacia el cambio de grupos metilo. Otra de las ventajas es la descomposición de los compuestos sulfurados con producción de sulfuro de hidrógeno en lugar de mercaptanos; además el proceso tiene una gran flexibilidad, de forma que al modificar las condiciones de operación y la relación catalizador-alimentación los rendimientos relativos de gasolina y otros productos pueden variar de acuerdo con las exigencias necesitadas [8].

2.3.1 Descripción del Proceso en Lecho Fluidizado

La moderna unidad de craqueo catalítico fluidizado (figura 2.8) es un proceso complejo que reduce aceites pesados a hidrocarburos livianos. El craqueo catalítico

fluido ha remplazado largamente al viejo craqueo térmico debido a la mayor producción de productos valiosos a un bajo costo [19]. En su forma más simple el proceso consiste de un reactor, un regenerador de catalizador y un separador de productos.

Durante el proceso, la circulación del catalizador es continua (razón por la cual el reactor y el regenerador son discutidos usualmente como una sola sección) y la separación de los productos se divide usualmente en componentes de baja y alta presión, es decir, la sección de la columna principal, la de concentración de gases y la sección de recuperación.

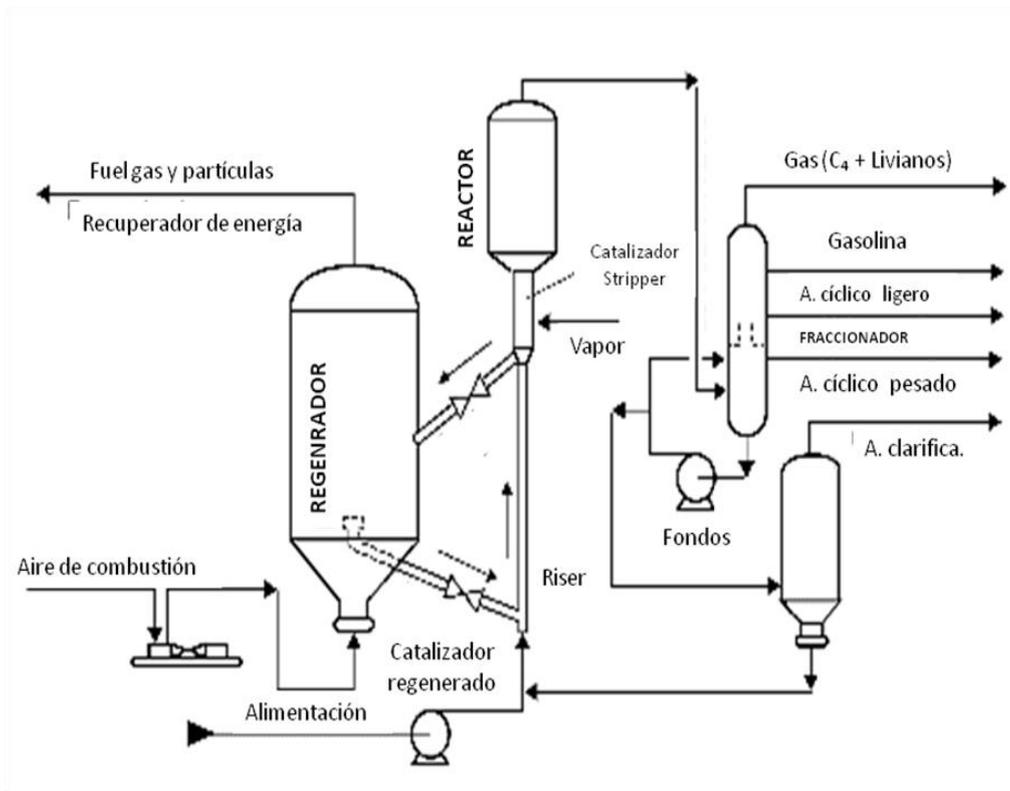


Figura 2.8. Moderna FCCU [37]

Una típica unidad FCC con regenerador de alta eficiencia se puede describir como sigue:

El reactor es el corazón del proceso donde la alimentación se craquea. Los productos que se obtienen van desde aceites más pesados que la carga hasta gas combustible liviano. El regenerador permite que el catalizador sea continuamente habilitado por combustión del coque depositado durante la reacción. Esto proporciona la gran cantidad del calor que se requiere en el proceso.

La columna de fraccionamiento principal enfría los vapores del reactor y lleva a cabo el proceso de separación. Los aceites cíclico liviano y cíclico pesado salen de la torre como productos, la gasolina y los materiales livianos van juntos al domo de la torre donde son enfriados y separados más adelante dentro de la sección de concentración de gases y recuperación.

El aceite de carga, gasóleo, se mezcla con una corriente de catalizador regenerado en la base del elevador (riser), donde la carga se vaporiza gracias al calor del catalizador, y se desplaza de manera conjunta a la parte superior del elevador y de esta hacia la zona en la que los hidrocarburos craqueados se separan del catalizador y se trasladan hacia el domo del reactor. El catalizador cae dentro de una sección de despojamiento, donde una corriente de vapor de agua remueve los hidrocarburos atrapados, para luego fluir por una línea hacia el regenerador. El catalizador gastado se mezcla en la base del regenerador con aire y una corriente de catalizador fresco. Aquí el coque depositado durante el craqueo se combustiona con el objeto de lograr reactivar el catalizador y proporcionar el calor requerido para la reacción de craqueo endotérmico. Un lazo de recirculación de catalizador limpio proporciona calor adicional para iniciar la oxidación del carbón. El catalizador y aire fluyen hacia arriba por el elevador del regenerador y se separa del fuel gas con ayuda de ciclones. Parte del catalizador limpio fluye a través de una válvula deslizante para reunirse nuevamente con la alimentación y continuar con la circulación y el ciclo. La adición de catalizador se realiza bajo control de la temperatura del reactor [19].

Las principales variables que afectan a la distribución de los productos son la temperatura de craqueo, presión, relación catalizador-alimentación, velocidad espacial o tiempo de contacto y actividad catalítica. En el craqueo de una sola etapa, la conversión a gas y coque es alta mientras que la flexibilidad de los productos es limitada. En cambio, el craqueo de dos etapas proporciona mayor flexibilidad y menor rendimiento de gas y coque.

Los reactores catalíticos comerciales operan a 510-550 °C y 2-3 atm de presión, una relación en peso de catalizador y aceite de 5-30 (10 es típico) y un tiempo de contacto de 2-6 s. Pero, sin duda, la variable de proceso que más afecta la relación de conversión y distribución de productos es la temperatura [1].

Las gasolinas producto del craqueo catalítico, en particular sus fracciones ligeras, contienen muchas estructuras olefinicas y parafínicas isomerizadas, mientras que las fracciones pesadas son predominantemente aromáticas. De igual forma, los butanos, que son producidos en gran cantidad, están isomerizados en proporciones importantes, así mismo, se encuentra considerables concentraciones olefínicas del corte C₃-C₄. Por otro lado, las di-olefinas y estructuras poli-cíclicas complicadas, como los productos líquidos pesados, se encuentran en escasas cantidades [3]. De ahí que, como resultado del fraccionamiento de los gases procedentes del reactor se obtiene:

- Gases de hidrocarburos, su composición varía considerablemente según la carga y severidad del proceso, contiene no menos del 75-80 % de mezcla de propano-propilenos, butano-butilenos y pentano-amilenos, materia valiosa para los procesos petroquímicos. A diferencia del craqueo térmico, por regla general, los gases, resultado del craqueo catalítico, contienen más hidrocarburos C₃ y C₄.
- Gasolina de composición variable de acuerdo a la carga y el tipo de proceso. Tiene un bajo contenido en parafinas normales, alto contenido de iso-parafinas, hasta un 30% de hidrocarburos aromáticos y, por lo tanto, un alto índice de octano (85-90). Según el grado de conversión y el carácter de la carga craqueada los rendimientos son del orden del 30-64 %.
- Aceite cíclico ligero, cumple con el rango de destilación, según la norma ASTM D-87, entre 200-300 °C. El rendimiento está sobre el 11 o 13 % [1]. Este producto se envía hacia el proceso de visco-reducción para el procesamiento del fuel oil.
- Aceite cíclico pesado, cumple con el rango de destilación, ASTM D-86, entre 250-376 °C y, también se envía al proceso de visco-reducción.
- Fondos, generalmente son retornados al reactor, tienen puntos de ebullición en el rango de 340-425 °C [1].

2.4 Catalizadores

En sentido general, los catalizadores hacen posible que se lleven a cabo reacciones en condiciones más favorables, permitiendo de esta manera, su aplicación industrial en condiciones económicamente atractivas. Los catalizadores, además, modifican selectivamente las velocidades de reacción con el objeto de lograr la mayor conversión de los reactivos y que el rendimiento de los productos deseados sea satisfactorio.

La ciencia de la catálisis ha desarrollado varios tipos de catalizadores que, según el tipo de proceso en que se aplican, se clasifican en homogéneos, si el catalizador y los reactivos están en la misma fase; y heterogéneos cuando el catalizador y los reactivos están en fases diferentes. Debido a la facilidad natural de separación de los productos, los catalizadores heterogéneos son los que se aplican preferentemente en la industria del petróleo [7].

Los catalizadores que se emplean comercialmente son el resultado de una gran cantidad de experimentos. De las evaluaciones realizadas, el mejor material catalítico en procesos de craqueo es un compuesto sintético de sílice y alúmina, o también de sílice y magnesia. Estos catalizadores han demostrado ventajas en comparación con los catalizadores naturales (arcillas) y amorfos (sílice-alúmina). Con el catalizador de sílice-alúmina, se obtiene números de octano más altos y una mayor producción en las fracciones C₃ y C₄, además de que la pérdida por desgaste es menor, mientras que, con el catalizador de sílice-magnesia los rendimientos en gasolina son mayores, número de octano bajo y menor cantidad de hidrocarburos C₃ y C₄. Una ventaja adicional es que los catalizadores son refractarios bajo condiciones de craqueo y pueden reactivarse repetidas veces, para eliminar el residuo carbonoso, sin que pierda la actividad rápidamente [8].

Los catalizadores están constituidos generalmente por una matriz soporte que habitualmente es silico-alúmina ($SiO_2 - Al_2O_3$), cuya función permite aumentar la dispersión de las especies que intervienen en la reacción, es decir, incrementa la cantidad de centros catalíticos, por ampliación de la superficie de acción y en el caso de los soportes activos, contribuye con el componente ácido.

De los sólidos inorgánicos ácidos sintetizados, los de mayor aplicación en el craqueo catalítico son los de sílice-alúmina y las zeolitas. En la actualidad, los catalizadores incorporan entre un 15-20 % de zeolitas, que pueden ser de diversa especie y que a su vez pueden ser inoculadas con metales como el Zn, Re, Pt, Pd, para mejorar sus propiedades. Información adicional respecto a la acidez, capacidad de intercambio iónico, de adsorción, propiedades ácido-base, selectividad y catálisis ácida de las zeolitas se exponen en el Anexo 3.

Las nuevas necesidades de producción de los catalizadores, de control de calidad y regulaciones ambientales, han provocado continuas modificaciones con el fin de obtener

mejores características. Estas deben cumplir requisitos que permitan desfavorecer la formación de coque, promover conversión de fondo y lograr resistencia a la presencia de metales como el V, Ni y Fe, sin perder de vista un buen rendimiento en combustibles de alto número de octano [7].

2.5 Materiales Meso-porosos

El diseño de catalizadores, para catálisis heterogénea, involucra el control de las superficies. De esta manera, para que un catalizador sea activo se precisa una extensa área superficial con alta dispersión de fase activa y que, al mismo tiempo, admita la transferencia de masa hacia y desde los sitios catalíticos.

Los nuevos materiales conocidos como tamices moleculares mesoporosos (MMS- Mesoporous Molecular Sieves-) cumplen un rol importante dentro del concepto de catálisis y sus aplicaciones debido a que poseen un área superficial mayor a los 1000 m²/g con poros distribuidos en el orden de 20-500 Å en forma de arreglos de canales que adoptan la estructura de cristal líquido moldeada por los surfactantes empleados en su preparación. En general estos materiales no presentan un orden regular motivo por el cual no son cristalinos. Sin embargo, el tamaño de poro puede ser controlado por variación en la estructura de las moléculas del surfactante. Así, el uso de oligómeros surfactantes y copolímeros en bloque, como agentes modeladores de estructura, permiten obtener sílice meso-porosa más ordenada (con diámetro promedio de 30-200 Å, espesor en la pared de los poros entre 3,1-6,4 nm y volúmenes de poro hasta 2,0 cm³/g). En el caso de los oligómeros, que son neutros, no tóxicos y biodegradables; y, en el caso de los copolímeros en bloque, la remoción del surfactante (por extracción o calcinación) se hace más fácil debido a la baja interacción producida con la superficie inorgánica. El alto grado de orden estructural, con meso-poros mono-dispersos de varios tamaños y un alto espesor de pared, hace que éste tipo de materiales posean mayor estabilidad termal e hidrotermal.

La síntesis de estos materiales generalmente se realiza como sílice ya que la presencia de otro, u otros elementos, en la red provoca distorsiones que alteran su estructura. La incorporación del aluminio en la sílica meso-porosa mediante síntesis directa produce sitios ácidos de Lewis y Brønsted similares, sin ser comparables, a los de las zeolitas. En general, el número de sitios ácidos del tipo Brønsted se incrementa con el contenido de aluminio pero el mismo afecta su estructura meso-porosa de forma

tal que se pierde el orden (hexagonal), debido al colapso de poros luego de la calcinación. Esto afecta en forma importante a la estabilidad termal e hidrotermal. Previo a la calcinación las especies de aluminio son predominantemente tetra-coordinados. Una vez calcinado parte del aluminio es extraído fuera de la red lo que limita la estabilidad del material.

Se cree que la inestabilidad hidrotermal y la baja o mediana acidez de los aluminosilicatos meso-porosos, respecto a las zeolitas, se debe a su carácter amorfo, lo cual, como se mencionó, restringe sus potenciales aplicaciones en áreas importantes como la refinación del petróleo. No obstante, se ha realizado grandes esfuerzos para mejorar las propiedades de los tamices moleculares y de las zeolitas, combinando sus ventajas en un solo material. Así, estudios recientes muestran que las paredes de una sílica-alúmina meso-estructurada pueden transformarse parcialmente en producto zeolítico o composito, fase que se encuentra separada de la meso-estructura donde se forma una red interconectada de micro y meso poros. Los materiales así formados presentan mayor acidez en comparación de mezclas físicas y, además, poseen mayor estabilidad hidrotermal que los formados puramente de silicio [7].

El método de fabricación de este tipo de sólidos pueden leerse en el Anexo 2. El método usado en este trabajo es esencialmente el hidrotermal. Esta técnica se ha usado ampliamente en la síntesis de zeolitas. Se define como una reacción química heterogénea que se lleva a cabo en presencia de un disolvente acuoso a temperatura ambiente y presiones mayores a una atmósfera en un sistema cerrado. La presión, en algunos casos, puede ser incorporada o auto-generada por la presión parcial que ejerce el solvente a cierta temperatura [7].

2.6 Equipos y Métodos Utilizados para la Selección de Catalizadores

Los métodos de prueba para catalizadores de craqueo catalítico se relacionan con sus características físico-mecánicas (resistencia al desgaste, distribución de tamaño de poro y tamaño de partícula, estabilidad térmica e hidrotermal) y aquellas directamente relacionadas a su selectividad y actividad.

Los resultados de los estudios favorecen el uso del método MAT (Micro Activity Test) sobre otros. Este corresponde al ASTM D-3907 (ver anexo 4). Hace alusión a la prueba del catalizador de equilibrio o del catalizador fresco tratado previamente con

vapor de despojamiento. Este procedimiento correlaciona los resultados de la prueba con idénticas medidas en el catalizador fresco y, lo más importante, correlaciona con los resultados obtenidos en las unidades industriales.

Ya que el índice de actividad define la conversión total, que no es suficiente para estimar el comportamiento del catalizador, se hace el uso del término selectividad para definir la proporción de un producto específico (usualmente gasolina y las fracciones C₄) obtenida a una conversión dada. Usualmente, para definir la selectividad, se determina el rendimiento de todos los productos (incluyendo gases y coque) permitiendo una completa evaluación del comportamiento del catalizador [6].

La selección del catalizador es un elemento esencial en la unidad de FCC dado que un cambio mínimo en la distribución de los productos o conversión significaría un impacto económico muy grande. Para esto, hay varios criterios a considerar y encarar la tarea de seleccionar un catalizador más eficiente. Sin embargo, los más importantes son: actividad, selectividad, estabilidad, fuerza mecánica y el costo. Maximizar la actividad es importante ya que tiene relación directa con el tamaño del reactor y, por lo tanto, con el capital y los costos de operación. La selectividad es también deseable debido al alto costo de separación. Posiblemente la estabilidad de ambas sea lo más crítico a pesar de que a menudo se prefiere sacrificarlas con el objeto de extender la vida útil del catalizador para evitar el alto costo relacionado con la regeneración y el reemplazo.

Por otro lado, el continuo desarrollo de los catalizadores, relacionado a la presencia de aditivos de acción específica así como el desarrollo en función a los requerimientos de cada unidad (según objetivos, carga, restricciones operativas), sumado al hecho de que las refinerías no disponen una infraestructura necesaria para el proceso de selección, precisa la necesidad de contar con ensayos que permitan caracterizar el comportamiento catalítico de manera confiable. De ahí que, la selección de catalizadores ha estado ajustada fuertemente a la utilización del método MAT pero, a pesar de que la tendencia de comportamiento es deducida de la información generada por estos reactores de lecho fijo, existen algunos inconvenientes notorios en su metodología que ha llevado a que cada usuario la modifique y ejecute con criterio propio.

Para evaluar catalizadores de FCC se encuentran disponibles diferentes tipos de reactores, de los cuales, los de lecho fijo han sido los más utilizados dado su ventaja de diseño, construcción y operación, siendo el MAT el más representativo de los reactores

de este tipo. Otros reactores que se usan en la evaluación de catalizadores son los reactores de lecho fluidizado fijo que son reactores de lecho fluidizado en los que el catalizador se encuentra confinado, entre mallas que impiden su arrastre, y donde la inyección de la alimentación es continua por un período de tiempo que va de 10 a 300 s. Los reactores de pulso son de operación simple en los que la carga se inyecta en forma de pequeños pulsos, vaporizados con la ayuda de un gas inerte, sobre un lecho de catalizador fijo que puede estar o no diluido, por ejemplo en alúmina fundida. El simulador de RISER es un reactor que permite reproducir condiciones operativas comerciales como temperatura, presión parcial, relación catalizador-alimentación, tiempo de contacto y densidades. Durante la corrida la alimentación, que ingresa con ayuda de un inyector, se evapora inmediatamente, ocurre la reacción y se recolectan los gases producidos. Luego, finalizada la corrida, se puede determinar el contenido de carbón en el catalizador, que tiene una magnitud similar a lo que se produce en las unidades comerciales. Finalmente está la planta piloto que genera un comportamiento más aproximado al de las unidades comerciales, es decir, apunta a la reproducción, a escala reducida y en todos sus detalles, a las unidades de refinación. De estas existen varios tipos, entre ellas las que tienen sistemas de reacción con línea de transporte y paso simple de catalizador y alimentación, o con recirculación verdadera de catalizador. En cierto modo presenta una zona de operación limitada debido al margen en los caudales de alimentación, longitud y diámetro del reactor, o circulación máxima de catalizador [20].

2.7 Criterios para el Diseño y Construcción del Equipo para Evaluación de Catalizadores (TCE, Testing Catalyst Equipment)

Desde la introducción del proceso FCC en los años cuarenta, en el que se advirtió la necesidad de realizar pruebas a los catalizadores con el propósito de seleccionar el más adecuado previo a su introducción en las plantas comerciales, se han desarrollado varios tipos de equipos basados siempre en la necesidad de utilizar cortos tiempos de reacción y pequeñas cantidades de catalizador, ajustados en algunos casos a la norma ASTM D-3907. En ese sentido, el TCE (Testing Catalyst Equipment) es un equipo diseñado en función a las características que debe cumplir un test para catalizadores de FCC, como sencillez, reproducibilidad y buena correlación con los resultados reales [21]. Sobre todo, siguiendo la tendencia de fabricantes como ALBEMARLE que ha adaptado el

MAT a las condiciones de tiempo de contacto y temperatura del riser para simular con más exactitud a los resultados comerciales. Con ese propósito, su equipo el FST (Fluid-bed Simulation Test) modifica el tradicional reactor de lecho fijo [22]. Más adelante, el mismo fabricante, considerando que la simulación del proceso de la FCC es esencial para la evaluación de nuevos catalizadores y su desarrollo, presentó una última propuesta en equipos de análisis, el SCT-RT (Short Contact Time Riser Test) [23].

De esta manera, el TCE pretende ser un intermedio entre una planta piloto y un equipo de prueba, presentando una mayor aproximación a lo que ocurre en los elevadores de las unidades comerciales. Para esto, es necesario revisar y comprender las ventajas que presenta la fluidización respecto al lecho fijo, lo que es un reactor elevador (conocido como RISER) y algunos aspectos referentes a las propiedades del catalizador. Las características del equipo se enfocan en un sistema que permite generar fluidización, así como una dispersión o atomización adecuada de la alimentación.

2.7.1 Lecho Fijo y Fluidizado

El contacto de reactivos gaseosos con catalizadores sólidos se logra de varias maneras [24]. Las comúnmente usadas en procesos industriales catalíticos se identifican como reactores de lecho fijo y reactores de lecho fluidizado [1]. Donde, en el primer caso las partículas de catalizador se encuentran fijas mientras que en el otro se mueven una respecto a la otra.

El primer proceso industrial de craqueo catalítico fue de lecho fijo, en el cual se utilizaba tres reactores trabajando de forma sucesiva en la reacción y regeneración, con una etapa de purga en la que se recuperaba los gases producidos, que dependía mayormente de la alternancia rápida entre las fases de cada reactor; alrededor de 30 min por cada ciclo y, de los cuales, únicamente 10 min correspondía a la reacción [3]. Mientras que, la reactivación del catalizador se llevaba a cabo con un porcentaje bajo de oxígeno con el objeto de evitar el sobrecalentamiento y la consiguiente pérdida de actividad. En todo esto, la diferencia presentada en las temperaturas de los distintos puntos del lecho catalítico, tanto en la regeneración como en la reacción, y las complicaciones cuando el calor de regeneración se transfiere al reactor, impedían enormemente obtener un proceso más eficiente [8].

En el proceso actual, de lecho fluidizado, la violenta turbulencia permite una mezcla rápida de las partículas con la alimentación y hace posible que la temperatura en la fase densa del catalizador sea completamente uniforme, lo que permite trabajar en condiciones operacionales prácticamente isotérmicas, que se controlan de manera fácil y segura [24]. La eficiencia térmica es máxima por la alta velocidad de transferencia de calor [1]. En los regeneradores la temperatura varía rara vez en más de $\pm 2,8^{\circ}\text{C}$, su control es muy importante debido a que el catalizador se deteriora si se excede de los 680°C por un período de tiempo apreciable [8].

Otra ventaja de utilizar un lecho fluidizado es que permite la adición frecuente o continua de catalizador, así como su remoción y regeneración, también, ayuda a la utilización de partículas de diámetro más pequeño que minimiza la resistencia difusional en los poros [1].

Cuando un gas pasa a muy baja velocidad a través de un lecho de partículas sólidas, estas no se mueven existiendo una caída de presión. Pero, si la velocidad del fluido aumenta de manera progresiva, la caída de presión aumenta así como el rozamiento entre partículas y, eventualmente, éstas inician a moverse quedando suspendidas en el fluido. La fluidización, describe esta condición toda vez que la suspensión tenga un comportamiento denso [25].

La circulación esencial del reactor con sistema de lecho fluidizado se inició con el craqueo catalítico fluido. Fue el desarrollo del tubo elevador vertical (riser) el que hizo posible este proceso, donde el polvo fino actúa como un fluido cuando entra en contacto con un gas, y permite que el catalizador circule de un recipiente de baja presión a uno de alta presión, completando el lazo de circulación [26].

2.7.2 Reactor Elevador (RISER)

Este tipo de reactores se acercan al flujo ideal de tipo pistón, con una corriente donde predomina el flujo de alimentación vaporizada y catalizador.

Las medidas realizadas por medio de trazadores radioactivos, para determinar el coeficiente de dispersión radial o axial en una unidad industrial, dio como resultado que la dispersión radial es muy pequeña y que el flujo axial contiene corrientes que retornan causando retro-mezcla, algo de suma importancia que debe ser tomado en cuenta para cálculos exactos [1].

Los efectos en el riser de la baja velocidad del catalizador relativo a los vapores en el riser (factor de deslizamiento) y la retro-mezcla justifica la propuesta de diseñar los reactores con circulación descendente de las dos fases. Esto elimina completamente las corrientes de retorno y producirá que el catalizador opere a un promedio de actividad, que es más alta que para el flujo ascendente del riser, mejorando el desempeño de la unidad [1].

En las unidades modernas, el contacto de la alimentación pesada con el catalizador caliente conduce a su vaporización, que a menudo se completa después que las reacciones de craqueo han tomado lugar. Los vapores producidos aceleran el movimiento de ascenso de las partículas de catalizador por lo que la completa vaporización y la estabilización del movimiento de las dos fases se logra solamente después de una cierta longitud del riser, generalmente estimada a 6-12 m [1].

Las reacciones de craqueo conducen a un importante incremento del número de moles, que representa un continuo incremento del caudal de la fase vapor en el riser, con la concomitante aceleración de las partículas de catalizador y disminución de la concentración de la fase sólida. A lo largo del riser, toma lugar una reducción simultánea de la presión como resultado de la disminución de la presión hidrostática y las pérdidas por fricción. Al mismo tiempo, la temperatura disminuye debido al carácter endotérmico de las reacciones. Además, las reacciones de craqueo llevan a un incremento de la viscosidad dinámica de los vapores, como un resultado de la disminución de la masa molecular y el número de Reynolds [1].

En un típico reactor de dos etapas gran parte de las reacciones de craqueo ocurren en el conducto del riser sobre un período de 2-5 segundos a 520-656 °C. El diámetro del conducto se incrementa para mantener la velocidad constante debido al incremento del volumen de los productos craqueados. Una vez en el recipiente de reacción, el catalizador forma una fase de densidad baja que contiene fracción de hidrocarburos pesados y una fase diluida que contiene los cortes livianos así como catalizador fino (partículas más pequeñas resultado del desgaste) que son retiradas por medio de ciclones [1].

2.7.3 Características del Catalizador

El catalizador de FCC es caracterizado por un número de propiedades físicas que influyen la conducta hidrodinámica del lecho fluidizado, como:

- La densidad promedio bruta del catalizador (ABD) que influye directamente a la densidad observada en el lecho y en las líneas de transferencia del catalizador. Un alto ABD causará una densidad superior del sistema fluidizado y mejora el balance de presión de la unidad. Para una tecnología dada, esto significa un incremento en la presión diferencial en las válvulas deslizantes que controlan la circulación del catalizador, y facilita una mejor flexibilidad operacional por aumento del margen disponible para ajustar la unidad.
- La distribución del tamaño de partícula es monitoreado regularmente durante la operación industrial, por su gran influencia en la calidad de la fluidización y estabilidad de circulación del catalizador. El diámetro promedio de partícula está entre 65 a 70 μm y el contenido de finos (partículas con diámetro menor a 40 μm) se revisa continuamente. El contenido normal de finos para un catalizador de equilibrio está entre el 10 al 20%.
- La velocidad al desgaste caracteriza la fuerza mecánica del catalizador. Esta propiedad es importante porque un catalizador sobradamente blando se desintegrará en áreas de alta velocidad tal como riser, ciclón, aire o distribuidores de vapor. El catalizador fino formado de esta manera se perderá por el sistema [26].

2.7.4 Características del Equipo

Con el objeto de presentar datos confiables en la evaluación de catalizadores, el equipo construido en este proyecto permite reproducir el tiempo de contacto con el reactor elevador (RISER) comercial; además logra medir la conversión en condiciones de operación reales, así como en las condiciones normadas por la ASTM. El equipo está constituido por un sistema de vacío, una tobera y una unidad de dispersión de alimentación, tal como se detalla a continuación:

El sistema de vacío se caracteriza por desplazar materiales dentro de una corriente de aire que tiene presión menor a la ambiental. La ventaja de este tipo de sistema es que

toda la energía de bombeo es usada para mover y absorber el material en la línea de transporte sin necesidad de un alimentador giratorio de tornillo sin fin [4].

El eyector es un tipo de bomba de vacío o compresor simplificado que no dispone de pistones, válvulas, rotores u otras partes móviles [4]. El sólido que ha de moverse es arrastrado por una corriente de alta velocidad de un segundo fluido [25]. Consiste esencialmente de una boquilla convergente/divergente que descarga un chorro impulsor a alta velocidad hacia una cámara de succión. La cámara está conectada a un difusor donde los fluidos se mezclan y la velocidad se reduce debido a que el momento del fluido de alta velocidad, que sale de la boquilla impulsora, se transfiere al fluido extraído [4, 27]. Un eyector tipo se muestra en la figura 2.9.

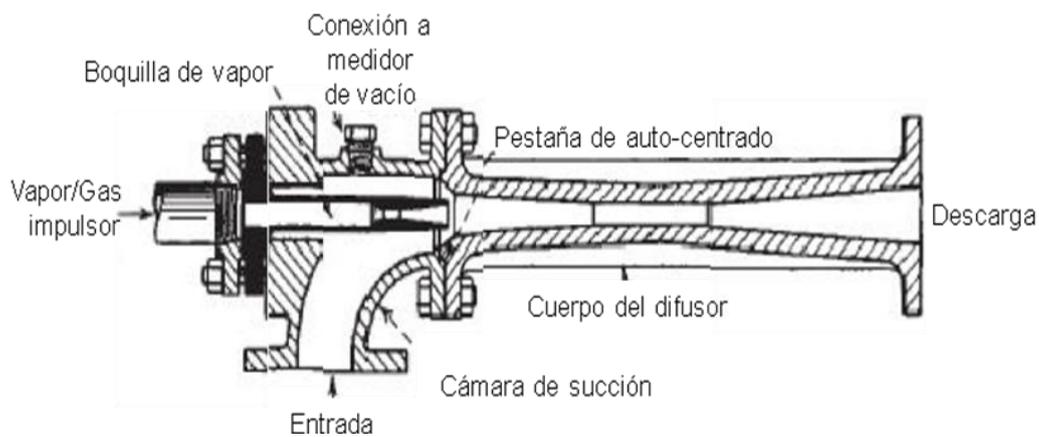


Figura 2.9. Eyector impulsado con vapor [4]

El desempeño de los eyectores está en función del área de la boquilla del gas impulsor y de la garganta del venturi, de la presión del gas impulsor, y de la presión de succión y descarga. También se debe tomar en cuenta la razón del calor específico, el peso molecular y la temperatura.

Los eyectores son fáciles de operar y requieren de poco mantenimiento. Por no tener partes móviles su vida es prolongada, presentan eficacia sostenida y bajo costo de mantenimiento [4]. Para su dimensionamiento se aplica las ecuaciones usuales de energía para toberas, pero el proceso de mezcla es complejo por lo que su diseño en gran medida es empírico [27].

Las toberas originan el intercambio de energía interna y cinética de un fluido como consecuencia de una sección transversal variable. Por esta razón, no es susceptible al análisis termodinámico, entre longitud y área, debido a que se enmarca en el campo de

la mecánica de fluidos. En una boquilla, diseñada adecuadamente, se encuentra involucrada solamente una longitud corta, con un área cambiante, por lo que la fricción puede ser despreciada. Por lo tanto, la expansión es isoentrópica. Además, como es un proceso rápido, da poca oportunidad a transferencia de calor hacia las paredes de la boquilla por lo que el flujo es adiabático [27, 28].

Un caso que involucra este tipo de flujo ocurre con la descarga de un gas de un reservorio de alta presión a través de una boquilla, que consiste de una sección convergente que se aproxima a una garganta y posiblemente seguida por una sección divergente o difusor [28]. Las características del flujo dependen de si este es subsónico ($M < 1$) o supersónico ($M > 1$). Como se resume en la tabla 2.3, para un flujo subsónico en una tobera convergente la velocidad aumenta y la presión disminuye conforme se reduce el área transversal [27].

Tabla 2.3. Características de flujo en toberas

Variable	Subsónico		Supersónico	
	Convergente	Divergente	Convergente	Divergente
Área	-	+	-	+
Presión	-	+	+	-
Velocidad	+	-	-	+

El comportamiento del chorro abandonado sobre un orificio arrastrará el fluido circundante, lo expande y desacelera. A una primera aproximación, el momento total es conservado como un momento de chorro que es transferido al fluido arrastrado. Para propósitos prácticos, un chorro se considera libre cuando el área transversal es menor que un quinto del área total del flujo, de la región a través de la que el chorro está fluyendo y el fluido circundante es el mismo. Un chorro turbulento se considera como chorro libre cuando el número de Reynolds es mayor a 2000.

Un chorro turbulento normalmente considerado libre consiste de cuatro regiones de flujo, como se mira en la figura 2.12:

- 1- Región de establecimiento de flujo corto, de longitud igual a 6,4 diámetros del orificio de salida del chorro, donde la velocidad del centro cónico del fluido es igual a la de la velocidad de salida en la boquilla.
- 2- Una región de transición que se extiende a 8 diámetros del orificio de la boquilla.

- 3- Región de flujo establecido (la región principal del chorro). En esta región, el perfil de velocidades transversal al chorro se conserva a sí mismo cuando es normalizada por la línea central de la velocidad. Varias referencias citan una longitud de 100 diámetros del orificio de la boquilla. Sin embargo, esta longitud depende de la velocidad inicial y del número de Reynolds.
- 4- Una región terminal donde el eje de velocidad residual reduce rápidamente dentro de una distancia corta. Para un chorro de aire, la velocidad residual reducirá a menos de 0,3 m/s [4].

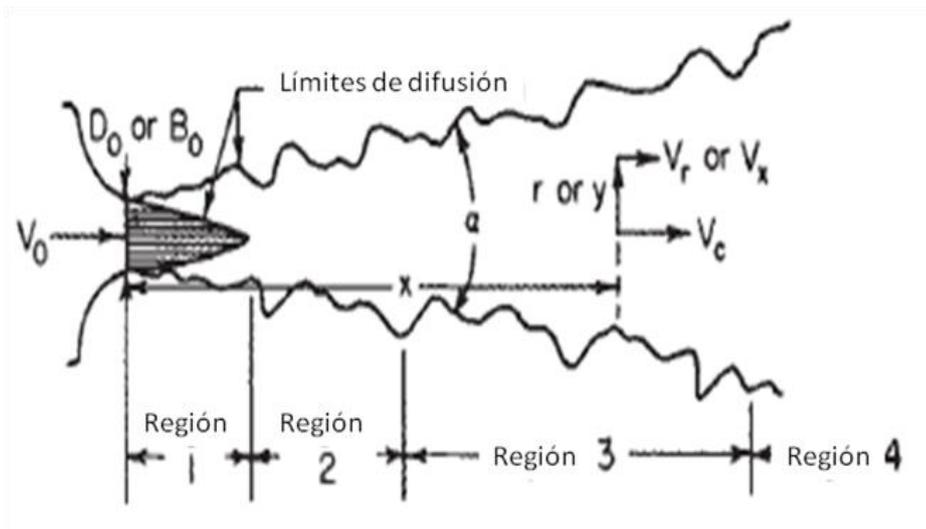


Figura 2.10. Configuración de un chorro turbulento libre [4]

B_0 = longitud de la abertura

D_0 = abertura circular de la boquilla

x = longitud del chorro

V_c = velocidad en el eje

V_0 = velocidad a la salida de la boquilla

r = radio del eje circular del chorro

y = distancia transversal de la abertura del chorro

V_c = eje de velocidad

V_r = velocidad del chorro circular a r

V_y = velocidad a y

Por otro lado el sistema de dispersión de la alimentación para un flujo ascendente de catalizador tiene una influencia directa en el rendimiento final. Una buena dispersión conduce a un incremento del 0,9 % P/P, porcentaje en peso, en el rendimiento de gasolina y a un descenso de la conversión a gases secos y coque [6]. Una disminución de coque es importante para alimentaciones con un mayor contenido de carbón Conradson, tal como las alimentaciones residuales. Estas diferencias se explican por el hecho que una deficiente dispersión crea regiones con relaciones desiguales de catalizador/alimentación, lo que causa corrientes de retorno, zonas muertas o bypass, las cuales ocasionan efectos perjudiciales similares a aquellos debido a la retro-mezcla.

Así mismo, un buen sistema de inyección debe contribuir a la creación de proporciones catalizador/alimentación tan uniforme como sea posible. Por consiguiente, la distribución del catalizador sobre la sección transversal del riser antes de entrar en contacto con la alimentación debe ser lo más uniforme posible, y la densidad bruta debe ser alta a fin de conseguir una adsorción completa de la alimentación inyectada en un tiempo más corto.

Un sistema de inyección adecuado debe conseguir:

- La atomización de la alimentación en gotas pequeñas, teniendo la distribución de tamaño más estrecha posible.
- Distribución uniforme de la alimentación sobre la sección transversal del riser.
- Gotas con suficiente velocidad para penetrar a través del flujo de catalizador, sin exceder los límites que llevarían a la erosión de las paredes del riser y las partículas de catalizador.
- Una mezcla íntima de la alimentación con el vapor de inyección.
- Funcionamiento con la más baja caída de presión posible.

Con el fin de satisfacer estos requerimientos se han desarrollado varios dispositivos de inyección, cuya forma ha tenido una marcada evolución. Así, del tubo abierto se cambió a tubos con extremo cortado que producían una amplia distribución del tamaño de gotas. El sistema de impacto mejoró una buena pulverización, pero requiere una alta caída de presión. El último sistema, un tubo Venturi, produce gotas con diámetros comprendidos entre 30-50 μm .

Estudios conjuntos llevaron a una tercera generación de inyectores y el consecuente diseño del sistema Atomax [6] representado en la figura 2.10.

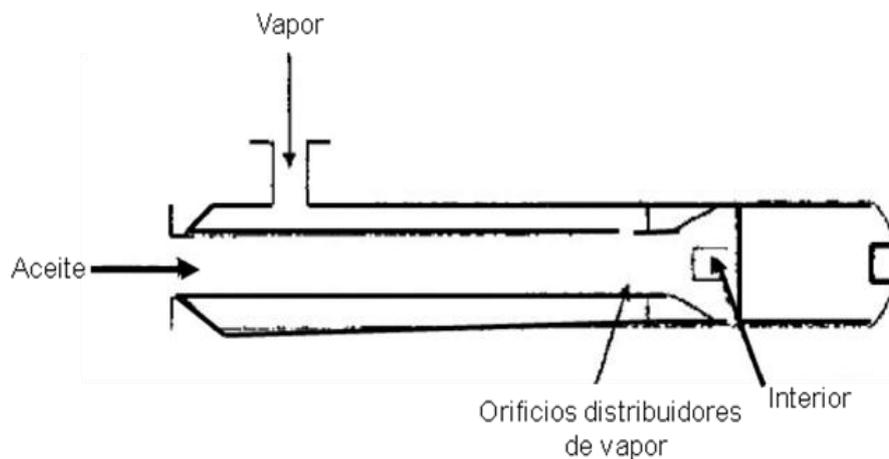


Figura 2.11. Boquilla Atomax M. W. Kellogg [6]

Los atomizadores pueden ser clasificados dentro de dos amplios grupos: atomizadores a presión, en los que el aceite se inyecta a alta presión, y atomizadores de doble fluido donde el aceite se inyecta a presiones moderadas con la asistencia de un fluido compresible (vapor o aire).

En el atomizador de doble fluido (figura 2.11) la corriente del líquido se expone a una corriente de aire, o vapor que fluye a alta velocidad; los fluidos se mezclan dentro de la boquilla previo a su salida del orificio. Una atomización efectiva requiere una baja viscosidad (menor que $15 \text{ mm}^2/\text{s}$) por lo que un aceite liviano puede ser atomizado a temperatura ambiente pero un pesado debe ser pre-calentado para producir la viscosidad deseada [4].

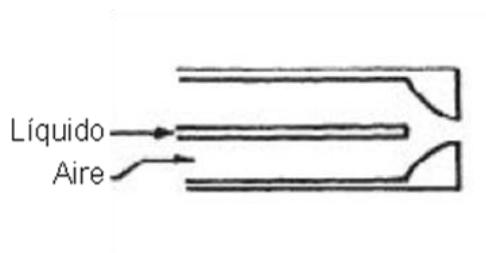


Figura 2.12. Atomizador de doble fluido. [5]

De esta manera, la fluidización continua provocada por el transporte neumático de partículas, al emplear un sistema de vacío (eyector), permite mantener condiciones análogas a las existentes en el riser del reactor comercial, como el tiempo de residencia

del catalizador. Las partículas de catalizador al ser arrastradas por una corriente a alta velocidad de un segundo fluido influyen en la calidad de fluidización, sobre todo, permiten una mezcla rápida catalizador/alimentación, alta velocidad de transferencia de calor, flujo ideal del tipo pistón y mejor flexibilidad operacional. Para su dimensionamiento se aplica las ecuaciones de energía usuales para toberas, sin embargo el diseño del eyector es en gran medida empírico. Además, como el fluido de la alimentación es ascendente, la dispersión de la alimentación tiene relación directa con el rendimiento al reducir la conversión en gases secos y coque. Esto sobre todo contribuye a una relación catalizador/alimentación uniforme.

Capítulo 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Construcción y Operación del TCE

La construcción del TCE implica la conjunción de una serie de tuberías y accesorios que permiten su operatividad. Entre los más importantes se encuentran:

- Baño frío
- Bléris
- Conectores SWAGELOK 316
- Contactores MITSUBISHI
- Controladores AUTONICS, HONEYWELL
- Expansiones SWAGELOK 316
- Inyector ANTEX MODELO 735
- Jeringuilla de 10cc
- Lana cerámica
- Manómetros de presión FISHER, ASHCROFT
- Reducciones SWAGELOK 316
- Reguladores de presión FISHER
- Resistencias eléctricas
- Rotámetros PORTER
- Suministro de aire
- Suministro de nitrógeno
- Termocuplas tipo K (para altas temperaturas)
- Termocupla tipo J (para bajas temperaturas)
- Tuberías de acero inoxidable 316 de 1/16", 1/8", 1/4", 3/8" y 1/2"
- Válvulas de aguja RPIFE, HELMCO 316
- Válvulas de tres vías WHITEY, HOKE

3.2 Síntesis del Material Meso-poroso

Para el desarrollo y síntesis del material meso-poroso, que se propone como potencial catalizador hacia moléculas de gran tamaño, en este apartado se especifica los reactivos utilizados como base y los métodos de síntesis y de cristalización parcial de zeolita.

3.2.1 Reactivos Químicos

El surfactante utilizado es el Tritón X-114:

- Tritón X-114 [polioxietileno (8) isooctil fenil éter]
 $4 - (C_8H_{17})C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$, $n = 8$. Procedencia Aldrich. Grado de pureza para análisis (99%). La estructura molecular se presenta en la figura 3.1.

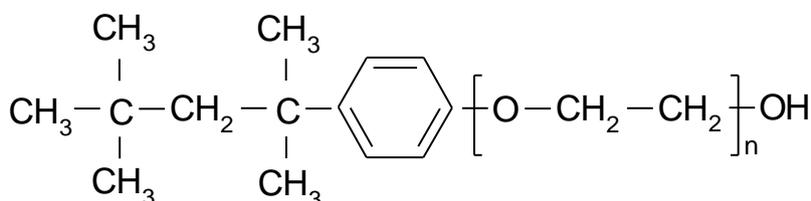


Figura 3.1. Triton X-114

Como fuente de silicio se utiliza el alcóxido TEOS:

- TEOS. Tetraetil-ortosilicato. $Si(OC_2H_5)_4$. Procedencia Aldrich. Grado de pureza para análisis (98%). Su estructura molecular se representa en la figura 3.2.

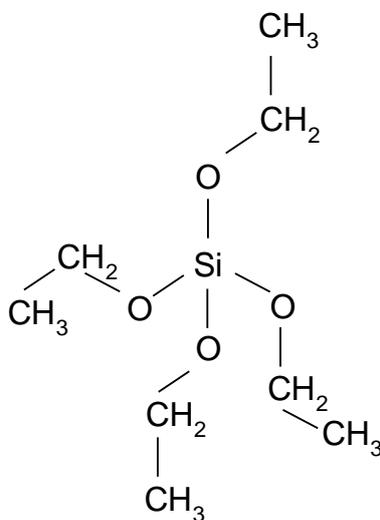


Figura 3.2. TEOS

La fuente de aluminio es el nitrato de aluminio nona-hidratado:

- Nitrato de Aluminio Nonahidratado. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Procedencia Merck. Grado de pureza para análisis (98.5%).

También se utilizan otros tipos de reactivos para mantener las condiciones de basicidad, cristalización de la zeolita y lavado:

- Hidróxido de amonio.
- Etanol.
- Agua destilada (preferiblemente des-ionizada).
- TPAOH. Hidróxido de Tetrapropilamonio. $(CH_3CH_2CH_2)_4NOH$. Solución acuosa 1M. Procedencia Aldrich. Su estructura molecular se muestra en la figura 3.3.

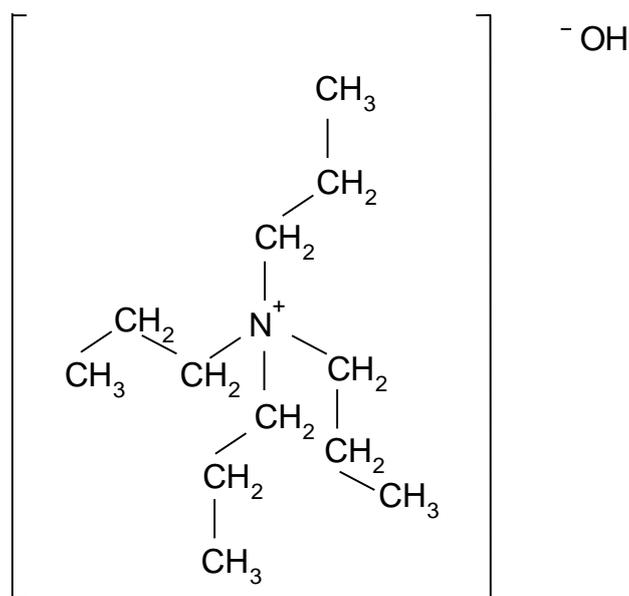


Figura 3.3. TPAOH

3.2.2 Método de Síntesis del Aluminio-silicato meso-poroso obtenido usando Tritón X-114 y nitrato de aluminio nona-hidratado

En un vaso de precipitación con agua se disuelven 3g de nitrato de aluminio. Luego se agregan 4,5 g de Tritón X-114. La emulsión formada se agita durante una hora hasta la obtención de una espuma color blanco. El pH se regula mediante la adición de

hidróxido de amonio hasta alcanzar medio básico. Se continúa la agitación durante dos horas adicionales para luego añadir 13,6 g de TEOS. Una vez finalizada la adición se agita hasta lograr la formación de un gel blanco cremoso.

El gel obtenido se lava con una mezcla de agua y etanol hasta eliminar el nitrato y reactivos que no reaccionaron. La muestra se seca a temperatura ambiente y se separa en dos partes, una se usa en análisis y caracterización; y la otra se somete a tratamiento hidrotermal bajo presión autogenerada a 150 °C. Finalmente, los aluminosilicatos se calcinan en forma lenta a una razón de 2 °C/min hasta llegar a los 550 °C, condiciones que se mantiene durante 12 horas.

3.2.3 Cristalización parcial de zeolita sobre el alumino-silicato mesoporoso obtenido

Para el crecimiento de la zeolita ZSM-5 el aluminosilicato sintetizado y calcinado en el paso anterior se coloca en 20 mL de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH 1M). La suspensión se agita durante dos horas para luego añadir 40 mL de etanol. Luego la mezcla se coloca en tratamiento hidrotermal durante tres días bajo presión autogenerada. Por último el producto se lava con agua y etanol, se seca a temperatura ambiente y se calcina con el mismo procedimiento mencionado en el apartado anterior.

3.3 Caracterización de los Catalizadores (Test de Micro-actividad)

Para caracterizar los catalizadores se realiza el ensayo de micro-actividad. Para esto, se acopla el domo al despojador instalando la malla, se coloca el riser a la zona de radiación, se pesan $4,00 \pm 0,05$ gramos de catalizador y se vierten por las aberturas del sujetador del riser, se junta el despojador a la zona de radiación. Se pesa e instala el condensador hacia el domo del reactor. Se verifica posibles fugas elevando la presión del sistema con aire a 6 PSI. Se inicia el calentamiento del catalizador a 482 °C, y se purga con nitrógeno. Se instala el baño frío al condensador. Se ajusta el valor de velocidad adecuado para el ingreso de $1,33 \pm 0,03$ g de gasóleo en 75 ± 1 s. Se coloca la jeringa con 1,5 mL de muestra a 40 ± 5 °C previamente pesada, se ajusta la fluidización del catalizador con nitrógeno y se inicia la inyección del gasóleo. Finalizado el ingreso de gasóleo, se purga el inyector con nitrógeno procurando un flujo igual al que desplazó la carga. Se deja enfriar el reactor y se desacopla el condensador y conexiones, se seca y se pesa. Se colecta una muestra líquida y se coloca en un crisol, se pesa y se calienta a

216 °C. Luego se deja enfriar en un desecador y se pesa. Por último, se pesa la jeringa. De existir aceite en el domo del reactor, o en las juntas hacia el condensador, se limpia con un algodón pesado en forma previa, para luego registrar nuevamente su peso.

3.4 Caracterización del Hidrocarburo

La caracterización de un hidrocarburo permite determinar los parámetros que conllevan a conocer ciertas propiedades de gran utilidad en la ingeniería. Sobre todo, es de gran aporte en el control de los procesos así como en las especificaciones requeridas para los cortes. En ese sentido, la alimentación que se utiliza para la operación del TCE requiere de ciertas propiedades. De esta manera, se ensaya: la densidad API (densidad normalizada por el American Petroleum Institute) con la que posteriormente se obtendrá por cálculo la densidad o peso específico, la destilación ASTM que conjuntamente con el peso específico permitirá mediante el factor K_{UOP} caracterizar el hidrocarburo, la viscosidad en conjunto con las propiedades mencionadas ayudará a valorar el peso molecular de la alimentación. El azufre, el contenido de carbón y cenizas son aportes para determinar una posible desactivación del catalizador y verificar el contenido de carbón inicial de la carga.

3.4.1 Densidad API

Basado en que la gravedad de un líquido varía directamente con la intensidad de inmersión de un cuerpo que flota en él, se vierte hidrocarburo líquido en una probeta y se introduce un hidrómetro (con escala API) evitando la formación de burbujas de aire. La gravedad API se lee observando la flotación libre del hidrómetro y notando la graduación más próxima a la intersección aparente del plano horizontal de la superficie del líquido con la escala vertical del hidrómetro. La temperatura de la muestra puede ser leída con un termómetro por separado o, en algunos casos, por el que forma parte del hidrómetro [29]. La lectura se reporta como API observado a temperatura de la muestra; esta, a su vez, debe ser corregida a 60 °F [30].

3.4.2 Destilación ASTM

La destilación se realiza en una unidad batch a presión ambiente bajo condiciones de diseño que proporcionan un fraccionamiento aproximado de un plato teórico. Aunque en la actualidad existen equipos automatizados sus componentes básicos son:

un balón de destilación, sistema de calentamiento, condensador de baño refrigerado, termómetro y probeta. Una muestra de 100 mL se coloca en el balón de destilación junto con algunos núcleos de ebullición. El termómetro se instala procurando que el mercurio esté al nivel de la garganta de salida. Se conecta al sistema de refrigeración y se coloca el colector asegurado la hermeticidad para así evitar pérdidas por evaporación. Se inicia el calentamiento lentamente hasta que la primera gota descienda al colector. Se registra la temperatura como el punto inicial de ebullición. Luego se toman las temperaturas a las cuales se han recuperado 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 95 % del volumen total o hasta cuando se obtenga la última gota, que constituye el punto final de ebullición. En una probeta de 10 mL se cuantifica el residuo y el faltante se reporta como pérdida [31].

3.4.3 Viscosidad

Para productos viscosos se utiliza el método ASTM D-88 y para productos livianos o limpios el método ASTM D-445.

En el método ASTM D-88 al equipo se acopla el orificio Sybolt o Universal. Se tapa la abertura del cilindro contenedor con un tapón de caucho o corcho, se vierte la muestra hasta la línea de rebose y con el termorregulador ajustado de manera adecuada se calienta la muestra. Una vez que se alcanza la temperatura de ensayo, se retira el tapón y se mide el tiempo que tarda la muestra en llenar una copa aforada a 60 mL [12].

En el método ASTM D-445, se selecciona el viscosímetro según el producto a medir, se ajusta y se mantiene el viscosímetro en un baño a temperatura de prueba, dentro de los límites deseados. Se coloca el termómetro bajo las mismas condiciones de inmersión del viscosímetro. Se añade un volumen fijo de líquido, se eleva el fluido al nivel inicial, se deja fluir y se toma el tiempo que tarda en descender dentro de dos puntos [32].

3.4.4 Azufre

En un analizador HORIBA SLFA-2800 la muestra se expone a una fuente de rayos X de fluorescencia. La cuenta acumulada se compara con una muestra calibrada para obtener la concentración en porcentaje en masa. Se requieren dos tipos de muestras para la calibración, una con un rango de concentración de 0,015 a 5 % azufre y otra de 0,015

a 0,1 %. El método proporciona una medida precisa y rápida del contenido total de azufre con un mínimo de preparación de muestra. El tiempo de análisis típico es de 2 a 4 minutos por muestra [33].

3.4.5 Carbón Conradson y Cenizas

En un crisol de porcelana previamente tarado se coloca una cantidad de muestra, se pesa el conjunto y se introduce en un crisol metálico que contiene arena. Una vez tapado se expone a calcinación. El residuo es sometido a reacciones de craqueo y coquización durante un período fijo de calentamiento severo, hasta observar la emisión de un humo blanco donde se incrementa el calentamiento por una hora más. Al final del período de calentamiento el crisol que contiene el residuo carbonoso se enfría en un desecador y se pesa. El remanente se calcula como porcentaje en peso de la muestra original y se reporta como residuo de carbón Conradson [12, 34]. Este residuo se reduce a cenizas por calentamiento en una mufla a 775 °C, se enfría y se pesa [18].

3.5 Cálculos

El dimensionamiento del reactor, constituyente del TCE, se fundamenta en cálculos empíricos resultado de experimentación, los que, ayudados con las características de la alimentación, permiten dimensionar de mejor manera el reactor elevador o RISER. Así se logra evaluar la actividad del catalizador en condiciones próximas a las que operan en los reactores comerciales.

3.5.1 Cálculos Empíricos a Partir de Experimentación

Estos cálculos tienen como propósito obtener la densidad del lecho catalítico empacado, es decir, sin efectos de fluidización, el coeficiente de expansión resultado de la expansión del lecho catalítico provocado por la fluidización, la cantidad de catalizador absorbido (flujo másico) por el vacío que genera el eyector, así como el valor numérico de éste. También se logra determinar la relación de áreas entre el orificio de salida de la boquilla y la cámara de mezcla del eyector experimental.

Densidad Aparente del Lecho Catalítico

La fórmula clásica que relaciona la masa ocupada por el lecho catalítico, respecto al volumen, permite obtener las densidades aparente del lecho empacado.

$$\rho_B = \frac{m}{V} \quad [\text{kg/m}^3] \quad (3.1)$$

Coefficiente de Expansión

Es el parámetro obtenido como resultado de comparar las alturas inicial y final del lecho catalítico luego de una fluidización vigorosa.

$$R = \frac{H_f}{H_i} \quad [-] \quad (3.2)$$

Flujo Másico de Catalizador Eyectado

Está dado por la relación entre la masa del catalizador que ocupa cierta altura del tubo contenedor y el tiempo que tarda al descender.

$$\dot{m} = \frac{m_{cat}}{t} \quad [\text{kg-cat/s}] \quad (3.3)$$

La masa se obtiene al multiplicar la densidad del lecho expandido por el volumen que ocupa.

$$m = \rho * V \quad [\text{kg}] \quad (3.4)$$

El volumen considera el diámetro anular ((\varnothing_a)) y la altura de catalizador ((H)) que descendió.

$$V = \frac{\pi * H * \varnothing_a^2}{4} \quad [\text{m}^3] \quad (3.5)$$

El diámetro anular ((\varnothing_a)) relaciona los diámetros del tubo contenedor ((\varnothing_i)) y del eyector ((\varnothing_{oj})).

$$\varnothing_a = \varnothing_i - \varnothing_{oj} \quad [\text{m}] \quad (3.6)$$

La densidad del lecho expandido ((ρ)) se obtiene en base al factor o coeficiente de expansión ((R)).

$$\rho = \frac{\rho_B}{R} \quad [\text{kg/m}^3] \quad (3.7)$$

Vacío

El vacío (ψ) generado por el eyector (figura 3.4) resulta de la diferencia entre la presión de salida del gas impulsor en la boquilla y la pérdida generada por la expansión brusca del gas, al salir hacia la cámara de mezcla.

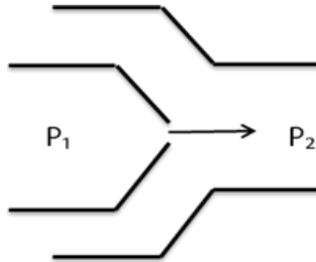


Figura 3.4. Eyector

$$\psi = |P_2 - P_1| \quad [\text{psi}] \quad (3.8)$$

La ecuación de Darcy, expresada para el cálculo de pérdidas de presión en accesorios [36], permite evaluar P_2 .

$$h_E = K_E * \frac{v_1^2}{2g} \quad [\text{m}] \quad (3.9)$$

$$P_2 = \rho_{air}^{ATM} * g * h_E \quad [\text{psi}] \quad (3.10)$$

Donde g representa la aceleración de la gravedad y K_E la resistencia al flujo debida a ensanchamiento brusco (figura 3.5), que se determina en función de los diámetros \emptyset_1 y \emptyset_2 mediante:

$$K_E = \left(1 - \frac{\emptyset_1^2}{\emptyset_2^2}\right)^2 \quad [-] \quad (3.11)$$

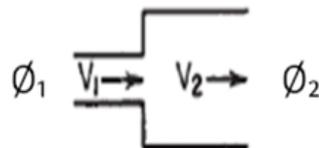


Figura 3.5. Determinación del K_E debido a la Expansión brusca [5]

La velocidad de salida del aire en la boquilla (figura 3.6) se evalúa por el teorema de Bernoulli.

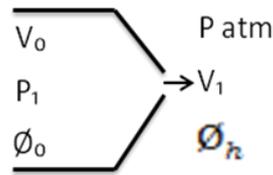


Figura 3.6. Boquilla

$$\frac{v_1^2 - v_0^2}{2g} + \frac{P_{atm} - P_1}{g * \rho_{air}^{P_1}} + h_c = 0 \quad [m] \quad (3.12)$$

La Ec. (3.9) expresada para una contracción brusca permite evaluar h_c de la siguiente manera:

$$h_c = K_c * \frac{v_1^2}{2g} \quad [m] \quad (3.13)$$

Aquí, K_c , la resistencia debida al estrechamiento brusco, está dada por:

$$K_c = 0,5 * \left(1 - \frac{\varnothing_h^2}{\varnothing_0^2} \right) \quad [-] \quad (3.14)$$

Por lo tanto, tenemos que:

$$v_1 = \sqrt{2 * \frac{(P_1 - P_{atm})}{\rho_{air}^{P_1} * (1 + K_c)}} \quad [m/s] \quad (3.15)$$

Por último, la densidad del aire a presión atmosférica (P_2) y presión de impulso (P_1) se calcula a partir de las condiciones estándar, haciendo uso de la ecuación que gobierna el proceso de flujo compresible en boquillas o toberas (figura 3.7) [28, 35], donde γ es el factor de compresibilidad de los gases.

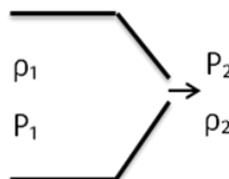


Figura 3.7. Flujo de un Fluido Compresible

$$\frac{P_1}{\rho_1^{\gamma}} = \frac{P_2}{\rho_2^{\gamma}} \quad (3.16)$$

Relación de Áreas

Se calcula a partir de las áreas de la cámara de mezcla del eyector (A_j) y el orificio de la boquilla (A_h).

$$A = \frac{A_j}{A_h} \quad [-] \quad (3.17)$$

3.5.2 Caracterización y Propiedades de Hidrocarburos

Las propiedades de los hidrocarburos se calculan a partir de los resultados del análisis experimental con el objeto de tener datos manejables y útiles a nivel de ingeniería. De esta manera, la densidad API nos da el valor de la densidad o peso específico, los valores de destilación ayudan a establecer la temperatura media de ebullición, los de viscosidad en SSU o SSF se transforman en valores de viscosidad cinemática y todos estos, a su vez, conllevan a establecer el peso molecular del hidrocarburo así como su composición química mediante el valor K_{UOP} . El residuo de carbón y cenizas permite el control del corte del VGO.

Peso Específico (SG)

Esta propiedad se obtiene a partir de la siguiente función especial de densidad relativa [30] (peso específico) 60/60 °F.

$$\text{Grados API} = \frac{141,5}{\text{peso específico a } 60/60^{\circ}\text{F}} - 131,5 \quad [^{\circ}\text{API}] \quad (3.18)$$

Temperatura Media Ponderada

Se obtiene a partir de los datos de la destilación usando el método ASTM D-86; se emplea las temperaturas a las cuales se ha destilado el 10, 50 y 90 % del volumen total [15]:

$$TMP = \frac{T_{10} + 2T_{50} + T_{90}}{4} \quad [\text{K}] \quad (3.19)$$

Viscosidad

Para viscosímetros con un capilar calibrado, método ASTM D-445, el cálculo de la viscosidad cinemática relaciona el tiempo medido (t) y la constante (C) asignada al viscosímetro por medio de la siguiente ecuación [32]:

$$\mu = C \cdot t \quad [\text{cSt}] \quad (3.20)$$

Para obtener el valor de la viscosidad cinemática, a partir de los valores de tiempo registrados en el viscosímetro Saybolt, método ASTM D-88, se aplica las siguientes fórmulas de conversión, según su escala e intervalos de tiempo [4]:

Tabla 3.1. Fórmulas de conversión de Segundos Saybolt Universal (SSU) y Segundos Saybolt Furol (SSF) a viscosidad cinemática

Escala de viscosidad	Intervalo para $t, s.$	Viscosidad cinemática, Stokes (St)
Saybolt Universal SSU	$32 > t > 100$	$0,002266 * t - 1,95/t$ (3.21)
	$t > 100$	$0,00220 * t - 1,35/t$ (3.22)
Saybol Furol SSF	$25 > t > 40$	$0,0224 * t - 1,84/t$ (3.23)
	$t > 40$	$0,0216 * t - 0,60/t$ (3.24)

El SSU y SSF se diferencia por el diámetro de orificio utilizado en las mediciones.

Factor de Caracterización K_{UOP}

Conocida la temperatura media ponderada y el peso específico, el factor de caracterización viene dado por la siguiente relación matemática:

$$K_{UOP} = \frac{(1.8 T)^{1/3}}{SG} \quad (3.25)$$

Peso Molecular

El peso molecular que incluye a hidrocarburos pesados se calcula con la ecuación de Riazi-Daubert [15,16] expresada de la siguiente manera:

$$M = 42,965 [\exp(2,097 * 10^{-4} T_b - 7,78712 * SG + 2,08476 * 10^{-3} T_b * SG)] T_b^{1,26007} SG^{4,98308} \quad (3.26)$$

Donde:

M = Peso molecular [kg/mol]

T_b = Temperatura media de ebullición [K]

SG = Peso específico [-]

Se aplica a hidrocarburos con peso molecular en el rango de 70 a 700, que se aproximan a puntos de ebullición entre 300-850 °K y con una API de 14,4-93. Sin embargo, es más exacta para fracciones livianas ($M < 300$) con un error sobre 3,5 %. Para fracciones pesadas el error esta sobre los 4,7 %.

Para fracciones pesadas cuyos puntos de ebullición no son disponibles, un tercer parámetro de correlación en términos de viscosidad cinemática permite evaluar el peso molecular de fracciones pesadas en el rango de 200-800 de la siguiente manera:

$$M = 223,56 [\mu_{100}^{(-1,2435 + 1,1228SG)} \mu_{210}^{(3,4758 - 3,038SG)}] SG^{-0,6665} \quad (3.27)$$

Donde:

M = Peso molecular [kg/mol]

μ_{100} = Viscosidad a 100 °F [cSt]

μ_{210} = Viscosidad a 210 °F [cSt]

SG = Peso específico [-]

Carbón Conradson

El cálculo del residuo de carbón de la muestra se obtiene mediante la relación:

$$\text{Residuo de Carbón} = (A * 100) / W \quad (3.28)$$

Donde:

A = masa del residuo de carbón [g]

W = masa de la muestra [g]

Cenizas

El cálculo para la masa de ceniza presente en la muestra está dado por la relación:

$$Ceniza, masa\% = \left(\frac{w}{W}\right) * 100 \quad (3.29)$$

Donde:

w = masa de ceniza [g]

W = masa de la muestra [g]

3.5.3 Cálculos para el Diseño del TCE

El dimensionamiento del reactor para el TCE se centra en establecer la longitud del reactor elevador o RISER además de la longitud del despojador o separador. Para esto, conocida la relación entre las áreas del eyector experimental y el diámetro del RISER, se calcula el tamaño del orificio de la boquilla. La velocidad superficial ayuda a establecer la velocidad del gas impulsor, y de levantamiento, que pasa a través del RISER. Mientras que, la presión de impulso conlleva a determinar la presión a la cual se debe mantener el gas de levantamiento al interior de la boquilla y, al mismo tiempo, establecer el vacío generado, con el que se conoce la cantidad de catalizador que es absorbido por eyección. La densidad en el RISER permite valorar la densidad aparente del sistema catalizador-gas, de fluidización o de levantamiento. Estos posibilitan dimensionar la longitud del RISER. La longitud del despojador se calcula asumiendo que el flujo de catalizador y gas de levantamiento, a la salida del RISER, tiene las características de un chorro libre turbulento circular.

Diámetro del Orificio de Salida en la Boquilla

Establecida la relación de áreas más adecuada para el eyector y conocido el diámetro interno del riser (\varnothing_R), se puede calcular el área del RISER:

$$A_R = \frac{\pi * \varnothing_R^2}{4} \quad [m^2] \quad (3.30)$$

podemos establecer el diámetro del orificio de la boquilla (ϕ_h) mediante la Ec. (3.17), expresada para el área del riser:

$$A_h = \frac{A_R}{A} \quad [\text{m}^2] \quad (3.31)$$

$$\phi_h = 2 \sqrt{\frac{A_h}{\pi}} \quad [\text{m}] \quad (3.32)$$

Velocidad Superficial

La velocidad superficial es la razón entre el caudal del gas de levantamiento con la sección transversal del lecho [5], del conducto de transporte o RISER;

$$U = \frac{Q_R}{A_R} \quad [\text{m/s}] \quad (3.33)$$

Donde:

Q_R = Caudal del gas impulsor en el riser a condiciones de operación [m^3/s]

A_R = Área transversal del riser [m^2]

Presión de Impulso

La ecuación de Bernoulli, expresada para las energías debidas a la velocidad y presión, permite obtener la presión del gas impulsor en la boquilla; la figura 3.8 ayuda entender la aplicación a través de la relación matemática:

$$\frac{v_2^2 - v_1^2}{2} + \frac{P_2}{\rho_{air}} - \frac{P_1}{\rho_{air}} + g * h_c = 0 \quad (3.34)$$

$$\frac{P_1}{\rho_{air}} = \frac{v_2^2 - v_1^2}{2} + \frac{P_2}{\rho_{air}} + g * h_c \quad (3.35)$$

Donde:

v_2 : se asume la velocidad superficial (U) mínima a la que se produce el transporte neumático del catalizador, con la que, conocido el área del riser, se puede obtener el caudal usando la Ec. (3.33)

v_1 : se cuantifica a partir del caudal obtenido en el riser (se asume constante para efectos de cálculo) mediante la Ec (3.33), expresada para el área del orificio de salida obtenida con la Ec. (3.31)

h_c : se evalúa usando las Ec. (3.13) y Ec. (3.14)

P_2 : a presión atm

$P_1/\rho_{air}^{P_1}$: se redondea a un valor entero donde $\rho_{air}^{P_1}$ es la densidad del aire a P_1

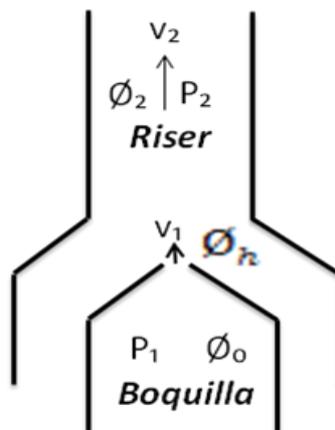


Figura 3.8. Esquema Boquilla-Riser

Flujo Másico del Catalizador que Ingresa

El diferencial de presión, de magnitud igual a P_1 , permite obtener el vacío generado y, con este, por interpolación en la figura 4.2, la proporción de catalizador que ingresa al riser.

Densidad en el Riser

La Figura 3.9 representa los cambios de densidad en función de la velocidad de fluidización. Esta permite valorar la densidad del catalizador (ρ_{cat}^R) en el riser a partir de un valor dado de velocidad de fluidización. Sin embargo, previo a esto, se debe tener en cuenta que el caudal total (Q) del gas impulsor, que sale de la boquilla, debe ser corregido a presión atmosférica por la Ec. (3.37). Además se debe sumar la expansión volumétrica de la alimentación debida a la temperatura y reacción. De esta manera,

mediante la ecuación de continuidad (Ec. 3.36) se tiene una mejor aproximación para la velocidad total del gas en el RISER.

$$Q = v_1 * A_n \quad (3.36)$$

$$P_1 * Q_1 = P_2 * Q_2 \quad (3.37)$$

Donde:

P_1 = Presión en la boquilla [psi]

P_2 = Presión atmosférica [psi]

Q_1 = Caudal a presión de la boquilla [m^3/s]

Q_2 = Caudal a presión atmosférica [m^3/s]

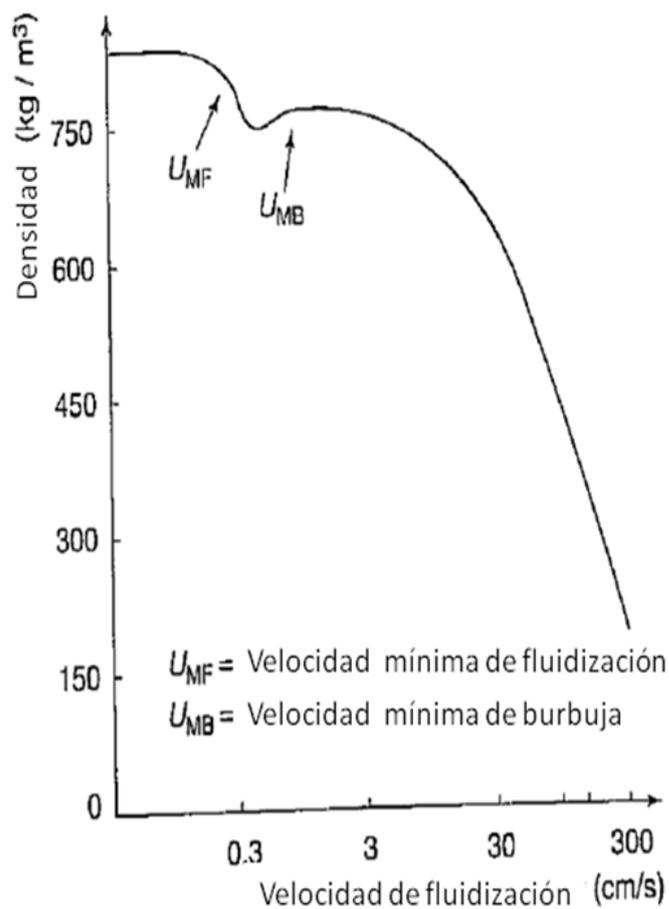


Figura 3.9. Curva típica de los cambios en la densidad aparente versus la velocidad de fluidización. [36]

Velocidad del Catalizador en el Riser

El flujo masa (\dot{m}) del catalizador junto a la ecuación de continuidad, Ec. (3.36), expresada para el área transversal del riser permite cuantificar la velocidad del catalizador en el riser:

$$\dot{m} = \rho_{cat}^R * Q_R \quad (3.38)$$

$$v_{cat} = \frac{\dot{m}}{A_R * \rho_{cat}^R} \quad (3.39)$$

Donde:

v_{cat} = velocidad del catalizador [m/s]

\dot{m} = flujo másico [kg-cat/s]

ρ_{cat}^R = densidad del catalizador en el riser [kg/m³]

Longitud del Riser

Una vez fijado el tiempo de residencia más adecuado se puede determinar la longitud a partir de la velocidad del catalizador en el riser:

$$L = v_{cat} * t \quad [m] \quad (3.40)$$

Longitud del Despojador

Se calcula a partir de las características de un chorro libre turbulento circular (figura 2.12), mediante la distribución longitudinal de velocidad a lo largo de la línea central [4]:

$$\frac{V_c}{V_0} = K \frac{D_0}{x} \quad (3.41)$$

Donde:

D_0 = abertura de la boquilla [m]

x = longitud del chorro [m]

V_c = velocidad en el eje [m/s]

V_o = velocidad a la salida de la boquilla [m/s]

K = constante [-]

3.5.4 Teste de Micro Actividad

$$X = \frac{W_f - y*(W_L + W_Q) - W_w}{W_f} * 100 \quad (3.42)$$

Donde:

X = conversión [% , P/P]

W_L = diferencia de peso entre el valor inicial y final del condensador [g]

y = fracción en peso de la muestra tratada en el crisol de porcelana [-]

W_f = diferencia de peso entre el valor inicial y final de la jeringa [g]

W_Q = diferencia de peso del algodón con el que se limpia el remanente de las líneas y juntas del domo del reactor hacia el condensador [g]

W_w = diferencia de peso del algodón que limpia el domo, anillos y malla [g]

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Definición del Proceso

La evaluación de catalizadores mediante el test de micro-actividad se realiza en el TCE. El proceso que se presenta en el diagrama de bloques en la figura 4.1 requiere de un gas inerte que inicialmente se precalienta conjuntamente con la alimentación antes de pasar a la boquilla donde la temperatura se incrementa a rangos de operación. En el reactor, el gas ingresa al eyector provocando la absorción y fluidización del catalizador que se encuentra confinado en el fondo. La alimentación, impulsada por un inyector, ingresa atomizada por el gas inerte y se mezcla con el catalizador en la base del riser donde se produce la reacción de craqueo. Una vez terminada la reacción, se efectúa el despojamiento al final del riser y las partículas del gas de craqueo se separan. El gas de levantamiento y craqueado se dirige al condensador donde un baño frío coagula las fracciones líquidas pesadas y ayuda, a su vez, a despojar remanentes gaseosos hasta llegar a la parte superior donde se produce la separación de las fases líquida liviana y gas. Los gases se recuperan, por la inyección de aire al colector, conjuntamente con la fracción líquida para su posterior muestreo y análisis. Una purga con gas inerte de la línea de alimentación permite completar el proceso.

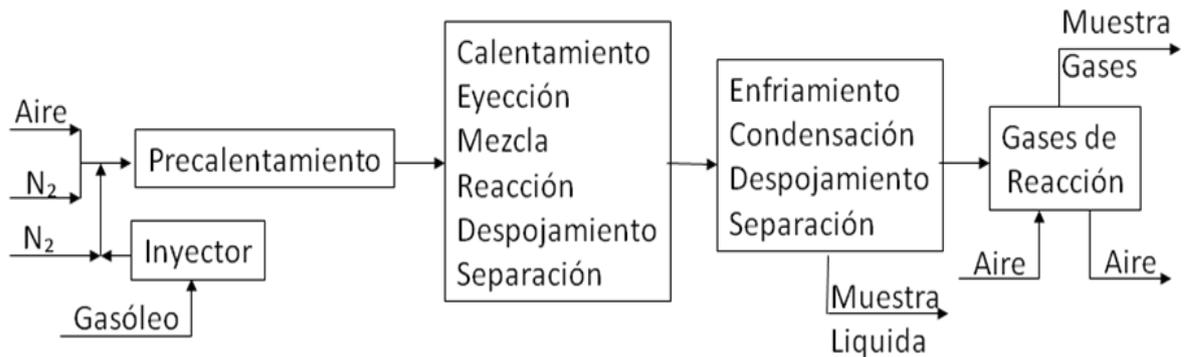


Figura 4.1. Proceso para el Test de Micro-actividad

4.2 Obtención de Datos para el Diseño del TCE

Debido a los escasos estudios, que puedan aportar al diseño del TCE, se recurre a ensayos de fluidización así como al de las propiedades las partículas del catalizador para obtener una base teórica-práctica que permita su dimensionamiento.

4.2.1 Fluidización

Ya que los sólidos vertidos tienden a empaquetarse mejor que los sólidos que se asientan lentamente a partir de un estado fluidizado, luego de una fluidización vigorosa [25], es necesario valorar la expansión del lecho catalítico con la que se puede cuantificar la cantidad de catalizador absorbido por el transporte neumático de partículas generado por eyección.

Expansión del Lecho Catalítico

Con el objetivo de evaluar este comportamiento, se vierte y deja reposar diferentes cantidades de catalizador (20, 30, 400, 600 y 700 gramos) sobre una malla ubicada en la parte inferior interna de un tubo grueso de plástico transparente que cuenta con una adaptación que permite el ingreso controlado de aire seco. El cambio y comportamiento se refleja en la siguiente figura, en la que están registradas las alturas de lecho antes y después de fluidizado, e indican la dependencia lineal entre la altura inicial y altura final.

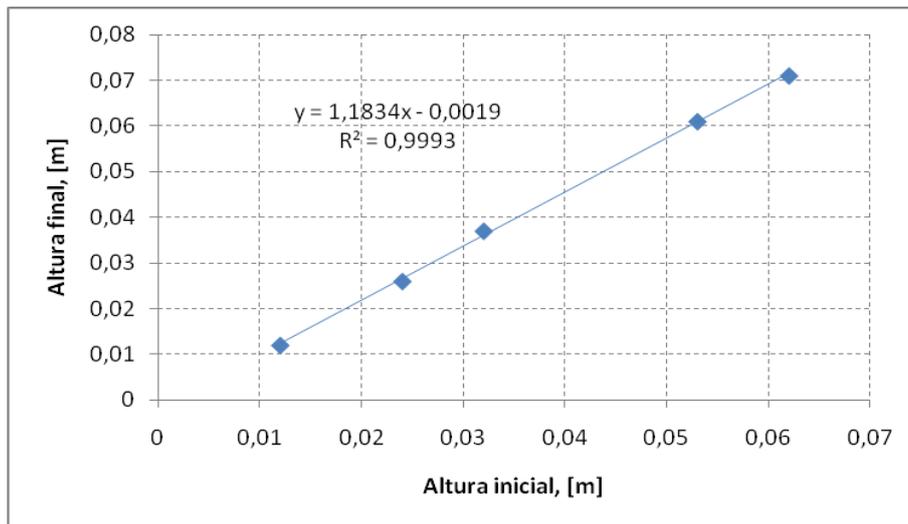


Figura 4.2. Expansión del lecho catalítico para diferentes cantidades de catalizador

Transporte Neumático

El transporte neumático de las partículas de catalizador se realiza por medio de un sistema de vacío producido por un eyector. Este sistema permite cuantificar la cantidad de catalizador que ingresa al reactor a diferentes condiciones de vacío. El sistema de vacío se genera al implementar un inyector que descarga un flujo de aire hacia el

interior de un tubo de vidrio, de mayor diámetro que el inyector y que está sujetado y centrado en la parte superior. Este sistema cumple la función del eyector con una sección larga de mezcla.

Las medidas se realizan tomando el tiempo para el descenso de cierta altura del lecho catalítico previamente expandido, a diferentes presiones de alimentación de aire. Los valores se registran en la tabla siguiente:

Tabla 4.1. Masa de catalizador absorbido a diferentes presiones

Presión [psi]	\dot{m} [g/s]
1,0	0,17
1,5	0,28
2,0	0,37
3,0	0,52

Catalizador Eyectado

La fuerza generada por el vacío permite absorber cierta cantidad de catalizador, conforme crece el flujo másico la fuerza aumenta. De esta manera, el esfuerzo cortante aplicado a la superficie de una masa de partículas se transmite por todo el lecho estático [26], generando absorción. En esta operación se presentan dos fuerzas opuestas que impiden el movimiento, la resistencia a fluir y la columna del lecho catalítico, lo que provoca pérdidas en el vacío. Este valor, sin embargo, decrece a medida que el vacío se incrementa. Las pérdidas de vacío se encuentran en valores entre 1,3-7%.

La figura 4.3 permite cuantificar la masa de catalizador eyectada en función del vacío generado, para una relación proporcional entre las áreas de la cámara de mezcla del eyector y el orificio de la boquilla experimental, calculado para un vacío sin efecto de fricción y altura de catalizador, como se observa en la figura 4.4. Esto nos permite conocer la cantidad de catalizador que fluye en el riser del TCE.

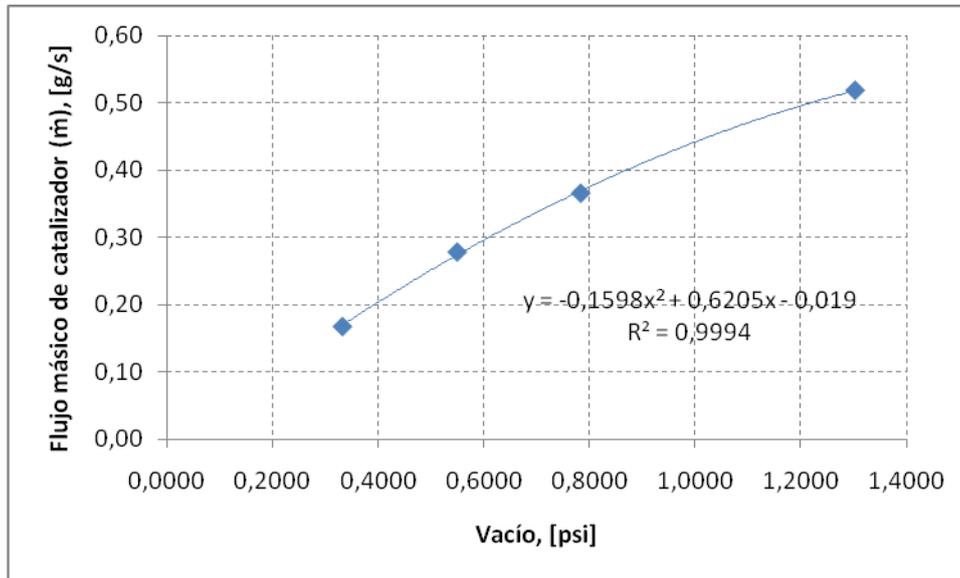


Figura 4.3. Flujo de catalizador en función del vacío generado por eyección

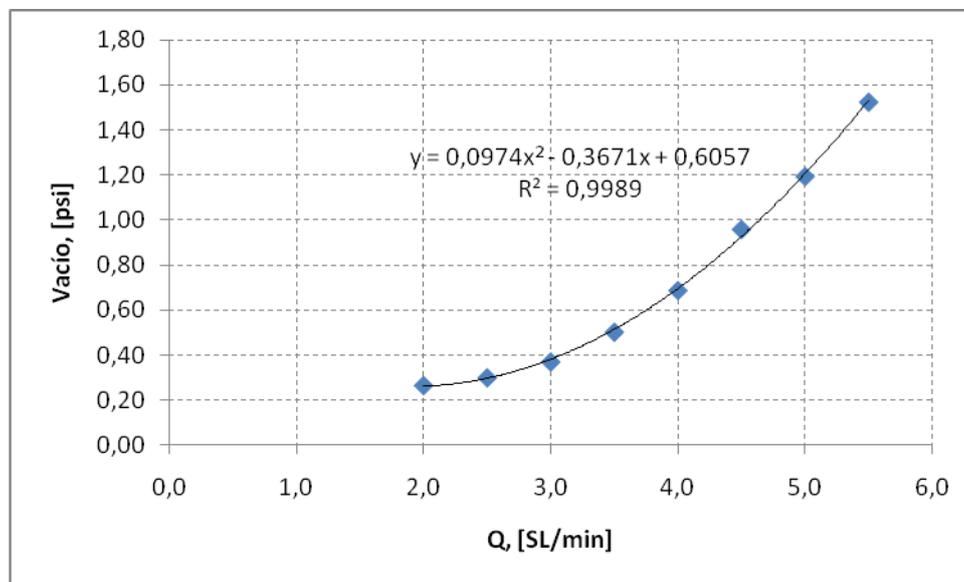


Figura 4.4. Vacío generado en el TCE en función al caudal de aire que ingresa

4.2.2 Propiedades del Conjunto de Partículas

Las partículas sólidas de catalizador poseen muchas de las propiedades de un fluido, especialmente cuando están secas, de manera tal que ejercen presión sobre las paredes del recipiente que las contiene. También pueden fluir o descender a través de un orificio por lo cual se entrecruzan y adhieren por efecto de la presión.

Algunas de las características importantes como la densidad varían dependiendo de la rigidez de la superficie, la forma, y el tipo de entrecruzamiento y empaquetado [25]. También, se presenta un cambio significativo en el coeficiente de expansión a medida que la altura del lecho se incrementa. Por otro lado, un análisis de la sudo-viscosidad ayuda a valorar las pérdidas de vacío que provoca la fricción de las partículas de catalizador.

Densidad Aparente del Lecho Catalítico Empacado.

A diferencia de los líquidos, en los sólidos la densidad no varía por efecto de presión y temperatura [25]. Sin embargo, en un conjunto de partículas el empaquetado y entrecruzamiento tiene un comportamiento diferente. Así, para determinar la densidad bruta o aparente del catalizador se vierte cierta cantidad de catalizador a una probeta tarada y se relaciona el peso del catalizador con el volumen ocupado. Se realizan varias mediciones con diferentes cantidades y se toma el promedio. Esto con el fin de cuantificar la masa de catalizador que ocupa cierto volumen.

Tabla 4.2. Densidad del Lecho Catalítico Empacado

Volúmen, cm³	Masa, g	Densidad, g/cm³
1	0,7739	0,7739
2	1,6446	0,8223
3	2,5266	0,8422
4	3,5174	0,8794
5	4,4229	0,8846
6	5,3803	0,8967
7	6,3233	0,9033
8	7,3037	0,9130
9	8,2091	0,9121
10	9,1646	0,9165

En la tabla 4.2 se puede apreciar los cambios que tiene la densidad a medida que se incrementa la cantidad de catalizador en una probeta, calculados a partir de la masa que ocupa un volumen Ec. (3.1).

Por otro lado, la figura 4.5 muestra un comportamiento lineal entre la cantidad de catalizador y volumen que ocupa, distinto a lo que sucede con la densidad, debido a que relaciona incrementos de masa y volumen. Esto permite decir que la densidad es una

propiedad extensiva, debido al empaquetamiento de las partículas, que se aproxima asintóticamente a un valor constante.

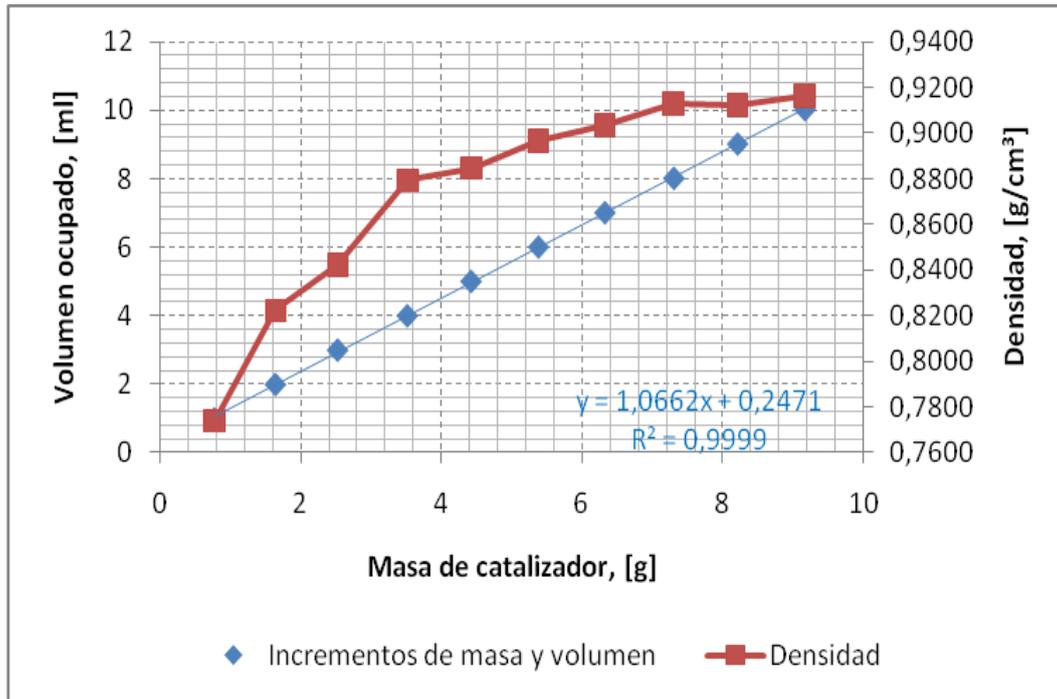


Figura 4.5. Volumen que ocupa una masa de partículas en una probeta de 10 mL

Coefficiente de Expansión

La presión que ejerce una masa de partículas impide su desplazamiento. Para lograr que fluya se debe aplicar una fuerza externa (aireación), que permite aumentar el volumen que ocupa dicha masa. [25] En la figura 4.6 se aprecia que en la primera sección el coeficiente de expansión aumenta en forma lineal. Pero a medida que el lecho catalítico crece la curva se acerca asintóticamente a un valor constante. Esto significa que a medida que la altura del lecho catalítico aumenta las partículas que se añaden ejercen una presión adicional que reduce su expansión.

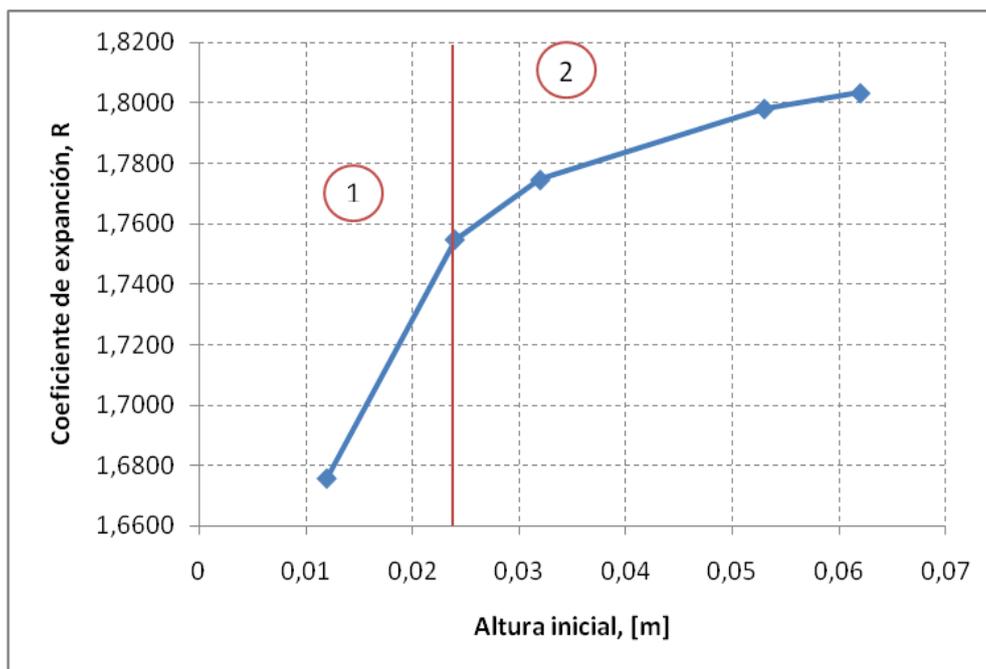


Figura 4.6. Coeficiente de expansión para un lecho catalítico empacado

Seudo-Viscosidad

El uso del viscosímetro Saybolt, con una masa de partículas de catalizador, permite evaluar y tener una medida referencial respecto a la resistencia al desplazamiento del lecho catalítico, tal como si se tratase de un líquido viscoso. A diferencia del método ASTM D-88, utilizado para este tipo de fluidos, se descarta el uso del calentador y las medidas se realizan a temperatura ambiente. El objeto es medir el tiempo en que se llena una copa aforada con un fluido que desciende por un orificio de un contenedor a cierta altura. El valor obtenido es de 142 cSt. Este valor ayuda a cuantificar, en forma indirecta, la pérdida de vacío que genera el conjunto de partículas.

4.3 Diseño y Especificaciones del TCE

El diseño del equipo se fundamenta en reproducir condiciones operativas comerciales tales como las presiones parciales, la relación catalizador/alimentación y la densidad. En el diseño del equipo se ha puesto especial énfasis en definir un reactor de flujo pistón en el que una masa de partículas de catalizador asciende junto con cierta cantidad de hidrocarburo desde la base, sin dispersión axial. Durante el transcurso a lo largo del reactor los reactivos se encuentran en contacto con el catalizador, hasta la separación en la parte superior.

De acuerdo con las experiencias detalladas anteriormente (en los apartados 3.5, 4.1 y 4.2) se determinan las especificaciones de diseño que se muestran en la tabla 4.3. Estas describen en forma general las condiciones de operación con las que el tiempo de contacto se mantiene entre 3 a 3,5 segundos. Bajo estas condiciones los reactivos reaccionan con el catalizador dentro del reactor (riser) alcanzando la conversión deseada, según las especificaciones comerciales para la FCC en la refinería.

Tabla 4.3. Especificaciones de Diseño del TCE

Riser	Diámetro	[mm]	7
	Longitud	[mm]	160
Despojador	Diámetro	[mm]	40,1
	Longitud	[mm]	400
Presión de Operación	Actividad	[psi]	3,90
	Selectividad	[psi]	2,90
Circulación de Catalizador	Operación	[g/min]	27,0
Alimentación	Máximo	[g/min]	2,00
Flujo de N ₂	Actividad	[SL/min]	2,1
	Selectividad	[SL/min]	2,0
Flujo de Aire	Regeneración	[SL/min]	1,8
Temperatura de Operación	Máximo	[°C]	700
Inventario de Catalizador	Máximo	[g]	5
	Mínimo	[g]	2

Estas condiciones de operación permiten obtener un tiempo de contacto similar al proceso comercial. Además, logran que el catalizador no se eleve demasiado cuando se inyecta la carga, o debido al incremento en el número de moles ocasionado por la formación del producto gaseoso del craqueo. Velocidades mayores producen aglomeración en la malla de la región del domo del reactor con posibles filtraciones hacia el condensador. El diseño permite la vaporización inmediata de la carga por efecto de atomización, lo que ayuda a que la estabilización del movimiento de las dos fases al interior del riser sea uniforme. Esto define las condiciones de operación como prácticamente isotérmicas, conduciendo de esta manera a un mejor rendimiento de operación por descenso en la formación de gases secos. Además, la eficiencia térmica es máxima debido a la alta velocidad de transferencia de calor provocada por la fluidización.

Por otro lado, las pérdidas de vacío por fricción, por distribución del tamaño, rugosidad y forma de partícula, que se calculan a partir de la pseudo-viscosidad del catalizador se aproximan a 1,8 %, mientras que las pérdidas de vacío generada por la columna del lecho, que también ejerce una fuerza adicional a vencer, se cuantifica en 1,3%.

4.4 Detalles de Construcción y Funcionamiento

Cuando la desactivación del catalizador es rápida, debido a que el catalizador y el gas tienen cortos tiempos de residencia, el reactor de lecho fluido es la mejor opción y una clara elección para medir propiedades como actividad, selectividad, vida útil y cinética. De esta manera, bajo condiciones reales, se puede identificar y minimizar la desactivación y sus complicaciones, y así simular la conducta de un reactor a escala comercial [1]. En este apartado se describe los componentes principales del TCE, su construcción y partes que lo conforman. Además, trata el modo y forma de operación.

El TCE consta principalmente de un reactor, un condensador y un recuperador de gases, distribuidos adecuadamente en una estructura metálica e interconectados mediante tuberías y accesorios que permiten un debido suministro de gases y gasóleo. Además, le asiste un panel de control que posibilita registrar temperaturas en tres puntos, así como energizar y controlar los calentadores eléctricos.

El reactor, torneado a partir de una barra de acero inoxidable sólida, está constituido de las siguientes zonas: precalentamiento, radiación, riser, despojamiento y domo. Las zonas de precalentamiento, radiación, despojamiento y domo, son empalmadas con empaques flexitallic por bridas. El riser, en cambio, es colocado y sujetado mediante un centrador ubicado entre las bridas que juntan las zonas de radiación y de despojamiento. La zona de precalentamiento, ubicada al fondo del reactor, y empalmada mediante bridas a la zona de radiación, hace posible que el tiempo de residencia del gas impulsor se prolongue con el objeto de mejorar la transferencia de calor hacia el fluido previo a su ingreso a la boquilla. En la zona de radiación se encuentra el sistema de calefacción, con el que se eleva la temperatura del catalizador; en el centro se instala una boquilla que permite la salida del gas impulsor. La zona de despojamiento, sujeta a la zona de radiación y domo, constituye una zona de baja presión donde se produce la separación del catalizador y los gases craqueados. El domo

acoplado al despojador, en la que se ubica una malla, permite la salida de los gases del craqueo libre de partículas de catalizador. Las partes del reactor se aprecian en la figura 4.7:

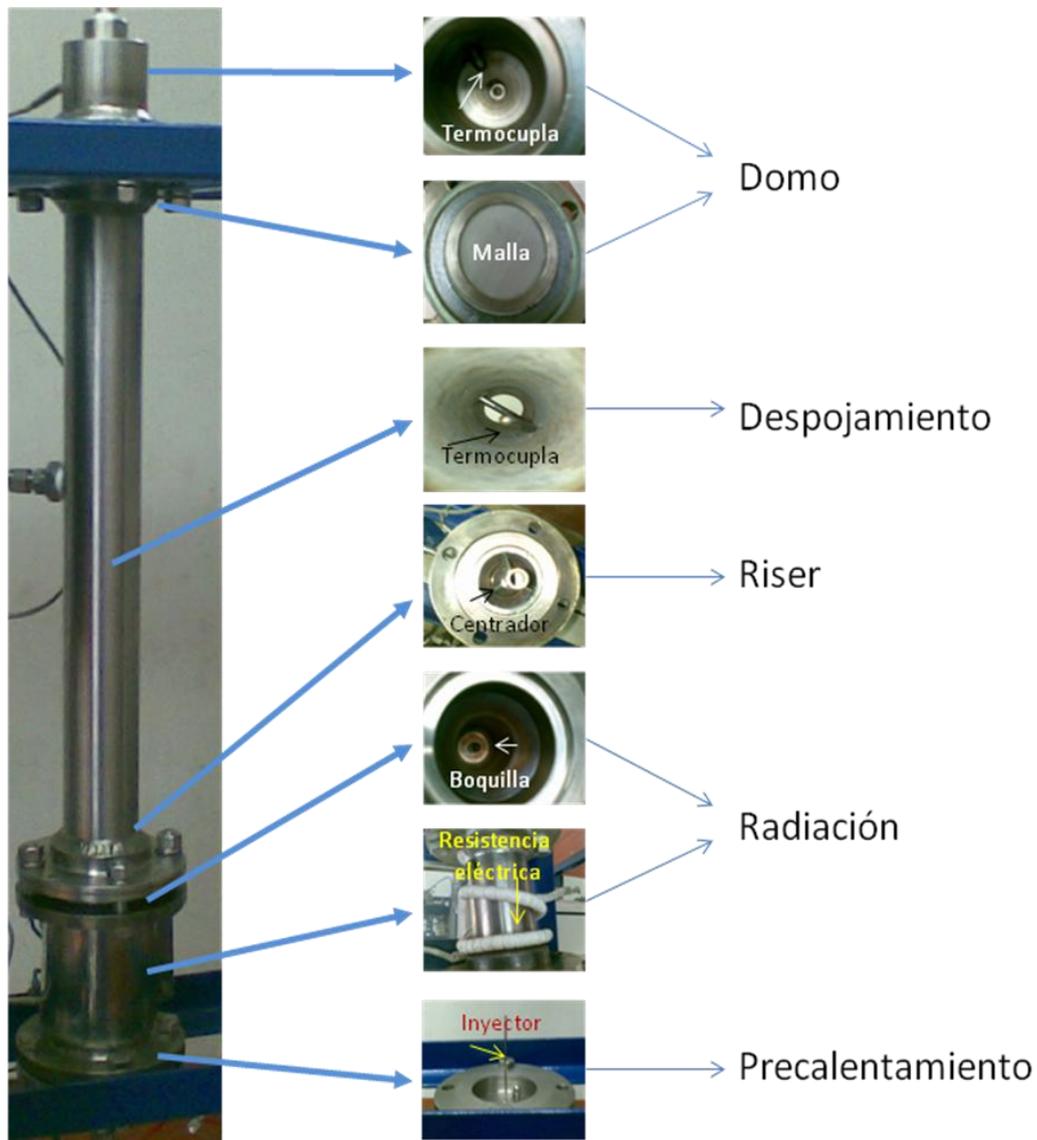


Figura 4.7. El Reactor del TCE y sus Partes

El condensador, construido como un intercambiador de calor de tubos concéntricos ubicado verticalmente, tiene una zona superior ensanchada de despojamiento que ayuda a que las fracciones condensables del gas precipiten y sean colectadas en el fondo, como se indica a continuación:

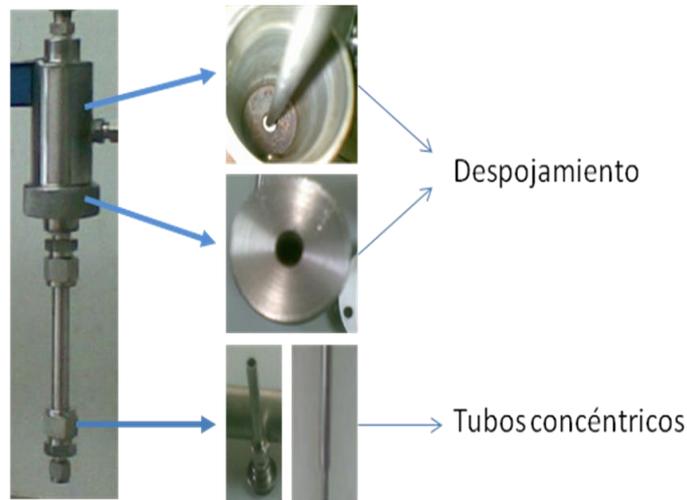


Figura 4.8. El Condensador del TCE y sus partes

El recuperador de gases (figura 4.9), construido de vidrio templado, permite el ingreso y salida de aire, con la que, por desplazamiento de un pistón se colecta y se desaloja hacia el muestreador.



Figura 4.9. Colector de gases del TCE

El panel de control (figura 4.10) consta de dos controladores que proporcionan el calentamiento de la zona de radiación y despojamiento a rangos de operación. Los circuitos de control tienen como elementos de entrada termocuplas del tipo K (usadas para rangos de temperatura entre 300 a 1200 °C) y como elementos de salida dos resistencias eléctricas, por cada controlador y conectadas en paralelo. Además, tres pantallas ayudan a registrar las temperaturas de la cámara de precalentamiento del gas

impulsor, de los gases del domo y la alimentación (gasóleo). Esta última conectada a una termocupla del tipo J (usadas para rangos de temperatura entre 0 a 760 °C).



Figura 4.10. Panel de control

El sistema de tuberías y accesorios, como válvulas de aguja y tres vías, té, juntas, reducciones y expansiones son de acero inoxidable. A estos, se suman manómetros de presión y dos rotámetros que permiten cuantificar el flujo de gas que ingresa a la cámara de precalentamiento así como el gas de arrastre que empuja el gasóleo remanente del sistema de inyección. Por último, el suministro de gases y alimentación están controlados por reguladores de presión y un inyector. El diagrama del proceso se encuentra en la figura 4.11.

Al igual que en el proceso industrial, el TCE construido en este proyecto consta de una zona de baja presión, o de despojo y un riser, donde el tiempo de residencia del catalizador, permite evaluar de forma adecuada y suficiente los catalizadores a condiciones comerciales. Siendo así, y en forma análoga a la unidad FCC, el catalizador ingresa y se pone en contacto con la alimentación en la parte inferior. Una de las particularidades del TCE consiste en que se pueden realizar estudios de reacción a diferentes presiones con la consecuente aproximación a los parámetros reales de la operación comercial.

Previamente, para ajustar las bridas y armar el reactor, se instala la malla entre el domo-despojador. Luego se coloca el conjunto riser-centrador en la zona de radiación donde una muestra de 4 gramos, previamente tamizada con una mesh 325 para actividad o mesh 400 para selectividad, se vierte por las aberturas. Se pesa el condensador y se instala al sistema. Finalmente, para verificar posibles fugas, se inyecta aire al sistema y se observa la existencia de una posible reducción de presión; en ese caso, se debe realizar un segundo ajuste en bridas y juntas.

El test inicia con el calentamiento del catalizador a presión atmosférica, hasta llegar a 482 °C cuando se ensaye actividad o 516 °C para selectividad, acompañado de un mínimo flujo de aire que no permita su fluidización. Alcanzada la temperatura de operación, se purga el sistema con nitrógeno y se instala el baño frío al condensador. Se ingresa el valor de velocidad adecuado al tacómetro del inyector y se coloca la jeringa con la muestra de gasóleo a $40 \pm 5^\circ\text{C}$, pesada previamente. Se eleva la presión del sistema a 3,9 psi para actividad o 2,9 psi para selectividad, se inicia la fluidización del catalizador con nitrógeno y, una vez calibrada, se purga el colector de gases. Enseguida, se instala el colector de muestra y, por éste, se desplaza el nitrógeno del colector de gases dejando el pistón en la parte superior. A continuación se inyecta el gasóleo. Finalizado la carga se purga el inyector con nitrógeno procurando que el flujo sea igual al que desplazó la carga. Se deja enfriar el reactor y se desacopla el condensador, se seca, se pesa y se registra la diferencia, respecto a la inicial, como " W_L ". Se colecta una muestra líquida y se le coloca en un crisol, se pesa y se calienta a 216 °C, luego, se deja enfriar en un desecador, se pesa y su fracción constituye " y ". Por último, se pesa la jeringa nuevamente y el sobrante restado el peso de inicio constituye " W_f ". De existir aceite líquido remanente en las líneas y juntas del domo del reactor hacia el condensador se limpia con un algodón pesado previamente y la variación se reporta como " W_Q ". De existir indicios de aceite en el domo del reactor se limpia con otro trozo de algodón y su diferencia se reporta como W_w .

4.5 Calibración del TCE

La puesta en operación del TCE requiere realizar la calibración de varios de los instrumentos de medición, tales como rotámetros, controladores, reguladores y manómetros de presión. Al calibrar los rotámetros se cuantifica la cantidad de aire que ingresa a la boquilla y con esta el requerimiento de nitrógeno para el proceso. Con esto

se garantiza que la fluidización del catalizador, por eyección, sea la adecuada. Al sintonizar los controladores se obtiene los valores PID en función de la temperatura del reactor, además del perfil de temperaturas de las paredes internas del reactor, la temperatura del catalizador y del gas de levantamiento. Durante la operación de calibración del TCE, se evalúa el perfil de temperaturas con el equipo armado con y sin riser, con y sin aislamiento térmico, y con catalizador. Finalmente, el inyector necesita una carta que ayude a cuantificar la cantidad de alimentación que se inyecta en función de la velocidad ingresada.

4.5.1 Rotámetro

Se envía un flujo de aire/nitrógeno hacia el rotámetro procurando mantener el flotador a una medida constante. El ingreso del fluido comprimido se controla mediante un regulador de presión equipado con un manómetro. La siguiente figura muestra el caudal registrado por el rotámetro para presiones de 0,75-3,3 psi, para el aire, y de 0,5-2,1 psi, para el nitrógeno, con el objeto de establecer el diferencial de presión, en los reguladores, que permita mantener el caudal adecuado hacia la boquilla.

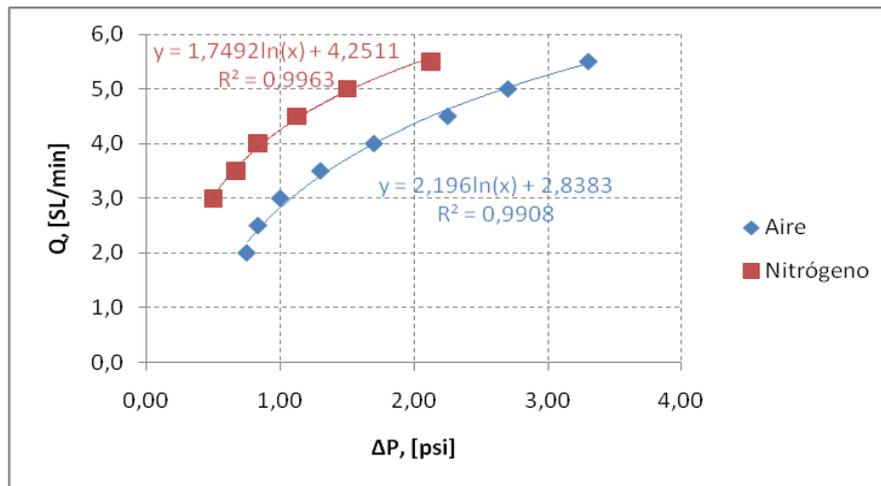


Figura 4.12. Calibración del rotámetro para el nitrógeno y aire

4.5.2 Fluidización

Una vez calibrado el rotámetro se arma el equipo parcialmente (sin despojador, condensador y colector de gases) instalando el riser y un tubo plástico transparente para verificar la condición de fluidización de 4 g de catalizador. Se deja fluir lentamente aire hasta verificar un flujo considerable que no rebase la parte superior del tubo plástico. Se

mantiene la condición de fluidización durante un tiempo prudencial hasta permitir que el lecho empacado se expanda, por efecto de la recirculación del catalizador. Enseguida se suspende el suministro de aire dejando que las partículas de catalizador precipiten totalmente. Una vez expandido el lecho se abre pausadamente el paso de aire hasta constatar un flujo de catalizador apreciable. Finalmente, se registra el valor que indica el rotámetro, que bajo las condiciones indicadas corresponde a 4,7 SL/min.

4.5.3 Controlador

Al conocer el flujo que permite la fluidización adecuada, su valor equivalente en presión se fija en el regulador, y se permite el paso del flujo de aire. En el controlador del equipo, que se encuentra armado parcialmente, se ingresan varias temperaturas (100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 y 800 °C) y se deja la sintonización en automático hasta alcanzar el equilibrio. Finalmente se registran los valores PID, las temperaturas de la superficie interna del reactor y del aire que sale por el inyector.

En la figura 4.13 se puede observar que las tendencias de los valores registrados para la integral y el derivativo tienen comportamiento parabólico, mientras que el proporcional es lineal. Las ecuaciones generadas tienen como propósito señalar los valores (PID) que se debe ingresar al controlador para llegar a determinada temperatura de operación.

El perfil de temperaturas en la superficie interna del reactor, figura 4.14, permite conocer la temperatura aproximada a la que se encuentra el catalizador durante la operación del TCE. La figura 4.15 muestra un perfil adicional medido directamente del catalizador confinado. Por otro lado, la figura 4.16 muestra el perfil térmico del aire, que ayuda a prever la temperatura del gas de levantamiento. Si se asume que el catalizador se encuentra en equilibrio con la superficie interna del reactor la figura 4.5 no tiene sentido, motivo por el cual se plantea el perfil térmico conjunto que se muestra en la figura 4.17. Este proporciona una mejor aproximación para conocer la temperatura de contacto en el riser entre el catalizador y el gas de levantamiento. Además proporciona el valor que se debe ingresar al controlador para mantener la temperatura en el valor de test adecuada.

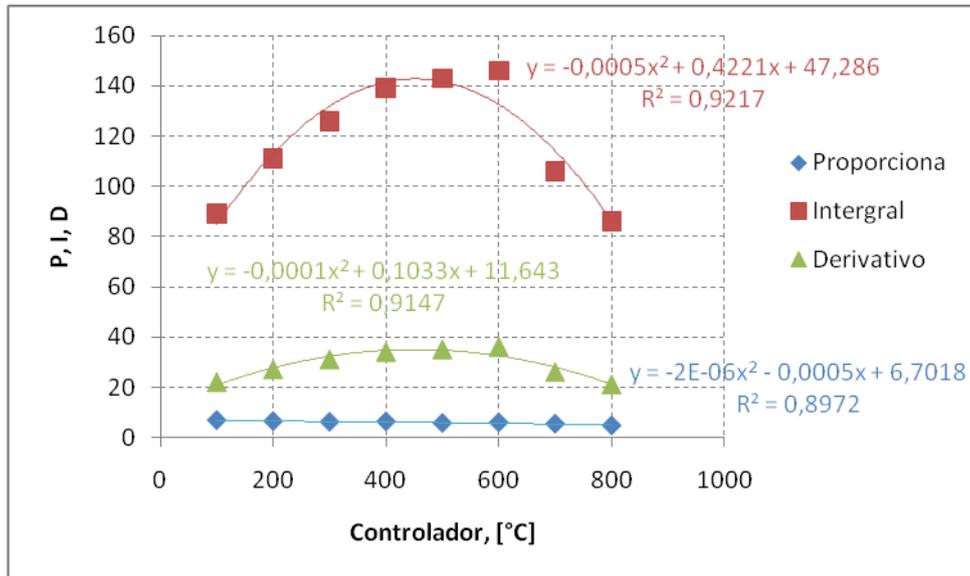


Figura 4.13. Comportamiento de los valores PID en el controlador

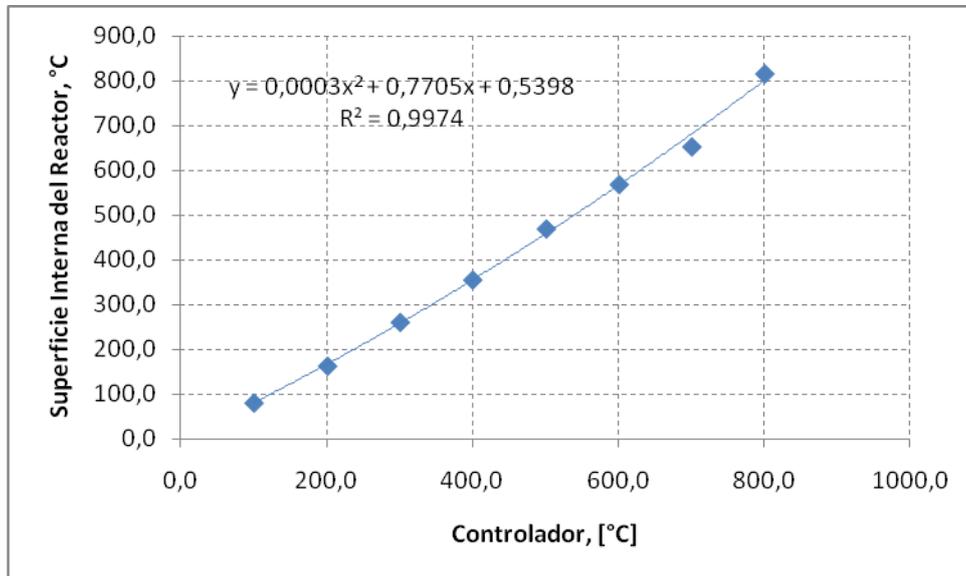


Figura 4.14. Perfil de temperaturas en la superficie interna del reactor en función de los valores ingresados al controlador

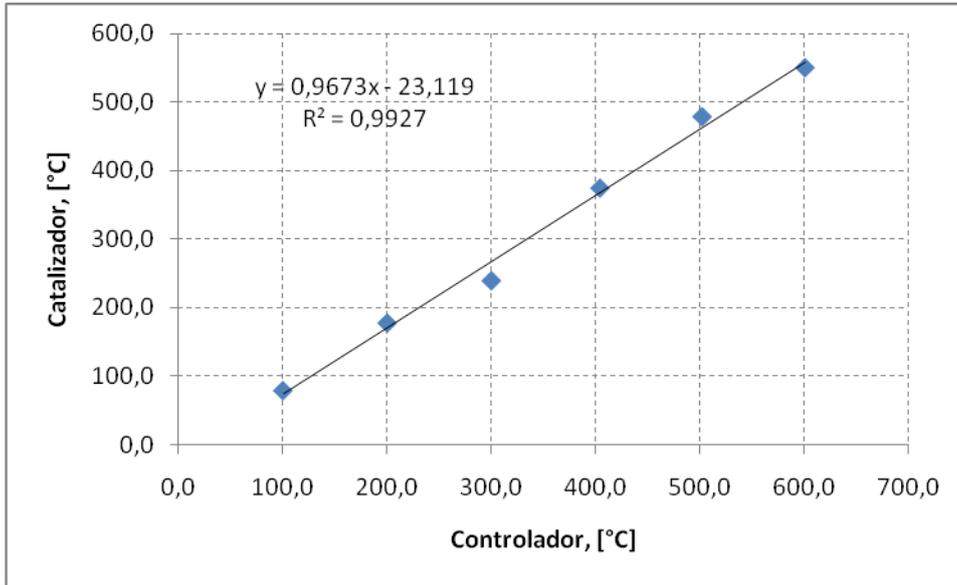


Figura 4.15. Perfil térmico del catalizador en función de los valores ingresados al controlador

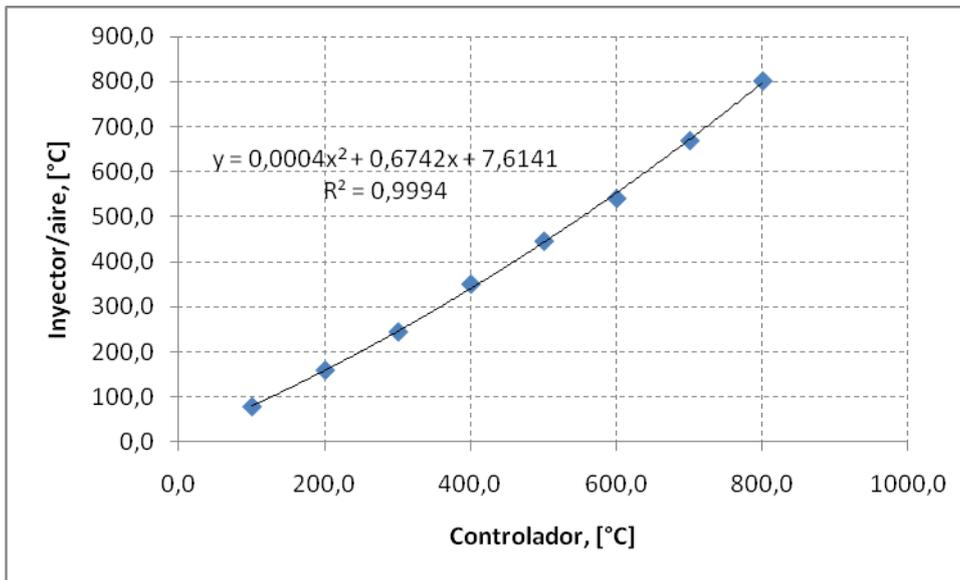


Figura 4.16. Perfil térmico del aire en función de los valores ingresados al controlador

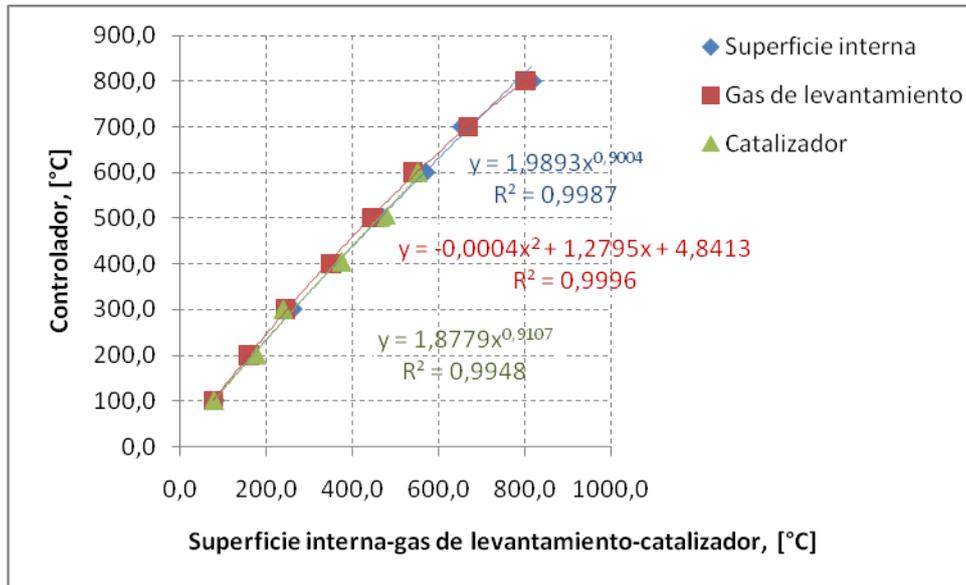


Figura 4.17. Perfil térmico conjunto (superficie, gas de levantamiento y catalizador)

4.5.4 Perfil de Temperaturas

Con el propósito de evaluar el comportamiento térmico global del reactor, una vez calibrado el controlador se procede a montar el reactor sin riser. En seguida se da paso al aire cambiando las temperaturas con el controlador. Al alcanzar el equilibrio en las tres zonas del reactor se registran los valores que señalan los sensores del fondo, domo y despojador. Este procedimiento se realiza con y sin aislamiento térmico, también, se repite instalando el riser. El mismo método se emplea con aislamiento térmico para obtener los perfiles de temperatura con los catalizadores suministrados por la Grace Company y la Fabrica Carioca de catalizadores. Los perfiles de temperatura se muestran en las figuras 4.18 a 4.21.

Es indudable que el aislamiento térmico reduce las pérdidas de calor en el reactor, como se visualiza mediante las pendientes de las tres regiones en las figuras 4.18 y 4.19, y que el uso del riser ayuda a que el comportamiento de las tendencias mejore en las tres regiones, tal como se aprecia en las figuras 4.20 y 4.21. Sin embargo, se puede implementar otro calentador de resistencia eléctrica ubicado en el despojador, con el propósito que la temperatura del domo, en condiciones de test de operación, supere los 216 °C y evitar que residuos de gasolina permanezcan en esa región.

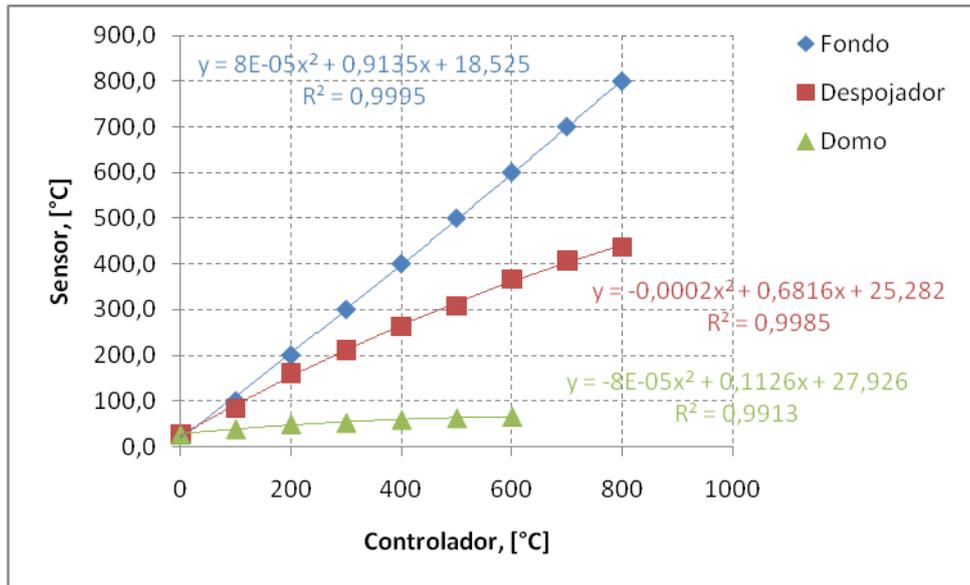


Figura 4.18. Perfil de temperaturas del reactor sin riser y sin aislamiento térmico

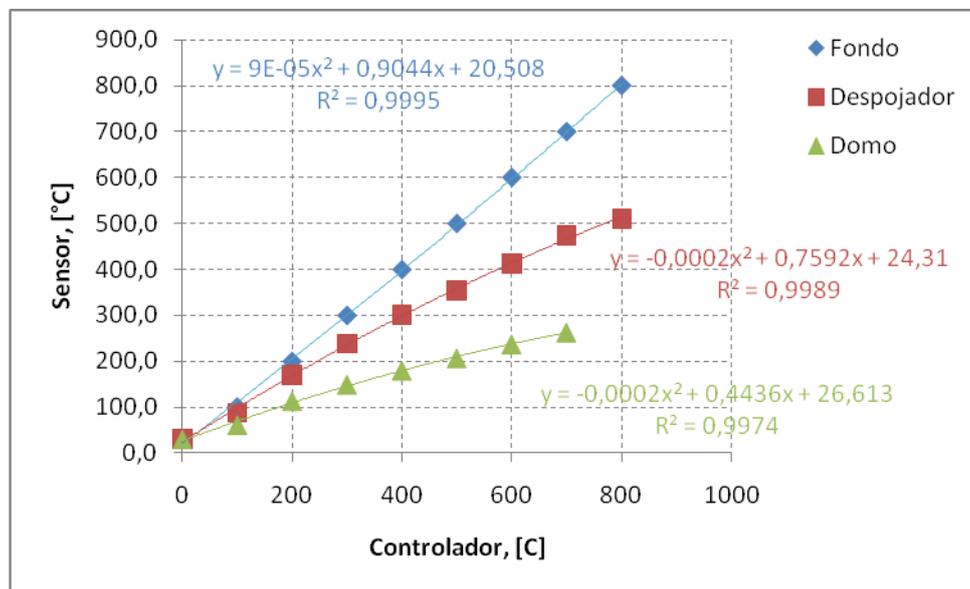


Figura 4.19. Perfil de temperaturas del reactor sin riser y con aislamiento térmico

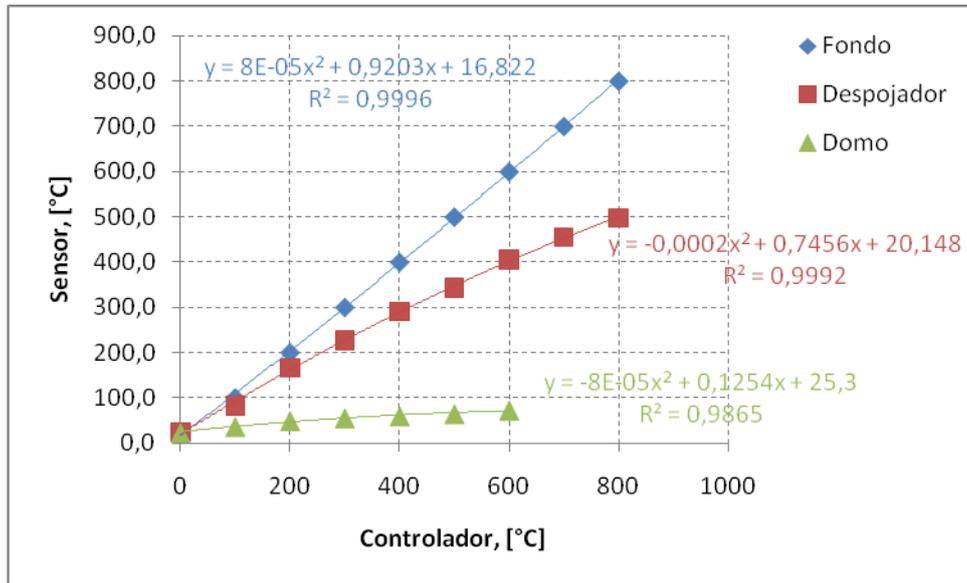


Figura 4.20. Perfil de temperaturas del reactor con riser y sin aislamiento térmico

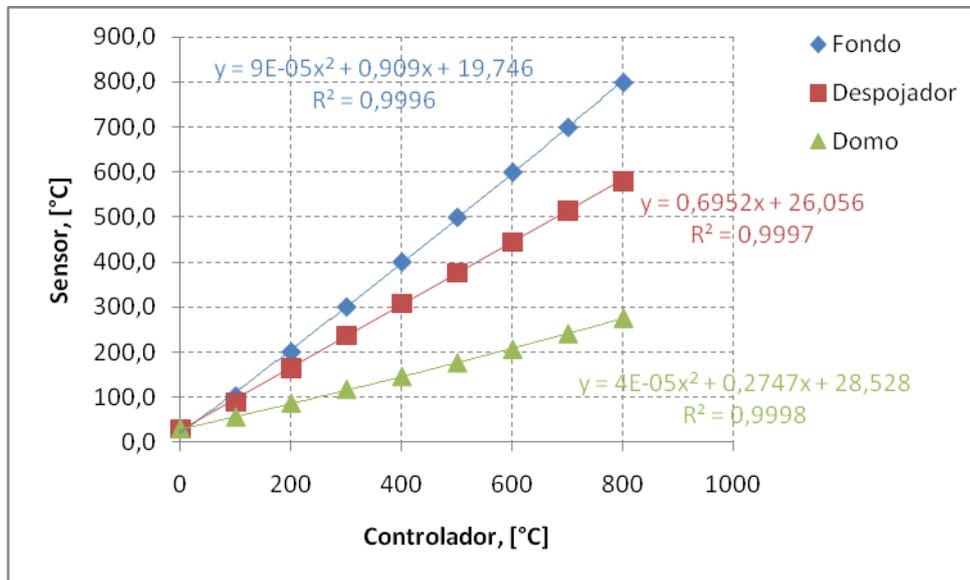


Figura 4.21. Perfil de temperaturas del reactor con riser y con aislamiento térmico

Se toman dos perfiles adicionales con el fin de comparar el calor que aporta la fluidización del catalizador. En las figuras 4.22 y 4.23 se aprecia que la tendencia del despojador y del domo se aproxima hacia la tendencia del fondo e indica un aporte adicional de calor en estas regiones. Sin embargo, aún así, no es posible llegar a 216 °C en el domo.

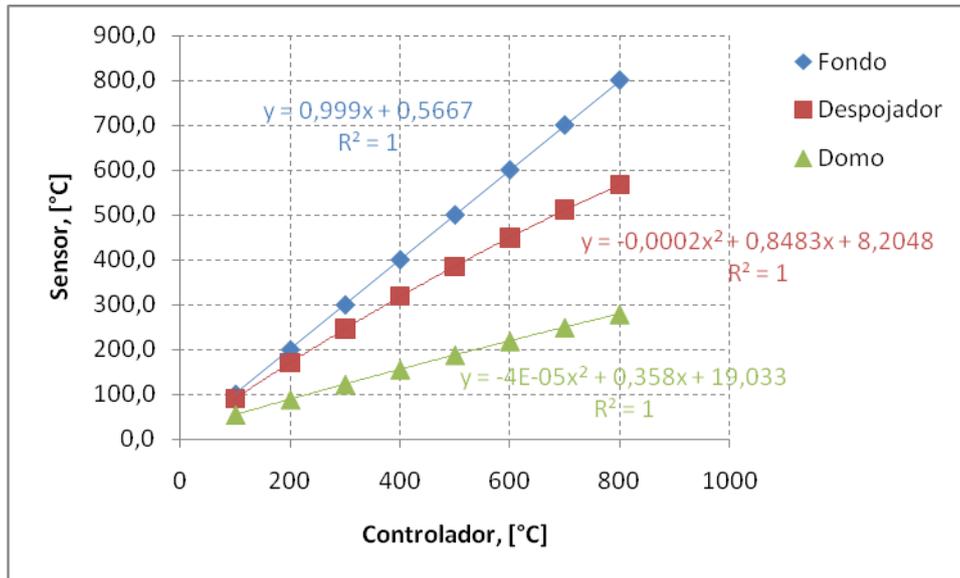


Figura 4.22. Perfil de temperaturas del reactor con flujo de catalizador, GRACE

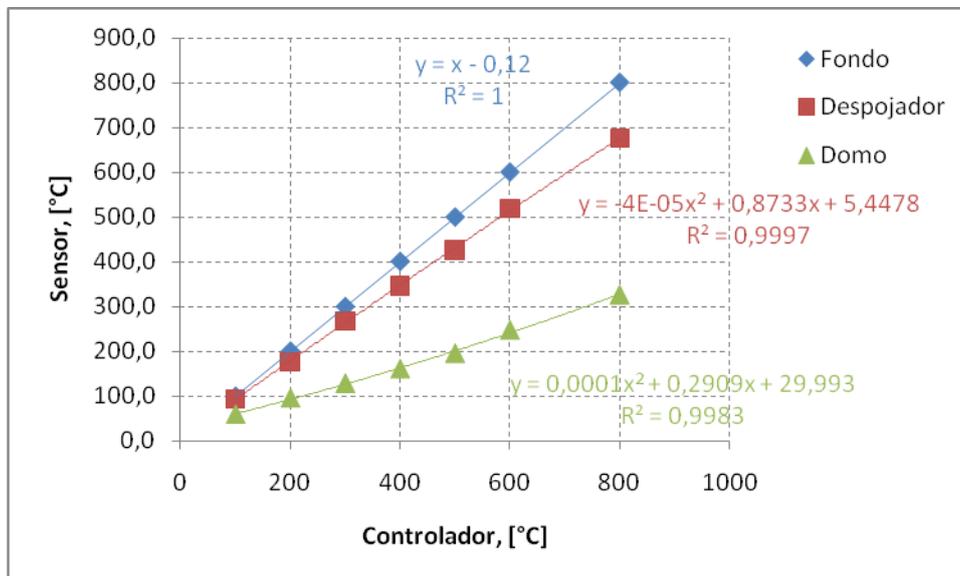


Figura 4.23. Perfil de temperaturas del reactor con flujo de catalizador, CARIOCA

4.5.5 Inyector

El selector de velocidad del equipo inyector se coloca en nivel bajo, se instala una jeringa con alimentación (VGO) a 40 °C, se ingresan valores de velocidad (100, 500, 700 y 900) en el tacómetro y se deja desplazar. Al final, se toma el tiempo que tarda el embolo en desplazar cierto volumen de gasóleo de vacío (VGO). La figura 4.24 permite establecer los valores de velocidad de inyección que se debe ingresar al tacómetro en

función de la cantidad de alimentación (VGO) a inyectar. Con esto se logra cuantificar la cantidad de alimentación que se desplaza, e ingresa al reactor por unidad de tiempo (s).

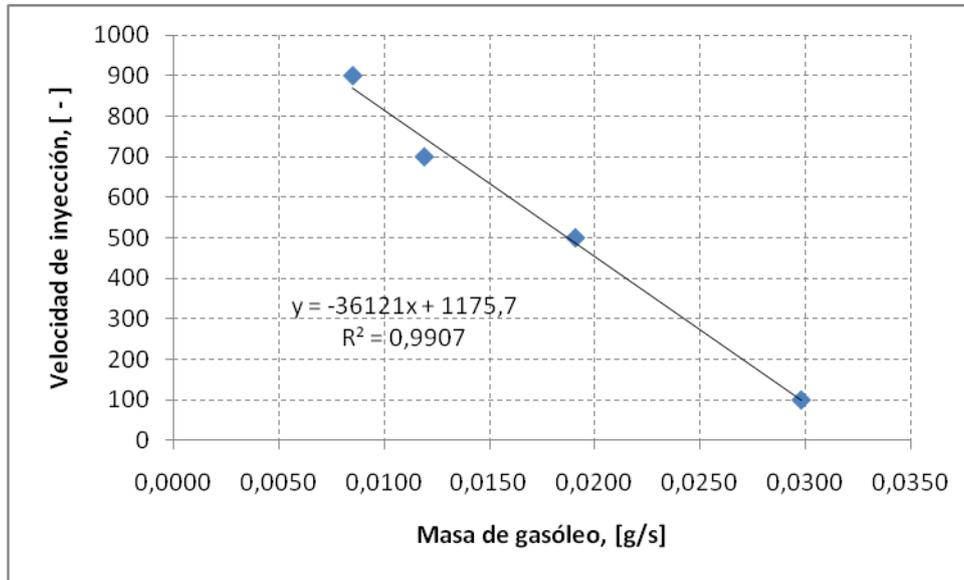


Figura 4.24. Carta de calibración del inyector en función de la masa de alimentación inyectada

4.6 Caracterización y Propiedades del Gasóleo de Vacío (VGO)

Los resultados del análisis al producto usado como alimentación en el TCE se reportan en la Tabla 4.4. Se incluye el método estándar empleado en la caracterización.

Con los datos de destilación se establece que la temperatura media ponderada corresponde a 423 °C. A partir de este valor, y conociendo el peso específico (0,9125), se puede calcular el factor de caracterización de Watson y Nelson (K_w o K_{UOP}) (Ec. 3.26). Este parámetro permite determinar que la naturaleza química de la carga se encuentra más próxima a los hidrocarburos mixtos, ciclos ramificados, con poca presencia de los naftenos o aromáticos ligeramente sustituidos. De esta información se desprende que la alimentación se puede considerar predominantemente parafínica y se espera que la rotura de las cadenas se produzca hacia el centro provocando una presencia mayor de iso-parafinas y menos olefinas.

Tabla 4.4. Resultados del Análisis Experimental del VGO

PROPIEDAD	UNIDAD	MÉTODO	RESULTADO
Densidad API	°API	ASTM D-287	23,6
Azufre	%, P	ASTM D-4294	1,2-1,3
Nitrógeno Total	Ppm	ASTM D-4629	1100
Residuo Carbón Conradson	%, P	ASTM D-189	0,12
Cenizas	%, P	ASTM D-482	0,002
Viscosidad	cSt	ASTM D-445	31,7
Destilación		ASTM D-86	
PIE	°C		230
10%	°C		328
30%	°C		384
50%	°C		417
70%	°C		447
90%	°C		491
PFE	°C		587

La tabla 4.5 presenta valores calculados a partir de los resultados del análisis del VGO de refinería, que confirman lo anotado.

Tabla 4.5. Propiedades del VGO Calculadas a partir del Análisis Experimental

PROPIEDAD	UNIDAD	RESULTADO
Peso Específico 60/60	-	0,9125
Factor K_{UOP}	-	11,75
Peso Molecular	kg/mol	377

4.7 Test de Micro Actividad

La reacción de craqueo catalítico en el TCE se realiza con el propósito de evaluar la actividad del catalizador circulante en la unidad de FCC. Como fuente de alimentación se usa la fracción de destilado del petróleo (VGO) proveniente de las corrientes del proceso al vacío de la Refinería Estatal Esmeraldas.

En la tabla 4.6 se registran los resultados para tres muestras de catalizador de equilibrio (ECat), tomadas en forma aleatoria reportados como porcentaje en peso (% P/P) evaluadas en el TCE y los resultados del test de micro actividad reportados por la GRACE DAVISON Company, proveedor para la refinería.

Tabla 4.6. Conversión (X) evaluada a través del Test de Micro Actividad y TCE del Catalizador de Equilibrio (ECat), (RESIDCAT® R 137)

Muestra Fecha	TCE X, % P/P	Proveedor X, % P/P
28/12/2009	69	77
04/01/2010	67	76
11/01/2010	66	75

Como se puede apreciar, los resultados de la actividad reportada por el TCE son inferiores a los entregados por la compañía que suministra el catalizador en refinería. Esto, suponiendo que las condiciones de operación con el MAT son idénticas, indica que la alimentación utilizada juega un papel importante como resultado del uso de una carga diferente a la estándar de la ASTM. Además la carga se vuelve más refractaria cuanto menor es la conversión debido a la elevada concentración de núcleos aromáticos. Por otro lado, los resultados no pueden ser comparados directamente debido a que incluso los equipos de laboratorio son distintos, uno de lecho fluido (TCE) y el otro de lecho fijo (MAT). Por este motivo, con el objeto de mejorar la reproducibilidad entre los diferentes laboratorios, que realizan el test de micro actividad (MAT), los resultados deben ser corregidos mediante una curva de calibración obtenida a partir de catalizadores de equilibrio referenciales con conversión dentro del rango útil del método propuesto por la ASTM D-3907 [37]. Esto permitirá obtener datos comparables a la actividad del proceso comercial.

El análisis del producto gaseoso (LPG) craqueado en el TCE, utilizando catalizador fresco de la refinería (GRACE), se encuentra en la tabla 4.7. Como objeto de comparación se adjuntan los resultados obtenidos para una muestra de la Fábrica Carioca de Catalizadores y del material meso-poroso sintetizado en el Laboratorio de Química del Departamento de Química e Ingeniería Química de la USFQ (MMP). Adicionalmente, consta una corrida en la que se muestra el efecto del craqueo térmico en la alimentación.

En la tabla 4.7 la fracción gaseosa del craqueo térmico, resultado de la ruptura de fracciones pesadas, indica la presencia predominante de parafinas C_2 , C_3 , iC_4 (Iso-butano), nC_4 (69,6%) y olefinas C_3^- , $1C_4^-$ (1-buteno), iC_4^- (30,4%) como resultado de su reacción básica. El craqueo catalítico, en las tres muestras, apunta a que la ruptura del

los enlaces de carbono tiende a la formación de hidrocarburos C_3 y C_4 (parafinas más olefinas). La muestra de catalizador comercial de la Grace está orientada hacia la configuración de C_4 (87,6%) con una baja concentración de C_3 (11,8%), mientras que, la Carioca produce un equilibrio entre C_3 (45,4%) y C_4 (54,3). El catalizador MMP apunta hacia la generación de C_4 (73,3%), al igual que el de la Grace, pero con un incremento respecto al porcentaje de C_3 (24,1%). El rendimiento de C_1 y C_2 , en los catalizadores comerciales es menor ($< 1\%$) comparado al 2% del material sintetizado. Los valores porcentuales de iC_5 , en el corte LPG, permiten suponer una pequeña presencia de gasolinas, el MMP presenta un valor más alto que los obtenidos para los catalizadores comerciales, pero se mantiene en un valor inferior al 1%. La figura 4.25 representa gráficamente la composición del producto gaseoso.

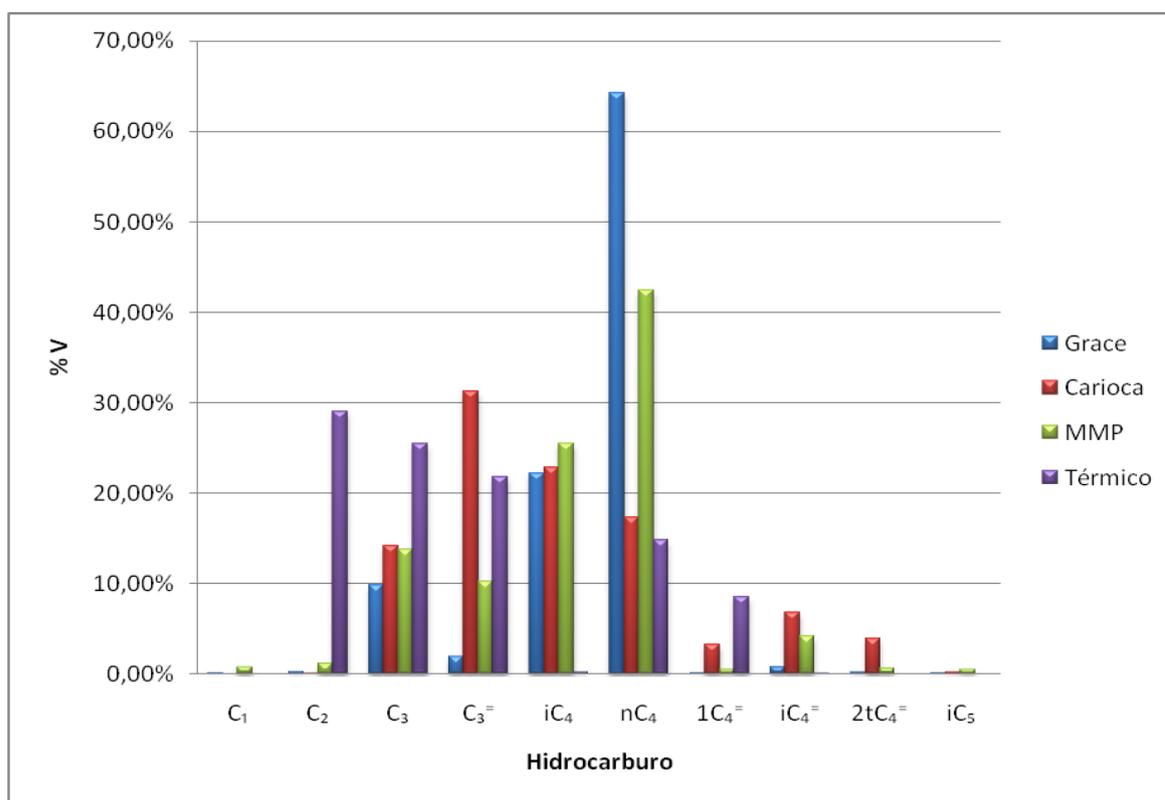


Figura 4.25. Composición gaseosa de craqueo térmico y catalítico del tipo LPG para muestras de catalizador de la Grace Davison, Fábrica Carioca y MMP

**Tabla 4.7. Productos gaseosos de craqueo de corte LPG
HEWLETT.PACKARD 5710A Gas Chromatograph**

	C_1	C_2	C_3	$C_3=$	iC_4	nC_4	$1C_4=$	$iC_4=$	$2tC_4=$	iC_5
Grace	0,16%	0,29%	9,86%	1,93%	22,18%	64,24%	0,14%	0,84%	0,21%	0,14%

Carioca	-	0,13%	14,13%	31,22%	22,88%	17,28%	3,34%	6,81%	3,97%	0,25%
MMP	0,81%	1,22%	13,82%	10,28%	25,47%	42,45%	0,54%	4,24%	0,61%	0,57%
Térmico	-	28,99%	25,51%	21,81%	0,23%	14,82%	8,57%	0,07%	-	-

Una vez que se determina la actividad de los catalizadores comerciales, los resultados reflejan (tabla 4.8) actividades superiores a los reportados en la norma ASTM D-3907 para la muestra estándar RR-5 de valor 80,9 % P/P [37]. Esto probablemente se debe al tratamiento de desactivación utilizado, pues no se dispuso del procedimiento mostrado en la Guía D4463 propuesta por la ASTM D-3907 en la que se indica que el catalizador fresco debe ser previamente tratado con vapor. El aumento en la actividad también puede deberse a un mejor contacto entre catalizador y alimentación al usar un reactor de lecho fluido.

Tabla 4.8. Evaluación de la Conversión del Catalizador Fresco, Realizado en el TCE

Muestra	X, % P/P
Grace Davison	85
Carioca	81
MMP	64

Por otro lado, se observa que la muestra MMP sintetizada en el laboratorio (tabla 4.8) tiene una menor actividad que la que tienen las muestras de catalizadores comerciales, lo que en un principio haría pensar que no presenta mayor ventaja; sin embargo, se debe tener presente que la distribución del tamaño de partículas del sólido no corresponde con el promedio requerido (65-75 μ m) para la determinación de acuerdo a la norma. Como es conocido, el tamaño de partícula tiene relación directa con el área o superficie de contacto; así, la presencia de partículas grandes justificaría su baja actividad. Otro factor que puede influir es el tiempo de contacto con la alimentación en el riser debido a que su densidad aparente es mucho menor (266 kg/m³) que la de los catalizadores comerciales (874 kg/m³), (mirar recomendación 10).

Con el objeto de corregir la actividad del catalizador de equilibrio (X^*) de las muestras evaluadas en el TCE, y debido a que no se dispone de los catalizadores de referencia para realizar la curva calibrada de conversión referida en la norma ASTM D-3907 ya mencionada, se plantea relacionar y comparar la actividad obtenida del catalizador de equilibrio con la actividad obtenida de la muestra de catalizador fresco

del mismo proveedor como referencia al 100% de actividad. Los resultados de la tabla 4.9 sugieren valores satisfactorios con respecto al mínimo requerido (70% de actividad) para mantener el catalizador en equilibrio.

Tabla 4.9. Evaluación de la Conversión Corregida (X^*) del Catalizador de Equilibrio (RESIDCAT® R 137)

Muestra	X, % P/P	X^*, % P/P
28/12/2009	69	81
04/01/2010	67	79
11/01/2010	66	78

Por último, con el fin de comparar el proceso de regeneración del catalizador según la norma ASTM D-3907 contra la regeneración *In-situ* en el TCE, se evalúa la actividad de una muestra de catalizador de equilibrio regenerada directamente en un horno (ver Anexo 4, norma ASTM D-3907) con respecto a otra muestra del mismo catalizador regenerada en el TCE mediante fluidización durante el proceso de calentamiento del reactor y por un lapso de dos horas adicionales a 590 °C. Los resultados indican que la actividad de la muestra regenerada según la norma ASTM es del 69% (ver muestra 28/12/2009, tabla 4,6); mientras que la actividad de la muestra regenerada *In-situ* es del 61%. Esto probablemente se deba al tiempo empleado en la regeneración, y sugiere que en el futuro se establezca un tiempo óptimo para la regeneración *In situ* del catalizador.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

1. Mediante el estudio del comportamiento de la unidad FCC, y tomando en cuenta la norma ASTM D-3907 con referencia a reactores del tipo MAT, fue posible construir el Testing Catalyst Equipment (TCE).
2. Los valores de actividad del catalizador de equilibrio, circulante en la FCC, obtenidos mediante la reacción de craqueo en el TCE permiten determinar que éste se mantiene superior al promedio establecido como mínimo requerido, es decir el 70%, y concuerdan con los reportados por la compañía que lo suministra.
3. El valor más alto en actividad del catalizador circulante, con respecto al mínimo requerido, probablemente se deba al exceso de catalizador fresco ingresado para el reemplazo del catalizador gastado, así como del catalizador fino perdido. También podría deberse a que la muestra se tomó precisamente en el momento del reemplazo.
4. El TCE complementa el control de la FCCU, solventando el hecho de que la Refinería de Esmeraldas no dispone de la infraestructura necesaria para el proceso de selección de catalizadores y caracterización del comportamiento catalítico de manera confiable. Por lo tanto, el TCE es una herramienta adecuada como referencia para el control de las variables de proceso, que permite evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores, además de optimizar la operatividad de la FCCU.
5. El TCE se puede utilizar como referencia para realizar una elección más adecuada en la variedad de catalizadores ofrecidos en el mercado, con el fin de adecuarse a los requerimientos de carga y capacidad de la unidad FCC en refinería.
6. El aluminio-silicato meso-poroso sintetizado, y evaluado como potencial catalizador para el craqueo de moléculas de gran tamaño, cumple con los requerimientos para un corte del tipo LPG comparable con la muestra del proveedor de catalizador para la refinería.
7. En el futuro y una vez que se disponga de un cromatografo de gases (de combustión), el TCE tendrá la posibilidad de evaluar el contenido de carbón depositado en el catalizador en condiciones operacionales reales de reacción, tendientes a la optimización de la regeneración con el objeto de evitar la sinterización.

Capítulo 6

RECOMENDACIONES

1. Se debe formular de mejor manera el reemplazo de catalizador en el interior del reactor. Esto permitirá mantener una conversión adecuada que evite riesgos a la

unidad, la concentración excesiva de gases puede provocar el descenso de la vida útil de tuberías, recipientes y equipos. Sobre todo, en el manejo del LPG, puede provocar sobre-presiones en el sistema de transporte hacia el almacenamiento.

2. Para que el TCE entregue resultados comparables con el MAT es necesario utilizar catalizadores referenciales normados por la ASTM. De esta manera será posible obtener una curva de conversión calibrada, que será muy útil para futuras referencias.
3. Elaborar e implementar el uso de un condensador de la fracción líquida más liviano al utilizado actualmente en el TCE, que está hecho de acero. Se sugiere fabricarlo a partir de vidrio resistente a la temperatura. Este material permitirá una pesada íntegra y directa en balanza analítica.
4. Realizar el análisis del producto líquido empleando una cromatografía con detector de ionización de flama en lugar del análisis gravimétrico del crisol, y utilizar el tiempo de retención correspondiente a 216 °C del n-dodecano como estándar para determinar el punto final del producto convertido.
5. Para que el TCE permita el análisis en la selectividad de los catalizadores se debe añadir cromatografía de gases usando una columna que permita la separación e identificación cuantitativa de H₂ y H₂S.
6. Se recomienda utilizar una cromatografía de gases equipada con FID o TCD, empleando He como gas transportador, con una columna que permita la separación e identificación cuantitativa de la fracción de gasolina (C₅'s y C₅⁺) incluidos como parte del análisis.
7. Con el fin de evaluar de mejor manera el catalizador gastado, una vez que la muestra se somete a reacción en el TCE, se sugiere el uso de un analizador de carbón.
8. Se sugiere estudiar con mayor detenimiento la regeneración de catalizador, para que en el futuro, y bajo condiciones óptimas, se pueda realizar directamente en el reactor TCE.
9. Para mejorar la operatividad del equipo, y evitar fugas del catalizador dentro del reactor, es necesaria la implementación de una mesh 400 (37µm) en lugar de la mesh 325 (45µm) utilizada actualmente en el domo. Además, la implementación de ésta mesh permitirá realizar los análisis de selectividad que no se pudieron realizar en este trabajo.

10. Se sugiere realizar los experimentos necesarios para igualar el tiempo de contacto catalizador-alimentación tomando en cuenta la diferencia entre la densidad aparente de los catalizadores.
11. Con el fin de normalizar la densidad aparente, y para mejorar la distribución del tamaño de partícula del material meso-poroso sintetizado, y propuesto como potencial catalizador para la FCC, se hace necesaria la adquisición de un tamiz que retenga partículas mayores a $37\mu\text{m}$ y que permita su clasificación en el rango de $65\text{-}75\mu\text{m}$, que es el tamaño promedio de partícula en el catalizador comercial que ingresa al reactor.

BIBLIOGRAFIA

- 1- Bartholomew, C.; Farrauto R. 2005. "Fundamentals of Industrial Catalytic Processes", Wiley: New York.
- 2- Furimsky, E. 2007. "Catalyst for Upgrading Heavy Petroleum Feeds", Elsevier: Netherlands.
- 3- Wuithier, P. 1971. "El Petróleo: Refino y Tratamiento Químico", Cepsa S. A.: Madrid (3).
- 4- Perry, R.H. 1999. "Chemical Engineers' Handbook", McGraw-Hill: USA.

- 5- Pérez, P. 2006. “Catalizador fresco y de equilibrio: Significado de los análisis e interpretación de resultados del catalizador Coral 652 ESM”, Servicios Técnicos FCC S.A. Fábrica Carioca de Catalizadores: Esmeraldas.
- 6- Raseev, S. 2003. “Thermal and Catalitic Processes in Petroleum Refining”, Marcel Dekker, Inc: New York.
- 7- Hidrobo, A. 2004. “Síntesis y Caracterización de Aluminosilicatos Mesoporosos con Aplicación en el Craqueo Catalítico del Petróleo”, Universidad de Chile, Tesis de Doctorado: Santiago.
- 8- Mora, L.; García, A. 1963. “Moderna tecnología del petróleo”, Reverté S. A.: España.
- 9- Chang, R. 2002. “Química”, McGraw-Hill: Colombia.
- 10- Speight, J. 2007. “The Chemical and Technology of Petroleum”, Taylor & Francis Group: FL.
- 11- Torres, R.; Castro, J. 2003. “Análisis y simulación de Procesos de Refinación del Petróleo”, Alfaomega: México.
- 12- Calle, L. 2002. “Química del Petróleo”, IQ: Quito
- 13- Stan, D.; Pujadó, R. 2006. “Handbook of Petroleum Processing”, Springer: Netherlands.
- 14- Watkins, R. “Petroleum Refinery Distillation”, Gulf publishing company: Texas.
- 15- Wauquier, J. 1998. “Petroleum Refining II Separation Processes”, Editions Technip: Paris.
- 16- Riazi, M. 2005. “Characterization and Properties of Petroleum Fractions”, ASTM: USA.
- 17- Method: 375. 1986. “Calculation of UOP Characterization Factor and Estimation of Molecular Weight of Petroleum Oils”, UOP: USA.
- 18- Designation: D-482. 2000. “Standard Test Method for Ash from Petroleum Products”, ASTM: USA.
- 19- UOP. 1995. “Fluid Catalytic Cracking Process; Flow Process”, UOP: USA.
- 20- Sedran, U. 2006. “Curso: FCC”, Petroecuador: Esmeraldas
- 21- Corma, A.; Melo, F.; Prieto, J. 1990. “Unidad computarizada para estudio y evaluación de catalizadores de FCC”, Enlace: http://digital.csic.es/bitstream/10261/4338/1/2011993_A6.pdf, Registro de la Propiedad Industrial: España, Fecha de Consulta: 4 Septiembre 2009.

- 22- Albemarle, “FCC Catalyst Analyses”, Enlace: http://www.albemarle.com/Products/And_services/Catalysts/FCC/Services/Technical_papers/FCC_MANUAL_5-FCC_Catalyst_Analysis.pdf, FCC Manual: Amsterdam, Fecha de Consulta: 4 Septiembre 2009.
- 23- Bass, M.; Foskett, S.; Vreugdenhil, W.; Yung, K. “Heat balanced simulation in Short Contact Time Riser Test”, Enlace: http://www.nacatsoc.org_20nam_abstracts_O-S8-07.pdf, Amsterdam, Fecha de Consulta: 4 Septiembre 2009.
- 24- Levenspiel, O. 2004. “Ingeniería de las Reacciones Químicas”, Limusa Wiley: México.
- 25- McCabe, W.; Smith, J.; Harriott, P. 2003. “Operaciones Unitarias en Ingeniería Química”, McGraw Hill: México.
- 26- Stan, D.; Pujadó, P. 2006. “Handbook of Petroleum Processing”, Springer: Netherlands.
- 27- Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbot, M.M. 2004. “Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química”, Mc Graw-Hill: México.
- 28- Wilkes, J.O.; Birmingham, S.G.; Kirby, B.J.; Comsol; Cheng C-Y. 2008. “Fluid Mechanics for Chemical Engineers”, Prentice Hall: USA.
- 29- Designation: D-287. 1995. “Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)”, ASTM: USA.
- 30- Designation: D-1250. 1997. “Standard Guide for Petroleum Measurement Tables”, ASTM: USA.
- 31- Designation: D-86. 2000. “Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure”, ASTM: USA.
- 32- Designation: D-445. 1997. “Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity)”, ASTM: USA.
- 33- Designation: D-4294. 1998. “Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry”, ASTM: USA.
- 34- Designation: D-189. 1997. “Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products”, ASTM: USA.

- 35- Crane, 1998. "Flujo de Fluidos en Válvulas, Accesorios y Tuberías", McGraw-Hill: México.
- 36- Leprince, P. 2001. "Conversion Processes", Technip: Francia.
- 37- Designation: D-3907. 2008. "Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Tests", ASTM: USA.
- 38- Designation: D-611. 1998. "Standard Test Method for Aniline Point and Mixed Aniline Point of Petroleum Products and Hydrocarbon Solvents", ASTM: USA.
- 39- Designation: D-93. 2000. "Standard Test Method for Flash-Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester", ASTM: USA.
- 40- Designation: D-97. 1997. "Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products", ASTM: USA.
- 41- Designation: D-4629. 1996. "Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection", ASTM: USA.
- 42- Designation: D-1747. 1999. "Standard Test Method for Refractive Index of Viscous Materials", ASTM: USA.
- 43- UOP. 1986. "Laboratory Test Method for Petroleum and Its Products", UOP: USA.

Anexo 1

Propiedades de la Alimentación (VGO)

Peso Específico

Aunque sólo posee un valor limitado como indicación de la calidad del producto, tiene importancia en la determinación de propiedades tales como el calor de combustión de los productos vendidos en volumen, se incluye además en muchas de las funciones arbitrarias, o factores, tales como el índice de diesel, índice de correlación, factor de caracterización y constante de viscosidad-peso. Una exacta determinación de la gravedad o peso específica es útil para los cálculos de cantidades de productos, velocidades de bombeo, las cuales, como regla general se puede considerar que el peso

específico crece al pasar de los hidrocarburos parafínicos a los aromáticos, los naftenos y olefinas ocupan un lugar intermedio.

Para medirlo se utiliza un sistema basado sobre el peso de iguales volúmenes de hidrocarburo y agua a una temperatura arbitraria, la más usual 60/60°F, es decir, a 15,6°C. En general se emplea un sistema arbitrario conocido como escala API, definido como una función hiperbólica de la gravedad específica [3, 8, 29].

El ensayo normalizado, descripción, procedimiento y equipo, se encuentra descrito en la norma ASTM D-287.

Curva de Destilación

Las características de destilación tienen un efecto importante en la seguridad y comportamiento de los hidrocarburos debido a que los rangos del punto de ebullición dan información de propiedades y conducta de los combustibles durante su almacenamiento y uso [31]. Además, determina la correspondencia de las fracciones del petróleo respecto de su volatilidad y en la de la precisión del fraccionamiento que se consigue en los equipos de destilación en las refinerías [8]. Reflejan además, en cierto sentido, la composición de una fracción, o producto, ya que, al compararlas permite deducir ciertas conclusiones sobre la distribución de los hidrocarburos en la muestra analizada [3]. La relación entre el peso específico y el punto de ebullición de las fracciones permite, frecuentemente, conocer la composición química media.

Aunque el punto de ebullición de un hidrocarburo puro se puede determinar con exactitud, la curva de destilación de una fracción del petróleo depende del aparato en el que se determina. Así, en los equipos ASTM, en los que el fraccionamiento es limitado, no se refleja la presencia de pequeñas cantidades de constituyentes cuyos puntos de ebullición son muy bajos o muy altos. Razón por la cual, es necesario equipos de destilación con un alto grado de fraccionamiento para determinar la curva de punto de ebullición real con el objeto de obtener la proporción de cada constituyente (en el caso de mezclas con un número limitado de ellos).

Una curva de destilación importante, utilizada para el cálculo de equipos de destilación continua, es la curva de destilación instantánea donde cada uno de sus puntos representa la cantidad total de vapor en equilibrio con el líquido a una temperatura determinada [8].

Mayores detalles para la buena práctica se encuentran en el método ASTM D-86.

Viscosidad

Entendida como una magnitud física que mide la resistencia interna a fluir, la viscosidad de los derivados del petróleo tiene importancia debido a que determina su adaptabilidad a diferentes aplicaciones como en los cálculos de flujo a través de tuberías, bombas, etc. En los combustibles pesados sustituye a las normas de destilación y sirve como parámetro en la clasificación [3, 8, 12].

Para líquidos la viscosidad se determina en unidades arbitrarias, midiendo el tiempo que dura al pasar a través de un orificio tubular en aparatos tales como el Redwood, Saybolt y Engler, o bien, en unidades absolutas como el centipoise, calculadas a partir de la viscosidad cinemática en centistokes (determinada haciendo fluir el líquido a través de un capilar largo) multiplicada por el peso específico. La viscosidad de las mezclas no puede calcularse matemáticamente y es preciso utilizar datos determinados experimentalmente y emplear gráficos apropiados. Por otro lado, la disminución de la viscosidad con la temperatura también se determina experimentalmente; para este fin el índice de viscosidad mide el grado en que varía la relación temperatura-viscosidad en aceites de diferentes composiciones químicas. A presiones muy altas la viscosidad de los aceites aumenta considerablemente llegando incluso a solidificar [8].

El método ASTM D-88 cubre el procedimiento para cuantificar empíricamente la viscosidad, en Segundos Saybolt.

Punto de Anilina

Es útil como ayuda en la caracterización de hidrocarburos puros y en el análisis de mezclas. Aunque ocasionalmente es utilizado en combinación con otras propiedades físicas, en métodos correlativos para análisis de hidrocarburos el punto de anilina proporciona un estimado del contenido de hidrocarburos aromáticos en una mezcla. Indica, por tanto, la temperatura mínima de equilibrio de la solución formada por volúmenes iguales de anilina y muestra. En series homólogas el punto de anilina se incrementa directamente con el peso molecular o número de carbón, pero para un mismo número de carbón aumenta de aromáticos a parafínicos. De esta manera, los

hidrocarburos aromáticos exhiben valores más bajos en comparación con las parafinas que reportan valores más altos [16, 38].

Punto de Inflamación

Es una medida que cuantifica la tendencia, bajo condiciones controladas en laboratorio, de una muestra para formar una mezcla inflamable con el aire. Caracteriza el contenido de productos volátiles y permite conocer hasta qué temperatura se puede calentar un producto sin peligro [39]. Es decir, es la temperatura mínima a que la presión de vapor de un hidrocarburo es suficiente para producir vapores para una ignición espontánea. Es claro que los hidrocarburos con alta presión de vapor (compuestos livianos) tienen valores bajos. Generalmente este valor se incrementa cuando el punto de ebullición es mayor [16].

Punto de Ecurrimiento

Es un índice que mide el valor de temperatura más bajo a la cual un producto de petróleo se mueve [40]. Representa la temperatura más baja a la cual un aceite puede ser almacenado y ser capaz de fluir bajo la gravedad. Cuando la temperatura de un producto es menor que la del punto de escurrimiento éste no puede ser almacenado y transferido por un sistema de tuberías. La presencia de ceras y compuestos pesados, así como aceites más pesados y viscosos, incrementan éste valor. Es una característica de las fracciones pesadas a baja temperatura [16].

Contenido de Azufre

La calidad de muchos productos del petróleo está supeditada a la cantidad de azufre presente debido a las regulaciones ambientales que restringen su presencia en los combustibles. Por otro lado, el conocimiento de su concentración es necesario para propósitos de control en el procesamiento [33], debido a la corrosión de equipos y recipientes. Además, en el craqueo catalítico, se debe tener en cuenta que el azufre actúa como un desactivante para los catalizadores y disminuye la calidad antidetonante de las gasolinas. Además forma, por combustión, ácido sulfúrico diluido en tubos de escape y chimeneas [3]. Generalmente el contenido de azufre está asociado con compuestos pesados y aromáticos. Por lo tanto, un alto contenido de aromáticos o fracciones de

elevado punto de ebullición (es decir, residuos y carbonos líquidos) tienen naturalmente contenidos superiores de azufre [16].

Cenizas

El conocimiento de la cantidad de ceniza formada puede proporcionar información acerca de su posible aplicación. Las cenizas se pueden formar a partir del aceite, de compuestos metálicos solubles en agua o sólidos extraños tales como óxidos y suciedad [34].

Nitrógeno Total

Determina las trazas totales de nitrógeno encontrados naturalmente en hidrocarburos líquidos. Su cuantificación permite controlar los compuestos de nitrógeno en productos finales además de los límites de nitrógeno en alimentaciones para procesos, debido a que algunos catalizadores de procesos, usados en refinación química y de petróleo, pueden ser desactivados [41]. Muchos de los compuestos que tienen nitrógeno presentan puntos de ebullición sobre los 400 °C y están generalmente dentro del grupo de los aromáticos. Se ha demostrado que el contenido de nitrógeno en el crudo está relacionado linealmente su residuo de carbón. Sin embargo, la correlación no proporciona información de su contenido en los productos del petróleo. En general, el contenido de nitrógeno es menor, que el del crudo del cual proviene, para las fracciones cuyos puntos de ebullición son menores de 450 °C; en cambio, para cortes más pesados el contenido es superior [16].

Índice de Refracción

Es una propiedad física fundamental que puede ser utilizada, junto con otras propiedades, como parámetro para la caracterización de hidrocarburos puros como de fracciones del petróleo, es decir, su composición química. Los valores varían sobre 1.3, para el propano, a 1.6, para algunos aromáticos. Los hidrocarburos aromáticos generalmente tienen valores más altos que los compuestos parafínicos. En métodos correlativos, para determinar la composición total de aceites viscosos y ceras, a menudo se requiere realizar las mediciones a elevadas temperatura [12, 16, 42].

Contenido de Metales

El incremento de los constituyentes metálicos, mezclados con el petróleo, indica igualmente una reducción en la calidad del producto. Incluso, pequeñas cantidades de estos metales (particularmente níquel, vanadio, hierro y cobre) en la alimentación para craqueo catalítico tiene efectos negativos en la actividad del catalizador y, como resultado, la formación de coque se incrementa. Por otro lado, los constituyentes metálicos están asociados a compuestos pesados por lo que principalmente aparecen en el residuo. Se encuentran en el orden de pocos cientos a miles de ppm y se incrementan con el aumento del punto de ebullición, o la reducción de la gravedad API del aceite [16]. El contenido de metales se evalúa según el método UOP-391 [43].

Anexo 2

Otros Métodos de Fabricación de Sólidos Inorgánicos

Los procesos sintéticos en solución que se realizan a bajas temperaturas y presiones, denominados “Soft Chemistry”, abarcan un serie de métodos (como el solvothermal e hidrottermal, auto-ensamble, moldeado, biomimética y sol-gel) que permiten obtener materiales, con un mínimo gasto de energía, mediante la mezcla en solución de solutos precursores que se transforman en sólidos por precipitación o gelación. Estos presentan incluso mezcla a nivel molecular, características que constituyen un factor importante en la obtención de materiales inorgánicos con aplicaciones en cerámicas, semi-conductores, catalizadores, etc. [7].

Auto-Ensamble

Es factible cuando sus constituyentes tienen una interacción energética apropiada, relacionada con variables del tipo geométrico. Se encuentra gobernado por interacciones de Van Der Waals, de Coulomb o puentes de hidrógeno que permiten la formación de mono-capas, útiles como molde para el crecimiento de filmes nanométricos inorgánicos,

con fácil replicación estructural y orientación de cristales de crecimiento, siendo posible, además, preparar filmes delgados con fases inorgánicas y orgánicas. El auto-ensamblado tridimensional de moléculas orgánicas, algunas veces unidas con especies inorgánicas, permiten elaborar nano-estructuras laminares, cilíndricas y esféricas [7].

Moldeado

Este término se empleó para indicar las rutas sintéticas, que usan canales, monocapas o cavidades (provistas por una estructura anfitrión), para formar productos a nano-escala. Las zeolitas, en ese sentido, han sido utilizadas como estructura anfitrión con el propósito de generar materiales como fibras poliméricas o nanotubos, al igual que los filmes porosos de alúmina que desempeñan la función de molde o plantilla. Actualmente, este término se refiere a la utilización de moléculas orgánicas auto-ensambladas, adecuadas como base para conseguir materiales con cierto grado de orden estructural.

En los últimos tiempos se han desarrollado diversas estrategias sintéticas con el objeto de producir una mayor variedad de materiales con estructura diferente, donde gran parte de investigaciones se han basado en el empleo de surfactantes, iónicos o neutros, que dirigen la formación de meso-estructuras, por interacciones electrostáticas o del tipo enlace hidrógeno [7].

Sol-Gel

Genera redes inorgánicas por reacciones sucesivas entre precursores órgano-inorgánicos hasta formar polímeros que presentan uniones metal-oxígeno. Comúnmente el mecanismo de reacción tiene dos etapas;

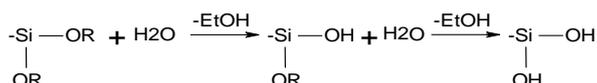
1. la hidrólisis de alcóxidos metálicos productores de grupos hidroxilo.
2. la poli-condensación entre hidroxilos y un grupo alcoxi residual, para dar lugar a oligómeros, y que, conforme aumenta su tamaño y peso molecular se estructura la red tri-dimensional.

En forma general, la hidrólisis y la condensación ocurren simultáneamente una vez que la hidrólisis se inicia. Los precursores en éste proceso usualmente son alcóxidos metálicos monoméricos $M(OR)_n$ donde;

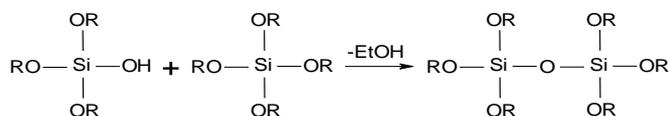
M = Elemento formador de la red, los más comunes son el *Si, Al, Zr* y *Ti*.

R = Grupo alquilo.

Si el metal es *Si* y el grupo alquilo el $CH_3 - CH_2 -$ como subproducto de la hidrólisis y condensación se libera etanol de la siguiente manera:



Reacción de hidrólisis

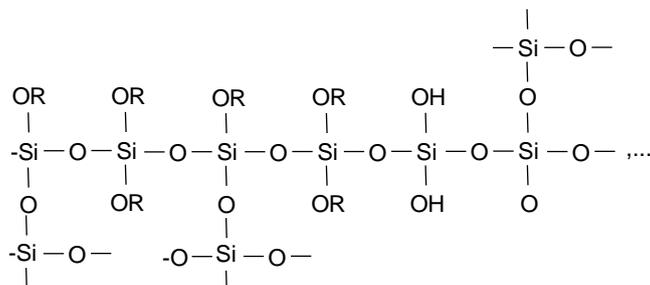


Reacción de condensación.

Estas reacciones pueden continuar hasta llegar a especies de elevado peso molecular. La polimerización puede conducir a estructuras muy ramificadas debido a que el monómero completamente hidrolizado es tetra-funcional. Sin embargo, a ciertas condiciones, bajas concentraciones de agua, menos de cuatro ligandos pueden condensarse de tal forma que se generan cadenas con pocas ramificaciones.



Reacción de condensación (formación de la cadena lineal)



Formación de ramificaciones

La consolidación de la red, conformada por SiO_2 tetraédricos, se consigue al remover los productos secundarios de bajo peso molecular, alcohol y agua.

Tanto la hidrólisis como la condensación ocurren mediante mecanismos de sustitución nucleofílica en la que se involucra la adición, transferencia del protón en el estado de transición y remoción de la especie protonada como agua o alcohol. Además, estas reacciones, de los alcóxidos de silicio, comúnmente se realizan en presencia de un catalizador ácido o básico, así mismo, es conocido que la morfología y estructura de la red depende de manera importante del pH al cual se lleva a cabo la reacción [7].

Anexo 3

Zeolitas

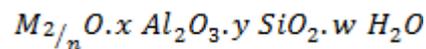
La palabra zeolita proviene del griego *Zein*, hervir, y *Lithos*, piedra. El nombre hace referencia a que cuando las piedras se calientan a altas temperaturas se hinchan y desprenden burbujas, a partir del agua contenida en su interior.

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan una estructura porosa con diámetros de poro entre 3-10 Å. Estas estructuras forman cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permite el intercambio iónico y la deshidratación reversible.

Las zeolitas de acuerdo a su origen pueden ser naturales o sintéticas:

- Zeolitas naturales, constituyen un grupo de minerales con una estructura cristalina tetraédrica formada por átomos de *Si* y *Al*. Se encuentran en yacimientos de origen hidrotermal, en fisuras y cavidades de rocas volcánicas o en masas de origen sedimentario.
- Zeolitas sintéticas, son creadas artificialmente con fines específicos. Se producen mediante síntesis hidrotermal y pueden incluir elementos como P, Ga, Ge, Ti, metales alcalinos, alcalinos-terreos, lantánidos e incluso metales nobles.

La porosidad de las zeolitas se debe a la fracción de volumen vacío respecto del volumen total del cristal que definen los tetraedros TO_4 . Los átomos T son principalmente silicio, susceptibles a la sustitución isomórfica, que dependiendo del estado de oxidación del elemento que le sustituye parcialmente la estructura puede pasar de neutra a una de carga negativa. Para compensar esta carga negativa, y mantener la electroneutralidad se encuentran cationes alcalinos y/o alcalinos-terreos hidratados. Una fórmula general es la siguiente:



Donde:

M = Cation del grupo I o IIA.

n = Carga del catión.

w = Agua estructural, contenida en el interior del poro.

y/x = Relación SiO_2/Al_2O_3 .

Los cationes, en el interior de la zeolita, pueden intercambiarse parcial y reversiblemente sin que la estructura colapse. Propiedad que junto a la topología estructural, tamaño, forma de los canales y amplio rango de composición química hace posible sintetizar zeolitas para diversos procesos industriales.

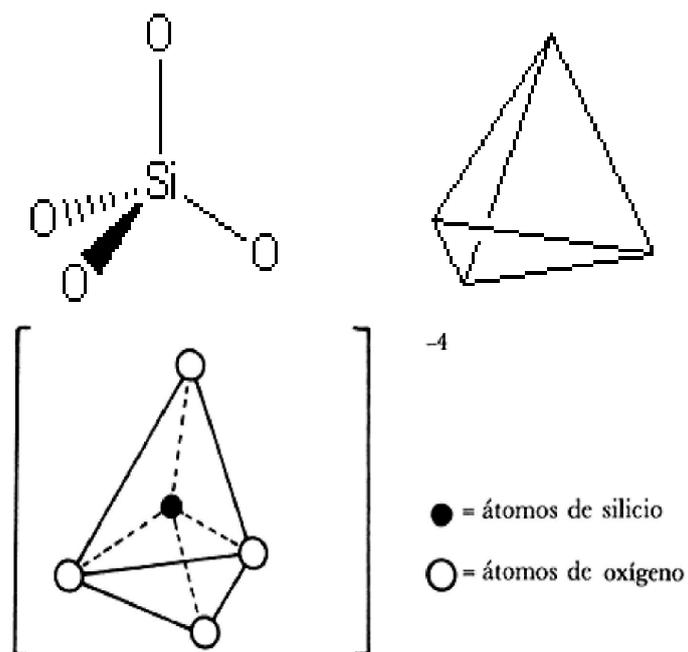


Figura A3.1. Estructura del orto-silicato, SiO_4^{4-} .

La unidad primaria de construcción de las zeolitas es un tetraedro TO_4 . Las agrupaciones de tetraedros, que permiten definir o construir su estructura, son llamadas unidades secundarias (SBU-Structure Building Units).

Para formar la estructura de construcción secundaria, las unidades tetraédricas primarias se unen entre sí por átomos de oxígeno compartidos. A partir de aquí, se obtienen polímeros simples que pueden ser prismas hexagonales, octaedros, cubo-octaedros, octaedros truncados o cubos. Las diversas combinaciones de estas unidades generan una gran variedad de estructuras, de las que se conocen cerca de cien.

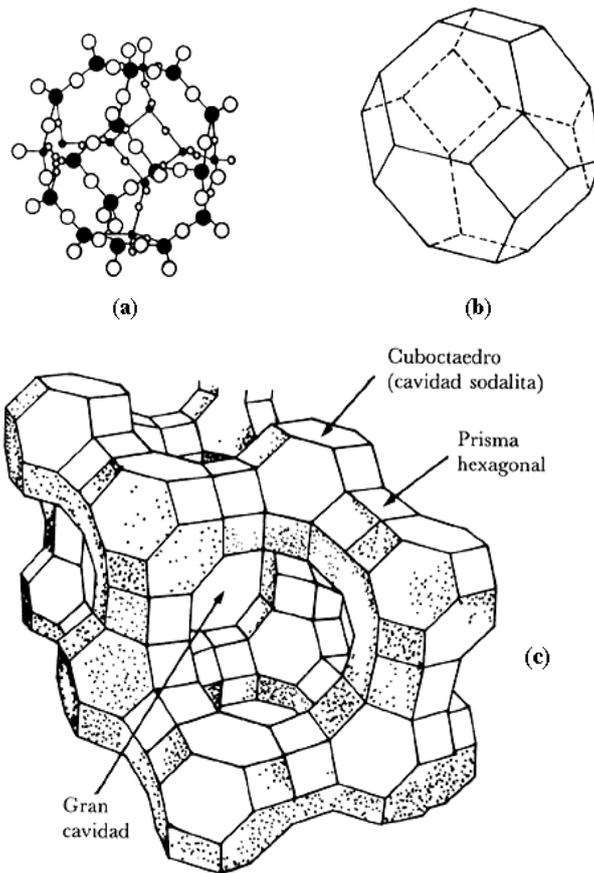


Figura A3.2. Estructura de una zeolita faujasita. (a). Estructura con los átomos de oxígeno (○) y aluminio, o silicio (●). (b). Representación simplificada del cubo-octaedro. (c). Faujasita formada por la unión de los cubo-octaedros

Si se considera la capacidad para adsorber y difundir moléculas de diversos tamaños, propiedad condicionada al diámetro libre y topología de canales, las zeolitas se pueden clasificar en las siguientes categorías:

- Poro muy grande, cuando el volumen vacío es accesible a través de anillos de más de doce tetraedros.
- Poro grande, si la abertura está conformada por anillos de doce tetraedros.
- Poro medio, definido por diez tetraedros.
- Poro pequeño, de ocho tetraedros o menos.

Los canales se pueden disponer en una, dos o en tres direcciones del espacio dando lugar a sistemas mono-, bi- o tri-direccionales” [7].

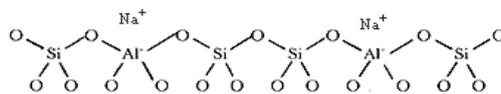
Las zeolitas presentan algunas propiedades físico-químicas que determinan su aplicación en diversos y numerosos procesos industriales, tal como se describe a continuación:

Capacidad de Intercambio Iónico

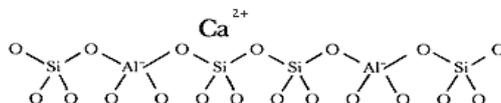
Está determinada por la presencia de cationes de compensación de carga en el interior de la zeolita, en los tetraedros de aluminio, cuya capacidad de intercambio se puede modificar al variar la relación *Si/Al*. En general el intercambio depende de:

- La naturaleza de las especies catiónicas, es decir, su carga.
- La temperatura.
- La concentración en la solución de las especies catiónicas.
- Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- El solvente, la mayoría se efectúan en solución acuosa, y,
- Las características estructurales de la zeolita en particular.

Como muestra de lo dicho, a continuación se representa en forma esquemática la superficie de una zeolita sódica que intercambia el ión calcio por el ión sodio:



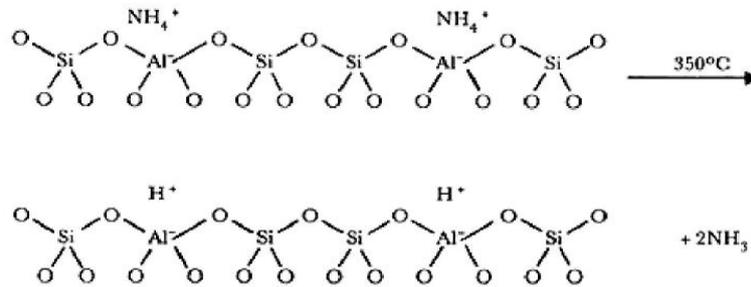
Al sustituir el Na⁺ por Ca⁺² la estructura se transforma en:



En las superficies, las paredes de los canales internos están tapizadas de iones de oxígeno, y, de cuya coordinación local y efecto pantalla depende la carga del arreglo regular de cationes. En la estructura real, la carga negativa no se localiza en un solo tetraedro, ésta, se distribuye sobre varios oxígenos de forma que entre seis o doce de ellos se vinculan al catión. Un solo calcio equilibra la carga de los dos grupos AlO_4^- .

Un caso interesante, por sus propiedades ácida, es la obtención de la zeolita Y en su forma hidrógeno, la que se conoce como decationizada. Se consigue al remplazar los

sodios de la estructura por iones NH_4^+ , y que, por calentamiento a 350 °C, se descomponen en NH_3 y H^+ [7].



Capacidad de Adsorción

Está influenciada por la relación Si/Al , es decir por su composición química. De ahí que, de existir un menor número de átomos de aluminio, presentes en una zeolita, habrá menos cationes de intercambio, mientras que, por otro lado, “las zeolitas con alto contenido de silicio son de carácter inherentemente hidrofóbico, y tienen afinidad hacia los hidrocarburos” [7]. Además, es posible modificar la capacidad de adsorción según el tipo de catión que está presente en el interior de la estructura.

Gracias a ésta propiedad las zeolitas se utilizan para eliminar, de las corrientes gaseosas, agua y dióxido de carbono. Útiles y necesarios en procesos como la licuefacción del gas natural [7].

Propiedades Ácido-base

La presencia de cationes de compensación de carga sobre los tetraedros de aluminio origina centros básicos, cuya abundancia y fuerza es mayor cuando menor es la relación Si/Al , así como la proporción carga/radio del catión. Por otro lado, si se intercambian iónicamente protones por cationes, como sucede con una sal de amonio y posterior calcinación donde se elimina amoniaco y queda el protón unido al átomo de oxígeno de la red tetraédrica, se origina centros ácidos del tipo Brønsted, cuya abundancia depende también de la relación Si/Al . De esta manera, cuanto menor sea el contenido de aluminio menor será el número total de centros y la carga negativa de la estructura

estará más estabilizada, sobre todo, cuando el protón sea cedido a una molécula básica aceptora. Estos centros, así como la posibilidad de introducir elementos metálicos, han permitido disponer gran variedad de materiales zeolíticos susceptibles de uso en catálisis ácida, básica o redox [7].

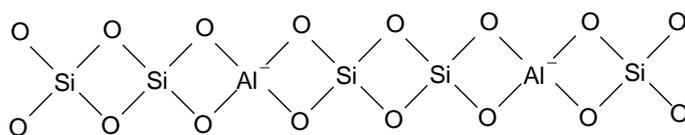
Selectividad

La distribución uniforme de los canales presentes en la estructura microporosa de las zeolitas permite, en función de sus dimensiones y disposición, adsorber selectivamente moléculas de distintos tamaños donde el acceso de los reactivos al interior de la estructura es limitado. Esta propiedad, denominada selectividad de forma, condiciona el tipo de reacción que pueda ocurrir en su interior, así mismo, puede producirse incluso en el estado de transición como en los productos de la reacción.

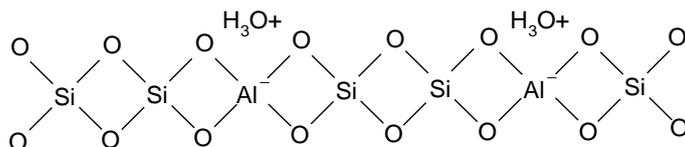
Los diámetros se encuentran en el orden de 2,1Å, en el caso de la sodalita, a 7,4Å, de la faujasita [7].

Catálisis ácida

La acidez, es una propiedad que proviene de la tendencia que tienen los sistemas para alcanzar electro-neutralidad. Así, si en una red de sílice se reemplaza un átomo de *Si* por uno de *Al* se obtiene un sistema inestable,



que adquiere estabilidad por neutralización del exceso de carga negativa, provocada por la presencia del aluminio, al atraer una especie positiva, y, genera un sitio protónico.



Por definición existen dos tipos de sólidos ácidos; el que es capaz de donar parcialmente un protón (ácido de Brønsted) y el que es capaz de aceptar un par de electrones (ácido de Lewis).

La actividad catalítica de las zeolitas decationizadas se atribuye a la presencia de los sitios ácidos formados por las unidades tetraédricas de aluminio en el armazón. Sitios que pueden tener carácter del tipo Brønsted o Lewis.

En la zeolita, un sitio Brønsted se genera fácilmente al intercambiar protones por cationes compensadores de carga, mientras que, la eliminación posterior de agua, por calentamiento de estos sitios, produce un ion aluminio tri-coordinado identificado como un sitio ácido de Lewis por poseer un orbital libre capaz de aceptar un par de electrones de una base.

De esta manera, dependiendo del método de preparación, la superficie de las zeolitas pueden presentar las dos formas de sitios ácidos, de los cuales, los centros ácidos de Brønsted son activos en numerosas reacciones industriales que transcurren vía carbocatión, como el craqueo e isomerización de hidrocarburos.

El alto gradiente eléctrico que existe en los poros de la estructura zeolítica es una de las principales razones de la actividad catalítica y, la que, le permite actuar como un electrolito fuerte exponiendo un elevado campo eléctrico hacia las moléculas. Además, los campos eléctricos en los poros conllevan un incremento en la formación y reacción de los iones carbonio, importantes intermediarios en el mecanismo de reacción de craqueo pues favorece la polimerización del enlace carbono-hidrógeno [7].

Anexo 4

Método ASTM D-3907 (MAT)

Alcance

Este método permite determinar la actividad de equilibrio, y/o el desactivado de laboratorio, del catalizador de craqueo catalítico fluido en base al porcentaje de conversión del gasóleo que reacciona en una unidad de micro-actividad.

Resumen del método

Una muestra de catalizador contenido en un reactor de lecho fijo es contactada con gasóleo. Los productos líquidos son analizados como material no transformado y la conversión es calculada.

Significado y uso

El test de micro actividad proporciona datos para evaluar el comportamiento relativo del catalizador de FCC. Adherirse a este método de prueba es un pre-requisito para una correcta interpretación de resultados debido a que los resultados son afectados

por el pre-tratamiento del catalizador, alimentación, características, equipo de prueba y parámetros de operación.

Se debe tener cuidado en la interpretación de los resultados sobre una conversión del 80% en peso por la importancia del sobre-craqueo.

Equipo

- **Jeringa**, con una capacidad de 2,5 mL se utiliza para la adición del aceite. Esta debe ser equipada con una válvula de tres vías de alta presión para permitir el ingreso del aceite y nitrógeno al reactor a través de una línea común de alimentación.
- **Calentador de jeringa**, puede ser una lámpara o un calentador de resistencia que permita mantener una temperatura de la alimentación en 40 ± 5 °C.
- **Inyector**, que pueda entregar un flujo uniforme de $1,33 \pm 0,03$ g de gasóleo en 75 ± 1 s.
- **Horno**, de 300 mm de longitud, está dividido en tres zonas de calentamiento en una de las cuales, la zona media, se coloca el lecho catalítico. Los controladores en las tres zonas son calibrados para lograr una temperatura constante de 482 ± 1 °C.
- **Reactor**, de 15,6 mm de diámetro interno es construido en vidrio o acero inoxidable.
- **Sistema colector de producto líquido**, semejante a un intercambiador de tubo es sumergido una solución refrigerante.

Preparación de la muestra

Las muestras se secan y/o decoquizan por calentamiento de un lecho de catalizador poco profundo, en un crisol de porcelana de la siguiente manera:

- 120 ± 20 °C, durante una hora.
- 120 a 590 °C, alcanzado en aproximadamente una hora.
- 590 ± 20 °C, durante tres horas más.

El horno debe disponer suficiente aire para liberar el coque contenido en la muestra. La diferencia de color en el lecho de catalizador indica un ineficiente decoquizado. El

crisol caliente se debe enfriar en un desecador para prevenir que la muestra se humedezca.

Procedimiento

- **Preparación del reactor**, las partes que lo constituyen (línea de alimentación, reactor y colector) se lavan con acetona, u otro solvente adecuado, y se secan con aire seco. Si es necesario, previo al lavado, se quema algún residuo de coque en el reactor por calentamiento en presencia de aire a 482 °C. Además, se debe realizar limpiezas periódicas a la línea de alimentación, con purga de aire a 482 °C, y, al menos una vez por cada 12 pruebas. El catalizador, se coloca 4 g dentro del reactor de manera libre entre dos tapones de lana de vidrio. Luego de haber realizado las conexiones de la línea de alimentación, el reactor se inserta en el horno pre-calentado a 482 °C y se purga directamente con nitrógeno a un flujo de 30 mL/min al menos 30 min. Por último, se realiza las conexiones eléctricas en el pre-calentador de aceite de alimentación y se conecta la termocupla.
- **Preparación de la jeringa y colector de producto líquido**, la jeringa se llena con un exceso de alimentación estándar ASTM y se invierte para permitir que las burbujas de aire presentes en la muestra asciendan (un pre-calentamiento a 40 °C facilita este proceso), luego de ser insertada a la válvula de tres vías, se remueve el exceso de aceite y aire. Así mismo, el nitrógeno, que está conectado al reactor, se inserta a la entrada libre de la válvula de tres vías. Seguidamente, se coloca el colector de producto líquido al reactor, y la línea de gas al venteo. Por último, se prepara un baño refrigerante que cubrirá al colector hasta la línea de salida del gas. Los pesos, de la jeringa sin exceso de aceite (con la válvula de tres vías) y el colector vacío se registran como datos.

El sistema se presiona con nitrógeno, y la válvula de venteo cerrada, hasta alcanzar los 26,7 KPa. La presión no debe presentar variación significativa sobre un período de 2 min.

- **Condiciones de funcionamiento**, revisar que la temperatura de la jeringa y el reactor estén a 40 ± 5 °C y 482 ± 1 °C. Fijar el inyector para entregar $1,33 \pm 0,03$ g de alimentación en 75 ± 1 s. Cambiar la posición de la válvula de tres vías, de admisión de nitrógeno a admisión de aceite de alimentación. Iniciar la inyección del gasóleo hacia el reactor. La temperatura de precalentamiento del aceite,

medida por la termocupla a la salida, deberá estar a 482 ± 5 °C. Se debe notar que la presencia de partículas finas, en el lecho del catalizador, puede causar un diferencial de presión significativo que afecta los resultados. Si la presión excede los 13,3 KPa se recomienda repetir la prueba no sin antes tamizar el catalizador con una mesh 325. Una vez adicionado el gasóleo se purga el reactor y colector con nitrógeno, a un flujo de 30 mL/min durante 15 minutos, conservando el baño refrigerante. Seguidamente se retira, sella y seca el colector para registrar su peso (W_L), si la muestra no es analizada inmediatamente se la almacena sellada bajo refrigeración. Con un algodón tarado se limpia los remanentes líquidos en la línea de salida del reactor así como las juntas del reactor-colector, se pesa nuevamente y se registra como W_Q . Luego, se retira la jeringa del reactor y se vuelve a pesar (W_f). Por último, se retira el reactor del horno, después de enfriado, el catalizador puede ser analizado, regenerado o ambos.

- **Análisis del producto líquido**, se realiza por cromatografía de gas usando técnicas de destilación simulada, para lo cual, se registra el tiempo de retención correspondiente a 216 °C del material (corresponde al n-dodecano) como un estándar para determinar el punto final del producto convertido. Se expresa el área integrada del pico anterior al punto de ebullición correspondiente a 216 °C como porcentaje del área total y se registra como **R**. [37]
- **Cálculo**, la conversión es medida de la siguiente manera:

$$\text{Conversión medida, \% peso} = \frac{W_f - \frac{R \cdot W_L}{100} - W_Q}{W_f} \cdot 100$$

ANEXO 5

Fotografías



Alimentación (Fondos de la Fraccionadora, Aceite Cíclico Pesado, Aceite Cíclico Liviano y Nafta)



Medida de la Densidad API



Cromatografía de Gases



Medida de la Densidad Aparente del Catalizador



Viscosímetro Saybolt



Medida de la Viscosidad Cinemática



Destilación ATSM



Síntesis del Aluminio-silicato mesoporoso



Estructura Metálica del TCE



Instalación del Sistema Eléctrico