

**SIMULACIÓN DEL PROCESO FCC:  
CARACTERIZACIÓN DE LAS CORRIENTES DE ALIMENTACIÓN Y PRODUCTOS  
DEL *RISER* A TRAVÉS DE LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN GAMMA**

MA. GUADALUPE FÉLIX FLORES  
DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

El proceso FCC (Fluid Catalytic Cracking) es uno de los más importantes dentro de los esquemas modernos de refinación debido a su capacidad de convertir las fracciones pesadas del petróleo de bajo valor comercial a productos de mayor valor comercial como la gasolina de alto octano. En este estudio se describen las etapas principales del proceso a través de balances de materia y energía. Seis modelos cinéticos basados en la técnica de *lumping* son usados para cuantificar los rendimientos de los productos FCC a la salida del *riser*. Se analiza la influencia del modelo cinético sobre la multiplicidad de estados estacionarios y sobre la respuesta dinámica del rendimiento la gasolina cuando el proceso sufre perturbaciones tipo escalón en el flujo del catalizador. Por otra parte, se emplea la termodinámica continua para describir la composición de las corrientes de la alimentación y productos del *riser* a través de la función de distribución gamma. Posteriormente, se obtiene una regresión lineal múltiple para determinar el parámetro  $\alpha$  de la alimentación la cual está en función de las características de la alimentación, condiciones de operación y características del catalizador. Además, se obtiene un perfil longitudinal en el *riser* de la función de distribución gamma. Los parámetros  $\alpha$  de la función de distribución se correlacionan teniendo como variables independientes a la  $\rho_{relativa}$ ,  $T_b$  de la alimentación y la longitud del *riser*. Por otra parte, se establece un balance de entalpía en la base del *riser* para determinar la temperatura de mezclado. La entalpía de la alimentación es evaluada por dos métodos: empleando  $C_p$  promedio y a partir de ecuaciones de estado cúbicas. Al evaluar la entalpía de la alimentación a través de una ecuación de estado se predice un valor de temperatura de la salida del *riser* muy cercano a la de una operación industrial. Finalmente, se analiza la influencia de la caída de presión sobre los perfiles longitudinales del *riser*. Los resultados ratifican que la caída de presión no influye apreciablemente en los rendimientos de los productos FCC por lo cual la disipación viscosa en el balance de energía puede despreciarse.

**Dirigida Por:**

**DR. JOSÉ ROBERTO HERNÁNDEZ BARAJAS**

**DR. RICHART VÁZQUEZ ROMÁN**

# DEDICATORIAS

A *Dios* por darme el privilegio existir precisamente en este momento de la historia.

A mis padres *Jesús* y *Ma. Guadalupe* porque mis hermanos y yo siempre hemos sido su prioridad. Además, por sus consejos y cuidados los cuales han sido los cimientos de mi vida

A mis hermanos *Jesús* y *Perla Mauricia* por su compañía, comprensión y protección.

A mi cuñada *Verónica* por su amistad.

A mis sobrinas *Yaritzá Sináí* y *Verónica Monserrat* por ser la alegría de nuestra familia.

A mis amigos del posgrado especialmente a: *Florianne, Claudia, Nelly, Ma. Eugenia, Jesús Raúl, Juan Gabriel, Sergio, Miguel, José del Carmen, Ulises* y al Dr. *Pablo* por brindarme su compañía y ayuda en este camino.

# AGRADECIMIENTOS

A *Dios* por premiar mi existencia con familia, salud, amigos y alegrías. Además, por vivir años maravillosos en el ITC. Todos estos ingredientes contribuyeron para lograr con éxito mis objetivos

A mi a preciable *familia* por su amor y apoyo incondicional.

Al Dr. *Richart Vázquez Román* por aceptarme en su grupo de investigación. Además, por facilitarme el material bibliográfico para llevar a cabo este trabajo, y sobre todo por su paciencia y amistad. Gracias

Al Dr. *José Roberto Hernández Barajas* por esclarecer todas y cada una de mis dudas de este trabajo de investigación y facilitarme material bibliográfico. Además, por cuidar la redacción del mismo. Por su amistad.

A los Dres *Javier Alvarado, Gustavo Iglesia, Vicente Rico* y *Alejandro Estrada* por formar parte de mi comisión revisora y por sus valiosos comentarios al presente trabajo.

A las Secretarias del Departamento de Ingeniería Química *Claudia Irma* y *July* por su amabilidad en la realización en todos y cada uno de los trámites que se me presentaron durante mi estancia en el posgrado.

Al Dr. *Pablo Ibarra Castro* por impulsarme a estudiar un posgrado, lo cual trajo consigo dos grados académicos (Maestría y Doctorado) y la formación de una familia académica, la cual contribuyó que mi estancia fuera placentera en el posgrado. Además, por ser el puente que me permitió llegar a la Unidad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Zacatecas para ejercer lo que me llevo del posgrado, el grado de Dr. Por su amistad

---

A los Dres. *Víctor Manuel García Saldivar, Juan Manuel García González y Gustavo Ríos*, y al M:C. *Juan Delgado* por aceptarme como compañera de trabajo en la Unidad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Zacatecas. Dentro de muy poco estaré con Uds.

A la familia *Camacho Mendoza* por brindarme su ayuda las veces que la he requerido.

A la familia *Ortiz Olivas* por adoptarme e invitarme a pasar unas vacaciones inolvidables con Uds. a Culiacán. Además, por compartir sus fiestas de cumpleaños conmigo durante nuestra estancia en Celaya y por el gran aprecio que tienen hacia a mí.

A la familia *Castillo Borja* por permitirme compartir con Uds. unas maravillosas vacaciones en Can-cún e Ixtapa. Estos viajes siempre los recuerdo con mucho cariño. Gracias.

A la familia *Uribe Martínez* por invitarme a su casa unos días en la Ciudad de Puebla. Los paseos por esta ciudad fueron muy agradables.

A mis compañeras de departamento *Carmen, Nelly, Bety, Tina, Claudia, Adriana* y especialmente a mi prima *Myriam*.

A mis compañeros de la maestría *Florianne, Juan Gabriel y Rigoberto* por su ayuda académica y por la amistad que me han brindado desde mi llegada al posgrado.

A mi familia académica *Armando, Enedino, Juan, Hugo, Manuel, Jesús, Horacio, David, Linda* y *Mayra*, y especialmente a *Florianne, Claudia, Nelly, Ma. Eugenia, Juan Gabriel, Miguel, Sergio, José del Carmen, Ulises, Jair, Arturo, Texas, Carlos* y *Raúl*. Gracias por su amistad y por regalarme un poco de su valioso tiempo. Nos vemos en el AMIDIQ y en los Seminarios Anuales del Departamento de Ingeniería Química.

Al CONACyT, CONCyTEC y a la SEP por sufragar los gastos durante mi estancia placentera en el Posgrado del Departamento de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Celaya.

Todos Uds. de una forma directa o indirecta contribuyeron en la realización del presente trabajo de investigación. Sin su ayuda esto no hubiera sido posible. Los recordaré con cariño. Gracias.

Ma. Gpe Félix F.

# ÍNDICE

CAPÍTULO 1	<b>Introducción</b>	1
1.1	Objetivo e importancia del proceso FCC	2
1.1.1	Desarrollo histórico del proceso FCC	2
1.2	Justificación	3
1.3	Objetivos	4
1.4	Descripción del trabajo	4
CAPÍTULO 2	<b>Antecedentes</b>	6
2.1	Generalidades del proceso FCC	7
2.1.1	Descripción del proceso FCC	7
2.1.2	Caracterización de la alimentación	11
2.1.3	Caracterización de la gasolina	13
2.1.4	Caracterización del catalizador	14
2.1.5	Química de la desintegración	15
2.2	Modelos cinéticos de desintegración catalítica	16

---

2.2.1	Modelos cinéticos de 3 <i>lumps</i>	17
2.2.2	Modelo cinético de 4 <i>lumps</i>	18
2.2.3	Modelo cinético de 5 <i>lumps</i>	18
2.2.4	Modelo cinético de 6 <i>lumps</i>	19
2.2.5	Modelo cinético de 10 <i>lumps</i>	19
2.2.6	Otros modelos cinéticos	20
2.3	Modelos de desactivación catalítica	20
2.4	Modelos cinéticos de combustión	23
2.5	Simulación de cada etapa del proceso FCC	25
2.5.1	Vaporización	25
2.5.2	Reacción	26
2.5.3	Agotamiento	27
2.5.4	Regeneración	27
2.5.5	Dinámica a lazo abierto	27
2.6	Termodinámica ontinua	28
2.6.1	Aplicaciones de la termodinámica continua	30
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>Modelado Matemático y Estrategia de Solución</b>	<b>33</b>
3.1	Etapas de Vaporización	34
3.2	Balances de masa y energía en la etapa de reacción	36
3.2.1	Balance de masa en el <i>riser</i>	36
3.2.2	Balance de energía en el <i>riser</i>	41
3.3	Balances de masa y energía en la etapa de agotamiento	43
3.4	Balances de masa y energía en la etapa de regeneración	46
3.4.1	Balances de masa y energía en el lecho denso	46
3.4.2	Balances de masa y energía en el lecho diluido	50
3.5	Válvulas del proceso FCC	51
3.6	Parámetros hidrodinámicos	52
3.6.1	Parámetros hidrodinámicos del <i>riser</i>	52

---

---

3.6.2	Parámetros hidrodinámicos del <i>regenerador</i>	53
3.7	Estrategia de solución	55
3.7.1	Herramientas numéricas	60
3.7.2	Lenguajes de programación	61
CAPÍTULO 4	<b>Experimentación numérica</b>	62
4.1	Modelos cinéticos	63
4.1.1	Estimación de los factores de frecuencia	63
4.1.2	Perfiles axiales	75
4.1.3	Análisis del estado dinámico	84
4.2	Aplicación de la termodinámica continua	88
4.2.1	Caracterización de la alimentación y productos del <i>riser</i>	88
4.2.2	Modelo empírico del parámetro $\alpha$ de la función de distribución gamma de los productos FCC.	96
4.2.3	Efecto de las variables independientes	100
4.2.4	Modelo empírico del parámetro $\alpha$ de la función de distribución gamma de los productos FCC a lo largo del <i>riser</i>	105
4.3	Caída de presión en el <i>riser</i>	108
CAPÍTULO 5	<b>Conclusiones y recomendaciones</b>	115
	<b>Referencias</b>	119
	<b>Apéndice</b>	126

---

# LISTAS DE FIGURAS

Figura 2.1	Unidad de desintegración catalítica.	8
Figura 2.2	Modelo cinético de 3 <i>lumps</i>	18
Figura 2.3	Modelo cinético de 4 <i>lumps</i> . a) Modelo cinético de Yen, b) Modelo cinético de Lee, c) Modelo cinético de Das.	18
Figura 2.4	Modelo cinético de 5 <i>lumps</i> . a) Modelo cinético de Laroca. b) Modelo cinético de Corella.	19
Figura 2.5	Modelo cinético de 6 <i>lumps</i>	19
Figura 2.6	Modelo cinético de 10 <i>lumps</i> . P: parafinas, N: naftenos, A: aromáticos, C <sub>A</sub> : carbonos en anillos aromáticos, G: gasolina, C gases + coque. Los subíndices <i>h</i> y <i>l</i> indican la fracción pesada y ligera, respectivamente	20
Figura 2.7	Función de desactivación con dependencia en el contenido de coque.	21
Figura 2.8	Representación gráfica de la relación entre la función de probabilidad, $P(PM)$ , y la fracción, mol o peso, acumulada de la fracción pesada del petróleo, $C_7^+$ .	29

**Figura 3.1** Intercambio de calor en la base del *riser*. Las temperaturas a la entrada del *riser* son típicas de una UFCC.

---

Figura 3.1	Intercambio de calor en la base del <i>riser</i> . Las temperaturas a la entrada del <i>riser</i> son típicas de una UFCC.	34
Figura 3.2	Modelos cinéticos propuestos.	56
Figura 3.3	Diagrama de flujo para el modelo dinámico del proceso FCC.	57
Figura 4.1	Predicción de los rendimientos del proceso FCC a través del modelo cinético de 3 <i>lumps</i> .	72
Figura 4.2	Predicción de los rendimientos del proceso FCC a través del modelo cinético de 4 (A) <i>lumps</i> .	72
Figura 4.3	Predicción de los rendimientos del proceso FCC a través del modelo cinético de 4 (B) <i>lumps</i> .	73
Figura 4.4	Predicción de los rendimientos del proceso FCC a través del modelo cinético de 5 (A) <i>lumps</i> .	73
Figura 4.5	Predicción de los rendimientos del proceso FCC a través del modelo cinético de 5 (B) <i>lumps</i> .	74
Figura 4.6	Predicción de los rendimientos del proceso FCC a través del modelo cinético de 6 <i>lumps</i> .	74
Figura 4.7	Porcentaje del gasóleo no convertido al final del <i>riser</i> .	76
Figura 4.8	Rendimiento de la gasolina.	77
Figura 4.9	Rendimiento de los gases.	78
Figuras 4.10	Rendimiento del coque.	79
Figura 4.11	Temperatura del <i>riser</i> .	79
Figura 4.12	Función de desactivación del catalizador.	80
Figura 4.13	Peso Molecular del gas.	81
Figura 4.14	Densidad del gas.	81
Figura 4.15	Fracción volumétrica del gas.	82
Figura 4.16	Velocidad superficial del gas.	82
Figura 4.17	Rendimiento del aceite cíclico ligero.	83
Figura 4.18	Efecto sobre las respuestas a lazo abierto utilizando varios modelos cinéticos. Perturbaciones del 5% en el flujo del catalizador.	85
Figura 4.19	Diagrama de calor generado-removido.	87
Figura 4.20	Diagrama de calor generado-removido muestra 3 estados estacionarios	87

---

---

	para tres modelos cinéticos: 3 <i>lumps</i> , 4 (B) <i>lumps</i> y 6 <i>lumps</i> .	
Figuras 4.21	Algoritmo para encontrar el parámetro $\alpha$ de la función de distribución gamma.	89
Figura 4.22	Comparación de las composiciones calculadas con el algoritmo de termodinámica continua con las composiciones obtenidas a partir de las curvas de destilación ASTM para dos alimentaciones del proceso FCC.	92
Figura 4.23	Descripción de la alimentación del proceso FCC a través de la distribución gamma para dos casos de estudio.	93
Figura 4.24	Comparación de los rendimientos de planta con los rendimientos calculados a través del algoritmo de termodinámica continua para los dos mejores esquemas de agrupamiento.	97
Figura 4.25	Descripción de los productos a partir de la función de distribución para dos esquemas de agrupamiento.	98
Figura 4.26	Capacidad de predicción de las correlaciones del parámetro $\alpha$ de la función de distribución gamma de los productos FCC.	101
Figura 4.27	Comparación de rendimientos de planta con los rendimientos calculados a través del parámetro $\alpha$ correlacionado.	102
Figura 4.28	Descripción de los productos FCC a través de la función de distribución gamma. El parámetro $\alpha$ es obtenido a partir de las regresiones lineales múltiples.	103
Figura 4.29	Perfil longitudinal de la distribución gamma.	106
Figura 4.30	Comparación entre el parámetro $\alpha$ calculado con el algoritmo de termodinámica continua y el calculado con la regresión que está en función de la longitud del <i>riser</i> .	107
Figura 4.31	Caída de la presión a lo largo de la longitud del <i>riser</i> .	111
Figura 4.32	Rendimientos de los productos FCC con y sin caída de presión.	111
Figura 4.33	Temperatura del <i>riser</i> con y sin caída de presión.	112
Figura 4.34	Velocidad y densidad de la mezcla gaseosa reaccionante con y sin caída de presión.	112

---

---

Figura 4.35	Fracción volumétrica de la mezcla gaseosa reaccionante y la función de desactivación del catalizador.	113
Figura 4.36	Factor de compresibilidad.	113
Figura 4.37	Entalpía y energía interna lo largo del <i>riser</i> .	114
Figura 4.38	Entropía a lo largo del <i>riser</i> .	114

# LISTAS DE TABLAS

Tabla 2.1	Reacciones verificadas en el regenerador con sus respectivos calores de reacción.	10
Tabla 2.2	Modelos de la función de desactivación del catalizador reportadas en la literatura.	22
Tabla 2.3	Ecuaciones de velocidad para la combustión del coque y del monóxido de carbono.	25
Tabla 2.4	Tiempo para calentar y vaporizar la alimentación del proceso FCC	26
Tabla 4.1	Dimensiones de una UFCC.	63
Tabla 4.2	Características del catalizador.	63
Tabla 4.3	Factores de frecuencia del modelo de 3 <i>lumps</i> .	68
Tabla 4.4	Factores de frecuencia del modelo de 4 (A) <i>lumps</i> .	68
Tabla 4.5	Factores de frecuencia del modelo de 4 (B) <i>lumps</i> .	69
Tabla 4.6	Factores de frecuencia del modelo de 5 (A) <i>lumps</i> .	69
Tabla 4.7	Factores de frecuencia del modelo de 5 (B) <i>lumps</i>	69
Tabla 4.8	Factores de frecuencia del modelo cinético de 6 <i>lumps</i>	70

---

Tabla 4.9	Desviaciones adimensionalizadas de los modelo cinéticos y de las variables que se minimizan.	71
Tabla 4.10	Variables de proceso y operación para un caso de estudio.	76
Tabla 4.11	Caracterización de la alimentación para dos casos de la base de datos.	91
Tabla 4.12	Esquemas de agrupamiento en la corriente de productos basados en la curva de destilación TBP.	94
Tabla 4.13	Promedio de los errores relativos de los rendimientos $\frac{ Z_i^{exp} - Z_i^{cal} }{Z_i^{exp}} \times \frac{100}{N_{casos=26}}$	95
Tabla 4.14	Parámetros de la distribución gamma, evaluados a partir dl algoritmo de termodinámica tontinua, para dos casos de operación industrial de acuerdo a los esquemas de agrupamiento de 13 y 21 pseudocomponentes.	96
Tabla 4.15	Intervalo de las variables independientes de las regresiones lineales múltiples.	99
Tabla 4.16	Promedio de los errores relativos de los rendimientos de los 3 cortes típicos para los esquemas de 13 y 21 pseudocomponentes.	100
Tabla 4.17	Parámetros de la distribución gamma para los dos casos de operación de acuerdo a los esquemas 13 y 21 pseudocomponentes. El parámetro $\alpha$ es evaluado a partir de la correlación.	100
Tabla 4.18	Promedio de los errores relativos de los rendimientos de los productos FCC del algoritmo de termodinámica continua y las regresiones lineales múltiples.	104
Tabla 4.19	El coeficiente de correlación $R^2$ de las correlaciones lineales múltiples.	104
Tabla 4.20	Parámetros de la función de distribución gamma.	105
Tabla 4.21	Temperatura de mezclado.	108

---

# Nomenclatura

$a, b$	Parámetros en función de agotamiento, kg/kg
$a, b, c, d, e, f,$ $g, h, i$	Parámetros de la Ecuación (3.73)
$a_i$	Parámetros de la Ecuación (3.74)
$A_{ji}$	Factor de frecuencia
$A, B, E, F, M,$ $N, m$	Constantes de funciones de desactivación catalítica
$A_T$	Área transversal, m <sup>2</sup>
$b_{o,i}, b_{1,i}, b_{2i}$	Parámetros de la Ecuación (3.74.1)
$C$	Concentración, kmol/m <sup>3</sup>
$C_p$	Capacidad calorífica a presión constante, kJ/(kg K) o kJ/(kgmol K)
$C/A$	Relación catalizador/alimentación, kg/kg
$D_{ij}$	Difusividad de la especie $i$ en $j$
$E$	Energía de activación, kJ/kmol
$f$	Factor de fricción
$f_1, f_2, f_3, f_4$	Funciones características de las válvulas de control

---

$F$	Flujo másico, kg/s
$g$	Aceleración gravitacional, $m/s^2$
$H_{T_{alim}}$	Entalpía de la alimentación, kJ/kgmol
$H_{des}$	Entalpía de deserción, kJ/kg
$H_F$	Entalpía de formación, kJ/(kmol )
$H_{T_{mez}}$	Entalpía a la temperatura de mezclado, kJ/(mol)
$H_v$	Entalpía de vaporización, kJ/kg
$H_\chi$	Entalpía de combustión del coque, kJ/kg
$I$	Variable distribuida
$k$	Conductividad térmica
$k$	Constante de velocidad
$k_1, k_2, k_{f3}, k_4$	Constantes de las válvulas
$L$	Polinomio de Laguerre
$min$	Mínimo
$n$	Orden de reacción o número de puntos de cuadratura
$N$	Número de <i>lumps</i>
$N$	Número de moles
$P$	Presión, bar
$PM$	Peso molecular
$\overline{PM}_{7+}$	Peso molecular de una mezcla continua, alimentación o productos
$Q$	Calor
$\dot{Q}$	Flujo volumétrico, $m^3/s$
$r$	Eje radial, m
$R$	Constante universal de los gases
$R$	Velocidad de reacción, $kmol/(m^3 s)$
$R'$	Velocidad de reacción, $kmol/(kg s)$
$t$	Tiempo, s
$T$	Temperatura, K
$u$	Velocidad superficial, m/s
$u$	Punto de cuadratura,

---

---

$V$	Volumen de reacción, $m^3$
$w$	Factores peso
$W$	Inventario, kg
$X$	Conversión, % peso
$y$	Fracción mol, Ecuación (3.14.1)
$z$	Eje axial, m
$Z$	Fracción mol o peso, Ecuación (2.44)

*Letras griegas*

$\alpha, \beta, \gamma$	Parámetros de la función de distribución
$\alpha_d$	Constante de desactivación catalítica, kg/kg
$\beta, \gamma$	Constantes de funciones de desactivación catalítica
$\chi$	Contenido de coque, kg/kg
$\gamma$	Función de agotamiento, kg/kg
$\varepsilon$	Fracción volumétrica o vacía del gas, kg/kg
$\Gamma$	Función gamma
$\phi$	Función de desactivación del catalizador
$\lambda$	Relación atómica hidrógeno/carbono
$\mu$	Viscosidad, kg/(m s)
$\nu$	Coefficiente estequiométrico
$\theta$	Eje angular, m
$\rho$	Densidad, $kg/m^3$
$\sigma$	Relación molar CO/CO <sub>2</sub> en el catalizador

*Subíndices y superíndices*

$A$	Aire
$alim$	Alimentación
$b$	Ebullición
$CO$	Reacción homogénea CO, monóxido de carbono
$CO^*$	Reacción heterogénea CO, monóxido de carbono

---

<i>coq</i>	Coque
<i>den</i>	Lecho denso del regenerador
<i>dil</i>	Lecho diluido del regenerador
<i>g</i>	Gas
<i>gol</i>	Gasóleo
<i>i,j</i>	Especie, pseudocomponente o lump, i,j
<i>l</i>	Líquido
<i>mez</i>	Mezcla gas-sólido
<i>mf</i>	Torre de destilación fraccionadora
<i>f</i>	Fraccionador principal
<i>pl</i>	Precipitador electrostático
<i>ref</i>	Referencia
<i>rg</i>	Regenerador
<i>rs</i>	Riser
<i>rt</i>	Reactor
<i>R</i>	Reacción
<i>s</i>	Sólido, catalizador
<i>st</i>	Agotador
<i>sat</i>	Saturación
<i>v</i>	Vapor de dispersión o de agotamiento

## CAPÍTULO 2: Antecedentes

En este capítulo se presenta las generalidades del proceso FCC. Además, se realiza una revisión de los trabajos de la literatura que han presentado modelos matemáticos para una o más etapas del proceso FCC tales como: modelos cinéticos para la desintegración catalítica del gasóleo en el *riser*, modelos de desactivación durante las reacciones catalíticas, y modelos de combustión para el *regenerador*. Dado que una de las mayores contribuciones de este estudio es la descripción de las corrientes de entrada y salida del *riser* a través de la una distribución gamma de probabilidad, en este capítulo se aborda el concepto de termodinámica continua y sus aplicaciones.

---

## 2.1 GENERALIDADES DEL PROCESO FCC

Dentro de la industria de refinación del petróleo, el proceso de desintegración catalítica es uno de los más complejos, dado que está constituido por una serie de etapas que interactúa dinámicamente estableciendo equilibrios químicos, térmicos y mecánicos. Por lo tanto, para el entendimiento del proceso FCC en esta sección se discuten las generalidades del mismo; entre ellas, su descripción, la caracterización de la alimentación, las características del catalizador y la química de la desintegración de la alimentación.

### 2.1.1 Descripción del proceso FCC

A nivel mundial existen más de 400 unidades de desintegración catalítica con diferente configuración mecánica, hidrodinámica y de diseño, que procesan 12 millones de barriles por día. Muchas de las UFCC existentes, con diferentes configuraciones, han sido diseñadas o modificadas por las siguientes compañías: Exxon, Shell, UOP, M. W. Kellogg y Stone & Webster (Sadeghbeigi, 1995). A pesar de que las UFCC tienen configuración diferente, todas tienen un mismo objetivo que es convertir aquellas alimentaciones de peso molecular elevado y de bajo valor comercial en productos de peso molecular bajo y de alto valor comercial, como la gasolina de alto octanaje, principalmente.

El proceso FCC es complejo y está constituido por varias etapas que son: el precalentamiento de la alimentación, la vaporización de la alimentación, la reacción de desintegración, la separación de los productos del catalizador y la regeneración del catalizador. Una unidad FCC típica se muestra en la Figura 2.1. La alimentación de una UFCC consiste, principalmente, en una mezcla de parafinas, naftenos y aromáticos, y proviene de los fondos de la destilación atmosférica o de los destilados y/o fondos de la torre de vacío, aunque muchas refinerías mezclan las corrientes de ambas etapas de destilación. Los fondos de la torre de destilación fraccionada y los hornos proveen la energía necesaria para que la alimentación alcance una temperatura entre 533 y 643 K.

Después del precalentamiento, la alimentación es vaporizada para fomentar las reacciones de desintegración catalítica. Esta vaporización se logra cuando el catalizador caliente que proviene del *regenerador* se pone en contacto directo con la alimentación en la base de un tubo llamado *riser*. Para que este contacto sea eficiente, la alimentación es

---

atomizada en presencia de vapor de agua a través de boquillas de alta eficiencia lográndose que el hidrocarburo llegue a los sitios ácidos del catalizador.

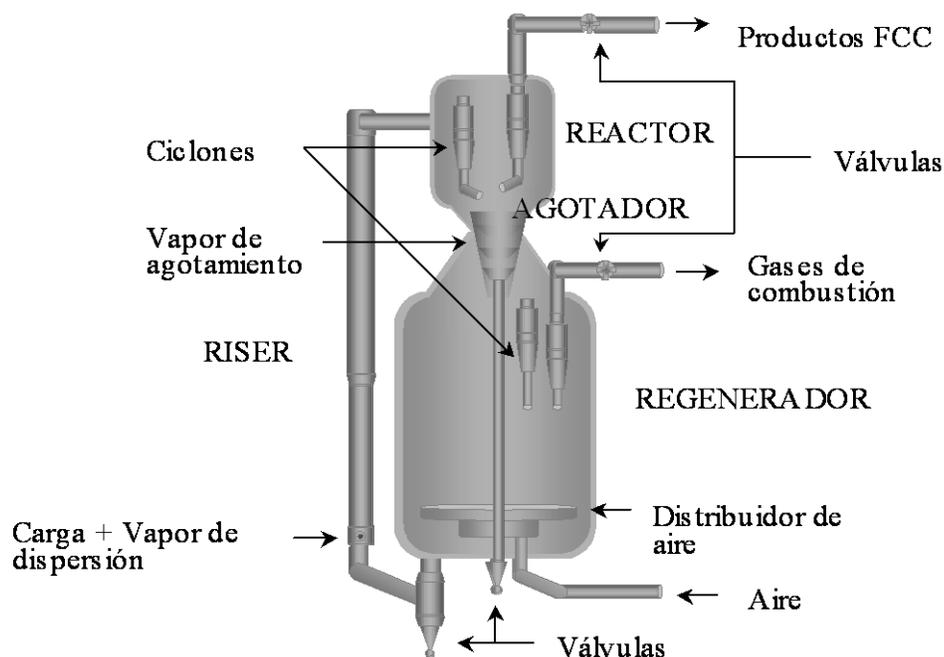


Figura 2.1 Unidad de desintegración catalítica.

La relación catalizador/alimentación (C/A) se encuentra dentro del intervalo de 4:1 y 9:1 en peso, y la temperatura del catalizador regenerado se encuentra dentro del intervalo de 900 y 1005 K. El reactor-regenerador es el corazón del proceso FCC. En las UFCC modernas, las reacciones de desintegración catalítica en flujo ascendente se llevan a cabo en el *riser* con un tiempo de contacto muy corto, de 2 a 4 segundos, antes que los productos de reacción sean separados del catalizador en el reactor. Este tiempo de contacto tan corto se debe a la elevada actividad de los catalizadores zeolíticos. Las reacciones de desintegración catalítica, de naturaleza endotérmica, se efectúan en fase vapor tan pronto la alimentación se vaporiza. El catalizador regenerado, con un elevado contenido energético, satisface el calor endotérmico para llevar a cabo la desintegración. La velocidad de los vapores de hidrocarburo es de 15 a 25 m/s y el volumen de expansión de éstos provoca el arrastre del catalizador a través del tubo. Como consecuencia de la desintegración, una especie deficiente de hidrógeno, denominada *coque*, se deposita en el catalizador reduciendo temporalmente su actividad.

---

Después de llevarse a cabo las reacciones de desintegración en el *riser*, los productos gaseosos y el catalizador entran a un dispositivo llamado *reactor*. En un principio, la función del *riser* era transportar al gasóleo y al catalizador hacia el reactor para que se llevaran a cabo la desintegración catalítica. Cuando empezaron a utilizarse los catalizadores zeolíticos, la mayoría de las reacciones de desintegración ocurrían en el *riser*; lo que trajo consigo el cambio de la función del reactor en las UFCC modernas. Actualmente, el reactor sólo sirve como espacio para los separadores tipo ciclón y como hogar para la sección de agotamiento. Los ciclones separan de 75 al 99% del catalizador el cual es enviado a la *sección de agotamiento* mientras que los productos gaseosos son enviados a la *torre de destilación fraccionadora*. En la torre de destilación fraccionada se separan los productos FCC de acuerdo a sus puntos de ebullición, algunos de ellos tienen aplicación dentro de la misma refinería, mientras que otros van al tanque de almacenamiento para posteriormente ser comercializados. El catalizador en la sección de agotamiento es sometido a la acción del vapor de agua para separar los hidrocarburos que aún se encuentran atrapados en la superficie catalítica. Para ello se usa de 2 a 5 kg de este vapor por cada 1000 kg de catalizador en circulación. El contacto se realiza en contracorriente, con una velocidad del vapor de 0.25 m/s y un *flux* de catalizador de 40 a 60 kg/m<sup>2</sup>s. Aún con este agotamiento una parte de los hidrocarburos se mantiene en los poros del catalizador y son quemados en el *regenerador* lo cual ocasiona una pérdida de productos FCC, un aumento de temperatura debido a la combustión del hidrógeno y la destrucción de la estructura cristalina del catalizador debido tanto al aumento de la temperatura como a la formación de vapor de agua.

Los principales objetivos del regenerador, mediante el calor exotérmico liberado de la combustión del coque, son restaurar la actividad del catalizador y proporcionar el calor necesario para llevar a cabo tanto la vaporización de la alimentación como las reacciones de desintegración en el *riser*. Los objetivos del regenerador hacen que el proceso FCC sea un proceso térmicamente autosostenido y altamente interactivo. Dependiendo de la calidad de la alimentación, el catalizador entra al *regenerador* con un contenido de 0.8 a 2.5 % de coque. El coque es un conjunto de componentes de C, H y trazas de N y S. En la Tabla 2.1 se muestran las reacciones que se llevan a cabo en el regenerador.

El aire es la fuente de oxígeno para la combustión del coque y es alimentado por uno o más compresores de aire. Los compresores de aire poseen una velocidad y presión tal que

mantienen al lecho catalítico en un estado fluidizado. El aire entra por el fondo del *regenerador* usando un distribuidor de aire para conseguir una fluidización adecuada del catalizador.

**Tabla 2.1** Reacciones en el regenerador con sus respectivos calores de reacción.

Reacción				Calor de reacción kJ/kg de reactivo
C	+	1/2O <sub>2</sub>	→ CO	9210
2CO	+	O <sub>2</sub>	→ 2CO <sub>2</sub>	23440
C	+	O <sub>2</sub>	→ CO <sub>2</sub>	32734
H <sub>2</sub>	+	1/2O <sub>2</sub>	→ H <sub>2</sub> O	120975
S	+	xO	→ SO <sub>x</sub>	9247
N	+	xO	→ NO <sub>x</sub>	-----

Existen dos regiones en el regenerador: el lecho denso situado encima del distribuidor, y el lecho diluido que se encuentra entre el lecho denso y la entrada del sistema de separadores tipo ciclón, y que contiene además menos catalizador. Los gases de combustión dejan el lecho denso y arrastran pequeñas cantidades de catalizador al lecho diluido, por lo que debe usarse la separación con ciclones. Los ciclones regresan al catalizador al lecho denso para evitar su pérdida. Por otro lado, el gas de combustión se dirige hacia un precipitador electrostático. El papel del precipitador electrostático es eliminar los contaminantes del gas de combustión antes de ser llevado a un sistema de recuperación de energía.

En el *regenerador*, la combustión de coque puede llevarse a cabo de manera parcial o completa. La combustión parcial nos indica que hay insuficiencia de O<sub>2</sub> y que el coque depositado sobre el catalizador gastado no es convertido totalmente a CO<sub>2</sub>. Por otra parte, la combustión total nos indica que el coque depositado en el catalizador gastado ha sido convertido casi totalmente a CO<sub>2</sub> empleando un exceso de O<sub>2</sub>. Actualmente, para cumplir las restricciones ambientales a los catalizadores del proceso FCC se le añaden promotores tales como platino, paladio y osmio, para oxidar catalíticamente CO a CO<sub>2</sub> en el lecho diluido.

En el proceso FCC existen varias válvulas que regulan el flujo del catalizador gastado, el flujo del catalizador regenerado, el flujo de aire, el flujo del gasóleo, el flujo de los gases de combustión y el flujo de los productos FCC. Las válvulas que comúnmente requieren de un

---

controlador son la del flujo del catalizador regenerado, para alcanzar la temperatura que permita llevar a cabo las reacciones de desintegración catalítica en el *riser*; la del flujo del aire para lograr una combustión completa del coque en el regenerador; y la del flujo del gasóleo para satisfacer la demanda de los productos de alto valor comercial, como la gasolina de alto octano.

### **2.1.2 Caracterización de la alimentación**

La fracción pesada de petróleo que tiene un punto de ebullición entre 603 y 823 K, llamada *gasóleo*, es comúnmente la alimentación de una UFCC y proviene de los fondos de la destilación atmosférica o de los destilados y/o fondos de la torre de vacío, aunque muchas refinerías mezclan las corrientes de ambas etapas de destilación. La alimentación del proceso FCC está constituida por un número grande de componentes y las técnicas sofisticadas, como la espectrometría de masas, resultan tediosas para determinar su composición química de manera rutinaria en una refinería. Entonces, la manera en que las refinerías conocen la composición de la alimentación es a través de correlaciones empíricas, las cuales requieren de la caracterización de la misma. Dentro del proceso FCC, se dice que la alimentación está caracterizada con el conocimiento de sus propiedades físicas, algunas de ellas son: grados API, que indican si un hidrocarburo líquido es ligero o pesado; curva de destilación, la cual nos informa sobre la calidad y composición de la alimentación; el punto de anilina y el índice de refracción, nos informan sobre la aromaticidad de la alimentación; el número de bromo, indica la capacidad para producir olefinas; y el índice de bromo, cantidad de olefinas. Kesler y Lee (1976), Riazi y Daubert (1980) y Watansiri *et al.* (1985) caracterizan las fracciones pesadas del petróleo mediante el conocimiento de sus constantes críticas y propiedades termodinámicas. Whitson (1983) emplea el modelo de distribución gamma para caracterizarlas, tomando al peso molecular del hidrocarburo como variable distribuida.

Se ha dicho que la alimentación del proceso FCC está constituida por una mezcla de hidrocarburos tales como las parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos (PONA). La manera fácil y rápida que han encontrado las refinerías para determinar la composición (PONA) de la alimentación es a través de las correlaciones empíricas. La refinería, al aplicar las correlaciones empíricas, determina que la alimentación está constituida por una mezcla de hidrocarburos: parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos.

---

Las parafinas o alcanos son hidrocarburos de cadena lineal o ramificada con fórmula química  $C_2H_{2n+2}$  donde  $n$  es el número de átomos de carbono. La alimentación está constituida principalmente de parafinas (del 50 al 65% en peso de la alimentación). Las alimentaciones parafínicas se desintegran fácilmente produciendo altos rendimientos de gasolina, pero con un índice de octano bajo.

Las olefinas o alquenos son hidrocarburos no saturados con fórmula química  $C_2H_{2n}$ , de naturaleza inestable y pueden reaccionar consigo mismos o con otros componentes como el oxígeno y el bromo en solución. Las olefinas no existen de forma natural, éstas aparecen cuando la alimentación se somete a una desintegración térmica o a otras operaciones de desintegración. Se encuentran en baja proporción en la alimentación (menos del 5% en peso de la alimentación) ya que producen compuestos indeseables como el coque.

Los naftenos o cicloalcanos son compuestos saturados y cíclicos que tienen la misma fórmula que las olefinas pero con características diferentes. Son deseables en la alimentación porque producen gasolina de alto octano. La gasolina que proviene de la desintegración de naftenos es más pesada y tiene más aromáticos que aquella proveniente de la desintegración de parafinas.

Los aromáticos, de fórmula  $C_nH_{2n-6}$ , son parecidos a los naftenos pero con un anillo insaturado. Son compuestos que contienen al menos un anillo bencénico. No son deseables en la alimentación debido a su baja capacidad para desintegrarse. En comparación con las parafinas, producen bajos rendimientos de gasolina, pero con alto octano.

Hoy en día las alimentaciones son más pesadas y contienen además un alto contenido de impurezas tales como N, S y metales, las cuales tienen efectos negativos en el funcionamiento de la unidad. Por ejemplo, el nitrógeno desactiva temporalmente al catalizador, mientras que los metales como el Ni, V y Na lo desactivan permanentemente. Por otro lado, las alimentaciones con alto contenido de azufre, antes de entrar a la UFCC, tienen que ser purificadas mediante un *hidrotratamiento* para cumplir con las normas ambientales. Dicho tratamiento eleva el costo de operación del proceso FCC. Finalmente, cabe mencionar que la composición de la alimentación determinará, hasta cierto punto, la selección del catalizador, condiciones de operación y los rendimientos de los productos FCC.

---

### 2.1.3 Caracterización de la gasolina

La gasolina, es una mezcla de hidrocarburos parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, nafténicos y aromáticos, que principalmente contienen moléculas con cadenas de cinco a doce carbonos, las cuales tienen un intervalo de ebullición de 310 y 500 K. El octanaje o número de octano es una medida de la calidad y capacidad antidetonante de las gasolinas para evitar las detonaciones y explosiones en las máquinas de combustión interna, de tal manera que se libere o se produzca la máxima cantidad de energía útil. Para determinar la calidad antidetonante de una gasolina, se efectúan corridas de prueba en un motor, de donde se obtienen dos parámetros diferentes:

- El Research Octane Number (Número de Octano de Investigación) que se representa como RON y se obtiene mediante una corrida de prueba en una máquina operada a una velocidad de 600 rpm y a una temperatura de entrada de aire de 324.7 K.
- El Motor Octane Number (Número de Octano del Motor) que se representa como MON y se obtiene mediante una corrida de prueba en una máquina operada a una velocidad de 900 rpm y con una temperatura de entrada de aire de 422 K.

Para propósitos de comercialización y distribución de las gasolinas, los productores determinan el octanaje comercial, como el promedio aritmético de los números de octano de investigación (RON) y el octano del motor (MON). La calidad antidetonante de una gasolina se mide usando una escala arbitraria de número de octano. En esta escala, se dio a iso-octano (que es poco detonante) un índice de octano de 100; y al n-heptano (que es muy detonante), un índice de octano de cero. La prueba de determinación del octanaje de una gasolina se efectúa en un motor especial de un solo cilindro, aumentando progresivamente la compresión hasta que se manifiesten las detonaciones. Posteriormente, se hace funcionar el motor sin variar la compresión anterior, con una mezcla de iso-octano y una cantidad variable de n-heptano, que representará el octanaje o índice de octano de la gasolina para la cual se procedió a la prueba y que tiene, por lo tanto, el mismo funcionamiento antidetonante de la mezcla de hidrocarburos. Así, por ejemplo, si una gasolina presenta propiedades antidetonantes similares a una mezcla de 95% de iso-octano y 5% de n-heptano, se dice que tiene un número de octano de 95. Durante la Segunda Guerra Mundial se descubrió que al agregar un químico denominado tetraetilo de plomo mejoraba sustancialmente el octanaje o poder antidetonante de la gasolina. Sin embargo, estas gasolinas con aditivos de plomo tienen sus desventajas: a) Los derivados

---

del plomo son altamente tóxicos y b) tales aditivos dañan los convertidores catalíticos que eliminan los contaminantes de los gases de escape. En la actualidad, un aditivo común en las gasolinas es el éter metil terbutílico, MTBE. El mayor problema con este compuesto es que se sospecha que es altamente carcinógeno y se mezcla fácilmente con el agua. Dado lo anterior se debe tener mucho cuidado al elaborar aditivos para elevar el octanaje de la gasolina. En México se comercializan dos tipos de gasolinas, la *Pemex Magna* con un número de octano de 87 y la *Pemex Premium* con un número de octano de 92.

#### **2.1.4 Caracterización del catalizador**

Los catalizadores empleados en el proceso FCC tienen un tamaño de partícula promedio de 75µm y están constituidos por un componente activo, una matriz y aditivos.

El componente activo es un aluminosilicato con estructura cristalina denominado *zeolita*, esta parte del catalizador es la que proporciona tanto la selectividad de los productos como la actividad del catalizador. En el mercado se han sintetizado más de 150 variedades de zeolitas con características diferentes. Las que tienen aplicación en el proceso FCC son: zeolitas X, zeolitas Y y ZSM-5. Las zeolitas X y Y tienen la misma estructura cristalina, pero la zeolita X tiene una relación sílice/alúmina menor y una menor estabilidad térmica e hidrotérmica que la zeolita Y. Por tal motivo, en la actualidad los procesos FCC utilizan la zeolita Y o variaciones de éstas, USY y REY. La ZSM-5 es una zeolita versátil que incrementa tanto el rendimiento de las olefinas ligeras como el número de octano (Sadeghbeigi, 1995; den Hollander, 2002).

Otro componente básico del catalizador es la matriz y está constituida por aluminosilicatos amorfos. Las funciones de la matriz son: a) soportar y dispersar el material activo (zeolita), b) resistencia al desgaste de la zeolita, c) servir como medio de transferencia del calor y d) captar y neutralizar los contaminantes tales como N y Na.

Los aditivos, preferentemente en forma sólida, se han utilizado para incrementar la flexibilidad y la eficiencia de las UFCC (Harding 2001). Por ejemplo, el platino acelera la combustión del CO en la fase densa del regenerador y disminuye las altas temperaturas de la fase diluida ocasionada por una sobre-combustión. Las tierras raras como el lantano y el cerio, por una parte, sirven de puentes para estabilizar los átomos de aluminio en la estructura de la zeolita cuando el catalizador se somete a altas temperaturas en el *regenerador* y, por otra,

---

incrementan la actividad del catalizador y la selectividad de la gasolina pero con una disminución en el octanaje. El antimonio evita que las alimentaciones con alto contenido de níquel desactiven permanentemente al catalizador.

El catalizador, antes de ser sometido a las reacciones de desintegración, es denominado *catalizador fresco* y al alcanzar su actividad mínima después de realizar varios ciclos en la UFCC se le conoce como *catalizador en equilibrio*.

### 2.1.5 Química de la desintegración

Una serie de reacciones complejas toman lugar después de que el gasóleo se vaporiza al ponerse en contacto directo con el catalizador caliente que proviene del regenerador. La complejidad de dichas reacciones se debe a que muchos de los productos primarios reaccionan para formar productos secundarios. Los productos primarios de la desintegración de gasóleos son parafinas y olefinas en el intervalo de ebullición de la gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>).

Las reacciones de desintegración experimentan la formación de iones carbonio, a partir del rompimiento de los enlaces carbono-carbono, mismos que son favorecidos a altas temperaturas debido a la naturaleza endotérmica de las reacciones catalíticas. Por otro lado, Sadeghbeigi (1995) y Avidan y Shinnar (1990) indican que, al mismo tiempo que se llevan a cabo las reacciones de desintegración catalítica, se hacen presentes las reacciones de desintegración térmica las cuales son indeseables, ya que los compuestos parafínicos del gasóleo forman un alto contenido de gas ligero y de olefinas poco ramificadas y altamente polimerizables, lo cual repercute en el rendimiento y la calidad del producto de mayor valor comercial, la gasolina. La desintegración térmica del gasóleo se efectúa mediante la formación de radicales libres. La formación de coque es compleja y hoy en día se tiene poco entendimiento. Compuestos insaturados tales como las olefinas, di-olefinas y olefinas policíclicas son muy reactivos y, como anteriormente se dijo, se polimerizan provocando la formación de coque. Las principales reacciones que ocurren en la desintegración catalítica son las siguientes:

Desintegración de parafinas a olefinas y parafinas ligeras.



---

Desintegración de olefinas a olefinas ligeras.



Desintegración de naftenos (cicloparafinas) a olefinas.



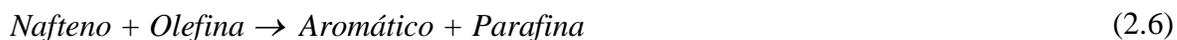
Isomerización de olefinas normales a iso-olefinas.



Isomerización de parafinas a iso-parafinas.



Transferencia de hidrógeno.



Transferencia del grupo alquilo.



Ciclización de olefinas a naftenos.



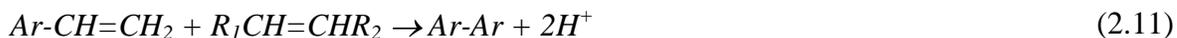
Deshidrogenación.



Dealquilación.



Condensación.



Formación del coque.



## 2.2 MODELOS CINÉTICOS DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA

En las reacciones cinéticas de desintegración catalítica resulta impráctico caracterizar al sistema reactivo en cada uno de sus componentes puros, ya que está constituido por un gran número de especies químicas y la caracterización de cada una de estas especies requiere de análisis de laboratorio muy costosos, como la espectrometría de masa, y que difícilmente están disponibles en una planta industrial. Debido a lo anterior, en la desintegración catalítica de gasóleos es útil expresar a los modelos cinéticos en términos de *lumps* o *pseudocomponentes*

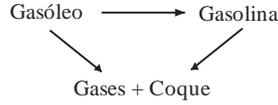
---

*en lugar de especies químicas puras.* En los primeros modelos basados en el *lumping*, los *lumps* eran definidos como un agrupamiento de componentes con características afines. Sin embargo, algunos *lumps* podían contener componentes de naturaleza diferente, por ejemplo, el *lump* de gases más coque (Blanding 1953, Weekman 1968, 1969; y Nace *et al.* 1971). En este trabajo, la definición de "*lump*" coincide con la definición de "pseudocomponente" ya que un pseudocomponente es un agrupamiento de varias especies químicas similares que se encuentran dentro de un intervalo de temperatura de ebullición o peso molecular, por ejemplo, la gasolina es un *lump* o pseudocomponente con un intervalo típico de temperatura de ebullición entre 310 y 500 K.

Blanding (1953) fue quien propuso el primer modelo cinético para describir la desintegración catalítica del gasóleo. Su modelo consistió en dos *lumps*, el reactivo (gasóleo) y el producto (gasolina, gases y coque). Posteriormente, varios modelos cinéticos se han propuesto para describir las reacciones de desintegración catalítica en el proceso FCC. A continuación se discuten algunos de ellos.

### **2.2.1 Modelo cinético de 3 *lumps***

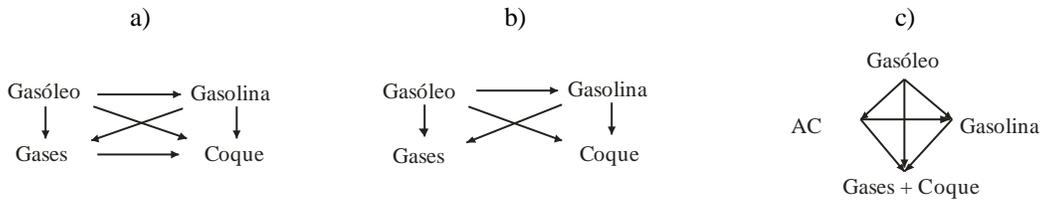
Weekman (1968, 1969) y Nace *et al.* (1971) describen las reacciones de desintegración catalítica a través de un modelo cinético de 3 *lumps* que son el gasóleo no convertido, la gasolina ligera, y los gases ligeros más coque como lo muestra la Figura 2.2. Estos autores consideran que el gasóleo se desintegra con una cinética de pseudo-segundo orden, y la gasolina y los gases con una de pseudo-primer orden. Nace *et al.* (1971) establecen que las constantes cinéticas dependen de la composición molecular de las especies químicas que constituyen a la alimentación. Así, las alimentaciones con alto contenido de aromáticos son más difíciles de desintegrar que aquellas que contienen parafinas y naftenos. Además, tales alimentaciones producen más coque ocasionando una desactivación más rápida del catalizador. Este modelo tiene la desventaja de no tener la capacidad de independizar las constantes cinéticas del tipo de alimentación y de emplear un mismo *lump* para agrupar al coque y a los gases ligeros.



**Figura 2.2** Modelo cinético de 3 *lumps*.

### 2.2.2 Modelo cinético de 4 *lumps*

El esquema cinético de 4 *lumps*, propuesto por Yen *et al.* (1987) y Lee *et al.* (1989), es similar al de 3 *lumps*, la principal diferencia es que considera al coque como un *lump* independiente y separado de los gases como lo ilustran las Figuras 2.3a y 2.3b. Estos modelos, como en el caso de Nace *et al.*, (1971) sostienen que las constantes cinéticas dependen de la alimentación. Lee *et al.* (1989) consideran que no existe interacción entre los gases y el coque. Por otro lado, Das *et al.* (1992) manifiestan que un objetivo de producción común es la maximización de los rendimientos de los aceites cíclicos por lo que proponen un modelo donde se independiza esta fracción de hidrocarburo del *lump* de gasóleo no convertido. En la Figura 2.3c se muestra el modelo cinético de Das *et al.*: gasóleo ( $T_b > 673$  K), aceites cíclicos, AC, ( $T_b$ , 433 – 673 K), gasolina ( $T_b$ ,  $C_5$ - 433) y gases más coque ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  y coque).



**Figura 2.3** Modelo cinético de 4 *lumps*. a) Modelo cinético de Yen, b) Modelo cinético de Lee, c) Modelo cinético de Das.

### 2.2.3 Modelo cinético de 5 *lumps*

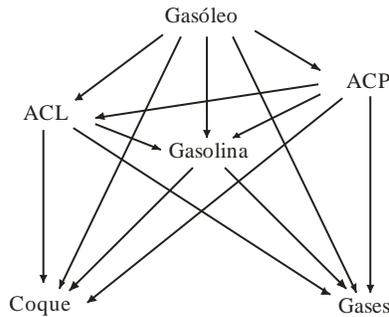
Larocca *et al.* (1990) describen la desintegración catalítica del gasóleo a través de un modelo cinético de 5 *lumps*. El gasóleo es dividido en tres grupos funcionales: parafinas (P), naftenos (N) y aromáticos (A), considerando además los *lumps* de gasolina y gases ligeros más coque. Este modelo también tiene la desventaja de agrupar en un solo *lump* a los gases y al coque. Corella *et al.* (1994) desarrollaron un modelo cinético de 5 *lumps* en donde los aceites cíclicos se separan del gasóleo y los gases y se separan del coque. Ambos modelos se muestran en la Figura 2.4.



**Figura 2.4** Modelo cinético de 5 *lumps*. a) Modelo cinético de Larocca. b) Modelo cinético de Corella.

### 2.2.4 Modelo cinético de 6 *lumps*

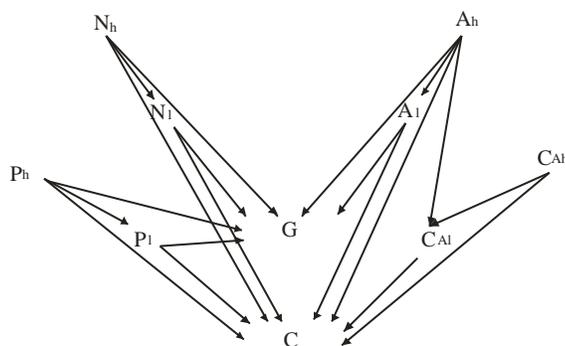
Takatsuka *et al.* (1984) describen la desintegración catalítica de gasóleos por medio de un modelo cinético de 6 *lumps* como lo muestra la Figura 2.5. Los *lumps* considerados en este modelo son: gasóleo ( $T_b > 810$  K), aceite cíclico pesado ( $T_b$ , 616 – 810 K), aceite cíclico ligero ( $T_b$ , 494 – 616 K), gasolina ( $T_b$ ,  $C_5$  – 494 K), gases ligeros y coque. El aceite cíclico pesado y el gasóleo tienen una cinética de pseudo-segundo orden y los demás *lumps* experimentan una cinética de pseudo-primer orden.



**Figura 2.5** Modelo cinético de 6 *lumps*.

### 2.2.5 Modelo cinético de 10 *lumps*

La Figura 2.6 muestra el modelo cinético de 10 *lumps* que fue desarrollado por Jacob *et al.* (1976) y está basado en las conclusiones de los trabajos de Weekman (1968, 1969) y de Nace *et al.* (1971). En el modelo de Jacob, el gasóleo es separado en grupos funcionales de hidrocarburos: parafinas, naftenos, aromáticos y átomos de carbono entre anillos aromáticos, tanto para la fracción pesada como para la ligera de la alimentación, además de considerar los *lumps* de gasolina y gases más coque. Este modelo también presenta la desventaja de agrupar los gases junto con el coque.



**Figura 2.6** Modelo cinético de 10 *lumps*. P: parafinas, N: naftenos, A: aromáticos,  $C_A$ : carbonos en anillos aromáticos, G: gasolina, C gases + coque. Los subíndices *h* y *l* indican la fracción pesada y ligera, respectivamente.

## 2.2.6 Otros modelos cinéticos

En la literatura existen otros modelos cinéticos basados en la técnica de *lumping*, por ejemplo, algunos de ellos son los modelos de 8 *lumps* (Sugungun *et al.*, 1998; Kraemer *et al.*, 1990; Hagelberg *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2005), 9 *lumps* (You *et al.*, 2006) y 13 *lumps* (Gao *et al.*, 1999). Otros modelos se basan en la descripción molecular de cada *lump* para representar las reacciones de desintegración catalítica de las alimentaciones de una UFCC (Pitault *et al.*, 1994). El inconveniente de estos modelos es que requieren de equipos muy sofisticados para determinar minuciosamente las especies químicas contenidas en los *lumps*. Hernández (2003) propone un modelo cinético que generaliza los modelos basados en la teoría del *lumping*. La estimación de parámetros es mejorada a partir del uso de distribuciones de probabilidad aunque el incremento el número de constantes cinéticas por determinar numéricamente puede ser extensivo.

## 2.3 MODELOS DE DESACTIVACIÓN CATALÍTICA

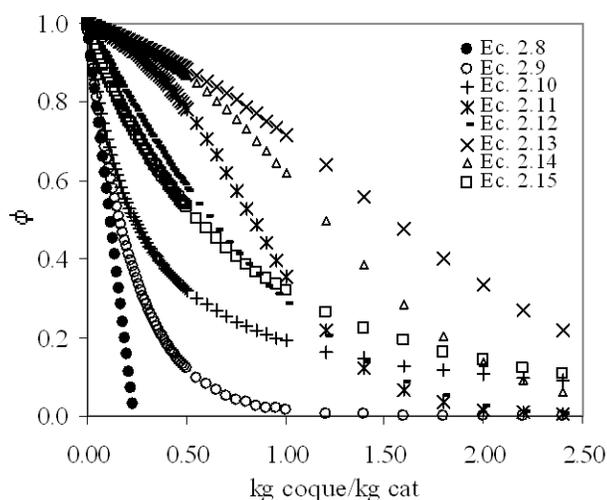
El coque se produce esencialmente al llevarse a cabo las reacciones de desintegración catalítica y se deposita en la superficie del catalizador reduciendo su actividad. Esta desactivación del catalizador repercute en la conversión del gasóleo y en los rendimientos de los productos del proceso FCC. Por tal razón, necesitamos modelos que nos describan la pérdida de actividad del catalizador mientras ocurren las reacciones de desintegración catalítica.

---

Voorhies (1945) fue quien propuso el primer modelo para describir la formación de coque sobre la superficie de un catalizador. Voorhies sugiere que dicha formación es función del tiempo de contacto entre la alimentación y el catalizador. Estudios posteriores demostraron que el parámetro de desactivación catalítica de Voorhies es insensible a la composición de la carga, el grado de conversión y la relación catalizador/alimentación.

Nace *et al.* (1971), Jacob *et al.* (1976), Corella *et al.* (1986) y Kraemer *et al.* (1991) reportan modelos de desactivación en función del tiempo de contacto entre el gasóleo y el catalizador. Por otra parte, Froment (1961), Forissier y Bernard (1991), Ying-Xun (1991), Pitault *et al.* (1994), Van Landeghem *et al.* (1996), y Gao *et al.* (1999) proponen una función de desactivación dependiente de la cantidad de coque depositado sobre el catalizador. La Tabla 2.2 muestra las expresiones matemáticas de las funciones de desactivación del catalizador. Los modelos en función de la cantidad de coque formado son más realistas debido a que consideran el grado de conversión del gasóleo de manera implícita.

En la Figura 2.7 se muestran las diferencias entre las funciones de desactivación reportadas en la literatura. Tales diferencias nos indican que no hay una función de desactivación preferible para fines de simulación. Las diferencias en la predicción de la desactivación se deben a que cada autor tiene sus propias técnicas para realizar los experimentos, al empleo de catalizadores distintos y a la definición propia de la desactivación.



**Figura 2.7** Función de desactivación con dependencia en el contenido de coque.

**Tabla 2.2** Modelos de la función de desactivación del catalizador reportadas en la literatura.

Referencia	Modelo	Constantes		
En función del tiempo de contacto				
Nace <i>et al.</i> (1971)	$\phi = e^{-\alpha_d t_c}$ (2.13)	Alimentación	$\alpha$	n
	$\phi = t_c^{-n}$ (2.14)	Parafinas Naftenos Aromáticos	30.5 25.5 40.1	0.72 0.60 0.83
Jacob <i>et al.</i> (1976)	$\phi = \frac{\alpha_d}{p^m \left( 1 + \beta t_c^\gamma \right)}$ (2.15)		No se reportan	
Takatsuka <i>et al.</i> (1984)	$\phi = e^{-\alpha_d t_c}$ (2.16)		No se reportan	
Kramer <i>et al.</i> (1991)	$\phi = e^{-\alpha_d t_c}$ (2.17)	T $\alpha_d$	773 K 0.089	823 K 0.047
	$\phi = A t_c^{-N}$ (2.18)	T A N	773 K 2.19 4.48	823 K 2.95 7.25
Corrella y Francés(1991)	$\phi = \frac{1}{1 + \beta t_c^\gamma}$ (2.19)		$\beta = 0.035$ $\gamma = 1$	
En función del contenido de coque [kg coque/kg cat.]				
Froment (1961)	$\phi = 1 - \alpha_d \chi$ (2.20)		$\alpha_d$	
	$\phi = e^{-\alpha_d \chi}$ (2.21)		4.22	
	$\phi = \frac{1}{1 + \alpha_d \chi}$ (2.22)			
Forissier y Bernard (1991)	$\phi = \frac{B+1}{B} \left[ 1 - \frac{1}{1 + B e^{-A\chi}} \right]$ (2.23)		A = 3.40 B = 15.00	
Ying-Xu (1991)	$\phi = \left( 1 - \beta \chi^M \right)$ (2.24)		$0.23 \leq \beta \leq 0.51$ $2.50 \leq M \leq 2.94$	
Pitault <i>et al.</i> (1994)	$\phi = \frac{B+1}{B + e^{A\chi}}$ (2.25)	Alimentación	A	B
		Aramco	2.18	22.28
		Montmirail Nigeria	1.40 1.12	6.71 2.17
Van Landeghem <i>et al.</i> (1996)	$\phi = \frac{E+F}{E + F e^{\left[ \frac{E+F}{E} \chi \right]}}$ (2.26)	Alimentación	E	F
		Aramco	2.03±0.70	0.17±0.10
		Montmirail Nigeria	1.01±0.30 0.86±0.40	0.43±0.10 0.40±0.10
Gao <i>et al.</i> (1999)	$\phi = \left( 1 + A \chi^B \right)$ (2.27)		A = 0.51 B = -2.78	

Cabe destacar que tanto la forma de las ecuaciones de las funciones de desactivación, que dependen del tiempo de corrida como las que dependen del contenido de coque, son independientes del modelo cinético, es decir, del número de *lumps* o de pseudocomponentes. Sin embargo, sus parámetros sí dependen de la desintegración de los mismos y del número de *lumps* considerados (Corella *et al.*, 1991).

Por otra parte, varios trabajos de la literatura consideran que la desactivación del catalizador en la desintegración catalítica no es selectiva, es decir, que todas las reacciones contribuyen de la misma manera en la desactivación del catalizador. Corella (1989) manifiesta que cada reacción de desintegración sí desactiva al catalizador de manera diferente trayendo consigo un incremento en el número de parámetros por determinar.

### 2.3 MODELOS CINÉTICOS DE COMBUSTIÓN

En las secciones anteriores se ha dicho que, al llevarse a cabo las reacciones de desintegración catalítica en el *riser*, se produce coque el cual obstruye los sitios ácidos del catalizador ocasionando la pérdida de su actividad. La actividad es recuperada mediante la combustión del coque en la parte del equipo conocida como *regenerador*. Los modelos cinéticos que describen este fenómeno presentan una cinética más simple que la cinética de desintegración catalítica. Esto se debe a que la mayor parte de las especies químicas involucradas en la combustión son identificables. En la literatura se han encontrado tres formas de describir las reacciones de combustión del coque:

- Arbel *et al.* (1995) y Secchi *et al.* (2001):

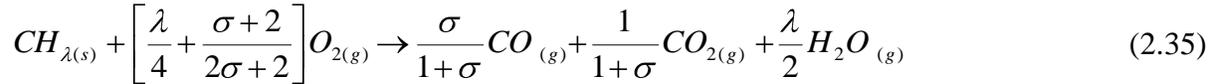


- Han *et al.* (2000, 2001):





- Krishna y Parkin (1985):



donde  $\sigma$  representa la relación molar  $CO/CO_2$ , Arthur (1951), y  $\lambda$  es la relación atómica hidrógeno/carbono del coque. Actualmente los catalizadores del proceso FCC pueden contener en su formulación promotores de combustión empleados para asegurar la combustión de monóxido de carbono a dióxido de carbono. Esto implica que la combustión del monóxido de carbono puede llevarse a cabo tanto por vía catalítica como por vía no catalítica. Es importante resaltar que, desde el punto de vista cinético, no existe diferencia entre las tres formas de describir la cinética del fenómeno de la combustión puesto que es la misma reacción pero ilustrada como reacciones elementales o globales.

En la literatura se han presentado expresiones de velocidad para la reacción del coque y para la combustión homogénea y heterogénea del monóxido de carbono. Hano *et al.* (1975), y Morley y de Lasa (1987) reportan expresiones para la velocidad de combustión del coque. Hano *et al.*, al igual que otros autores, establecen que la formación del coque es una reacción compleja y que su estructura varía con el tipo de alimentación y las condiciones de reacción. Además, ellos afirman que la velocidad de combustión del coque es independiente de su origen. Por su parte, Howard *et al.* (1973), Morley y de Lasa (1988) y Han *et al.* (2001a) proponen expresiones para la combustión homogénea del monóxido de carbono. Los parámetros cinéticos para la combustión heterogénea del monóxido de carbono han sido proporcionados en Ali y Rohani (1997). En la Tabla 2.3 se muestran las ecuaciones de velocidad de combustión del coque y del monóxido de carbono.

**Tabla 2.3** Ecuaciones de velocidad para las combustión del coque y del monóxido de carbono.

Autor	Ecuación	Constante cinética
<b>Oxidación del coque</b>		
Hano <i>et al.</i> (1975)	$R_{\chi} = k_{\chi} P_{O_2} \chi$ (2.36)	$k_{\chi} = 2.9607 \times 10^5 e^{\left[ \frac{-109673 \text{ kJ / kgmol}}{RT} \right]}$
Morley y deLasa (1987)	$R_{\chi} = \frac{k_{\chi} \chi C_{O_2}}{PM_{coq}}$ (2.37)	$k_{\chi} = 1.4 \times 10^8 e^{\left[ \frac{-125000 \text{ kJ / kgmol}}{RT} \right]}$
<b>Oxidación homogénea de CO</b>		
Howard <i>et al.</i> (1973)	$R_{CO} = k_{CO} C_{CO} C_{O_2}^{0.5} C_{H_2O}^{0.5}$ (2.38)	$k_{CO} = 1.3 \times 10^{11} e^{\left[ \frac{-125580 \text{ kJ / kgmol}}{RT} \right]}$
Morley y de Lasa (1988)	$R_{CO} = \frac{k_{CO} C_{CO} C_{CO_2}}{1 + 2 \times 10^6 (C_{CO} + C_{CO_2})^2}$ (2.39)	$k_{CO} = 6.9 \times 10^5 e^{\left[ \frac{-56000 \text{ kJ / kgmol}}{RT} \right]}$
Han <i>et al.</i> (2001a)	(2.24)	$k_{CO} = 3.5 \times 10^9 e^{\left[ \frac{-165000 \text{ kJ / kgmol}}{RT} \right]}$
<b>Oxidación heterogénea de CO.</b>		
Ali y Rohani (1997)	$R_{CO^*} = k_{CO^*} C_{CO} C_{O_2}^{0.5}$ (2.40)	$k_{CO^*} = 247.75 e^{\left[ \frac{-70740 \text{ kJ / kgmol}}{RT} \right]}$

## 2.5 SIMULACION DE CADA ETAPA DEL PROCESO FCC

En esta parte se citarán los principales estudios sobre el modelado matemático que describen cada una de las etapas del proceso FCC.

### 2.5 1 Vaporización

La alimentación se vaporiza cuando se pone en contacto directo con el catalizador regenerado, el cual tiene un alto contenido energético ya que posee una temperatura generalmente superior a 900 K; en esta parte del proceso FCC se considera que no existe reacción. Buchanan (1994) demuestra que la vaporización de la alimentación de una unidad FCC atomizada en finas gotas ocurre en milisegundos. La Tabla 2.4 muestra que el tiempo para calentar y vaporizar la alimentación atomizada del proceso FCC está en función del diámetro de gota que produce el atomizador. El calentamiento y la vaporización de la alimentación se realiza a las condiciones típicas de una UFCC industrial. Además, Buchanan establece que la transferencia de calor entre la alimentación atomizada y el catalizador es tan rápida que la temperatura del catalizador puede considerarse igual a la temperatura de la

alimentación, ya en fase gaseosa, una vez que se haya alcanzado la vaporización completa de la alimentación.

**Tabla 2.4** Tiempo para calentar y vaporizar la alimentación del proceso FCC

	Diámetro de la gota, $\mu\text{m}$					
	30	100	300	1000	2000	3000
Tiempo de calentamiento, ms	0.25	0.08	0.25	0.82	1.6	2.5
Tiempo de vaporización, ms	0.74	0.25	0.74	2.5	5.0	7.4
Tiempo total, ms	0.99	0.33	0.99	3.3	6.6	9.9

Theologos y Markatos (1999) demuestran que la vaporización se lleva a cabo antes de los 2 primeros metros de altura del *riser*. Por su parte, Mirgain *et al.*, (2000) describen el fenómeno de la vaporización a través de dos modelos: el modelo de la vaporización homogénea y el modelo de la vaporización heterogénea. En el modelo de la vaporización homogénea, los mecanismos de transferencia de energía que predominan entre el catalizador caliente y las gotas del hidrocarburo son la convección y la radiación. En el modelo de vaporización heterogénea, el mecanismo predominante es la conducción. Además, que la vaporización de la alimentación atomizada se beneficia cuando la porosidad del catalizador se encuentra entre el 70 y 90%.

## 2.5 2 Reacción

En la literatura existen varios trabajos que describen el *riser*. Theologos y Markatos (1993) propusieron un modelo matemático de tres dimensiones para describir el *riser*, y concluyeron que el balance de materia y energía en la dirección axial es suficiente para describir el *riser*. A partir de esto varios autores han descrito al *riser* únicamente en la dirección axial (Arbel *et al.*, 1995a, Ali y Rohani *et al.*, 1997, Arandes *et al.*, 2000, Han *et al.*, 2000, Secchi *et al.*, 2001). Por otra parte, Gupta y Subba Rao (2001) consideran que el *riser* consiste en  $N$  compartimientos de igual tamaño y en la base del *riser* cada compartimiento está constituido por tres fases: sólida (partículas catalíticas), gaseosa (la alimentación vaporizada y el vapor de dispersión) y líquida (la alimentación atomizada). Conforme avanza la reacción en el *riser*, en los compartimientos sólo existe la fase gas y la sólida.

---

### 2.5.3 Agotamiento

El agotador es el equipo menos estudiado de las UFCC. A este equipo se le inyecta vapor de agua para desorber los productos FCC que aún se encuentran atrapados en el catalizador para evitar que sean quemados en el *regenerador*. En esta etapa del proceso se considera que han cesado las reacciones de desintegración catalítica. Arbel *et al.* (1995a) introducen una expresión para calcular el hidrocarburo no desorbido en el catalizador y Hernández-Barajas (2003) modifica los parámetros de esta relación y considera que se comporta como un tanque agitado para establecer el balance de energía.

### 2.5.4 Regeneración

Se ha dicho que el *regenerador* está constituido por dos regiones. La primer región es un lecho denso en el cual se produce la mayor parte de la combustión del coque. La segunda región es un lecho diluido donde el monóxido de carbono desaparece para formar dióxido de carbono. El comportamiento en estado estacionario de la fase gas en el *regenerador* es descrito por el modelo de flujo pistón (Krishana y Parkin, 1985, Arandes *et al.*, 2000). Por otra parte, la fase sólida (el catalizador y el coque depositado sobre él) es la que rige la dinámica del proceso y es modelada por un conjunto de ecuaciones diferenciales con respecto al tiempo (Arandes *et al.*, 2000). Hernández (2003) modela una zona de transición entre el lecho denso y diluido. Esta zona de transición permite una descripción más realista de los fenómenos en el *regenerador*, además permite que haya estabilidad numérica en la solución del sistema de ecuaciones.

### 2.5.5 Dinámica a lazo abierto

Varios autores han analizado la dinámica a lazo abierto para conocer las respuestas dinámica de las variables del proceso: rendimientos de los productos FCC, productos de las reacciones de combustión y la temperatura en el *riser* y en el *regenerador*; a partir de las perturbaciones de las variables de proceso: flujo de catalizador, flujo y temperatura del aire, y flujo y temperatura de la alimentación del gasóleo (Arbel *et al.*, 1995a; Malay *et al.*, 1999; Arandes *et al.*, 2000; Hernández-Barajas, 2006). Además, también se ha demostrado que en el proceso FCC existe multiplicidad de estados estacionarios empleando diagramas de calor bajo una dinámica a lazo abierto (Arandes y de Lasa (1992), Arbel *et al.*, 1995b; Hernández-

Barajas, 2006). Los estudios de lazo abierto y multiplicidad de estados estacionarios referidos anteriormente seleccionan un modelo cinético para describir las reacciones en el *riser* y por tanto no muestran el efecto de diferentes modelos de desintegración catalítica de gasóleos en la multiplicidad de estados estacionarios.

## 2.6 TERMODINÁMICA CONTINUA

La termodinámica continua ha sido una alternativa para describir el comportamiento de una mezcla continua (Whitson, 1983; Cotterman *et al.*, 1985a,b; Soreide, 1989). Una mezcla continua es aquella que contiene un número grande de componentes, por ejemplo, las fracciones pesadas del petróleo,  $C_{7+}$ . En termodinámica continua, la composición de una mezcla continua es descrita a través de una función de distribución de alguna propiedad. Estos autores emplean la función de distribución gamma, teniendo como variable distribuida el peso molecular o la temperatura de ebullición, para describir las mezclas continuas:

$$F(PM) = \frac{(PM - \gamma)^{\alpha-1} \exp\left[-\frac{PM - \gamma}{\beta}\right]}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad (2.41)$$

donde  $F(PM)$  es la función de distribución gamma del peso molecular,  $\Gamma$  es la función gamma y  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  son los parámetros de la función de distribución. El parámetro  $\alpha$  proporciona la forma de la distribución, el parámetro  $\gamma$  expresa el valor mínimo de la variable distribuida y, por último, el parámetro  $\beta$  se calcula en función del peso molecular promedio de la mezcla.

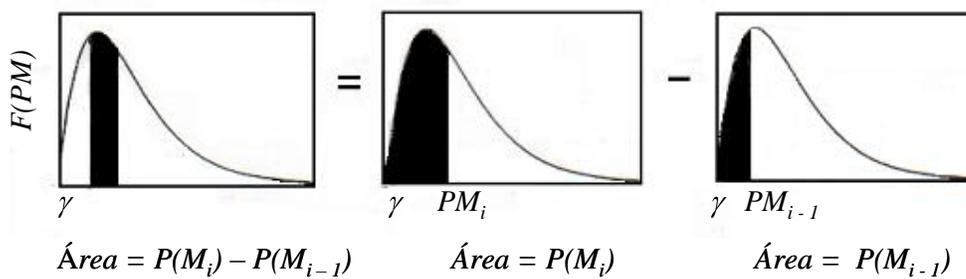
$$\beta = \frac{\overline{PM}_{7+} - \gamma}{\alpha} \quad (2.42)$$

La integración de la función de distribución gamma desde  $\gamma$  hasta  $PM_i$ , representa la función de probabilidad acumulada y es equivalente a la fracción, peso o mol, acumulada:

$$P(PM_i) = \int_{\gamma}^{PM_i} F(PM) dPM \quad (2.43)$$

donde  $P(PM_i)$  representa la área bajo curva de  $F(PM)$  desde  $\gamma$  hasta  $PM_i$ . Cuando  $PM_i$  tiende al infinito el valor de  $P(PM_i)$  se aproxima a la unidad. La fracción mol o peso  $Z_i$  de un pseudocomponente  $i$  que se encuentra en el intervalo  $PM_{i-1}$  hasta  $PM_i$ , es descrita por la integración de  $F(PM)$  en este intervalo, Figura 2.8.

$$Z_i = \int_{PM_{i-1}}^{PM_i} F(PM) dPM = P(PM_i) - P(PM_{i-1}) \quad (2.44)$$



**Figura 2.8** Representación gráfica de la relación entre la función de probabilidad,  $P(PM)$ , y la fracción, mol o peso, acumulada de la fracción pesada del petróleo,  $C_7^+$ .

El peso molecular promedio  $PM_i$  de este pseudocomponente está dado por la siguiente ecuación:

$$PM_i = \frac{\int_{PM_{i-1}}^{PM_i} PM F(PM) dPM}{Z_i} \quad (2.45)$$

y el peso molecular promedio de la mezcla se expresa:

$$\overline{PM}_{7+} = \int_0^{\infty} PM F(PM) dPM = \alpha\beta + \gamma = Z_i PM_i \quad (2.46)$$

---

### 2.6.1 Aplicaciones de la termodinámica continua

Cotterman y Prausnitz (1985a,b) emplearon la termodinámica continua para evaluar el punto de rocío del gas natural, la pérdida de solvente en un absorbedor de alta presión y el equilibrio *sol-gel* de un sistema polidisperso, poliestireno-ciclohexano. Además, a través de la termodinámica continua, tales autores describen el método de momentos y el método de la cuadratura para modelar el cálculo de flash de mezclas continuas. En el método de momentos desarrollan relaciones entre los parámetros de la función de distribución gamma de las corrientes de la alimentación, líquido y vapor, y los momentos estadísticos, primero y segundo, para evaluar equilibrio líquido-vapor. La media es el primer momento estadístico y la varianza es el segundo momento estadístico. Además, establecen; que en el cálculo del flash, el método de momentos no cumple el balance de masa satisfactoriamente. El método de la cuadratura evalúa el cálculo de flash de mezclas continuas a través del método de integración de la cuadratura de Gauss-Laguerre. Cotterman y Prausnitz escalan los puntos de la cuadratura del método de integración por medio de una relación empírica y demuestran que este método sí satisface satisfactoriamente el balance de masa. Cotterman y Prausnitz (1986) generalizan el método de integración de la cuadratura de Gauss-Laguerre para evaluar el equilibrio líquido-vapor de mezclas continuas, las cuales son descritas por la función de distribución gamma. La cuadratura Gauss-Laguerre generalizada aproxima una integral semi-infinita de una función arbitraria  $f(u)$  por una sumatoria de funciones peso. La fórmula para  $n$  puntos de cuadratura es:

$$\int_0^{\infty} f(u) du = \sum_{i=1}^n w_i u_i^{i-\alpha} e^{-u_i} f(u_i) \quad (2.47)$$

donde  $w_i$  y  $u_i$  son los factores peso y los puntos de la cuadratura, respectivamente. Los puntos de la cuadratura son las raíces de los polinomios de Laguerre  $L_n(\alpha-1)(u)$ :

$$L_n^{(\alpha-1)}(u) = \frac{1}{n!} \left[ (u+2n-2) L_{n-1}^{(\alpha-1)}(u) - (u-1) L_{n-2}^{(\alpha-1)}(u) \right] \quad (2.48)$$

donde  $L_0^{(\alpha-1)} = 1$  y  $L_1^{(\alpha-1)} = u - \alpha$ . Los polinomios de Laguerre son ortogonales. Los factores peso están dados por la siguiente expresión:

$$w_i = \frac{n! \Gamma(\alpha + 1) u_i^\alpha}{\Gamma(\alpha + 1) \Gamma(n+1)} \quad (2.49)$$

Calculados los puntos de la cuadratura  $u_i$  se relacionan con el correspondiente valor de la variable distribuida  $I_i$  del pseudocomponente  $i$  mediante:

$$u_i = \frac{I_i - \gamma}{\beta} \quad (2.50)$$

Cotterman y Prausnitz (1986) derivan una ecuación para evaluar la fracción mol para cada punto de la cuadratura, o bien, pseudocomponente:

$$Z_i = \beta \int_{b_{inicial}}^{b_{final}} u_i^{1-\alpha} e^{u_i} F(u_i) du_i \quad (2.51)$$

De esta manera, Cotterman y Prausnitz (1986) a través del método de integración de Gauss-Laguerre definen a los pseudocomponentes de una manera matemática.

Basados en el concepto de termodinámica continua, Vakili-Nezhaad *et al.*, (2001) evalúan la presión total del equilibrio líquido-vapor de mezclas continuas ideales y no ideales:

$$P = \int_{b_{inicial}}^{b_{final}} F(P^{sat}) dI \quad (2.52)$$

$$P = \int_{b_{inicial}}^{b_{final}} F(P^{sat}) \gamma(I, T) dI \quad (2.53)$$

La Ecuación (2.52) es la ecuación de Raoult y la Ecuación (2.53) es la ecuación de Raoult modificada.  $P^{sat}$  y  $\gamma(I, T)$  son la presión de saturación y el coeficiente de actividad de la mezcla continua, respectivamente.

En los pozos de extracción de petróleo, la caracterización de las fracciones pesadas del petróleo puede variar de una longitud a otra. Por lo tanto, los parámetros de la función de la

---

distribución gamma cambian. Lira-Galeana *et al.* (1994) bajo el concepto de termodinámica continua relacionan el método de momentos, desarrollado por Cotterman y Prausnitz, (1985), y la ecuación de estado PSRK para caracterizar la composición de las fracciones pesadas del petróleo en función de la profundidad de un pozo de extracción de petróleo a partir de la composición conocida a una altura de referencia.

Félix-Flores (2001) propone un algoritmo de optimización para determinar el parámetro  $\alpha$  de la función de distribución gamma de mezclas continuas. El algoritmo utiliza el método de Sección Dorada para encontrar el mínimo de la función objetivo  $\Sigma(X_{exp}-X_{cal})^2$ . Este mínimo representa el valor óptimo del parámetro  $\alpha$  de la función de distribución gamma.

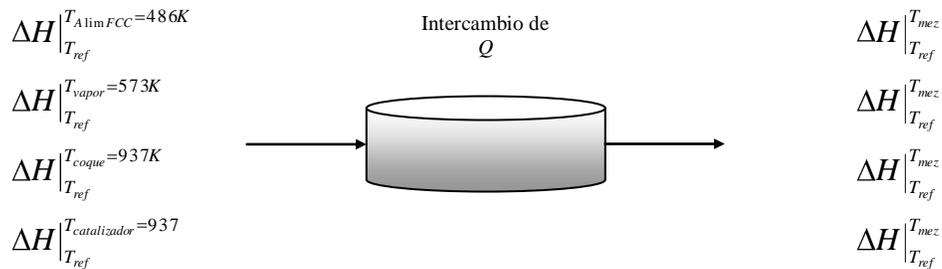
Basándonos en la descripción del proceso FCC, es indiscutible que, tanto la corriente de la alimentación del *riser*, de elevado peso molecular, como la corriente de los productos del *riser*, de peso molecular menor que el de la alimentación, contienen un número grande de componentes. Por lo tanto, la composición de ambas corrientes puede describirse a través de una función de distribución continua. En este trabajo la función de distribución gamma se empleará para caracterizar la composición de ambas corrientes. Finalmente, los *lumps* o pseudocomponentes quedan matemáticamente definidos a través del concepto de termodinámica continua.

# CAPÍTULO 3: Modelado Matemático y Estrategia de Solución

En este capítulo se modela cada sección de una UFCC, estableciendo los balances de materia y energía correspondientes a cada una de ellas de acuerdo al algoritmo de simulación establecido por Hernández-Barajas (2003). La vaporización, la reacción, el agotamiento y la regeneración son las etapas que se han incluido para modelar una UFCC. Empleando una base de datos industriales, las corrientes de entrada y salida del *riser* son caracterizadas a partir de la distribución gamma. Los parámetros de la distribución de productos son expresados en términos de los parámetros de la distribución gamma y propiedades fisicoquímicas de la alimentación, así como de variables de operación. Para conocer el avance de la reacción dentro del *riser*, se propone también una correlación para obtener los parámetros de la distribución gamma de la mezcla reaccionante en función de la longitud del *riser*. Por último, se incluye la ecuación del Balance de *Momentum* en el modelo de flujo pistón del *riser*.

### 3.1 ETAPA DE VAPORIZACIÓN

En la base del *riser*, el catalizador regenerado y con un alto contenido de energía, se pone en contacto directo con la alimentación líquida, previamente atomizada, para llevarla hasta su punto de ebullición y, posteriormente, hasta la vaporización. Una vez que la alimentación se encuentra en fase vapor, ésta se calienta hasta alcanzar la temperatura de mezclado. La etapa de vaporización se considera como un proceso instantáneo en ausencia de las reacciones de desintegración catalítica (Buchanan, 1994; Theologos y Markatos, 1999; Mirgain *et al.*, 2000). Por lo anterior, la vaporización se modela en estado estacionario con la suposición de mezclado perfecto sin reacción. El vapor que se inyecta en esta zona, cuyo papel es favorecer el contacto de la alimentación con los sitios ácidos del catalizador, es tomado en cuenta en el balance de energía. La Figura 3.1 muestra esquemáticamente las entalpías de la alimentación, vapor de agua y el catalizador en la base del *riser* antes y después de la vaporización. La Ecuación (3.1) describe matemáticamente el balance de energía en la base del *riser*



**Figura 3.1** Intercambio de calor en la base del *riser*. Las temperaturas a la entrada del *riser* son típicas de una UFCC.

$$\dot{Q}_{H_{Salida} - \Delta H_{Entrada}}^{\dot{Q}_{AlimFCC}} + \dot{Q}_{H_{Salida} - \Delta H_{Entrada}}^{\dot{Q}_{vapor}} + \dot{Q}_{H_{Salida} - \Delta H_{Entrada}}^{\dot{Q}_{coque}} + \dot{Q}_{H_{Salida} - \Delta H_{Entrada}}^{\dot{Q}_{catalizado}} = 0 \quad (3.1)$$

Arbel *et al.*, 1995a, Ali y Rohani *et al.*, 1997, Arandes *et al.*, 2000, Han *et al.*, 2000, Secchi *et al.*, 2001 y Hernández *et al.*, (2001) evalúan las entalpías de la alimentación, vapor, coque y catalizador considerando únicamente efectos térmicos, es decir, las entalpías son evaluadas a partir del  $C_p$  para determinar la temperatura de mezclado  $T_{mez}$ .

---

Calentamiento de la alimentación líquida	+	Vaporización de la alimentación	+	Calentamiento de la alimentación gaseosa	+	Calentamiento del vapor de dispersión	=	Calor proporcionado por: catalizador+coque
--	---	---------------------------------------	---	---	---	---	---	--

$$F_{gol} \overline{Cp}_l (T_b - T_{alim}) + F_{gol} \Delta H_v + F_{gol} \overline{Cp}_g (T_{mez} - T_b) + F_v \overline{Cp}_v (T_{mez} - T_v) + F_s \overline{Cp}_s (T_{mez} - T_s) + F_\chi \overline{Cp}_\chi (T_{mez} - T_s) \quad (3.2)$$

donde  $F_{gol}$ ,  $F_v$ ,  $F_\chi$ ,  $F_s$  son los flujos másicos de alimentación (gasóleo), vapor de agua, coque y sólido (catalizador), respectivamente.  $\overline{Cp}_l$  es la capacidad calorífica de la alimentación líquida y  $\overline{Cp}_g$  es la capacidades caloríficas de la alimentación después de la vaporización.  $\overline{Cp}_v$ ,  $\overline{Cp}_s$  y  $\overline{Cp}_\chi$  son las capacidades caloríficas del vapor de agua, el sólido y el coque, respectivamente.  $T_b$  es la temperatura de ebullición de la alimentación y  $T_{alim}$  es la temperatura de la alimentación a la entra del *riser*.  $T_v$  y  $T_s$  es la temperatura del vapor y del sólido que proviene del *regenerador*, respectivamente. Despejando la temperatura de mezclado,  $T_{mez}$ , de la Ecuación (3.2) se obtienen:

$$T_{mez} = \frac{F_s \overline{Cp}_s T_s + F_\chi \overline{Cp}_\chi T_s + F_{gol} \overline{Cp}_g T_b + F_v \overline{Cp}_v T_v - F_{gol} \overline{Cp}_l (T_b - T_{alim}) - F_{gol} \Delta H_v}{F_s \overline{Cp}_s + F_\chi \overline{Cp}_\chi + F_{gol} \overline{Cp}_g + F_v \overline{Cp}_v} \quad (3.3)$$

En este trabajo, la entalpía de la alimentación del proceso FCC es evaluada considerando tanto los efectos térmicos como los de presión. Los efectos de presión son evaluados aplicando termodinámica continua y una ecuación de estado cúbica para evaluar la temperatura de mezclado. Las entalpías de vapor de agua, coque y catalizador son evaluadas a partir de  $Cp$ . Entonces, la  $T_{mez}$  se expresa por:

$$T_{mez} = T_s - \frac{(H_{T_{mez}} - \Delta H_{T_{alim}})_{alim} + F_v \overline{Cp}_{pv} (T_{mez} - T_v) + F_\chi \overline{Cp}_{p\chi} (T_{mez} - T_s)}{F_s \overline{Cp}_{ps}} \quad (3.4)$$


---

---

Al utilizar termodinámica continua y ecuaciones de estado cúbicas, el cálculo de la  $T_{mez}$  es iterativo. Además, la  $T_{mez}$  evaluada con las Ecuaciones (3.3) y (3.4) son validadas por el simulador comercial Aspen Plus 10.2.

Las Ecuación (3.3) y (3.4) establecen el equilibrio térmico entre el catalizador, coque, vapor y la alimentación vaporizada a la  $T_{mez}$ . El equilibrio térmico es una condición de frontera a la entrada del *riser* para la mezcla gas-sólido. En esta etapa del proceso deben calcularse la concentración, densidad ( $\rho_g$ ), velocidad ( $u_g$ ) y la fracción volumétrica de la mezcla gaseosa ( $\epsilon$ ) que, además, servirán como condiciones de frontera para describir el *riser* a través del modelo de flujo pistón. La concentración y la densidad de la mezcla gaseosa, se calculan a partir de una ecuación de estado cúbica. Las expresiones para evaluar la velocidad,  $v_z$ , y la fracción vacía de la mezcla gaseosa, se discuten en la sección 3.6

### **3.2 BALANCES DE MASA Y ENERGÍA EN LA ETAPA DE REACCIÓN**

En las UFCC modernas, las reacciones de desintegración catalítica ocurren en un reactor tipo *riser*. Theologos y Markatos (1993) y Theologos *et al.* (1997) emplean un modelo de tres dimensiones para describir el *riser* y concluyen que la dinámica de este equipo es tan rápida que puede representarse satisfactoriamente a través de un modelo flujo pistón en estado estacionario. Por lo tanto, en el modelado del *riser*, la variación de la concentración de los productos FCC, la temperatura, la velocidad del gas, la densidad del gas, peso molecular del gas, la fracción volumétrica del gas y la desactivación del catalizador son funciones de la posición longitudinal.

#### **3.2.1 Balance de masa en el *riser***

En esta sección se establece el balance de materia, aplicado a cualquier modelo cinético, para describir los perfiles de los reactivos y productos del proceso FCC mientras se llevan a cabo las reacciones de desintegración catalítica en el *riser*. El reactor tipo *riser* posee la geometría de una tubería por lo que su modelado matemático se facilita empleando coordenadas cilíndricas. Entonces, para establecer el balance de masa en este sistema de coordenadas tomamos un elemento de volumen cilíndrico en el cual fluye una especie  $j$  que participa en el sistema reaccionante. Por lo tanto, se tiene:

---


$$\frac{\partial C_j}{dt} + u_r \frac{\partial C_j}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial C_j}{\partial \theta} + u_z \frac{\partial C_j}{\partial z} = D_{ij} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_j}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \right] + R_j \quad (3.5)$$

Se supone que el flujo del *riser* adquiere el comportamiento de un flujo pistón, lo cual implica que los cambios de la variable dependiente,  $C_j$ , con respecto a los ejes radial,  $r$ , y angular,  $\theta$ , y la dispersión axial son despreciables. Por lo tanto, la Ecuación (3.5) se transforma en:

$$\frac{\partial C_j}{dt} + u_z \frac{\partial C_j}{dz} = R_j \quad (3.6)$$

Debido a que la dinámica del *riser* es mucho más rápida que la del *regenerador*, la operación puede considerarse en estado pseudoestacionario; es decir, que los cambios de la concentración con respecto al tiempo son despreciables:

$$u_z \frac{\partial C_j}{\partial z} = R_j \quad (3.7)$$

La Ecuación (3.7) es una expresión muy sencilla y ha sido empleada por varios autores como Das *et al.* (1992), Arbel *et al.* (1995a), Ali y Rohani (1997), Malay *et al.* (1999), Arandes *et al.* (2000), Han *et al.* (2001a) y Hernández-Barajas (2006) para mostrar el perfil axial de la composición de las especies que intervienen en las reacciones de desintegración catalítica. La velocidad de reacción,  $R'_j$ , de las reacciones catalíticas fluido-sólido generalmente se expresa en unidades de masa del catalizador,  $kmol/kg s$  (Smith, 1998), y depende primordialmente de las concentraciones de las especies que participan en la reacción y de la temperatura. Si la desintegración catalítica de la alimentación de una UFCC es representada por un modelo cinético de  $N$  *lumps*, en donde cada uno de ellos se desintegra para dar lugar a la formación de *lumps* de menor peso molecular, entonces la expresión de velocidad de reacción para cada *lump* está dada por:

---

*Formación Desaparición*

$$R'_j = \sum_{i=1}^{j-1} \nu_{ij} k_{ij} C_i^{n_j} - \sum_{i=j+1}^N k_{ji} C_j^{n_j} \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (3.8)$$

en donde  $\nu_{ij}$  es el coeficiente estequiométrico,  $k_{ij}$  o  $k_{ji}$  es la constante cinética que depende de la temperatura de reacción, y  $n_j$  es el orden de la reacción. El coeficiente estequiométrico es la relación de pesos moleculares entre el *lump* que desaparece y el *lump* que se forma a partir de éste dependiendo de la ruta de reacción que le corresponda:

$$\nu_{ij} = \frac{PM_i}{PM_j} \quad (3.9)$$

La constante cinética está dada por la expresión de Arrhenius:

$$k_{ji} = A_{ji} e^{\frac{-E_{ji}}{RT}} \quad (3.10)$$

Blanding (1953) y Weekman (1968) realizaron experimentos de la desintegración catalítica de gasóleos encontrando que los *lumps* pesados pueden representarse por una cinética de pseudo-segundo orden, mientras que los *lumps* ligeros pueden representarse por una cinética de pseudo-primer orden. Takatsuka *et al.* (1984), Yen *et al.* (1987) y Lee *et al.* (1989), Das *et al.* (1992) y Ancheyta (1998) se basan en las conclusiones de estos autores para proponer modelos cinéticos para la desintegración catalítica de gasóleos. Por otra parte, las especies pesadas y ligeras en el modelo cinético que usan Arbel *et al.* (1995a) tienen una cinética de pseudo primer orden.

En los capítulos anteriores se ha dicho que las reacciones de desintegración catalítica producen coque y que éste se deposita en la superficie del catalizador, trayendo consigo su desactivación temporal, y ocasionando la disminución de la velocidad de reacción. Para considerar la pérdida de actividad, es importante incluir una función de desactivación catalítica en la expresión de la velocidad. Las funciones de desactivación reportadas en la literatura se

mostraron en el Capítulo 2. Por lo tanto, la expresión de velocidad considerando la desactivación está dada por:

$$R_j = R'_j \rho_s \left( -\varepsilon \phi \right) \quad (3.11)$$

donde  $\rho_s$ , y  $\phi$  son la densidad del sólido y la función de desactivación del catalizador. Sustituyendo la Ecuación (3.11) en la Ecuación (3.7) se obtiene:

$$u_z = \frac{dC_j}{dz} = R'_j \rho_s \left( -\varepsilon \phi \right) \quad (3.12)$$

La velocidad de la mezcla gaseosa,  $u_z$ , está dada por

$$u_z = u_g \varepsilon \quad (3.13)$$

Finalmente, la ecuación que describe el perfil axial de la concentración de cada *lump* es:

$$u_g \frac{dC_j}{dz} = \frac{\rho_s \left( -\varepsilon \phi \right)}{\varepsilon} R'_j \quad (3.14)$$

con las siguientes condiciones de frontera:

$$C_i \Big|_{Tmez} = C_o y_i; \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (3.14.1)$$

$$u_g \Big|_{Tmez} = u_g \Big|_{Tmez} \quad (3.14.2)$$

$$\varepsilon \Big|_{Tmez} = \varepsilon \Big|_{Tmez} \quad (3.14.3)$$

donde  $C_i(0)$ ,  $u_g(0)$ , y  $\varepsilon(0)$  indican que la concentración de cada *lumps*, velocidad de la alimentación en fase gas y la fracción volumétrica del gas han sido evaluadas en la base del *riser* inmediatamente después de la vaporización de la alimentación.  $C_o$  es la concentración total de la mezcla gaseosa evaluada a la temperatura de mezclado y  $y_i$  son las fracciones

molares de los *lumps* que participan en la reacción de desintegración catalítica. Las fracciones molares a la entrada del *riser* son evaluadas a partir de la curva de destilación TBP para la alimentación FCC .

El coque es un sólido y no puede caracterizarse a partir de su punto de ebullición tal como sucede con los *lumps* gaseosos. Por esta razón, el contenido de coque sobre el catalizador se evalúa a través de un balance de materia independiente. La ecuación que utiliza Hernández-Barajas (2003) para cuantificar la formación de coque sobre el catalizador, mientras las reacciones catalíticas se llevan a cabo, está en función de la conversión de la alimentación. Esta ecuación se basa en datos experimentales reportados en la literatura, la cual está dada por:

$$\frac{d\chi_{rs}}{dz} = \frac{k_{\chi} e^{\frac{-E_{\chi}}{RT}}}{c_A} \cdot \frac{\phi(\chi_{rs})}{(1-X)} \quad (3.15)$$

En el balance de materia del coque es necesario incluir la función de desactivación debido a que la formación del coque ( $\chi_{rs}$ ) depende de la actividad del catalizador. La Ecuación (3.15) nos indica que al incrementarse la temperatura se favorece la formación de coque. Además, nos indica también que cuando la conversión total ( $X$ ) tiende a cero la formación del coque es función de la temperatura de reacción, de la actividad del catalizador y de la relación catalizador/alimentación. La conversión total tiende a cero cuando la temperatura de reacción en el *riser* es baja. Por lo tanto, la formación del coque a bajas temperaturas sería insignificante. En el proceso FCC, la conversión total está definida por la suma de los rendimientos porcentuales de la gasolina, de los gases ligeros y el coque.

En este trabajo, el balance de materia independiente que cuantificará la formación del coque, mientras se llevan a cabo las reacciones de desintegración, está dado por:

$$\frac{d\chi_{rs}}{dz} = \frac{k_{\chi} e^{\frac{-E_{\chi}}{RT}}}{c_A} \cdot \frac{\phi(\chi_{rs})}{X} \quad (3.16)$$

El contenido de coque sobre el catalizador a la entrada del *riser* ( $\chi_o$ ) es la condición frontera:

---


$$\chi \circlearrowleft \chi_o \quad (3.16.1)$$

La razón de describir la formación de coque a través de la Ecuación (3.16) fue porque tal expresión mostró mayor capacidad de ajuste para los 26 casos de operación de planta, los cuales fueron utilizados para la realización de este trabajo. Los 26 casos de operación de una planta industrial se presentan en la Tabla A.1 del Apéndice A.

### 3.2.2 Balance de energía en el riser

Si establecemos el balance de energía para el mismo elemento de volumen cilíndrico referido en el balance de masa, tenemos:

$$\rho C_p \left[ \frac{\partial T}{\partial t} + u_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + u_z \frac{\partial T}{\partial z} \right] = k \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + Q +$$

$$2\mu \left\{ \left( \frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \left[ \frac{1}{r} \left( \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + v_r \right) \right]^2 + \left( \frac{\partial v_z}{\partial z} \right)^2 \right\} + \mu \left\{ \left( \frac{\partial v_\theta}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} \right)^2 + \right.$$

$$\left. \left( \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^2 + \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{v_\theta}{r} \right) \right]^2 \right\} \quad (3.17)$$

Los términos entre corchetes  $\left\{ \right\}$  corresponden a la disipación viscosa y generalmente se desprecia, excepto para sistemas con gradientes de velocidad elevados (Bird *et al.* 1995). Considerando las mismas suposiciones que se hicieron en el balance de masa se tiene:

$$\rho C_p u_z \frac{dT}{dz} = Q \quad (3.18)$$

La  $Q$  es el calor necesario para que se lleven a cabo las reacciones de desintegración, por lo cual corresponde al calor de reacción:

$$\rho C_p u_z \frac{dT}{dz} = -Q_R \quad (3.19)$$


---

El calor de reacción se calcula con base a los calores de formación de cada ruta específica de reacción a partir de:

$$Q_R = \sum_{i=1}^N R_j \Delta H_{F_j} \quad (3.20)$$

Si sustituimos la Ecuación (3.11) en la Ecuación (3.20) tenemos:

$$Q_R = \sum_{i=1}^{N-1} \left[ C_i^{n_i} \sum_{j=i+1}^N k_{ij} \Delta H_{F_j} \right] \rho_s (-\varepsilon) \quad (3.21)$$

Los rendimientos de los productos FCC y temperatura a la salida de los 26 casos de operación de una planta industrial se predicen satisfactoriamente cuando  $(\Delta H_{F_j})_{ji}$  se iguala al 70% de los valores que reportó Arbel *et al.* (1995a). Lo anterior probablemente se debe a que son alimentaciones con composiciones diferentes. Finalmente, la expresión final del balance de energía está dado por:

$$\rho_g C_p u_g \frac{dT}{dz} = - \sum_{i=1}^{N-1} \left[ C_i^{n_i} \sum_{j=i+1}^N k_{ij} \Delta H_{F_j} \right] \rho_s \frac{(-\varepsilon)}{\varepsilon} \quad (3.22)$$

con las siguientes condiciones de frontera:

$$C_i = C_{o_i} y_i; \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (3.22.1)$$

$$u_g = u_g \Big|_{T_{mez}} \quad (3.22.2)$$

$$\varepsilon = \varepsilon \Big|_{T_{mez}} \quad (3.22.3)$$

$$\chi = \chi_o \quad (3.22.4)$$

$$T_{rs} = T_{mez} \quad (3.22.5)$$

---

### 3.3 BALANCES DE MASA Y ENERGÍA EN LA ETAPA DE AGOTAMIENTO

En el Capítulo 1 se indicó que al finalizar las reacciones de desintegración catalítica a la salida del *riser*, los productos FCC y el catalizador con alto contenido de coque son enviados a al *reactor*. El coque con un alto contenido de coque comúnmente se le denomina *catalizador gastado*. Además, en las UFCC modernas el *reactor* sirve como espacio para los separadores tipo ciclón y como hogar para la etapa de agotamiento. A la entrada del *reactor*, los ciclones separan los productos FCC del catalizador. Los productos FCC son enviados a la torre de destilación fraccionadora mientras que el catalizador es enviado a la etapa de agotamiento. El catalizador, después de ser sometido bajo la acción del vapor en la etapa de agotamiento con el fin de recuperar los productos FCC que se encuentran atrapados en los poros de éste, se acumula en el *reactor* antes de ser enviado al *regenerador* para restablecer su actividad.

La acumulación del catalizador en el *reactor* contribuye a la dinámica del proceso FCC. La presión, el catalizador y el coque depositado sobre éste deben tomarse en cuenta en la dinámica del proceso. En el *reactor*, la presión influye en el movimiento de la válvula que se encuentra entre el *agotador* y el *regenerador*. El movimiento de esta válvula produce efecto en las variables del proceso, por ejemplo, en la temperatura del *riser*, en los rendimientos de los productos FCC, en la composición de los gases de combustión y en la temperatura del *regenerador*, principalmente.

En el *reactor*, la acumulación del sólido, catalizador más coque, y la de los productos FCC están en función de los flujos que entran y salen del mismo.

$$\frac{dW_s}{dt} = F_{s,rs} - F_{s,rg} \quad (3.23)$$

$$\frac{dW_g}{dt} = F_{g,rs} + F_{v,rs} - F_{g,mf} \quad (3.24)$$

En donde  $t$  es el tiempo,  $(F_s)_{rs}$  es el flujo del catalizador que sale del *riser*,  $(F_s)_{rg}$  es el flujo del catalizador que se dirige hacia al *regenerador*,  $(F_g)_{rs}$  es el flujo de gas que sale del *riser*,  $(F_g)_{mf}$  es el flujo de gas que se dirige a la torre de destilación fraccionadora,  $(F_v)_{st}$  es el

flujo de vapor que se inyecta para llevar a cabo el agotamiento,  $(W_s)_{rt}$  y  $(W_g)_{rt}$  es la cantidad de catalizador y gas acumulada en el *reactor*.

La desorción de los productos FCC ocasiona una diferencia de temperaturas entre la salida del *riser* y la salida del agotador. Por lo tanto, la temperatura del agotador está dada, principalmente, por esta diferencia de temperatura.

$$\frac{dT_{rt}}{dt} = \frac{F_s (C_{rs} - T_{rt}) - \Delta T_{rt}}{V_s} \quad (3.25)$$

$$\Delta T_{st} = T_{rs} - T_{st} \quad (3.25.1)$$

con la condición inicial de la temperatura del *reactor* ( $T_{rt}$ ) es la temperatura final del *riser*:

$$T_{rt} = T_{rs} \quad (3.25.2)$$

El movimiento de la válvula, que se encuentra entre el *reactor* y el *regenerador*, es regulada por lo cambios de presión que se presentan en el *reactor*. Por lo tanto, es necesario considerar tales cambios. La Ley de Gases Ideales es adecuada para evaluar los cambios de presión en este equipo debido a que la presión total de operación es baja. Entonces, el cambio de presión está dado por:

$$\frac{dP_{rt}}{dt} = P_{rt} \left[ \frac{1}{N_{rt}} \frac{dN_{rt}}{dt} + \frac{1}{T_{rt}} \frac{dT_{rt}}{dt} - \frac{1}{V_{rt}} \frac{dV_{rt}}{dt} \right] \quad (3.26)$$

El cambio en el número de moles ( $N_{rt}$ ) y en el volumen del gas ( $V_{rt}$ ) son considerados y se expresan mediante:

$$\frac{dN_{rt}}{dt} = PM_g \frac{dN_{rt}}{dt} \quad (3.27)$$

$$\frac{dV_{rt}}{dt} = \dot{Q}_{rs} - \dot{Q}_{mf} \quad (3.28)$$

donde  $PM_g$  es el peso molecular de los productos FCC,  $\dot{Q}_{rs}$  es el flujo volumétrico del gas que sale del riser y  $\dot{Q}_{mf}$  es el flujo volumétrico del gas que se dirige a la torre de destilación. Finalmente, se establece un balance global para el coque en el reactor. El contenido de coque sobre el catalizador no se ve afectado por el proceso del agotamiento. Por lo tanto, el balance de coque es una función de sus valores a la entrada y salida del reactor:

$$\frac{d\chi_{rt}}{dt} = \frac{F_s}{V_s} (\chi_{rs} - \chi_{rt}) \quad (3.29)$$

la relación coque/catalizador a la salida del riser es la condición inicial:

$$\chi_{rt} = \chi_{rs} \quad (3.29.1)$$

El agotador se modela como un tanque agitado sin reacción y en estado estacionario. Arbel *et al.* (1995a) propone una función lineal que permite evaluar la cantidad de hidrocarburo no desorbido. Hernández-Barajas *et al.* (2006) modifica los parámetros de esta función y la combina con el balance de energía para determinar la caída de temperatura entre la salida del riser y la salida del agotador. La expresión del hidrocarburo no desorbido es:

$$\gamma = 1 + b \left( -k_\gamma \frac{F_v}{V} \right) \quad \text{con } a = 0.0002, b = 0.0038, k_\gamma = 1/(F_v)_{max} \quad (3.30)$$

Puesto que se considera que el agotador se comporta como un tanque agitado, los hidrocarburos, el catalizador gastado y el vapor de agotamiento se mezclan perfectamente. De acuerdo a esto, al aplicar el balance de energía se establece que hay una pérdida de energía debido a la desorción de los hidrocarburos que se encuentran atrapados en el catalizador gastado. Además, que los hidrocarburos, el catalizador gastado y el vapor de agotamiento se encuentran en equilibrio térmico:

---


$$T_{st} = \frac{F_g C_{p_g} + F_s C_{p_s} + F_\chi C_{p_\chi} \bar{T}_{rs} + F_v C_{p_v} T_v - F_{des} \Delta H_{des}}{F_g C_{p_g} + F_s C_{p_s} + F_\chi C_{p_\chi} + F_v C_{p_v}} \quad (3.31)$$

donde:

$$F_{des} = \gamma_{\min} - \gamma = k_\gamma b F_v F_s, \quad \gamma_{\min} = a + b \quad (3.32)$$

$$\Delta H_{des} = 43.327 + \frac{57615.4}{PM} \quad (3.33)$$

La correlación anterior está expresada en kJ/kg y es válida en el intervalo de peso molecular de 40 a 400 daltons, y las condiciones típicas de operación de una UFCC (Hernández-Barajas, 2003).

### 3.4 BALANCES DE MASA Y ENERGÍA EN LA ETAPA DE REGENERACIÓN

Al concluir la etapa de reacción, el catalizador se encuentra desactivado por el alto contenido de coque que se depositó sobre su superficie catalítica mientras se llevaban a cabo las reacciones de desintegración. El catalizador recupera su actividad al quemar el coque en el *regenerador*. El *regenerador* está constituido por dos regiones: el lecho denso y el lecho diluido. En el lecho denso se acumula una cantidad apreciable de catalizador por varios minutos mientras ocurre la combustión del coque a CO y CO<sub>2</sub>. Los gases de combustión dejan el lecho denso y arrastran pequeñas partículas de catalizador al lecho diluido, por lo que deben usarse la separación con ciclón para que el catalizador regrese al lecho denso, evitando así pérdidas apreciables del catalizador. La oxidación de CO a CO<sub>2</sub> que no se llevó a cabo en el lecho denso, se realiza en el lecho diluido ocasionado un aumento de temperatura debido a que la oxidación de CO a CO<sub>2</sub> produce 2.5 veces más calor que de coque a CO.

#### 3.4.1 Balances de masa y energía en el lecho denso

El catalizador y el coque rigen la dinámica del *regenerador* debido a que se acumulan en el lecho denso por varios minutos antes de ingresar al *riser*. Por lo tanto, son variables que dependen del tiempo. Por otra parte, los gases de combustión serán modelados en estado pseudo-estacionario dado que abandonan rápidamente al lecho denso.

Los gases de combustión se comportan como un flujo pistón mientras ascienden por los espacios vacíos del lecho denso. Por lo tanto, las ecuaciones que describen el perfil molar de los gases de combustión de acuerdo a la ecuación estequiométrica utilizada por Krishna y Parkin (1985) son:

$$\frac{dN_{O_2}}{dz} = A_T \left[ \left( \frac{\lambda}{4} + \frac{\sigma + 2}{2\sigma + 2} \right) \frac{R_{\chi} \rho_s}{PM_{\chi}} \epsilon + R_{CO} \epsilon + R_{CO'} \rho_s \epsilon \right] \quad (3.34)$$

$$\frac{dN_{CO}}{dz} = A_T \left[ - \frac{\sigma}{1 + \sigma} \frac{R_{\chi} \rho_s}{PM_{\chi}} \epsilon + 2R_{CO} \epsilon + 2R_{CO'} \rho_s \epsilon \right] \quad (3.35)$$

$$\frac{dN_{CO_2}}{dz} = A_T \left[ - \frac{\sigma}{1 + \sigma} \frac{R_{\chi} \rho_s}{PM_{\chi}} \epsilon + 2R_{CO} \epsilon - 2R_{CO'} \rho_s \epsilon \right] \quad (3.36)$$

$$\frac{dN_{H_2O}}{dz} = A_T \epsilon \left( \frac{\lambda}{2} \frac{R_{\chi} \rho_s}{PM_{\chi}} \right) \quad (3.37)$$

$$\frac{dN_{N_o}}{dz} = 0 \quad (3.38)$$

con las siguientes condiciones de frontera:

$$N_{N_2} = 0.788 N_A \quad (3.39.1)$$

$$N_{O_2} = 0.212 N_A \quad (3.39.2)$$

$$N_{CO_2} = N_{CO} = N_{H_2O} = 0 \quad (3.39.3)$$

$N_A$  es el número de moles de aire,  $A_T$  es el área transversal del *regenerador*,  $PM_{\chi}$  es el peso molecular del coque,  $\lambda$  es la relación atómica hidrógeno/carbono,  $\sigma$  es la relación molar CO/CO<sub>2</sub> (Arthur, 1951),  $\rho_s$  la densidad del sólido, y  $\epsilon$  la fracción volumétrica de los gases de combustión. Las  $R_{\chi}$ ,  $R_{CO}$  y  $R_{CO'}$  son las velocidades de reacción del coque y del monóxido de carbono, homogénea y heterogénea, respectivamente. Las ecuaciones de estas velocidades se muestran en la Tabla 2.3. El primer término del lado derecho de las Ecuaciones (3.34) a (3.36) representa la oxidación del coque, el segundo y el tercero corresponden a la oxidación

homogénea y heterogénea del monóxido de carbono, respectivamente. La Ecuación (3.37) representa la formación del vapor de agua a partir de la oxidación del coque y la Ecuación (3.38) nos indica que el nitrógeno es un gas inerte y, por lo tanto, no sufre cambios mientras se llevan a cabo las reacciones de combustión.

Además, se considera que el lecho denso se comporta como un tanque perfectamente agitado e isotérmico debido a que acumulan una gran cantidad de catalizador. Por lo tanto, el balance de energía para el lecho denso está dado por:

$$\frac{dT_{den}}{dz} = 0 \quad (3.40)$$

donde  $T_{den}$  es la temperatura del lecho denso.

El catalizador y el coque que se encuentran acumulados en el *reactor* y en el lecho denso del *regenerador* rigen la dinámica del proceso FCC. La acumulación del catalizador y la de los gases de combustión en el *regenerador* dependen de los flujos que entran y salen de este equipo. Entonces, las ecuaciones están dadas por:

$$\frac{d(W_s)_{rg}}{dt} = (F_s)_{rg} - (F_s)_{rs} \quad (3.41)$$

$$\frac{d(W_g)_{rg}}{dt} = F_A - (F_g)_{pl} \quad (3.42)$$

donde  $(F_s)_{rg}$  es el flujo de entrada del sólido al *regenerador*,  $(F_s)_{rs}$  es el flujo del catalizador que se dirige al *riser*,  $F_A$  flujo de aire,  $(F_g)_{pl}$  corresponde al flujo de gases de combustión que se dirige al precipitador electrostático,  $(W_s)_{rg}$  es la cantidad de sólido acumulado en el *regenerador* y  $(W_g)_{rg}$  es la cantidad de gases de combustión acumulada en el *regenerador*.

El movimiento de la válvula que se encuentra entre el *regenerador* y el *riser* es regulada por los cambios de presión que se presentan en el *regenerador*. Por lo tanto, es necesario considerar tales cambios. La Ley de Gases Ideales es adecuada para evaluar los cambios de presión en este equipo debido a que la presión total de operación es baja. Entonces, el cambio de presión está dado por:

$$\frac{dP_{rg}}{dt} = P_{rg} \left[ \frac{1}{N_{rg}} \frac{dN_{rg}}{dt} + \frac{1}{T_{den}} \frac{dT_{den}}{dt} - \frac{1}{V_{rg}} \frac{dV_{rg}}{dt} \right] \quad (3.43)$$

El cambio en el número de moles ( $N_{rg}$ ) y en el volumen del gas ( $V_{rg}$ ) son considerados y se expresan mediante:

$$\frac{dV_{rg}}{dt} = PM_g \frac{dN_{rg}}{dt} \quad (3.44)$$

$$\frac{dV_{rg}}{dt} = \dot{Q}_A - \dot{Q}_{pl} \quad (3.45)$$

donde  $PM_g$  es el peso molecular de los gases de combustión,  $\dot{Q}_A$  flujo volumétrico del aire y  $\dot{Q}_{pl}$  flujo volumétrico de los gases de combustión

Por otra parte, el balance del coque está en función del coque depositado sobre el catalizador gastado y la cantidad consumida durante la combustión:

$$\frac{d\chi_{rg}}{dt} = \frac{F_{s,rt} \chi_{rt} - F_{s,rg} \chi_{rg} - F_{\chi}}{V_{s,rg}} \quad (3.46)$$

Un balance de energía global se establece en el lecho denso para modelar los cambios de temperatura con respecto al tiempo. Este balance incluye la entalpía de combustión del coque y los calores sensibles de las especies participantes en las reacciones de combustión:

$$V_{s,rg} C_{p_s} \frac{dT_{den}}{dt} = F_{\chi} \Delta H_{\chi} + F_{s,rt} C_{p_s} T_{rt} - F_{s,rg} C_{p_s} T_{den} + F_{sc} C_{p_s} (T_{sc} - T_{den}) + F_{\chi} C_{p_{\chi}} (T_{rt} - T_{den}) + F_A C_{p_A} (T_A - T_{den}) \quad (3.47)$$

donde  $F_{sc}$  y  $T_{sc}$  son el flujo y la temperatura del sólido que provienen de los ciclones que se encuentran en el *regneerador*.

### 3.4.2 Balances de masa y energía en el lecho diluido

El lecho diluido no contribuye a la dinámica del proceso debido a la ausencia apreciable del catalizador. Entonces, la manera de modelar esta zona del *regenerador* es a través de los balances de materia y energía en estado estacionario. Los gases de combustión en el lecho diluido se comportan como un flujo pistón y las ecuaciones que modelan los balances de masa son:

$$\frac{dN_{O_2}}{dz} = A_T [R_{CO}\varepsilon + R_{CO'}\rho_s (-\varepsilon)] \quad (3.48)$$

$$\frac{dN_{CO}}{dz} = A_T [R_{CO}\varepsilon + 2R_{CO'}\rho_s (-\varepsilon)] \quad (3.49)$$

$$\frac{dN_{CO_2}}{dz} = A_T [2R_{CO}\varepsilon - 2R_{CO'}\rho_s (-\varepsilon)] \quad (3.50)$$

$$\frac{dN_{H_2O}}{dz} = 0 \quad (3.51)$$

$$\frac{dN_{N_2}}{dz} = 0 \quad (3.52)$$

Las Ecuaciones (3.48) a (3.50) nos indican que la combustión del coque ha sido llevada hasta su totalidad en el lecho denso y que en el lecho diluido sólo tiene lugar la reacción de CO a CO<sub>2</sub>. Por otra parte, si consideramos que la combustión del coque, C a CO<sub>2</sub>, puede ocurrir en el lecho diluido sólo tenemos que aplicar las mismas ecuaciones del balance de masa para las especies gaseosas del lecho denso, Ecuaciones (3.34) a (3.38). En esta consideración se debe tener en cuenta que la fracción volumétrica del gas  $\varepsilon$  es diferente para ambos lechos.

Las condiciones fronteras para el lecho diluido son:

$$N_{N_2} = N_{N_2} \left( \left. \varepsilon_{den} \right|_{z=0} \right) \quad (3.53.1)$$

$$N_{O_2} = N_{O_2} \left( \left. \varepsilon_{den} \right|_{z=0} \right) \quad (3.53.2)$$

$$N_{CO} = N_{CO} \left( \left. \varepsilon_{den} \right|_{z=0} \right) \quad ($$

3.53.3)

$$N_{CO_2} = N_{CO_2} \dot{V}_{den} \quad (3.53.4)$$

$$N_{H_2O} = N_{H_2O} \dot{V}_{den} \quad (3.53.5)$$

El balance de energía para el lecho diluido esta dado por:

$$\left[ W_s C p_s + \sum_{i=1}^{N_c} N_i \frac{dH_i}{dT} \right] \frac{dT_{dil}}{dz} = A \left[ \Delta H_{CO} \frac{dN_{CO}}{dz} - \frac{\Delta H_L}{V} \right] \quad (3.54)$$

con la condición de frontera:

$$T_{dil} \dot{V}_{den} = T_{den} \quad (3.54.1)$$

### 3.5 VÁLVULAS DE PROCESO FCC

Los flujos del catalizador y los flujos de los gases son regulados por medio de válvulas. Por lo tanto, es necesario incorporar ecuaciones para que por medio de la acción de un controlador nos cuantifiquen estos flujos. Las válvulas que existen en UFCC son:

Entre el *reactor* y el *regenerador* existe una válvula que regula el catalizador gastado y su expresión matemáticas esta dada por:

$$\dot{V}_{s \rightarrow g} = K_1 f_1 \sqrt{\Delta P_1} \quad (3.55)$$

$$\Delta P_1 = P_{rt} + \left( \frac{\dot{V}_{s \rightarrow g}}{\dot{V}_T} \right) - P_{rg} \quad (3.56)$$

Entre el *regenerador* y el *riser* existe una válvula que regula el catalizador regenerado y su expresión matemática está dada por:

$$\dot{V}_{s \rightarrow r} = K_2 f_2 \sqrt{\Delta P_2} \quad (3.57)$$

---


$$\Delta P_2 = P_{rg} + \left( \frac{V_s \rightarrow g}{A_T \rightarrow g} \right) - P_{rs} \quad (3.58)$$

En la parte superior del *reactor* existe una válvula que regula y dirige el flujo de los productos FCC y del vapor de agotamiento hacia la torre de destilación fraccionada. Esta válvula se describe mediante:

$$V_{g \rightarrow t} = K_3 f_3 \sqrt{\Delta P_3} \quad (3.59)$$

$$\Delta P_3 = P_n - P_{mf} \quad (3.60)$$

Finalmente, la válvula que regula la salida de los gases de combustión hacia el dispositivo que elimina contaminantes se describe mediante:

$$V_{g \rightarrow b} = K_4 f_4 \sqrt{\Delta P_4} \quad (3.61)$$

$$\Delta P_4 = P_{rg} - P_{pl} \quad (3.62)$$

### 3.6 PARÁMETROS HIDRODINÁMICOS

En esta sección se evalúan los parámetros hidrodinámicos del *riser* y del *regenerador*. Los parámetros hidrodinámicos pueden ser la velocidad del gas y la del sólido, la fracción volumétrica y las densidades del lecho. Las expresiones para calcular dichos parámetros son correlaciones empíricas de datos experimentales bajo las condiciones de operación de una UFCC. Además, se incluye la relación CO/CO<sub>2</sub> para describir las reacciones de combustión del coque en el *regenerador*.

#### 3.6.1 Parámetros hidrodinámicos del *riser*

Las velocidades del gas y la del sólido se expresan a partir de la ecuación de continuidad.

$$u_g = \frac{F_g}{A_T \rho_g \varepsilon} \quad (3.63)$$

$$u_s = \frac{F_s}{A_T \rho_s (1 - \varepsilon)} \quad (3.64)$$

Dado que el gas y el sólido fluyen en una sección transversal constante, las Ecuaciones (3.63) y (3.64) se pueden igualar

$$\frac{F_g}{u_g \rho_g \varepsilon} = \frac{F_s}{u_s \rho_s (1 - \varepsilon)} \quad (3.65)$$

despejando la fracción vacía o volumétrica del gas:

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + \frac{u_g \rho_g F_s}{u_s \rho_s F_g}} \quad (3.66)$$

el cociente  $u_g/u_s$  es el factor deslizamiento,  $\psi$ . Cuando el gas y el sólido viajan a la misma velocidad  $\psi$  tienen un valor igual a 1. Arbel *et al.* (1995), Ali y Rohani (1997), Arandes *et al.* (2000) y Secchi *et al.* (2001) emplean un valor constante e igual a 1 para evaluar la fracción vacía a lo largo del *riser*. Malay *et al.* (1999) emplean  $\psi = 2$  en el modelo del *riser* propuesto por Ali y Rohani. Han *et al.* (2001a,b) consideran importante que la inclusión de ecuaciones de *momentum* para describir las diferentes velocidades del gas y el sólido, ya que de lo contrario la predicción de los rendimientos de los productos podría tener desviaciones porcentuales significativas.

### 3.6.2 Parámetros hidrodinámicos del *regenerador*

Los parámetros hidrodinámicos para el lecho denso y para el lecho diluido son la fracción volumétrica del gas o fracción vacía del gas y la densidad del lecho. En la Tabla 3.1 se muestran algunas correlaciones reportadas en la literatura para el cálculo de la fracción vacía del lecho denso.

La fracción vacía para el lecho diluido se basa en la ecuación de continuidad:

$$\varepsilon_{dil} = 1 - \frac{\rho_{dil}}{\rho_s} \quad (3.67)$$

**Tabla 3.1** Correlaciones empíricas para la fracción volumétrica del gas del lecho denso.

Referencia	Modelo
Schnitzlein (1987)	$\varepsilon_{den} = 0.8408 - 0.3418e^{-0.9751u}$ (3.68.1)
King (1989)	$\varepsilon_{den} = \frac{u+1}{u+2}$ (3.68.2)
McFarlane <i>et al.</i> (1993)	$\varepsilon_{den} = \min \left[ 1, \max \left( \varepsilon_f, \varepsilon_f + \frac{0.580 + 0.363u - 0.157u^2}{L_{den}} \right) \right]$ $\varepsilon_f = 0.332 + 0.197u$ (3.68.3)

La densidad del lecho denso se calcula a partir de la densidad de la partícula y la fracción vacía del lecho denso:

$$\rho_{den} = \rho_s (1 - \varepsilon_{den}) \quad (3.69)$$

Hernández-Barajas (2003) evalúa la densidad del lecho diluido a partir de una correlación empírica, la cual está en función de la velocidad de los gases de combustión:

$$\rho_{dil} = 30.58u - 11.005 \quad (3.70)$$

Por otra parte, el flujo del catalizador hacia los ciclones es calculado en función del lecho diluido y la velocidad de los gases medidos a la altura de los ciclones:

$$F_{sc} = \rho_{dil} A_T u \quad (3.71)$$

Finalmente, la relación intrínseca CO/CO<sub>2</sub> puede evaluarse a partir de la correlación propuesta por Arthur (1951):

---


$$\sigma = \sigma_o e^{\frac{-E_\sigma}{RT}}, \sigma_o = 2512, \frac{E_\sigma}{R} = 6240 \quad K \quad (3.72)$$

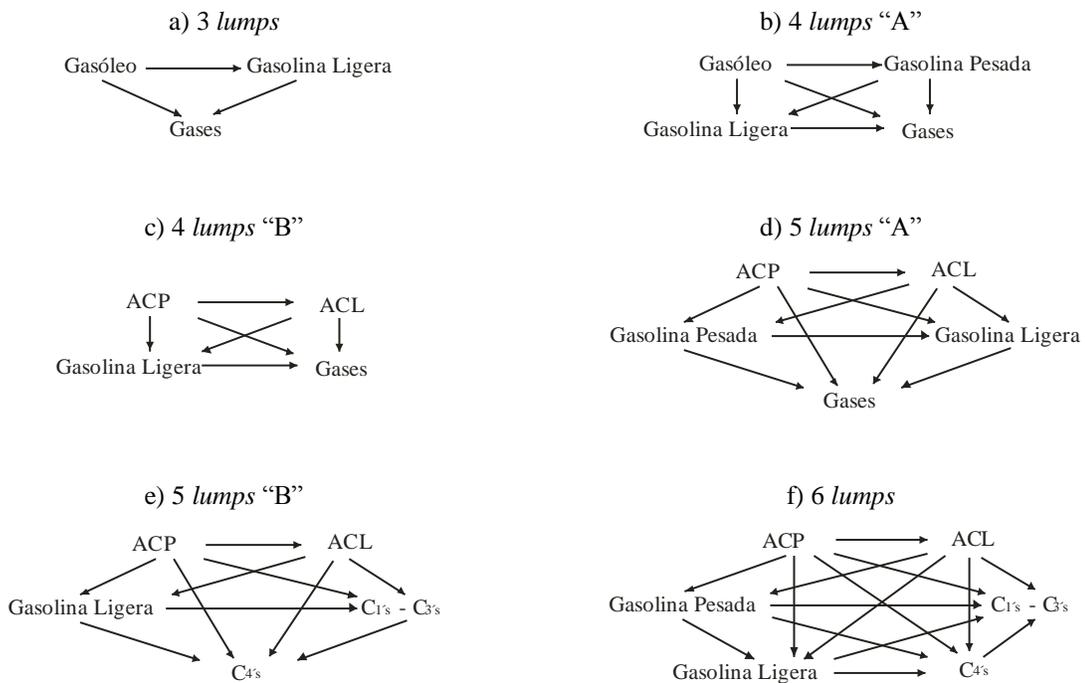
### 3.7 ESTRATEGIA DE SOLUCIÓN

En esta sección se describen los pasos que se llevaron a cabo en este trabajo para describir matemáticamente una UFCC, de acuerdo a los balances de materia y de energía establecidos en las secciones anteriores, y al concepto de termodinámica continua. Además, una breve descripción de las herramientas numéricas que se emplearon para la realización de este trabajo.

1. Estimación de parámetros cinéticos. Con el objetivo de estimar los parámetros de cada uno de los modelos cinéticos, el modelo del *riser*, que consiste en el acoplamiento de la etapa de vaporización y la etapa de reacción, se empleó para minimizar 26 casos de operación de una unidad FCC con diferentes tipos de alimentación, condiciones de operación y características de los productos. Los seis modelos cinéticos son definidos como sigue: a) 3 *lumps*: gasóleo ( $T_b$ : 475–810 K), gasolina ligera ( $T_b$ : 309–475 K) y gases ( $T_b < 309$  K); b) 4 (A) *lumps*: gasóleo ( $T_b$ : 550–810 K), gasolina pesada ( $T_b$ : 475–550), gasolina ligera ( $T_b$ : 309–475) y gases ( $T_b < 309$  K); c) 4 (B) *lumps*: aceite pesado ( $T_b$ : 648–810 K), aceite ligero ( $T_b$ : 550–648 K), gasolina ligera ( $T_b$ : 309–550 K) y gases ( $T_b < 309$  K); d) 5 (A) *lumps*: aceite pesado ( $T_b$ : 648–810K), aceite ligero ( $T_b$ : 550–648K), gasolina pesada ( $T_b$ : 475–550K), gasolina ligera ( $T_b$ : 309–475 K) y gases ( $T_b < 309$  K); e) 5 (B) *lumps*: aceite pesado ( $T_b$ : 648–810K), aceite ligero ( $T_b$ : 475–648K), gasolina ligera ( $T_b$ : 309–475K),  $C_4$ 's ( $T_b$ : 231–309K) y  $C_1$ - $C_2$  ( $T_b < 231$  K) y f) 6 *lumps*: aceite pesado ( $T_b$ : 648–810 K), aceite ligero ( $T_b$ : 550–648 K), gasolina pesada ( $T_b$ : 475–550), gasolina ligera ( $T_b$ : 309–475 K),  $C_4$ 's ( $T_b$ : 231–309 K) y  $C_1$ - $C_2$  ( $T_b < 231$  K). Los seis modelos cinéticos de desintegración catalítica propuestos por este trabajo se muestran en la Figura 3.2. Los modelos no incluyen al coque como un *lump* debido a que no puede caracterizarse por su punto de ebullición y se evalúa por un balance de masa independiente. El balance de masa del coque es descrita a través de la Ecuación (3.16).

2. Modelo dinámico. El algoritmo para analizar la dinámica del proceso FCC es el siguiente: después de evaluar los factores de frecuencia de los modelos cinéticos se evalúan las

propiedades fisicoquímicas que dependen del tipo de alimentación y catalizador. Una vez evaluadas estas propiedades se resuelve el sistema de ecuaciones dependientes del tiempo o la longitud, según sea el caso. A cada paso de tiempo se resuelven las ecuaciones que conforman el estado estacionario. Tales ecuaciones incluyen los balances axiales en el *riser* y *regenerador*, constituidos por sistemas de ecuaciones diferenciales-algebraicas (EDA) en función de  $z$ . En el *regenerador* se resuelven dos sistemas EDA( $z$ ), uno corresponde al lecho denso y el otro al lecho diluido. Estos 3 sistemas son secuenciales y no simultáneos y sus criterios de finalización son la altura del *riser* y las alturas de cada lecho del *regenerador* respectivamente. Una vez resueltos los sistemas EDA( $z$ ), y el resto de las ecuaciones para las etapas de vaporización, agotamiento y válvulas, se evalúan las ecuaciones en estado dinámico para la fase sólida en el *reactor* y en el *regenerador*. Estas ecuaciones sólo constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) en función de  $t$ . Finalmente, por cada incremento en el tiempo se resuelven los 3 sistemas de EDA( $z$ ) anidados en un sistema EDO( $t$ ) hasta que se cumple con el tiempo final requerido en la simulación en curso. La Figura 3.3 muestra el diagrama de flujo para el modelo dinámico del proceso FCC.



**Figura 3.2** Modelos cinéticos propuestos.

---

3. Aspectos de la dinámica a lazo abierto. El modelado dinámico de una UFCC es importante debido a que nos permite conocer puntos interesantes en el proceso, La dinámica de lazo abierto permite conocer las respuestas temporales de las variables del proceso (principalmente rendimientos de los productos FCC, composición de los gases de combustión, contenido de coque en el catalizador gastado y regenerado, y temperaturas en el *riser* y *regenerador*) cuando se realiza perturbaciones en las variables de operación (flujo de catalizador, flujo de aire, temperatura de precalentamiento, temperatura del aire y el flujo de gasóleo).

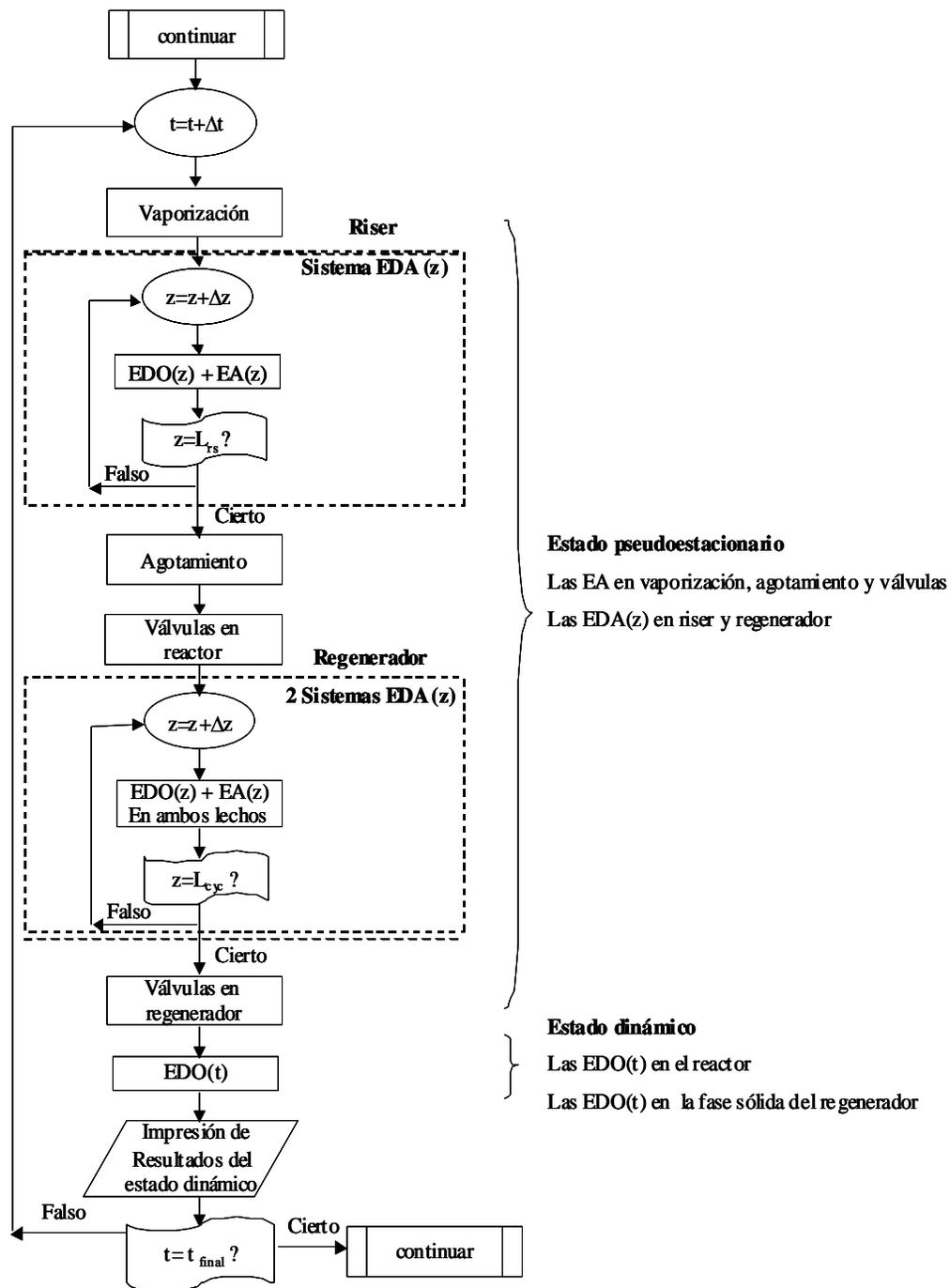


Figura 3.3 Diagrama de flujo para el modelo dinámico del proceso FCC.

Además, el análisis a lazo abierto nos proporciona la posibilidad de bifurcación en los parámetros, sensibilidad de las condiciones iniciales, multiplicidad de estados estacionarios y tipos de atractores dinámicos (Arandes *et al.*, 1992; Arbel *et al.*, 1995b; Hernández-Barajas *et al.*, 2006). En este trabajo se muestra la influencia del modelo cinético de desintegración

catalítica sobre: a) la respuesta dinámica del rendimiento de la gasolina cuando el proceso sufre perturbaciones tipo escalón en el flujo del catalizador del 5%, b) la predicción de la multiplicidad de estados estacionarios a partir de un diagrama de calor. El procedimiento para construir estos diagramas de calor consiste en fijar la temperatura del lecho denso y resolver el sistema de ecuaciones dinámicas hasta alcanzar un estado estacionario.

4. Distribución gamma para las corrientes del *riser*. Las corrientes del *riser*, alimentación y productos están conformadas por un número grande de componentes. La composición de estas corrientes es modelada a partir de la distribución gamma, donde el peso molecular es la variable distribuida. Los parámetros de la distribución de ambas corrientes han sido evaluados para 26 casos de operación de una UFCC con el algoritmo de termodinámica continua (Félix-Flores, 2001), el cual emplea información que se encuentra comúnmente disponible en refinerías. Posteriormente, a partir de las propiedades de la alimentación, propiedades del catalizador, y de las condiciones de operación puede calcularse el parámetro  $\alpha$  de la distribución gamma de los productos a través de una regresión lineal múltiple. Por lo tanto, la regresión lineal múltiple está dada por:

$$\alpha^{Prod} = a\alpha^{A_{lim}} + b\beta^{A_{lim}} + c\gamma^{A_{lim}} + dT_{mez} + e\left(\frac{C}{A}\right) + f\chi + gMAT + h\rho_{relativa}^{A_{lim}} + i \quad (3.73)$$

Además, por cada paso de integración del *riser*, la composición de la mezcla gaseosa fue descrita por la función de distribución gamma, es decir, se aplicó el algoritmo de termodinámica continua para determinar el parámetro  $\alpha$  en cada paso de integración hasta la longitud final del *riser*. Posteriormente, los valores del parámetro  $\alpha$  obtenidos fueron correlacionados en función de la longitud del *riser*. Los coeficientes de esta correlación están en función de la densidad y de la temperatura de ebullición de la alimentación. Entonces, la correlación para determinar el parámetro  $\alpha$  en función de la longitud del *riser* es una función racional tipo Padé (Burden y Faires, 2002):

$$\alpha = \frac{a_0 + a_1z + a_2z^2 + a_3z^3 + a_4z^4}{1 + a_5z + a_6z^2 + a_7z^3} \quad (3.74)$$

$$a_i = b_{0,i} + b_{1,i}\rho_{A_{lim}} + b_{2,i}Tb_{A_{lim}} \quad (3.74.1)$$

5. Termodinámica continua. Determinar los parámetros de la distribución gamma de la alimentación a través del algoritmo propuesto por Félix-Flores (2001). Posteriormente, definir los pseudocomponentes de manera matemática a través del método de integración de la cuadratura de Gauss-Laguerre (Cotterman *et al.*, 1986) y aplicar el algoritmo de Vázquez-Román *et al.* (1999) para determinar la entalpía de la alimentación. Este algoritmo tiene implementada la ecuación de estado cúbica generalizada de Mika (1989) para evaluar las propiedades termodinámicas. Al concluir los cálculos anteriores, establecemos un balance de energía en la base del *riser* para determinar la temperatura de mezclado gas-sólido como se muestra en la Ecuación (3.4) y Figura (3.1). En la Ecuación (3.3), la entalpía de la alimentación sólo se considera los efectos térmicos para evaluar la temperatura de mezclado, es decir, la entalpía es evaluada a partir de  $C_p$ . En este trabajo, la entalpía de la alimentación incluye tanto los efectos térmicos como los efectos de la presión. Los efectos de presión son evaluados aplicando termodinámica continua y una ecuación de estado cúbica para evaluar la temperatura de mezclado..

En el Capítulo 4 se mostrarán los valores de  $T_{mez}$  calculados con: a) entalpías considerando efectos térmicos, b) entalpías considerando tanto los efectos térmicos como los de presión y c) el simulador Aspen Plus 10.2.

Vázquez-Román (1998) aplica un balance de momentum a una tubería de extracción de gas para obtener el cambio de la presión a lo largo de la tubería para un fluido en estado estacionario. Además, incluye el balance de energía para determinar el cambio de entalpía del fluido a lo largo de la tubería. El *riser* es un tubo vertical de 0.6 a 1.8 m de diámetro y una longitud de 25 a 40 m (Sadeghbeigi, 1995). Por lo tanto, al modelo de flujo pistón del *riser* se le puede incorporar el cambio de la presión a través de la ecuación obtenida por Vázquez-Román:

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{\rho_s (-\varepsilon) \bar{g} \sin\theta}{g_c} - \frac{\rho_g \varepsilon g \sin\theta}{g_c} - \frac{f_s \rho_s (-\varepsilon) \bar{y}_s^2}{2Dg_c} - \frac{f_g \rho_g \varepsilon v_g^2}{2Dg_c} - \frac{\rho_s (-\varepsilon) \bar{y}_s}{g_c} \frac{dv_s}{dz} - \frac{\rho_g \varepsilon v_g}{g_c} \frac{dv_g}{dz} \quad (3.75)$$

---

donde  $\rho_s$ ,  $\rho_g$ ,  $f_s$ ,  $f_g$ ,  $v_s$ , y  $v_g$  son la densidad, factor de fricción y velocidad del catalizador y gas, respectivamente. El catalizador y el gas viajan a la misma velocidad.

### 3.7.1 Herramientas numéricas

El modelo matemático de una UFCC está representado por diferentes sistemas de ecuaciones. La naturaleza del sistema de ecuaciones nos indica el método numérico adecuado para su solución.

La subrutina General Regression Package ,*GREG*, ha sido utilizada para la estimación no lineal de parámetros (Stewart *et al.*, 1989). Este programa fue escrito en el Lenguaje Fortran y se basa en la minimización de la función objetivo  $S$  que constituye la sumatoria de las desviaciones al cuadrado,  $\Sigma(X_{exp}-X_{cal})^2$ . La búsqueda de los parámetros se realiza dentro de una región de confianza definida por el usuario. La subrutina *GREG* tiene diferentes niveles de cómputo. La elección del nivel depende de si el modelo es de respuesta única o de respuesta múltiple. La estimación de parámetros cinéticos de los modelos cinéticos propuestos corresponde a un modelo de respuesta múltiple. La estimación de los parámetros de las Ecuaciones (3.73) y (3.74) corresponden a un modelo de respuesta única.

Los sistemas de ecuaciones diferenciales algebraicas han sido resueltos a través del programa denominado Differential Algebraic System Solver, *DASSL* (Petzold *et al.*, 1983 y Brenan *et al.* 1989). Este código escrito en Lenguaje Fortran permite la solución de sistemas diferenciales algebraicos implícitos de valor inicial. El algoritmo de *DASSL* emplea las diferencias regresivas para estimar las derivadas del sistema, mientras que el sistema de ecuaciones no lineales provenientes de las diferencias regresivas es resuelto con una variante del método de Newton. Cabe mencionar que *DASSL* fue diseñado para resolver sistemas rígidos, es decir, sistemas en los cuales el valor numérico de las variables puede diferir en varios órdenes de magnitud. Los sistemas rígidos presentan problemas en el tamaño de paso y no es fácil llegar a la solución con los métodos convencionales de integración. Como solución, Petzold (1983) implementa en *DASSL* un tamaño de paso variable y el uso de un método predictor-corrector para alcanzar la solución en cada paso.

El *riser* y el *regenerador* son sistemas diferenciales algebraicos rígidos, puesto que la diferencia en los órdenes de magnitud de la composición de las especies reaccionantes con

---

respecto a la temperatura es considerable. Por lo tanto, DASSL es idóneo para resolver los sistemas de ecuaciones resultantes de los modelos aquí propuestos.

### **3.7.2 Lenguajes de programación**

La búsqueda de los parámetros cinéticos de los modelos cinéticos propuestos y los de la Ecuación (3.74), y la simulación dinámica del proceso FCC se realizó a través de un programa escrito en el Lenguaje Fortran. La obtención de los parámetros de la Ecuación (3.73) se llevó a cabo realizando un programa escrito en el editor de Visual Basic de Excel. Finalmente, se hizo una interfaz en el Lenguaje C++ para el cálculo de la temperatura de mezclado con entalpías evaluadas a partir de una ecuación de estado y la simulación del *riser* con la caída de presión; además del cálculo de propiedades termodinámicas a lo largo del *riser*.

# CAPÍTULO 4 Experimentación Numérica

Este capítulo muestra los resultados obtenidos al modelar una UFCC. La primera parte muestra los parámetros cinéticos obtenidos para seis modelos cinéticos de desintegración catalítica. Además, presenta la influencia del modelo cinético sobre: a) los perfiles del *riser* en estado estacionario, b) un estudio a lazo abierto, y c) la predicción de la multiplicidad de estados estacionarios. En la segunda parte, las corrientes de entrada y salida del *riser* son caracterizadas a partir de la distribución gamma. El parámetro  $\alpha$  de la distribución de productos es expresado en términos de los parámetros de la distribución gamma y propiedades fisicoquímicas de la alimentación, así como de variables de operación. En la tercera parte, las ecuaciones del *riser* se resuelven y por cada paso de integración, a partir del algoritmo de termodinámica continua, se evalúa el parámetro  $\alpha$  de la función de distribución gamma de la mezcla reaccionante y, de esta manera, se obtiene el perfil axial de la función de distribución gamma de la mezcla. Posteriormente, se propone una correlación para obtener el parámetro  $\alpha$  de la distribución gamma de la mezcla reaccionante en función de la longitud del *riser*. Finalmente, se muestran los perfiles axiales del *riser* al incluir la ecuación del Balance de *Momentum*.

---

## 4.1 MODELOS CINÉTICOS

En esta sección se evalúan los factores de frecuencia de cada modelo cinético. Posteriormente, se muestran los perfiles del *riser*, la respuesta dinámica de la gasolina cuando el proceso sufre perturbaciones tipo escalón en el flujo del catalizador y la predicción de la multiplicidad de estados estacionarios a partir de un diagrama de calor generado-removido con los diferentes modelos cinéticos. La capacidad de procesamiento de la unidad de desintegración de la planta real es de 30,000 BPD y sus dimensiones se muestran en la Tabla 4.1. Las características del catalizador fresco y en equilibrio que corresponde a la UFCC analizada en este trabajo se muestran en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.1** Dimensiones de una UFCC.

Dimensiones del <i>riser</i>	
Longitud, m.	40.0
Diámetro transversal, m.	1.3
Dimensiones del <i>reactor-agotador</i>	
Longitud, m.	3.1
Diámetro transversal, m.	6.0
Dimensiones del <i>regenerador</i>	
Longitud, m.	12.0
Diámetro transversal, m.	10.2

**Tabla 4.2** Características del catalizador.

Propiedades	Catalizador fresco	Catalizador en equilibrio
Actividad (MAT %)	84	67
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	267	130
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% peso)	44.2	
Contenido de metales (ppm)		
Cu	18	20
Fe	1553	4200
Ni	56	488
V	123	2503
Na	1839	3200

### 4.1.1 Estimación de los factores de frecuencia

En este trabajo, se emplea una base de datos industriales de una UFCC que opera en México. La base de datos está constituida por 28 casos de operación de UFCC con diferentes

tipos de carga, condiciones de operación y características de los productos, pero sólo se utilizaron 26 casos para la estimación de los factores de frecuencia de los seis modelos de desintegración catalítica que fueron propuestos en el Capítulo 3. La razón de eliminar dos casos, 14 y 15, es que sus desviaciones fueron elevadas con respecto a los otros casos de operación. Al discriminar estos dos casos, la disminución de la suma de las desviaciones es favorecida por lo que se asume que el error experimental es excesivo. Los modelos cinéticos están basados en la técnica de *lumping*. Los cortes de los *lumps* varían de acuerdo al modelo cinético, por ejemplo, el *lump* del gasóleo contiene: a) en el modelo de 3 *lumps*: ACP, ACL y gasolina pesada (GP); b) en el modelo 4 (A): ACP y ACL; c) en los modelos 5 (A), 5 (B) y de 6 *lumps*: ACP. Por otra parte, los modelos 4 (B) y 5 (B) agrupan el ACL y GP en un sólo *lump*. La estimación de los factores de frecuencia se realiza minimizando los rendimientos del gasóleo, gasolina ligera gases, coque y la temperatura final del *riser* a través de la subrutina *GREG*. Las desviaciones son adimensionalizadas debido a que las variables a minimizar son de órdenes de magnitud diferentes. En extenso, las desviaciones adimensionalizadas se evalúan a través de la normalización de las variables que se minimizan,  $\Sigma(1-y_i^{cal}/y_i^{exp})^2$ . Dado que el modelo cinético tiene influencia en la adimensionalización del gasóleo y de los gases, a continuación se presentan las normalizaciones para cada modelo cinético:

Modelo de 3 *lumps*:

$$F(i)_{gas\acute{o}leo} = \frac{y_{ACP+ACL+GP}^{cal}}{y_{ACP}^{exp} + y_{ACL}^{exp} + y_{GP}^{exp}} \quad (4.1a)$$

$$F(i)_{GL} = \frac{y_{GL}^{cal}}{y_{GL}^{exp}} \quad (4.1b)$$

$$F(i)_{gases} = \frac{y_{gases}^{cal}}{y_{C_4's}^{exp} + y_{C_3's}^{cal}} \quad (4.1c)$$

$$F(i)_{coque} = \frac{y_{coque}^{cal}}{y_{coque}^{exp}} \quad (4.1d)$$

$$F(i)_{Temperatura} = \frac{T^{cal}}{T^{exp}} \quad (4.1e)$$

---

Modelo de 4 (A) *lumps*:

$$F(i)_{gas\acute{o}leo} = \frac{y_{ACP+ACL}^{cal} + y_{GP}^{cal}}{y_{ACP}^{exp} + y_{ACL}^{exp} + y_{GP}^{exp}} \quad (4.2a)$$

$$F(i)_{GL} = \frac{y_{GL}^{cal}}{y_{GL}^{exp}} \quad (4.2b)$$

$$F(i)_{gases} = \frac{y_{gases}^{cal}}{y_{C_4's}^{exp} + y_{C_3's}^{cal}} \quad (4.2c)$$

$$F(i)_{coque} = \frac{y_{coque}^{cal}}{y_{coque}^{exp}} \quad (4.2d)$$

$$F(i)_{Temperatur} = \frac{T^{cal}}{T^{exp}} \quad (4.2e)$$

Modelo 4 (B) *lumps*:

$$F(i)_{gas\acute{o}leo} = \frac{y_{ACP}^{cal} + y_{ACL+GP}^{cal}}{y_{ACP}^{exp} + y_{ACL}^{exp} + y_{GP}^{exp}} \quad (4.3a)$$

$$F(i)_{GL} = \frac{y_{GL}^{cal}}{y_{GL}^{exp}} \quad (4.3b)$$

$$F(i)_{gases} = \frac{y_{gases}^{cal}}{y_{C_4's}^{exp} + y_{C_3's}^{cal}} \quad (4.3c)$$

$$F(i)_{coque} = \frac{y_{coque}^{cal}}{y_{coque}^{exp}} \quad (4.3d)$$

$$F(i)_{Temperatur} = \frac{T^{cal}}{T^{exp}} \quad (4.3e)$$

Modelo 5 (A) *lump*:

$$F(i)_{gas\acute{o}leo} = \frac{y_{ACP}^{cal} + y_{ACL}^{cal} + y_{GP}^{cal}}{y_{ACP}^{exp} + y_{ACL}^{exp} + y_{GP}^{exp}} \quad (4.4a)$$

---


$$F(i)_{GL} = \frac{y_{GL}^{cal}}{y_{GL}^{exp}} \quad (4.4b)$$

$$F(i)_{gases} = \frac{y_{gases}^{cal}}{y_{C_4's}^{exp} + y_{C_3's}^{cal}} \quad (4.4c)$$

$$F(i)_{coque} = \frac{y_{coque}^{cal}}{y_{coque}^{exp}} \quad (4.4d)$$

$$F(i)_{Temperatur} = \frac{T^{cal}}{T^{exp}} \quad (4.4e)$$

Modelo 5 (B) *lumps*:

$$F(i)_{gasóleo} = \frac{y_{ACP}^{cal} + y_{ACL+GP}^{cal}}{y_{ACP}^{exp} + y_{ACL}^{exp} + y_{GP}^{exp}} \quad (4.5a)$$

$$F(i)_{GL} = \frac{y_{GL}^{cal}}{y_{GL}^{exp}} \quad (4.5b)$$

$$F(i)_{gases} = \frac{y_{C_4's}^{cal} + y_{C_3's}^{cal}}{y_{C_4's}^{exp} + y_{C_3's}^{cal}} \quad (4.5c)$$

$$F(i)_{coque} = \frac{y_{coque}^{cal}}{y_{coque}^{exp}} \quad (4.5d)$$

$$F(i)_{Temperatur} = \frac{T^{cal}}{T^{exp}} \quad (4.5e)$$

Modelo de 6 *lumps*:

$$F(i)_{gasóleo} = \frac{y_{ACP}^{cal} + y_{ACL}^{cal} + y_{GP}^{cal}}{y_{ACP}^{exp} + y_{ACL}^{exp} + y_{GP}^{exp}} \quad (4.6a)$$

$$F(i)_{GL} = \frac{y_{GL}^{cal}}{y_{GL}^{exp}} \quad (4.6b)$$

---


$$F(i)_{gases} = \frac{y_{C_{4's}}^{cal} + y_{C_{3's}}^{cal}}{y_{C_{4's}}^{exp} + y_{C_{3's}}^{cal}} \quad (4.6c)$$

$$F(i)_{coque} = \frac{y_{coque}^{cal}}{y_{coque}^{exp}} \quad (4.6d)$$

$$F(i)_{Temperatura} = \frac{T^{cal}}{T^{exp}} \quad (4.6e)$$

donde  $i$  es caso de operación,  $F(i)_j$  es el vector que contiene la adimensionalización de las variables minimizadas de todos los casos y  $j = \text{gasóleo, gasolina ligera, gases, coque y la temperatura}$ . Además,  $F(i)_j$  es un vector de salida de la subrutina *MODEL*. La subrutina *MODEL* es una subrutina del programa *GREG*, la cual proporciona a *GREG* el vector de las variables calculadas que se minimizan, en este caso adimensionalizadas, para evaluar las desviaciones. Puesto que las variables a minimizar son adimensionalizadas, entonces, los elementos del vector de las observaciones experimentales son iguales a 1, es decir,  $OBS(i)=1$ . Por lo tanto, *GREG* evalúa internamente las desviaciones adimensionalizadas de la siguiente manera:

$$S = \sum_i^{N_{casos}} \sum_j^{N_{variables}} [OBS(i) - F(i)_j]^2 \quad (4.7)$$

Para llevar a cabo las minimizaciones en este trabajo se emplean los calores de reacción reportados por Arbel *et al.* (1995a). Las energías de activación para la formación del ACL, GP, GL y gases son reportadas por Arbel *et al.* (1995a), Ancheyta (1998) y Malay *et al.* (1999). En el caso de la formación de coque, Hernández-Barajas (2003) considera un valor de energía de activación de 96000 kJ/kgmol y para el parámetro  $\alpha_d$  de la función de desactivación del catalizador de Froment (1961) un valor de 60.

La temperatura de mezclado evaluada con Aspen Plus 10.2 proporcionó menor desviación que la evaluada con la Ecuación (3.3). Aspen Plus se utilizó la ecuación de estado de Peng-Robinson (1976) para el cálculo de las propiedades termodinámicas. En este trabajo se muestran sólo las minimizaciones con las temperaturas evaluadas con Aspen Plus 10.2.

Para evaluar la temperatura de mezclado en el simulador Aspen Plus, la alimentación del proceso FCC se introduce con un nombre arbitrario en una celda de una columna llamada “pseudocomponentes”, la cual se ubica en el cuadro de dialogo “petroleum”, éste se encuentra en la ruta components\specificatios. Posteriormente, se introduce la gravedad específica, la temperatura de ebullición y el peso molecular de la alimentación en un cuadro de dialogo llamado “pseudocomponente”. Estas propiedades son requeridas para la evaluación de las constantes críticas. Las constantes críticas son necesarias para el cálculo de propiedades termodinámicas. Dado que los catalizadores del proceso FCC son aluminosilicatos en Aspen se selecciona al sólido  $Al_2SiO_5$ -S como catalizador para llevar a cabo el balance de energía en la base del *riser*.

Las Tablas 4.3 a 4.8 muestran los resultados de la minimización, es decir, los factores de frecuencia de los seis modelos cinéticos. Al incrementarse el número de rutas de desintegración se incrementa el número de parámetros por determinar y también el tiempo de cómputo.

**Tabla 4.3** Factores de frecuencia del modelo de 3 *lumps*.

Ruta	$A_{ij}$
A – C (coque)	89.3683
$A_{12}$ G - GL	5581.0372
$A_{13}$ G - Gases	46305.7841
$A_{23}$ GL - Gases	0.1849

**Tabla 4.4** Factores de frecuencia del modelo de 4 (A) *lumps*.

Ruta	$A_{ij}$
A - C (Coque)	48.6421
$A_{12}$ G - GP	4486.7226
$A_{13}$ G -GL	119.4363
$A_{14}$ G - Gases	364.0992
$A_{23}$ GP - GL	9870.0387
$A_{24}$ GP - Gases	1408.9370
$A_{35}$ GL - Gases	0.0688

---

**Tabla 4.5** Factores de frecuencia del modelo de 4 (B) *lumps*.

<b>Ruta</b>	<b>A<sub>ij</sub></b>
A - C (Coque)	59.77603
A <sub>12</sub> ACP - ACL	4392.85317
A <sub>13</sub> ACP - GL	46.72892
A <sub>14</sub> ACP - Gases	3467.84263
A <sub>23</sub> ACL - GL	9392.49407
A <sub>24</sub> ACL - Gases	74258.70023
A <sub>35</sub> GL - Gases	0.03023

**Tabla 4.6** Factores de frecuencia del modelo de 5 (A) *lumps*.

<b>Ruta</b>	<b>A<sub>ij</sub></b>
A - C (Coque)	80.71283
A <sub>12</sub> ACP - ACL	11555.20184
A <sub>13</sub> ACP - GP	5725.18677
A <sub>14</sub> ACP - GL	6885.36676
A <sub>15</sub> ACP - Gases	13373.12487
A <sub>23</sub> ACL - GP	3357.48957
A <sub>24</sub> ACL - GL	21754.88221
A <sub>25</sub> ACL - Gases	230364.07758
A <sub>34</sub> GP - GL	0.00150
A <sub>35</sub> GP - Gases	1.57005
A <sub>45</sub> GL - Gases	0.08090

**Tabla 4.7** Factores de frecuencia del modelo de 5 (B) *lumps*.

<b>Ruta</b>	<b>A<sub>ij</sub></b>
A - C (Coque)	82.49513
A <sub>12</sub> ACP - ACL	4702.17609
A <sub>13</sub> ACP - GL	1898.18759
A <sub>14</sub> ACP - C4's	1659.04506
A <sub>15</sub> ACP - < C3's	11441.83065
A <sub>23</sub> ACL - GL	56155.29015
A <sub>24</sub> ACL - C4's	1174.38210
A <sub>25</sub> ACL - < C3's	487179.05416
A <sub>34</sub> GL - C4's	0.00316
A <sub>35</sub> GL - < C3's	0.12738
A <sub>45</sub> C4's - < C3's	0.04410

**Tabla 4.8** Factores de frecuencia del modelo cinético de 6 *lumps*.

Ruta	A <sub>ij</sub>
A - C (Coque)	90.32312
A <sub>12</sub> ACP - ACL	28517.26437
A <sub>13</sub> ACP - GP	10082.38512
A <sub>14</sub> ACP - GL	430.71930
A <sub>15</sub> ACP - C4's	6677.04228
A <sub>16</sub> ACP - < C3's	5435.06231
A <sub>23</sub> ACL - GP	1895.83387
A <sub>24</sub> ACL - GL	30263.34392
A <sub>25</sub> ACL - C3 C4's	11499.63327
A <sub>26</sub> ACL - < C3's	239274.86102
A <sub>34</sub> GP - GL	12.49780
A <sub>35</sub> GP - C4's	0.16430
A <sub>36</sub> GP - < C3's	0.02883
A <sub>45</sub> GL - C4's	0.00276
A <sub>46</sub> GL - < C3's	0.01534
A <sub>56</sub> C4's- < C3's	31.97146

La Tabla 4.9 muestra las desviaciones adimensionalizadas de los modelos cinéticos propuestos. Además, por cada modelo cinético se ilustran las desviaciones adimensionalizadas de las variables minimizadas. La tabla nos indica que el modelo de 5 (A) *lump* es capaz de predecir con mayor precisión los rendimientos del gasóleo, gasolina y gases; mientras que el modelo de 4 (A) *lumps* indica lo contrario. Los resultados del coque indican que las predicciones de estos modelos cinéticos se invierte, es decir, el modelo 4 (A) predice con mayor precisión el rendimiento del coque y el modelo 5 (A) predice el rendimiento del coque con menor precisión. Los modelos de 5 (B) y de 6 *lumps* son capaces de predecir con mayor precisión la temperatura final del *riser* y el modelo 4 (A) *lumps* es el que más problemas tiene para predecirla. El modelo cinético de 6 *lumps* fue el segundo mejor en predecir los rendimientos del gasóleo, gasolina ligera y gases, pero tuvo dificultad en predecir el rendimiento del coque, aunque menos que el modelo de 5 (A) *lumps*. Los modelos de 3 y 5 (B) *lumps* predicen con la misma capacidad los rendimientos del gasóleo, gasolina ligera, gases y coque. El modelo de 5 (B) *lumps* supera al modelo de 3 *lumps* en la predicción de la temperatura. El modelo 4 (B) *lumps* tuvo problemas en predecir los rendimientos del gasóleo, gasolina ligera, gases y la temperatura final del *riser*, aunque menos que el modelo 4 (A) *lumps*.

**Tabla 4.9** Desviaciones adimensionalizadas de los modelos cinéticos y de las variables que se minimizan.

Modelos Cinético	Gasóleo	Gasolina	Gases	Coque	Temperatura	Total
3 <i>Lumps</i>	0.4557	0.0620	0.2946	0.9845	0.0029	1.7997
4 <i>Lumps A</i>	<b><u>0.8320</u></b>	<b><u>0.1394</u></b>	<b><u>0.4238</u></b>	<b><u>0.7295</u></b>	<b><u>0.0257</u></b>	<b><u>2.1504</u></b>
4 <i>Lumps B</i>	0.6705	0.0908	0.3632	0.8028	0.0104	1.9376
5 <i>Lumps A</i>	<b>0.1851</b>	<b>0.0244</b>	<b>0.2305</b>	<b><u>1.2150</u></b>	0.0072	1.6622
5 <i>Lumps B</i>	0.4855	0.0574	0.3098	0.9733	<b>0.0018</b>	1.8277
6 <i>Lumps</i>	0.2474	0.0438	0.2467	1.0543	<b>0.0018</b>	<b>1.5940</b>

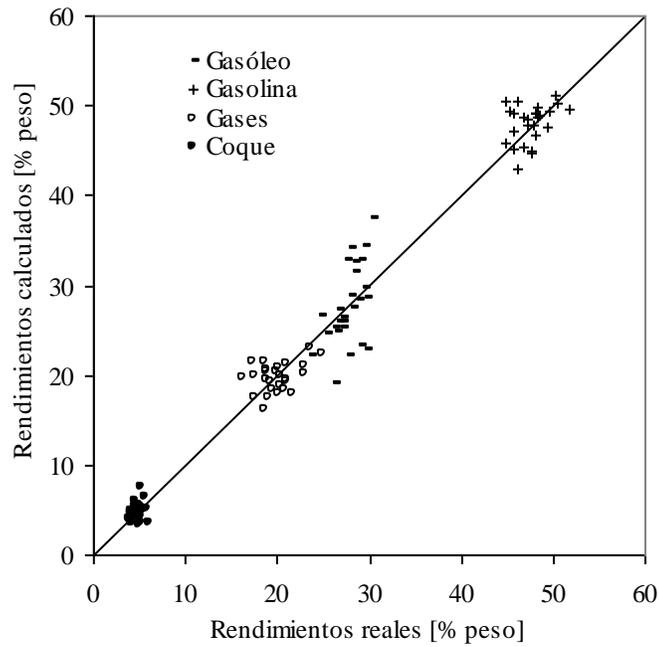
Los números remarcados con color negro y subrayados nos indica la máxima desviación.

Los números remarcados con color negro nos indican la mínima desviación.

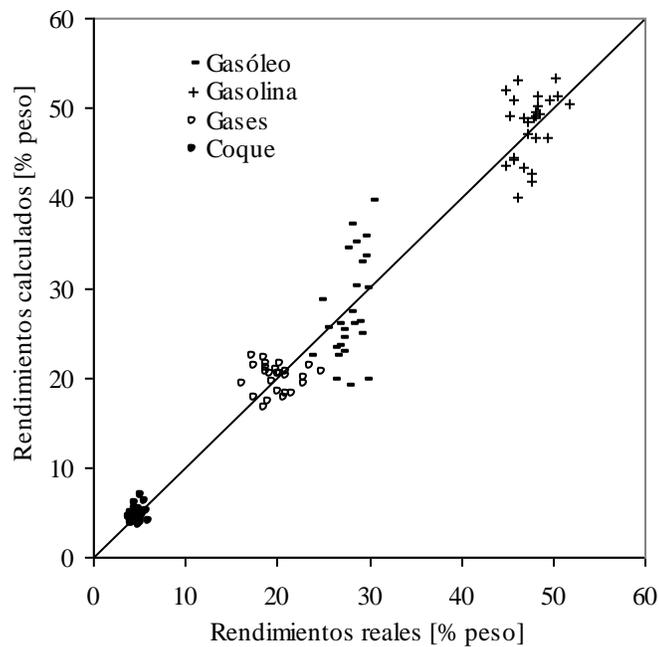
Los modelos 5 (A) y 6, predicen aceptablemente a las gasolinas porque incluyen un *lump* de gasolina pesada que permite obtener un corte más preciso del *lump* de gasolinas ligeras. El modelo 4 (A) también posee un *lump* de gasolina pesada pero este modelo no predice adecuadamente a la gasolina ligera. Estos resultados sugieren que la inclusión de un *lump* de gasolina pesada disminuye la capacidad de predicción de un modelo cinético si no existe una subdivisión del *lump* denominado “gasóleo no convertido” en dos *lumps* llamados “ACP” y ACL”. La explicación del por qué la inclusión de un *lump* de gasolina pesada crea esta deficiencia en la predicción puede relacionarse a que este *lump* posee un intervalo de ebullición muy restringido cuya curva de destilación se sobrepone a las curvas de destilación de los *lumps* inmediatos. Los modelos cinéticos 3, 4 (B) y 5 (B) carecen del *lump* de “gasolina pesada” y las desviaciones de estos modelos son similares entre ellos. Los modelos 4 (B) y 5 (B) subdividen al gasóleo en ACP y ACL y carecen del *lump* de la gasolina pesada, los cuales tuvieron una desviación ligeramente superior al modelo de 3 *lumps* en el cual no se subdivide el gasóleo. Entonces, los modelos 4 (B) y 5 (B) no mejoran su capacidad de predicción al subdividir el gasóleo en ACP y ACL con respecto al modelo de 3 *lumps*, y la capacidad de predicción de los modelos no necesariamente aumenta al incrementar el número de *lumps*, lo cual concuerdan con las conclusiones de Hernández - Barajas (2003).

Por otra parte, la última columna de la Tabla 4.9 presenta las desviaciones adimensionalizadas totales y nos indica que el modelo de 6 *lumps* presenta la menor desviación y, por lo tanto, sería el mejor modelo para la base de datos seleccionada. Además, tiene la ventaja de caracterizar con mayor detalle a los productos FCC como lo indica la Figura 3.2 del Capítulo 3. Puesto que al aumentar el número de *lumps* no necesariamente implica mayor capacidad de predicción, se debe buscar el modelo cinético que represente

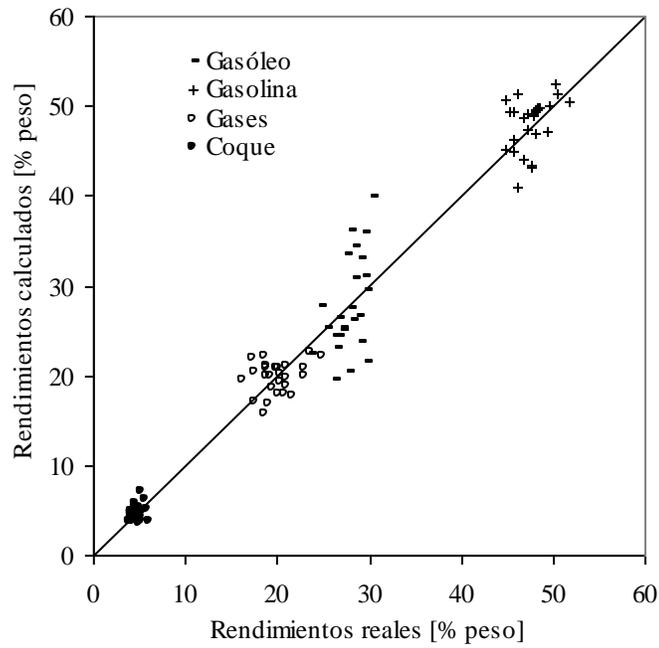
mejor el conjunto de datos proporcionados por la planta o el laboratorio. Las Figuras 4.1 a 4.6 muestran la capacidad de predicción de los rendimientos del gasóleo, gasolina, gases y coque con los seis modelos cinéticos que han sido propuestos en este trabajo



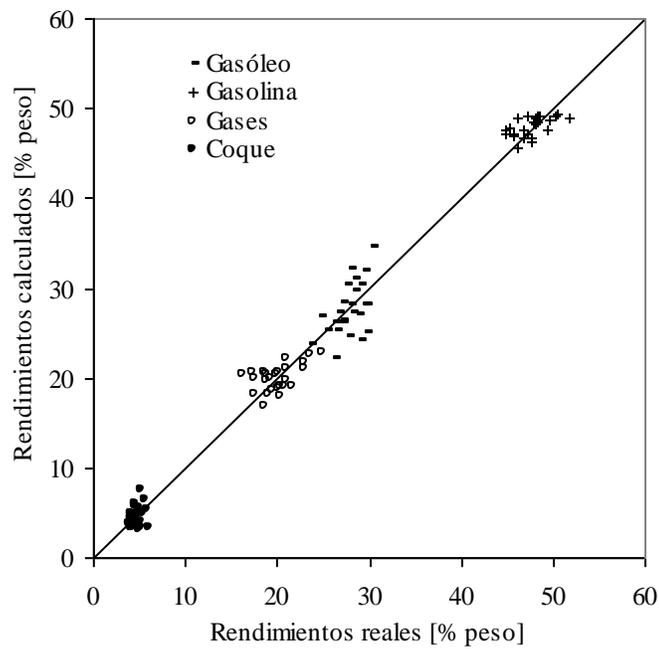
**Figura 4.1** Predicción de los rendimientos del proceso FCC a través del modelo cinético de 3 *lumps*.



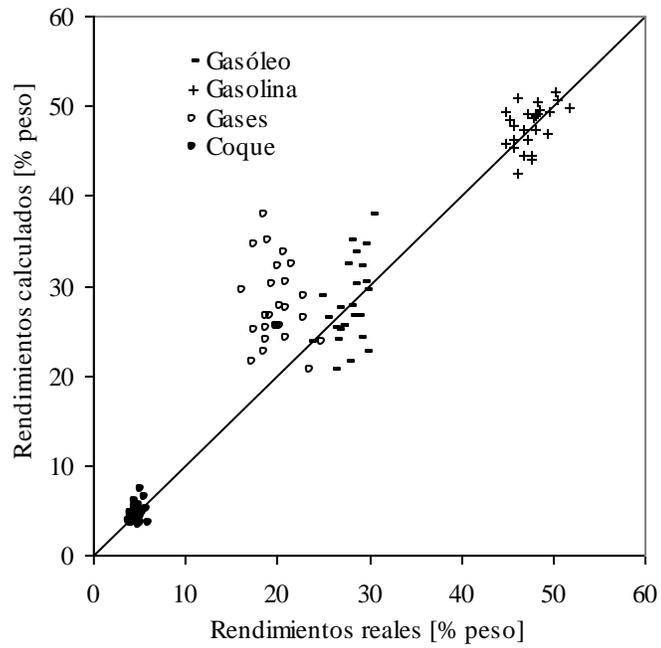
**Figura 4.2** Predicción de los rendimientos del proceso FCC a través del modelo cinético de 4 (A) *lumps*.



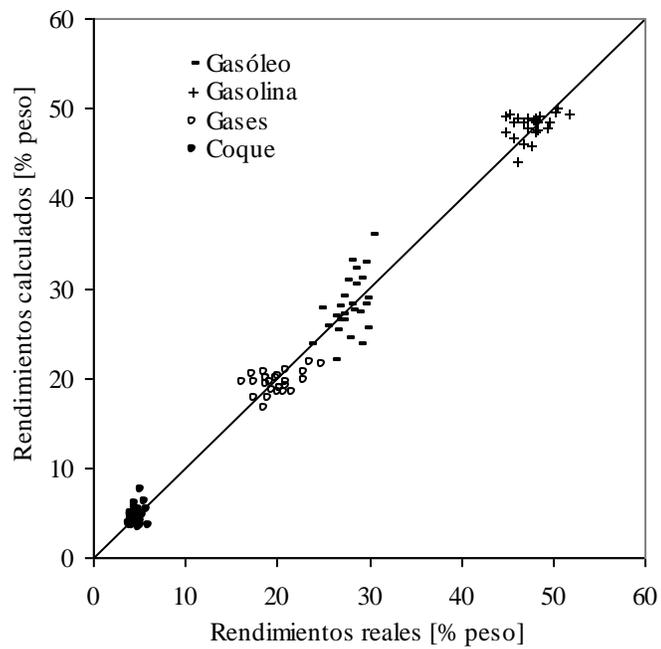
**Figura 4.3** Predicción de los rendimientos del proceso FCC a través del modelo cinético de 4 (B) *lumps*.



**Figura 4.4** Predicción de los rendimientos del proceso FCC a través del modelo cinético de 5 (A) *lumps*.



**Figura 4.5** Predicción de los rendimientos del proceso FCC a través del modelo cinético de 5 (B) *lumps*.



**Figura 4.6** Predicción de los rendimientos del proceso FCC a través del modelo cinético de 6 *lumps*.

---

#### 4.1.2 Perfiles axiales

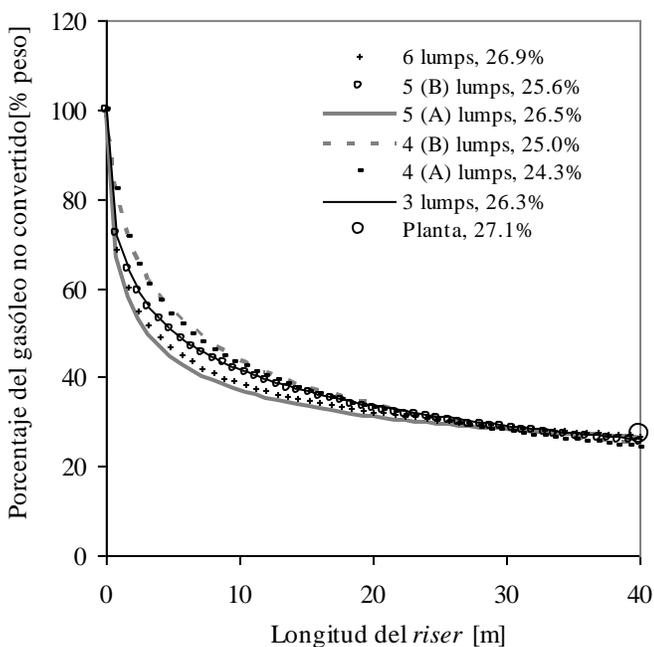
En el análisis dinámico de procesos se dice que el sistema se encuentra en estado estacionario cuando no existen cambios en las variables de proceso con respecto al tiempo. El estado estacionario puede ser inestable o estable. Arandes y de Lasa (1992), Arbel *et al.* (1995b) y Hernández (2006) han encontrado la existencia de por lo menos tres estados estacionarios en el proceso FCC, dos estables (superior e inferior) y uno inestable (estado intermedio). La mayoría de las UFCC opera en el estado superior y con exceso de aire para asegurar la combustión del coque y CO hacia CO<sub>2</sub> en el *regenerador*. Por lo anterior, los perfiles longitudinales del *riser* que se muestran en esta sección son bajo estas condiciones de operación.

Los seis modelos cinéticos se aplican a un caso de estudio para mostrar los perfiles longitudinales del *riser*. La Tabla 4.10 muestra las variables de proceso y operación para el caso 17 de la base de datos. Los perfiles longitudinales del *riser* se muestran en las Figuras 4.7 a 4.16. La Figura 4.7 muestra la fracción peso del gasóleo no convertido para los seis modelos cinéticos. En los cuatro primeros metros del *riser*, el modelo cinético 5 (A) alcanza la máxima conversión total de 53.2%, mientras que el modelo 4 (B) alcanza la mínima conversión total de 42.0% a la misma altura. Esto se debe a que la actividad del catalizador a la entrada del *riser* es extremadamente alta y decrece conforme avanza la reacción debido a que el coque se deposita sobre la superficie catalítica. Por ello, la pérdida de la actividad es la causante de que la conversión del gasóleo vaya aumentando lentamente. Sin embargo, la mayoría de las reacciones de desintegración catalítica se concretan en el primer tercio del *riser* lo cual coincide con los resultados reportados por Alastair (1990), Ali y Rohani (1997), Gao *et al.* (1999), Malay *et al.* (1999), Gupta y Subba Rao (2001), Hernández-Barajas *et al.* (2001) y Han *et al.* (2001). El porcentaje de la conversión total es igual a la suma de los porcentajes de la gasolina ligera, gases y coque, o bien, el cien por ciento menos el porcentaje del gasóleo no convertido. En los primeros 20 metros del *riser* existe similitud en la predicción del gasóleo entre los modelos 5 (A) y 6 *lumps*, 3 y 5 (B) *lumps*, y 4 (A) y 4 (B) *lumps*. Posteriormente, la predicción del gasóleo entre los modelos cinéticos es muy parecida, pero al final del *riser* los modelos cinéticos de 5 (A) y 6 *lumps* se aproximan más al rendimiento del gasóleo de una operación industrial. Por lo tanto, estos resultados nos indican nuevamente que los modelos cinéticos 5 (A) y 6 *lumps* son superiores a los otros para la base de datos analizada. Esta

característica se debe a que los modelos contienen a la gasolina pesada como *lump* independiente y separan al gasóleo en los *lumps* ACP y ACL.

**Tabla 4.10** Variables de proceso y operación para el caso 17.

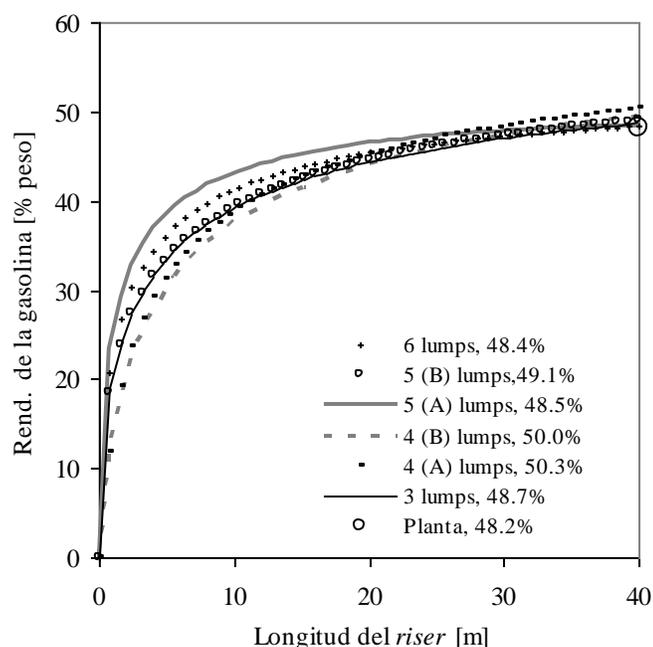
Alimentación		Regenerador	
Peso específico 20/4 °C	0.9142	Temperatura del lecho denso (K)	944
T-ASTM D1160 (% vol)		Coque sobre el catalizador regenerado (kg/kg)	0.06
10	637	Presión (bar)	2.5
30	677	Rendimientos (% peso)	
50	717	ACP	6.35
70	750	ACL	11.12
90	784	Gasolina pesada	9.63
<i>Riser</i>		Gasolina ligera	48.22
F <sub>gol</sub> (kg/s)	31	C <sub>4</sub> 's	10.44
T <sub>gol</sub> (K)	440	C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	9.51
F <sub>s</sub> (kg/s)	352	Coque	4.70
F <sub>v</sub> (kg/s)	1.15		
T <sub>v</sub> (K)	573		
$v_g/v_s$	1.0	Temperatura final del <i>riser</i> (K)	796



**Figura 4.7** Porcentaje del gasóleo no convertido al final del *riser*.

La Figura 4.8 a 4.10 muestra los rendimientos de la gasolina, gases y coque para los seis modelos cinéticos, respectivamente. El comportamiento de los modelos cinéticos al predecir estos rendimientos es muy parecido al que presentaron en la predicción del gasóleo:

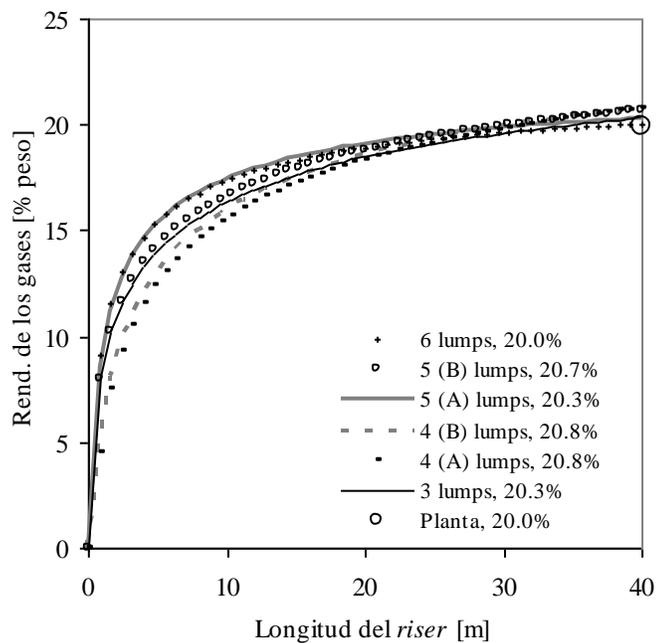
En los primeros 20 metros del *riser* existe similitud en la predicción de los rendimientos entre los modelos 5 (A) y 6 *lumps*, 3 y 5 (B) *lumps*, y 4 (A) y 4 (B) *lumps*. Posteriormente, la predicción de los rendimientos entre los modelos cinéticos es muy parecida, pero al final del *riser* los modelos cinéticos de 5 (A) y 6 *lumps* se aproximan más a los rendimientos de una operación industrial. Los resultados indican que los modelos cinéticos 5 (A) y 6, que contienen a la gasolina pesada en un *lump* independiente y dividen al gasóleo en los *lumps* ACP y ACL predicen con mayor precisión los rendimientos.



**Figura 4.8** Rendimiento de la gasolina ligera a la salida del *riser*.

En la Figura 4.11 se muestra el perfil de la temperatura a lo largo del *riser* de los seis modelos cinéticos. Dado que las reacciones de desintegración catalítica son de naturaleza endotérmica, se percibe una caída abrupta de temperatura en los primeros cuatro metros del *riser*. El calor de reacción  $Q_R$  está en función del modelo cinético y de los calores de reacción de cada ruta de desintegración, lo que trae consigo que la derivada de la temperatura aumente. En los modelos 3, 5 (B) y 6 *lumps* este aumento es más pronunciado debido a que las entalpías de reacción endotérmicas para la formación de la gasolina fueron superiores a las entalpías de reacción de los otros modelos. La caída de temperatura aumenta muy lentamente en aquellos modelos cinéticos que, al inicio del *riser*, mostraron una caída de temperatura no tan

pronunciada: los modelos 4 (A), 4 (B) y 5 (A). Por otra parte, los modelos cinéticos 3, 5 (B) y 6 *lumps* presentan una caída de temperatura pronunciada al inicio del *riser* la cual aumenta moderadamente hasta alcanzar la temperatura final del *riser*. Además, los modelos 5 (B) y 6 *lumps* predicen la temperatura final del *riser* muy cercana a la reportada por una UFCC industrial en operación. La tendencia del perfil de temperatura del *riser* coincide con la de Alastair(1990), Das *et al.* (1992), Ali *et al.* (1997) y Arandes *et al.* (2000). La comparación se realiza sobre la tendencia y no tanto en valores numéricos debido a que cada autor empleó gasóleos y condiciones de operación distintas.



**Figura 4.9** Rendimiento de los gases a la salida del *riser*.

En la Figura 4.12 se muestra el perfil de la función de desactivación. La función de desactivación está en función del contenido de coque, y el contenido del coque depende principalmente de la conversión y de la temperatura de reacción. En los primeros 20 metros del *riser* hay similitud en la predicción de la función de desactivación entre los modelos 4 (A) y 4 (B) *lumps*, y los modelos 3, 5B y 6 *lumps*. La similitud entre los modelos 4 (A) y 4 (B) se deben a que ambos predicen una conversión parecida del gasóleo, aunque la predicción de la temperatura no es tan similar debido a que las entalpías de reacción del modelo cinético 4 (B) son superiores a las del modelo cinético 4 (A). Por otra parte, la similitud entre los modelo 3, 5

(B) y 6 *lumps* es más marcada tanto en la predicción de la conversión del gasóleo como en la predicción de la temperatura. En la segunda mitad del *riser* la predicción de la función de desactivación entre los modelos cinéticos es muy parecida.

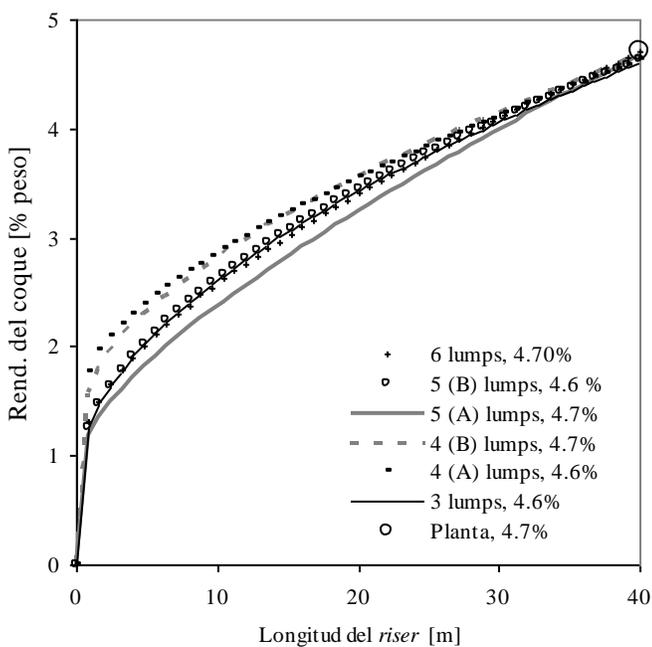


Figura 4.10 Rendimiento del coque a la salida del *riser*.

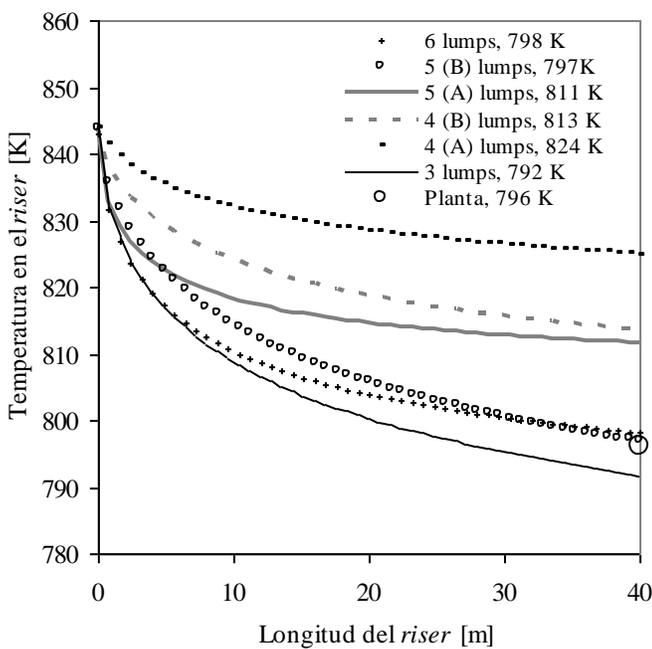
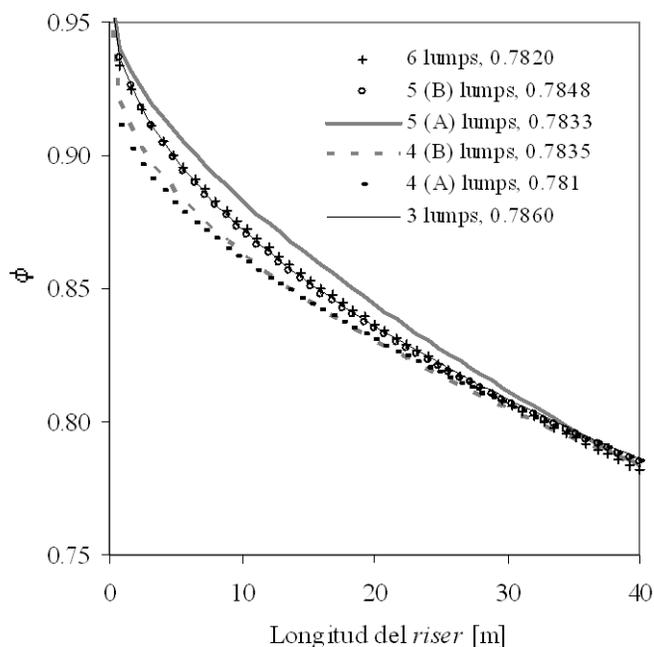
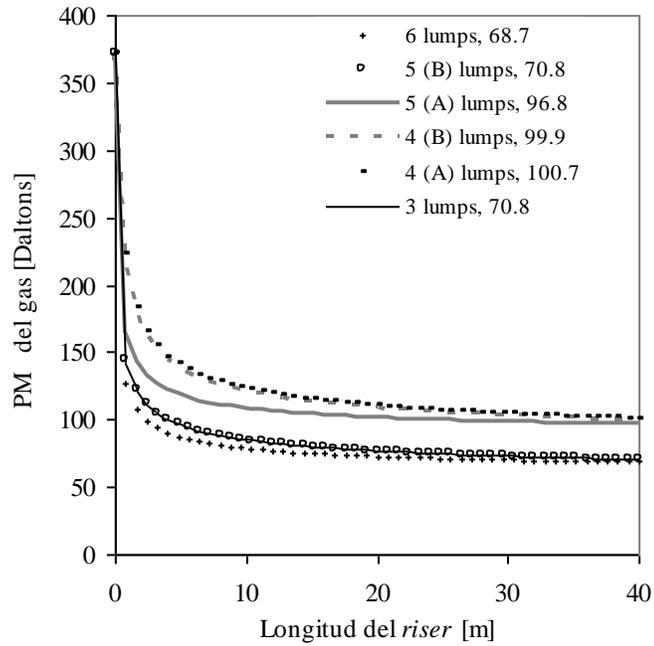


Figura 4.11 Temperatura a la salida del *riser*.

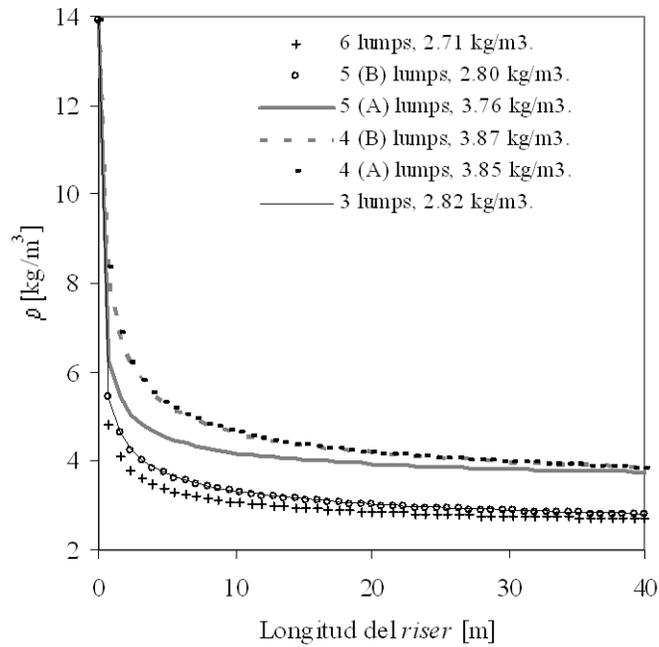


**Figura 4.12** Función de desactivación del catalizador a la salida del riser.

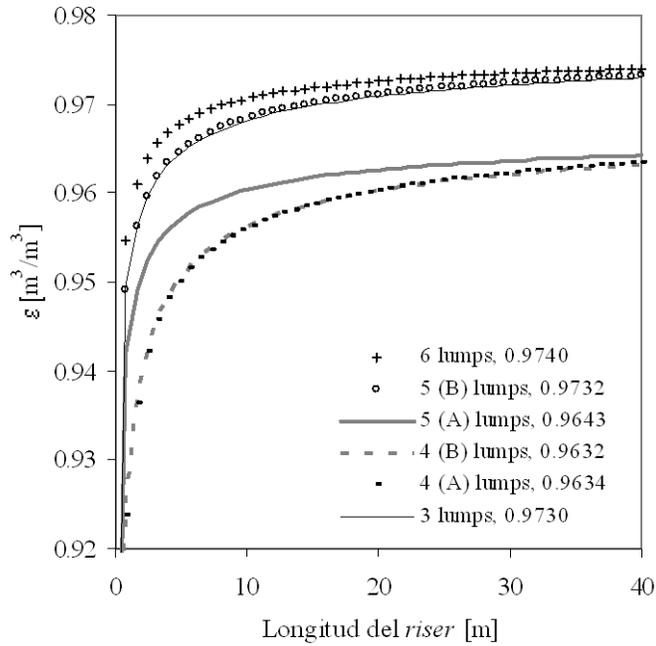
En la Figura 4.13 se muestra el peso molecular de la mezcla reaccionante a lo largo del riser para los seis modelos cinéticos. Los modelos de 3, 5 (B) y 6 lumps nos indican que la alimentación se ha desintegrado catalíticamente hacia especies más ligeras que los modelos 4 (A), 4 (B) y 5 (A). La Figura 4.14 muestra que los modelos que predicen especies más ligeras tienen una densidad menor que la de los modelos que predicen especies más pesadas. Además, La Figuras 4.15 y 4.16 indican que los modelos que forman especies más ligeras predicen velocidades y fracciones vacías más elevadas que la de los modelos que forman especies más pesadas. La velocidad y fracción vacía del gas va aumentando conforme la reacción se lleva a cabo a lo largo del riser debido a que el gasóleo se desintegra en especies más ligeras. Por lo tanto, éstas especies son menos densas, se expanden y viajan con mayor facilidad que las especies contenidas en el gasóleo al iniciar la reacción.



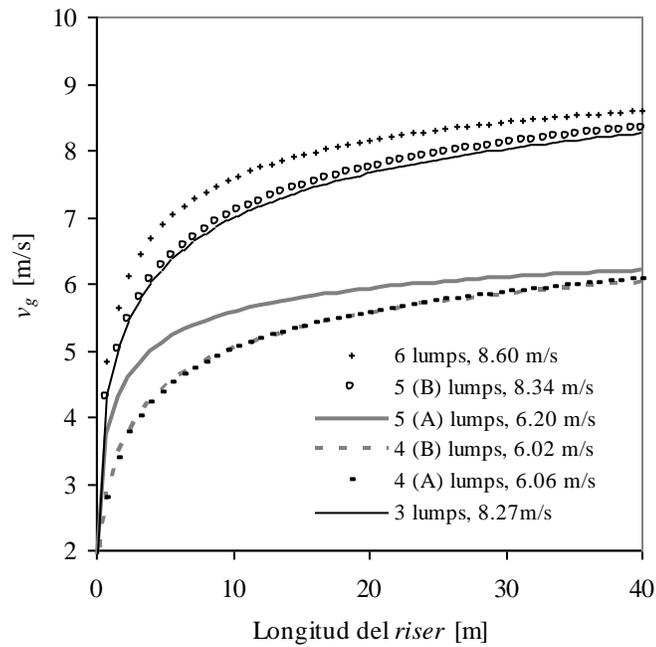
**Figura 4.13** Peso molecular del gas a la salida del *riser*.



**Figura 4.14** Densidad del gas a la salida del *riser*.



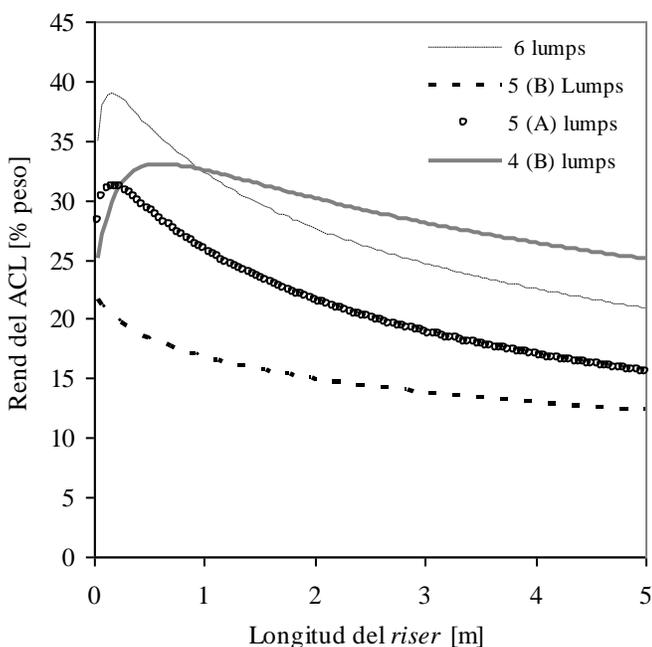
**Figura 4.15** Fracción volumétrica del gas a la salida del riser.



**Figura 4.16** Velocidad superficial del gas a la salida del riser

La Figura 4.17 presenta los perfiles del ACL para los modelos 4B, 5A, 5B y 6 lumps. Los modelos 4B, 5A y 6 lumps presentan un máximo en los dos primeros metros del riser, lo cual nos indica que al inicio de la desintegración el ACL se comporta como producto aunque,

posteriormente, funge como reactivo al desintegrarse en *lumps* más ligeros. En los resultados de Gao *et al.*, (1999), este fenómeno se presenta antes de los primeros cinco metros del *riser*. En los modelos 3 y 4A *lumps* no se presenta este máximo dado que el ACL no se separa del gasóleo. Los resultados indican que un máximo en el rendimiento de ACL puede ocurrir cuando el *lump* de gasolina pesada se independiza del *lump* de ACL. Tal predicción es importante porque este fenómeno puede ocurrir con la gasolina ligera. Nace *et al.* (1971), Jacob *et al.* (1976), Avidan y Shinnar (1990) reportan máximos en el rendimiento de la gasolina en experimentos a nivel laboratorio. Los experimentos suelen llevarse a cabo en rectores de lecho fijo para determinar la influencia de las características del catalizador sobre las reacciones de desintegración catalítica o bien para el desarrollo de modelos cinéticos. Por otra parte, Dewachtere *et al.* (1999), a través de la química del carbocatión, analiza las especies que están contenidas en la gasolina e indica que los mono-aromáticos presentan un máximo en los primeros dos metros del *riser*, cuya longitud total es de 50 metros. Gao *et al.* (1999) analiza los perfiles axiales de los rendimientos de los productos FCC en un *riser* de 27 metros de longitud e indica que el perfil axial de la gasolina presenta un máximo a los 11.4 metros. Esto se explica por la diferencia de reactividad de los componentes pesados de la gasolina los cuales continúan desintegrándose hacia especies más ligeras. El resultado global de este fenómeno se conoce como *sobrecraqueo*.



**Figura 4.17** Rendimiento del aceite cíclico ligero.

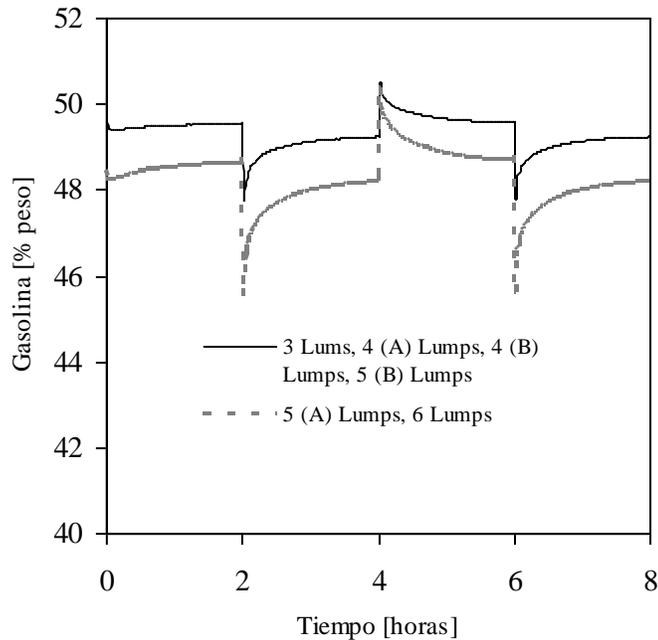
---

La Figura 4.8 muestra que los modelos cinéticos propuestos por este trabajo no tienen la capacidad para predecir el sobrecraqueo de la gasolina. Sin embargo, nos indica que la gasolina ligera tiende hacia un equilibrio aparente hacia la salida del *riser*, debido a que el catalizador ha perdido su actividad. La pérdida de la actividad del catalizador ocasiona que las reacciones de desintegración no puedan continuar a velocidades de reacción altas como ocurren en los primeros metros del *riser*.

#### 4.1.3 Análisis del estado dinámico

La dinámica a lazo abierto nos permite conocer varios aspectos importantes como las respuestas transitorias de las variables de proceso cuando realizamos perturbaciones en las variables de operación y la multiplicidad de estados estacionarios. Las variables principales de operación, y que convenientemente se utilizan en el control del proceso, son el flujo de catalizador, el flujo de aire y la temperatura de precalentamiento. La temperatura del aire y el flujo de gasóleo también son variables de proceso y tienen un efecto significativo en el proceso FCC. Estas variables de proceso no se toman como variables de control, debido a que el flujo de gasóleo está establecido para satisfacer la demanda y el efecto de la temperatura del aire no es importante en la dinámica FCC. Sin embargo, estas variables permiten regular la temperatura de operación del proceso (Hernández-Barajas, 2006). Algunas de las variables de proceso son los rendimientos de los productos FCC, la concentración de oxígeno y monóxido de carbono en el *regenerador*, el contenido de coque sobre el catalizador, la temperatura en el *riser* y *regenerador*, entre otras.

En esta sección se muestra la influencia del modelo cinético sobre la respuesta dinámica a lazo abierto del rendimiento de la gasolina cuando el proceso sufre una perturbación tipo escalón en el flujo del catalizador de magnitud igual al 5%, ver Figura 4.18. La perturbación se realiza aumentando el 5% del flujo del catalizador seguida de una disminución del 5% y, posteriormente, por un aumento del 5%. Se observa que los cambios en el rendimiento de gasolina ligera para los modelos 5A y 6 *lumps* son mayores que en los otros modelos. Si se sigue perturbando el proceso FCC y los cambios son grandes se corre el riesgo que el proceso descienda al estado inferior. En este punto no hay reacción química en el *riser* y en el *regenerador*. Sin embargo, las tendencias dinámicas permanecen iguales y por tanto no dependen del modelo cinético.



**Figura 4.18** Efecto sobre las respuestas a lazo abierto utilizando varios modelos cinéticos. Perturbaciones del 5% en el flujo del catalizador

Por otra parte, los diagramas de calor regenerado-removido permiten conocer la posición y el número de estados estacionarios. van Heerden (1953) aplica los diagramas de calor generado-removido en la síntesis de amoníaco y establece que las reacciones exotérmicas son las causantes de la multiplicidad de estados estacionarios. La síntesis de amoníaco es un proceso auto-térmico, tal y como lo es el proceso FCC. Un proceso auto-térmico es aquél que aprovecha la energía que genera para su propio desarrollo. En el caso del proceso FCC, las reacciones de combustión del coque que se llevan a cabo en el *regenerador* son de naturaleza exotérmica y, por lo tanto, son las causantes del fenómeno de la multiplicidad de estados estacionarios de este proceso. Además, la vaporización y el calor endotérmico de las reacciones de desintegración que ocurren en el *riser* se satisfacen con el calor que generan las reacciones exotérmicas. En este trabajo se construyen diagramas de calor generado-removido para analizar si la elección del modelo cinético de desintegración afecta la multiplicidad de estados estacionarios. Ahora bien, el procedimiento para construir el diagrama de calor generado-removido consiste en fijar la temperatura del lecho denso y resolver las EDO(t) y EDO(z) hasta alcanzar el estado estacionario. Al fijar la temperatura del lecho denso implica que la Ecuación (3.47) es igual a cero y que podemos separar el calor generado por la reacción del calor removido por el aire y el catalizador:

---

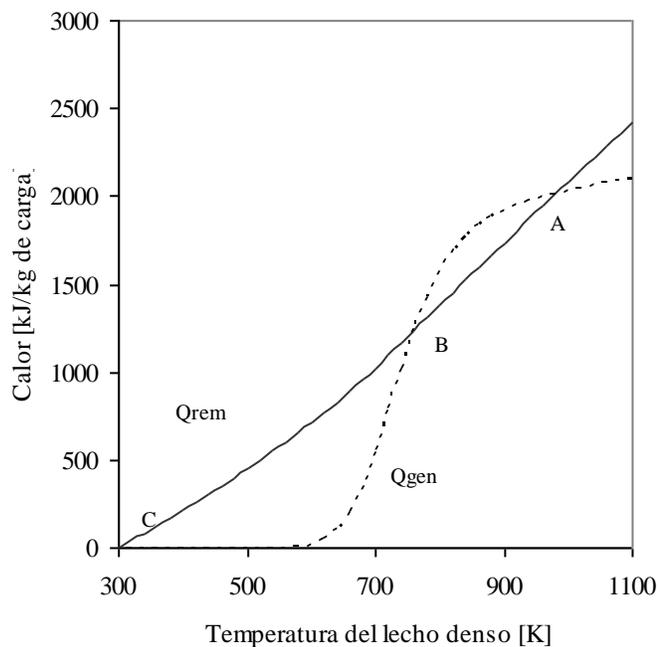

$$Q_{gen} = F_{\chi} \Delta H_{\chi} + F_{sc} C p_s (T_{dil} - T_{den}) \quad (4.8)$$

$$Q_{rem} = F_{\chi} C p_{\chi} (T_{den} - T_{rt}) + F_a C p_a (T_{den} - T_a) + F_s C p_s (T_{den} - T_{rt}) \quad (4.9)$$

Los calores generado y removido son graficados con respecto a la temperatura del lecho denso a la cual fueron evaluados, y el procedimiento se repite en el intervalo de temperatura de lecho denso que sea de interés. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que la temperatura máxima permitida en el lecho denso no exceda los 1100 K. Una temperatura mayor a 1100 K ocasionaría la fusión de los ciclones y la destrucción de la estructura cristalina del catalizador (Sadeghbeigi, 1995). Una vez que se han obtenido los calores generado y removido a diferentes temperaturas, el diagrama nos muestra las intersecciones de las dos curvas de calor de acuerdo a las condiciones de operación y parámetros del caso en estudio, Figura 3.19. La curva cuasi-lineal corresponde al calor removido y la curva en forma de “S” representa el calor generado por las reacciones de combustión. Las intersecciones nos indican los estados estacionarios del proceso FCC. van Heerden (1953) establece que un estado estacionario es estable si la derivada de la curva del calor generado es menor que la derivada de la curva de calor removido. Si ocurre lo contrario el estado estacionario es inestable. Entonces, las intersecciones A y C de la Figura 4.19 son estados estacionarios estables y la intersección B es un estado estacionario inestable.

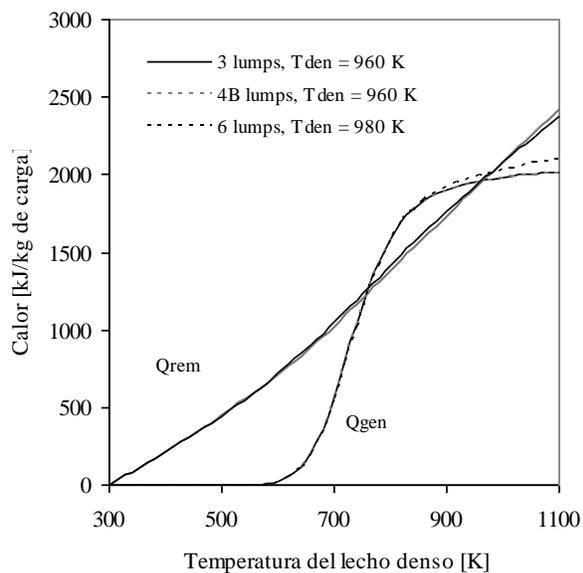
$$\frac{dQ_{gen}}{dT} < \frac{dQ_{rem}}{dT} \quad (4.10)$$

Los dos estados estables son conocidos como *estado estable inferior* y *estado estable superior*. El estado inferior se hace presente cuando el proceso FCC no posee suficiente energía para propiciar las reacciones químicas tanto en el *riser* como en el *regenerador*. Por su parte, el estado superior ocurre a las temperaturas típicas del proceso y es el estado estacionario común para la operación de la mayoría de las unidades FCC. Por último, el estado inestable se le conoce como *estado intermedio*, y que por su misma naturaleza inestable, tiende a emigrar hacia alguno de los dos estados estables referidos anteriormente.



**Figura 4.19** Diagrama de calor generado-removido.

Para determinar la influencia del modelo cinético sobre la multiplicidad de estados estacionarios, se construyen diagramas de calor para cada modelo cinético. La Figura 4.20



**Figura 4.20** Diagrama de calor generado-removido mostrando tres estados estacionarios para tres modelos cinéticos: 3 *lumps*, 4 (B) *lumps* y 6 *lumps*.

---

muestra que el número de estados estacionarios permanece constante independientemente del modelo cinético, y la diferencia principal es que el estado superior ocurre a una temperatura del lecho denso diferente, siendo superior la del modelo de seis *lumps*.

## 4.2 APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA CONTINUA

Como se discutió en el Capítulo 2 la termodinámica continua es un procedimiento que describe la composición de una mezcla continua a través de una función de distribución. En el proceso FCC, tanto la corriente de la alimentación del *riser*, de elevado peso molecular, como la corriente de los productos del *riser*, de peso molecular menor, contienen un número grande de componentes. Por lo tanto, la composición de ambas corrientes puede describirse a través de una función de distribución continua. En este trabajo se emplea la función de distribución gamma para describir la composición de las corrientes de la alimentación y productos del *riser*.

### 4.2.1 Caracterización de la alimentación y productos del *riser*

La caracterización de la alimentación y productos del *riser* se realiza aplicando un algoritmo de termodinámica continua (Félix-Flores, 2001), ver Figura 4.21. El algoritmo consiste en:

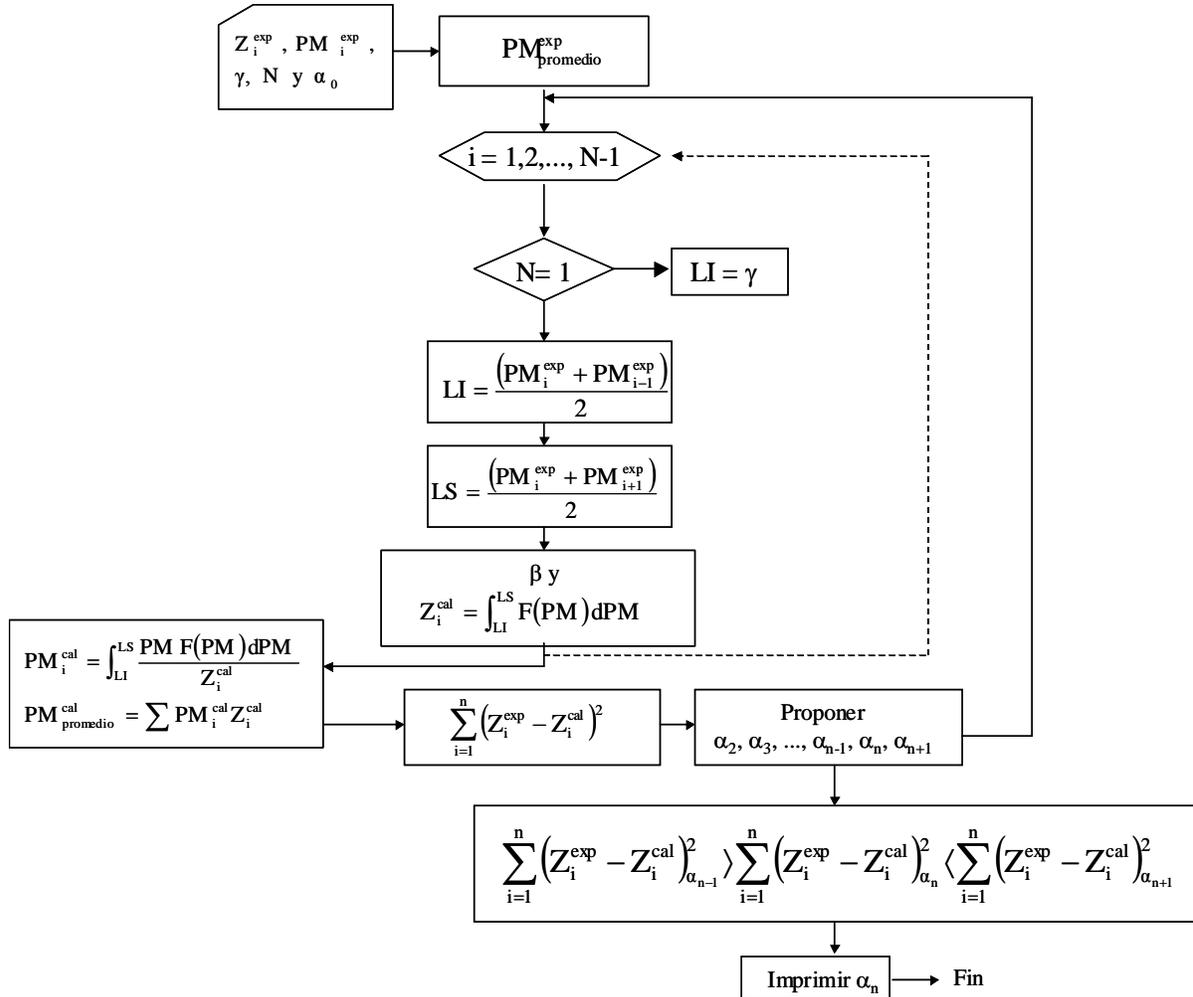
- Dividir “arbitrariamente” la mezcla en  $n$  pseudocomponentes y proporcionar el peso molecular y la fracción mol o peso de cada pseudocomponente, el peso molecular mínimo ( $\gamma$ ), y un valor inicial de  $\alpha$ .
- Calcular un vector de fracción mol a través de la integración de la función de distribución gamma entre los límites inferior y superior:

$$LI = \frac{PM_{\text{exp}_i} + PM_{\text{exp}_{i-1}}}{2} \quad (4.11a)$$

$$LS = \frac{PM_{\text{exp}_i} + PM_{\text{exp}_{i+1}}}{2} \quad (4.11b)$$

- Calcular la suma de los errores de la fracción mol,  $\Sigma(Z_{\text{exp}} - Z_{\text{cal}})^2$ .

- d) Emplear el método de Sección Dorada para proponer un nuevo valor para el parámetro  $\alpha$  y regresar al inciso *a* hasta que se encuentre el valor óptimo.



4.21 Algoritmo para encontrar el parámetro  $\alpha$  de la función de distribución gamma.

En el inciso *a* del algoritmo de termodinámica continua se requiere de la composición molar o peso y del peso molecular experimental de cada pseudocomponente. En el caso de la alimentación, la composición y el peso molecular experimental se obtuvieron a partir de la curva de destilación ASTM-D1160. Esta curva de destilación mide los puntos de ebullición de hidrocarburos líquidos pesados, como la alimentación del proceso FCC, cuando se ha destilado el 0, 10, 50, 90 y 95% del volumen de la mezcla. La destilación se realiza a vacío y, posteriormente, los resultados se corrigen a la presión atmosférica a través de correlaciones. Además, la máxima temperatura de destilación que permite es de 810 K debido a que una

---

temperatura mayor propicia la desintegración térmica (Sadeghbeigi, 1995). En este trabajo se interpoló la temperatura del 5% de volumen y se extrapoló la temperatura final de ebullición (100% vol.) con el fin de definir los cortes de punto de ebullición de cada pseudocomponente y calcular el parámetro  $\alpha$  de la función de distribución gamma. Entonces, las temperatura al 5 y 100% de volumen son expresadas a través de:

$$T_{100\%} = T_{90\%} + (T_{10\%} - T_{0\%}) \quad (4.12)$$

$$T_{5\%} = T_{0\%} + (T_{100\%} - T_{95\%}) \quad (4.13)$$

Por lo tanto, los pseudocomponentes de la alimentación se definen: a) 0 – 5% vol, b) 5 – 10% vol, c) 50 – 90% vol, d) 90 – 95 % vol, y f) 95 – 100 % vol.

La temperatura de ebullición de cada pseudocomponente es una media aritmética entre las temperaturas de corte. Con la temperatura de ebullición podemos evaluar la densidad relativa de cada pseudocomponente. La expresión para evaluar la densidad de cada pseudocomponente se obtuvo al correlacionar densidades reales de productos FCC (Hernández-Barajas, 2003):

$$\rho_{relativa}(i) = 0.14672 T_b^{0.3243} \frac{(1.8T_b)^{\frac{1}{3}}}{K_w} \quad (4.14)$$

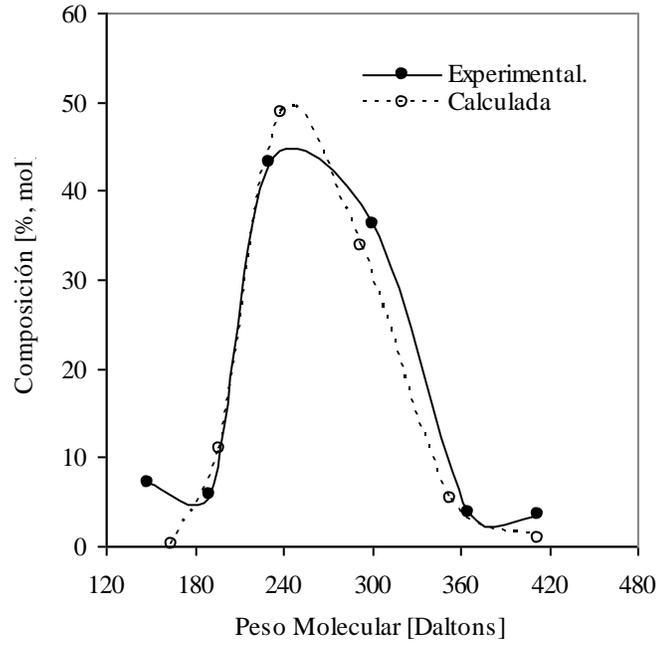
donde  $\rho_{relativa}(i)$  es la densidad relativa de cada pseudocomponente y  $K_w$  es el factor de Watson. Por lo tanto, con la densidad relativa y la temperatura de ebullición obtenemos el peso molecular de cada uno de ello a través de correlaciones empíricas (Hariu y Sage, 1969; Sim y Daubert, 1980; Kesler-Lee, 1976; Riazi y Daubert, 1987), y la fracción mol de cada pseudocomponente es evaluada a partir de la densidad y el peso molecular. Una vez que se obtienen los pesos moleculares y la fracción mol de cada pseudocomponente, el siguiente paso es evaluar el parámetro  $\alpha$  de la función de distribución gamma de la alimentación. La Tabla 4.11 muestra la caracterización de la alimentación para dos casos seleccionados de la base de datos los cuales son típicos representativos de todo el conjunto de casos (ver Apéndice A).

**Tabla 4.11** Caracterización de la alimentación para dos casos seleccionados de la base de datos.

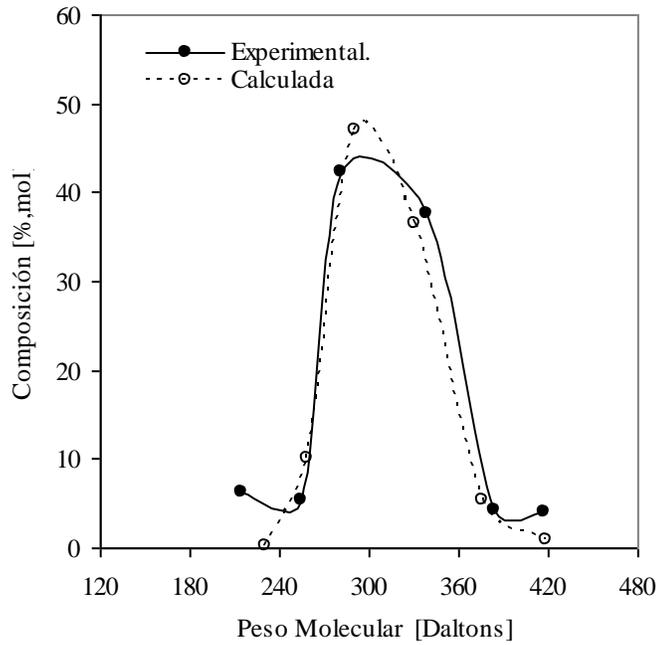
	Caso 12	Caso 18		Caso 12	Caso 18
ASTM-D1160, K			Fracción mol:		
0% vol.	443	542	0 - 5%	0.0713	0.0635
5%	526	621	5 - 10%	0.0590	0.0544
10%	570	639	10 - 50%	0.4324	0.4235
50%	669	713	50 - 90%	0.3620	0.3755
90%	769	786	90 - 95%	0.0387	0.0420
95%	813	804	95 - 100%	0.0365	0.0411
100%	896	883	PM(exp) <sub>promedio</sub>	259.68	307.11
T MEABP (K)	654.3	703.7	<b>Resultados de los parámetros óptimos</b>		
Densidad relativa.	0.905	0.896			
K <sub>w</sub>	11.67	12.08			
Densidad relativa por volumen acumulado @ 60/60:			$\alpha$	8.301	11.247
Inicial (0%)	0.842	0.928	$\beta$	15.167	9.780
5% vol.	0.942	1.016	$\Sigma(x_{exp}-x_{calc})^2$	1.21E-02	9.69E-03
10%	0.993	1.035	PM(cal) <sub>cal</sub>	259.69	307.11
50%	1.104	1.111	PM <sub>(exp)prom</sub> - PM <sub>(cal)prom</sub>	1.24E-05	1.10E-05
90%	1.209	1.186	Fracción mol <sub>cal</sub>		
95%	1.254	1.203	0-5% Vol	0.0019	0.0016
100%	1.337	1.280	5-10%	0.1105	0.1016
PM <sub>exp</sub> por volumen acumulado			10-50%	0.4875	0.4712
Inicial (0%)	133.79	197.10	50-90%	0.3390	0.3639
0 - 5% vol	148.84	214.32	90-95%	0.0533	0.0536
5 - 10%	189.74	254.86	95-100%	0.0079	0.0082
10 - 50%	230.31	281.44	PM <sub>cal</sub>		
50 - 90%	301.28	338.60	0-5% Vol.	164.6	230.5
90 - 95%	365.02	384.37	5-10%	197.2	258.0
95 - 100%	413.08	417.64	10-50%	239.2	290.5
			50-90%	291.9	330.1
			90-95%	352.9	375.6
			95-100%	413.2	418.6

La Figura 4.22 muestra la comparación de las composiciones calculadas con el algoritmo de termodinámica continua con las composiciones experimentales obtenidas a partir de las curvas de destilación ASTM D-1160 para los dos casos seleccionados. Así, podemos inferir que el algoritmo de termodinámica continua, a partir de la distribución gamma, es capaz de predecir favorablemente la distribución de las especies contenidas en la alimentación del proceso FCC. La Figura 4.23 muestra la función de distribución gamma para las dos alimentaciones las cuales indican que la alimentación del caso 18 contiene especies más pesadas que la alimentación del caso 12.

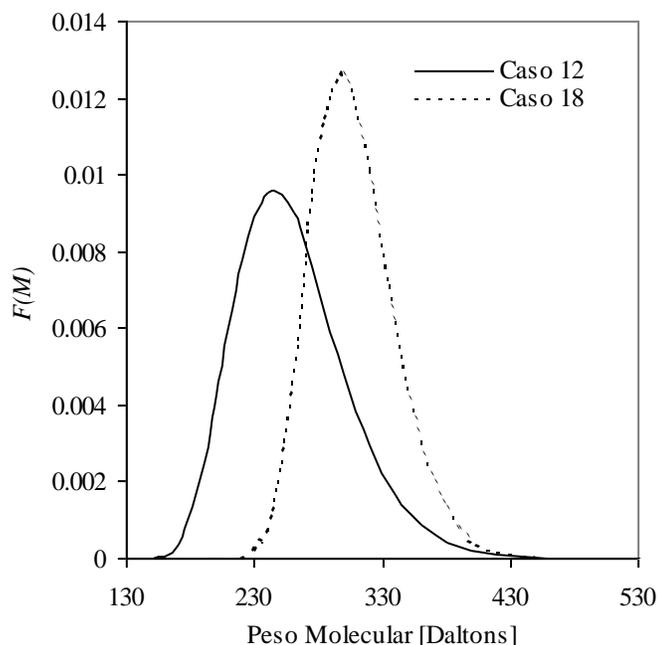
a) Caso 12



b) Caso 18



**Figura 4.22** Comparación de las composiciones calculadas con el algoritmo de Termodinámica Continua con las composiciones obtenidas a partir de las curvas de destilación ASTM para dos alimentaciones del proceso FCC.



**Figura 4.23** Descripción de la alimentación del proceso FCC a través de la distribución gamma para dos casos de estudio.

Una vez conocidos los parámetros de la alimentación, deben estimarse los parámetros de los productos del *riser* a partir del algoritmo de termodinámica continua. Para tal propósito, se tomaron en cuenta varios esquemas de agrupamiento de los productos conteniendo 6, 9, 13, 21, 29 y 30 pseudocomponentes. El esquema de 6 pseudocomponentes está conformado por fracciones identificables a escala industrial tales como aceite cíclico pesado ( $T_b$ : 648 – 810 K), aceite cíclico ligero ( $T_b$ : 550 – 648 K), gasolina pesada ( $T_b$ : 475 – 648 K), gasolina ligera ( $T_b$ : 309 – 475 K), butanos – butilenos ( $T_b$ : 231 – 309 K) y gases ligeros ( $C_1 - C_3$ ,  $H_2$  y  $H_2S$ ,  $T_b < 231$  K). Por otra parte, los otros esquemas de agrupamiento toman en cuenta la subdivisión de los pseudocomponentes identificables como lo muestra la Tabla 4.12.

La predicción del parámetro  $\alpha$  de la función de distribución gamma se obtiene a partir de la curva de destilación ASTM-D86. Esta norma mide los puntos de ebullición tanto de hidrocarburos líquidos ligeros como los productos FCC al destilarse a varios porcentajes de volumen acumulado. Esta técnica se realiza a la presión atmosférica y la máxima temperatura de destilación que permite esta técnica es de 671 K, debido a que una temperatura mayor favorece las reacciones de desintegración térmica (Sadeghbeigi, 1995). La forma de aplicar la curva de destilación ASTM-D86 es convirtiéndola en la curva de destilación TBP (True Boiling Point) para generar los pseudocomponentes. La curva de destilación TBP posee mayor

**Tabla 4.12** Esquemas de agrupamiento en la corriente de productos basados en la curva de destilación TBP.

30 pseudocomponentes				29 pseudocomponentes			
<b>Gases</b>				<b>Gases</b>			
1.	H <sub>2</sub>	4.	H <sub>2</sub> S	1.	H <sub>2</sub> - C <sub>1</sub>		
2.	C <sub>1</sub>	5.	C <sub>3</sub>	2.	C <sub>2</sub>		
3.	C <sub>2</sub>	6.	C <sub>4</sub>	3.	H <sub>2</sub> S		
				4.	C <sub>3</sub>		
				5.	C <sub>4</sub>		
<b>GL</b>		<b>GP</b>		<b>GL</b>		<b>GP</b>	
7.	0 - 10 %	13.	0 - 10 %	6.	0 - 10 %	12.	0 - 10 %
8.	10 - 25 %	14.	10 - 25 %	7.	10 - 25 %	13.	10 - 25 %
9.	25 - 50 %	15.	25 - - 50 %	8.	25 - 50 %	14.	25 - 50 %
10.	50 - 75 %	16.	50 - 75 %	9.	50 - 75 %	15.	50 - 75 %
11.	75 - 90%	17.	75 - 90%	10.	75 - 90 %	16.	75 - 90 %
12.	90 - 100%	18.	90 - 100	11.	90 - 100	17.	90 - 100 %
<b>ACL</b>		<b>ACP</b>		<b>ACL</b>		<b>ACP</b>	
19.	0 - 10 %	25.	0 - 10 %	18.	0 - 10%	24.	0 - 10%
20.	10 - 25 %	26.	10 - 25 %	19.	10 - 25 %	25.	10 - 25 %
21.	25 - - 50 %	27.	25 - - 50 %	20.	25 - 50 %	26.	25 - 50 %
22.	50 - 75 %	28.	50 - 75 %	21.	50 - 75 %	27.	50 - 75 %
23.	75 - 90%	29.	75 - 90%	22.	75 - 90 %	28.	75 - 90 %
24.	90 - 100	30.	90 - 100	23.	90 - 100 %	29.	90 - 100 %
21 pseudocomponentes				13 pseudocomponentes			
<b>Gases</b>				<b>Gases</b>			
1.	H <sub>2</sub> - C <sub>1</sub>			1.	H <sub>2</sub> - C <sub>1</sub>		
2.	C <sub>2</sub>			2.	C <sub>2</sub>		
3.	H <sub>2</sub> S			3.	H <sub>2</sub> S		
4.	C <sub>3</sub>			4.	C <sub>3</sub>		
5.	C <sub>4</sub>			5.	C <sub>4</sub>		
<b>GL</b>		<b>GP</b>		<b>GL</b>		<b>GP</b>	
6.	0 - 25 %	10.	0 - 25 %	6.	0 - 50 %	8.	0 - 50 %
7.	25 - 50 %	11.	25 - 50 %	7.	50 - 100 %	9.	50 - 100 %
8.	50 - 75 %	12.	50 - 75 %				
9.	75 - 100 %	13.	75 - 100 %				
<b>ACL</b>		<b>ACP</b>		<b>ACL</b>		<b>ACP</b>	
14.	0 - 25 %	18.	0 - 25 %	10.	0 - 50 %	12.	0 - 50 %
15.	25 - 50 %	19.	25 - 50 %	11.	50 - 100 %	13.	50 - 100 %
16.	50 - 75 %	20.	50 - 75 %				
17.	75 - 100 %	21.	75 - 100 %				
9 pseudocomponentes				6 pseudocomponentes			
<b>Gases</b>				<b>Gases</b>			
1.	H <sub>2</sub> - C <sub>1</sub>	6.	GL	1.	C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S		
2.	C <sub>2</sub>	7.	GP	2.	C <sub>4</sub>		
3.	H <sub>2</sub> S	8.	ACP	3.	GL		
4.	C <sub>3</sub>	9.	ACL	4.	GP		
5.	C <sub>4</sub>			5.	ACL		
				6.	ACP		

grado de separación que las curvas de destilación ASTM. Por otro lado, la obtención de los parámetros de distribución para la carga si están basados en la curva de destilación ASTM-

D1160, en lugar de la curva TBP. La razón por la cual la curva ASTM-D1160 ha sido usada en lugar de la curva TBP obedece al hecho de la carencia de valores de TBP al 5%

La generación de los pseudocomponentes se consigue dividiendo la curva TBP en un número determinado de cortes basado en el porcentaje de volumen acumulado. A cada corte se le calculó la fracción mol y el peso molecular promedio para obtener el parámetro  $\alpha$  de la función de distribución gamma de los productos. El peso molecular promedio de cada pseudocomponente se evalúa a través de las correlaciones que se emplearon para determinar el peso molecular de los pseudocomponentes de la alimentación. Los esquemas de agrupamiento incluyen compuestos de peso molecular bajo, mediano y alto. Para conocer cuál esquema de agrupamiento es el más adecuado en la descripción de los productos, se seleccionó como criterio el promedio de los errores relativos de los rendimientos de los productos.

En la Tabla 4.13 se muestran los errores relativos promedio de los rendimientos de los tres cortes típicos para los diferentes esquemas de agrupamiento. En los rendimientos de los productos FCC se considera como los tres cortes típicos a los gases, la gasolina ligera y al gasóleo no convertido (ACP + ACL + GP). El esquema de agrupamiento que mejor predice a la gasolina ligera y al gasóleo no convertido es el esquema de 21 pseudocomponentes y el esquema que mejor predice a los gases es el de 13 pseudocomponentes.

**Tabla 4.13** Promedio de los errores relativos de los rendimientos,  $\frac{|Z_i^{exp} - Z_i^{cal}|}{Z_i^{exp}} \times \frac{100}{N_{casos=26}}$

Pseudocomponentes	Esquema					
	6	9	13	21	29	30
Gases	39.0	39.0	<b>3.5</b>	10.9	19.1	12.72
Gasolina ligera	39.4	21.5	5.6	<b>4.5</b>	6.8	9.8
GP + ACL + ACP	40.4	11.8	10.3	<b>8.6</b>	9.0	18.0

La Figura 4.24 ilustra la capacidad de predicción de los rendimientos de los productos para la base de datos de 26 casos de operación con los esquemas de 13 y 21 pseudocomponentes. La Figura 4.25 muestra las funciones de distribución gamma de los productos para los casos de estudio 12 y 18. Al describir la corriente de productos con la distribución gamma podemos predecir la composición de la gasolina o de otro producto FCC cuando se encuentra entre dos límites de peso molecular. Por ejemplo, para el caso 12 y con el esquema de 13 pseudocomponentes decidimos que la gasolina se encuentre entre 72 y 170

Daltons. Así, su composición molar es 0.3 a la cual le corresponde una fracción peso de 0.445 y peso molecular promedio de 109 Daltons. La Tabla 4.14 muestra los parámetros de la función de distribución gamma de dos casos de acuerdo al esquema de agrupamiento de 13 y 21 pseudocomponentes, los cuales se obtuvieron a través del algoritmo de termodinámica continua.

**Tabla 4.14** Parámetros de la distribución gamma evaluados a partir del algoritmo de termodinámica continua, para dos casos de operación industrial y de acuerdo a dos esquemas de agrupamiento.  $\gamma = 0$ .

Parámetro	13 pseudocomponentes		21 pseudocomponentes	
	Caso 12	Caso 18	Caso 12	Caso 18
$\alpha$	1.17	1.70	1.14	1.82
$\beta$	61.72	44.90	63.40	44.08
PM <sub>prom.</sub>	72	80	72	80

Al demostrar que los esquemas de agrupamiento de 13 y 21 pseudocomponentes tienen mayor capacidad de predicción de los rendimientos del proceso FCC se emplearon estos esquemas para generar correlaciones de los parámetros  $\alpha$  de la corriente de productos como una función de las características de la alimentación, las características del catalizador y las condiciones de operación.

#### 4.2.2 Modelo empírico del parámetro $\alpha$ de la función de distribución gamma de los productos FCC.

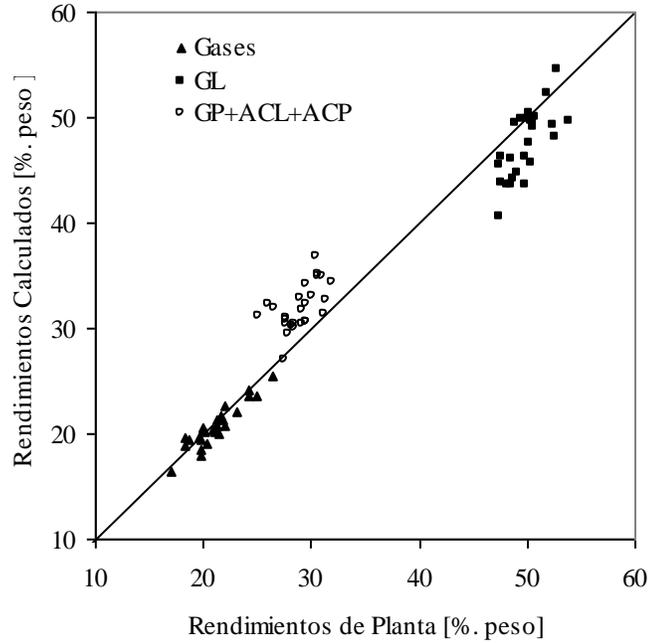
Se emplean regresiones lineales múltiples debido a que se pretende obtener un modelo empírico lo más simple posible. La carencia bibliográfica del parámetro  $\alpha$  de la función de distribución gamma de las corrientes de entrada y salida del *riser* pudiera no justificar una regresión no lineal múltiple.

Las características de la alimentación (densidad relativa y los parámetros de la función de distribución gamma de la alimentación), las condiciones de operación (la relación másica catalizador/alimentación,  $C/A$ , y la temperatura de mezclado,  $T_{mez}$ ) y las características del catalizador (la relación másica coque/catalizador,  $\chi$ , y la prueba actividad del catalizador en equilibrio,  $MAT$ ) son las variables independientes que se emplearon para obtener una regresión lineal múltiple para predecir el parámetro  $\alpha$  de la función de distribución gamma de los

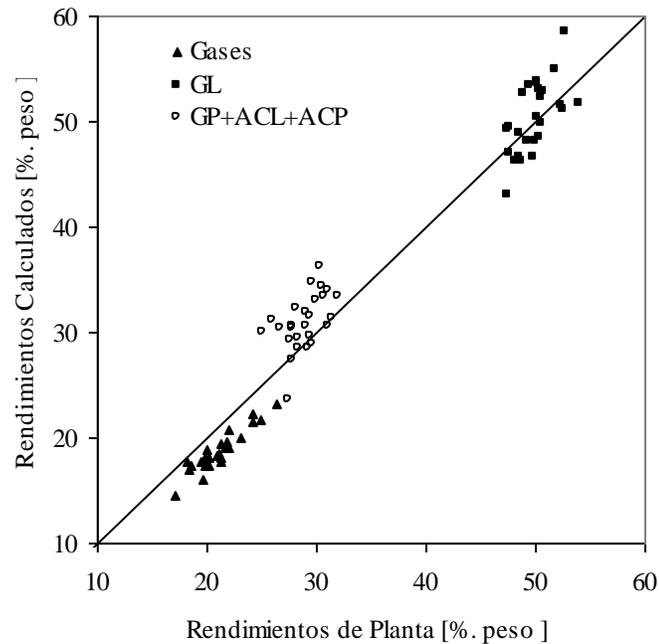
---

productos FCC. Entonces, las regresiones lineales múltiples que se obtuvieron para cada esquema de agrupamiento son expresadas por las siguientes ecuaciones :

a) 13 pseudocomponentes



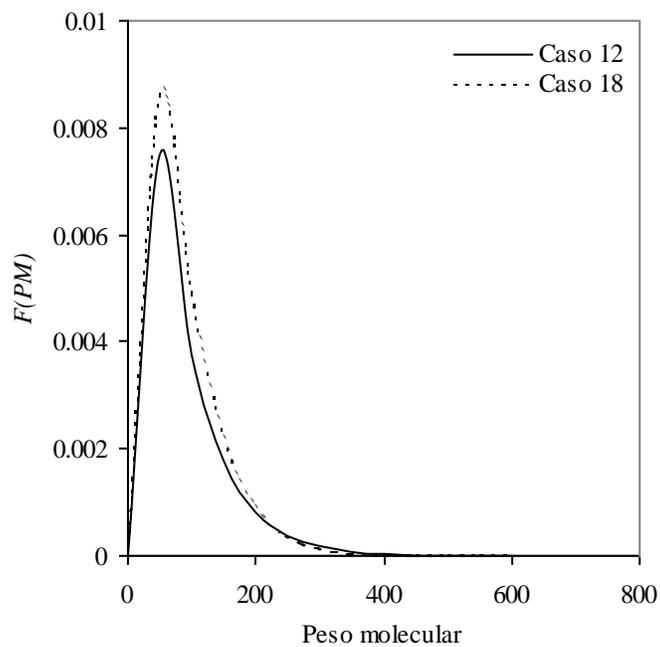
b) 21 pseudocomponentes



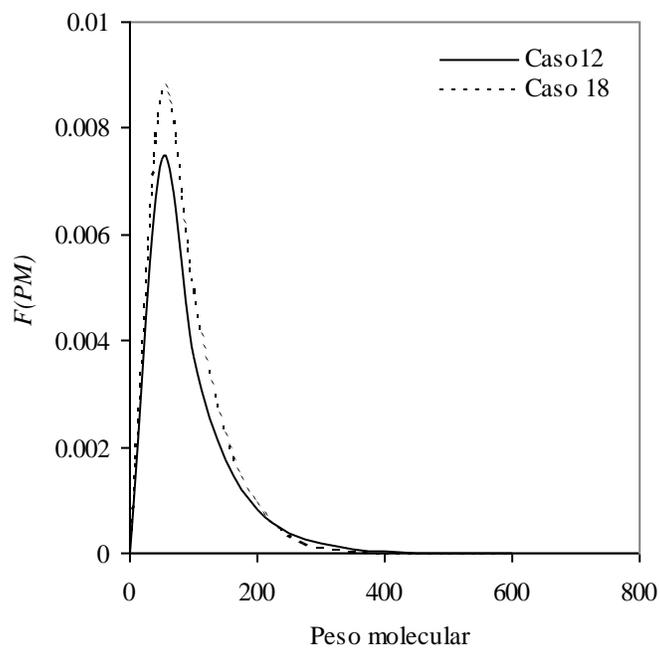
**Figura 4.24** Comparación de los rendimientos de planta con los rendimientos calculados a través del algoritmo de termodinámica continua para los dos mejores esquemas de agrupamiento.

---

a) 13 pseudocomponentes



b) 21 pseudocomponentes



**Figura 4.25** Descripción de los productos a partir de la función de distribución

a) 13 pseudocomponentes

$$\alpha^{Pr od} = 7.1442\alpha^{A\ lim} - 0.01107\beta^{A\ lim} + 0.24465\gamma - 0.00503T_{mez} - 0.00506(C/A) + 0.01918\chi + 0.30114MAT + 0.34819\rho_{relativa}^{A\ lim} - 10.23492 \quad (4.15)$$

a) 21 pseudocomponentes

$$\alpha^{Pr od} = 5.6265e^{A\ lim} - 0.00755\beta^{A\ lim} + 0.23953\gamma - 0.00402T_{mez} - 0.00545(C/A) + 0.01802\chi + 0.25923MAT + 0.30240\rho_{relativa}^{A\ lim} - 7.6736 \quad (4.16)$$

La obtención de las regresiones se llevó a cabo correlacionando 23 casos de operación de la base de datos. Los casos 1,7,11, 16 y 25 de la base de datos se eliminaron debido a que favorecía la disminución del factor  $R^2$ . La Tabla 4.15 muestra el intervalo de valores de las variables independientes que han sido empleadas en la determinación de los parámetros de las regresiones lineales múltiples.

**Tabla 4.15** Intervalo de las variables independientes de las regresiones lineales múltiples.

Variabes	Valor mínimo	Valor máximo
$\alpha^{ALIM}$	7.40	14.0
$\beta^{ALIM}$	7.7	15.2
$\gamma^{ALIM}$	133	197
$T_{mez}$ (K) (Ecuación 3.3)	807	855
CATOIL (kg/kg)	7.4	15.4
$C_c$	0.05	0.95
MAT	65	74
Densidad Relativa	0.8801	0.9232

La Figura 4.26 muestra los resultados de la regresión lineal múltiple de los esquemas de 13 y 21 pseudocomponentes. Además, nos indican que las regresiones predicen adecuadamente el parámetro  $\alpha$  de la función de distribución gamma de los productos y para corroborar se procedió a calcular los errores relativos promedio de los rendimientos de los productos FCC. Los errores relativos promedio de los rendimientos son superiores pero muy cercanos a los que se predicen con el algoritmo de termodinámica continua, Tabla 4.16. Además, la tabla indica nuevamente que el esquema de 13 pseudocomponentes predice aceptablemente los rendimientos de los gases y el esquema de 21 pseudocomponentes reproduce apropiadamente a los rendimientos de la gasolina ligera y del gasóleo no convertido.

**Tabla 4.16** Promedio de los errores relativos de los rendimientos de los 3 cortes típicos para los esquemas de 13 y 21 pseudocomponentes.

Cortes típicos	Esquema	
	13	21
Gases	3.10%	9.8%
Gasolina ligera	6.60	3.6
ACP + ACL+GP	11.45	8.9

La Figura 4.27 ilustra la capacidad de predicción de los rendimientos de los productos FCC con el parámetro  $\alpha$  correlacionado para los 23 casos de operación de la base de datos de acuerdo a los esquemas de 13 y 21 pseudocomponentes. La Figura 4.28 muestra las funciones de distribución gamma de los productos FCC a partir del parámetro  $\alpha$  correlacionado con los dos esquemas de agrupamiento para los dos casos seleccionados. La Tabla 4.17 muestra los parámetros correlacionados de la distribución gamma para dos casos de operación de acuerdo a los esquemas de agrupamiento de 13 y 21 pseudocomponentes.

**Tabla 4.17** Parámetros correlacionados de la distribución gamma para dos casos de operación y de acuerdo a dos esquemas de agrupamiento.

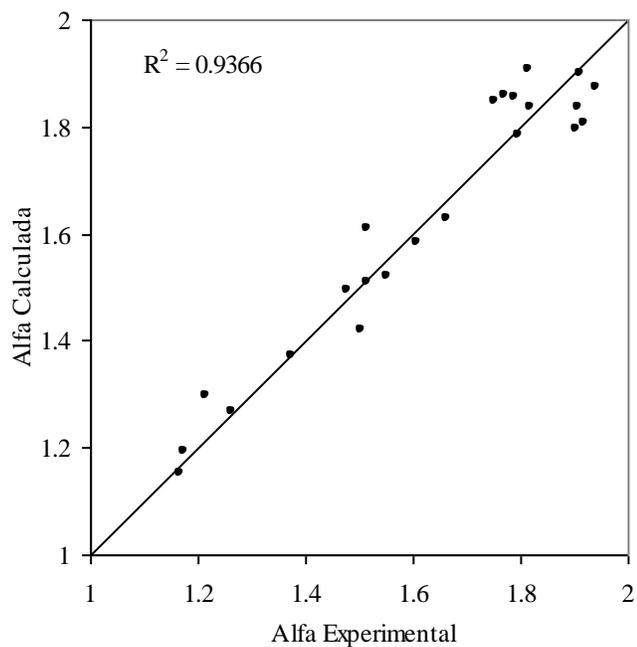
Parámetro	13 pseudocomponentes		21 pseudocomponentes	
	Caso 12	Caso 18	Caso 12	Caso 18
$\alpha$	1.15	1.86	1.11	1.83
$\beta$	62.40	43.25	64.90	43.82
$\gamma$	0	0	0	0
PM	72	80	72	80

### 4.2.3 Efecto de las variables independientes

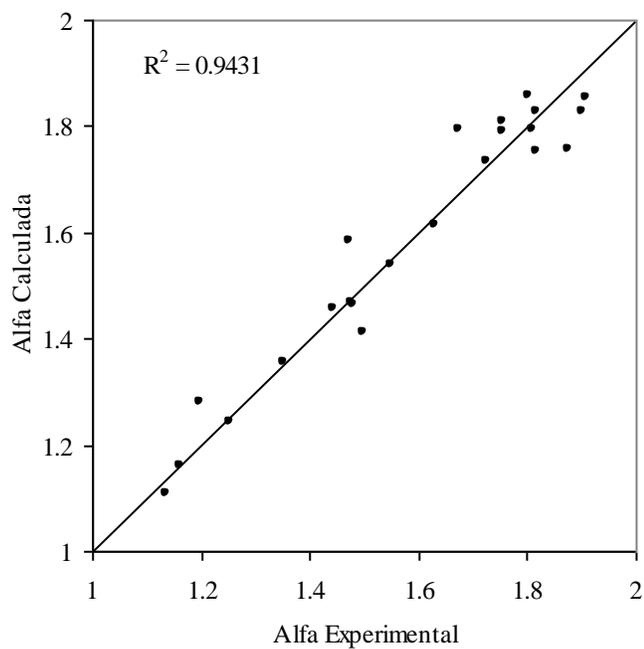
Se analizó el efecto de las variables independientes de las regresiones lineales múltiples sobre el coeficiente de correlación  $R^2$ . Las variables que no tuvieron efecto sobre el coeficiente fueron la relación másica catalizador/alimentación y la prueba de actividad del catalizador en equilibrio. Por lo tanto, estas variables resultan poco sensibles en el cálculo del parámetro  $\alpha$  por lo que fueron descartadas de la correlación. Los parámetros de las regresiones lineales sin tomar en cuenta al *C/A* y al *MAT* son las siguientes:

---

a) 13 pseudocomponentes



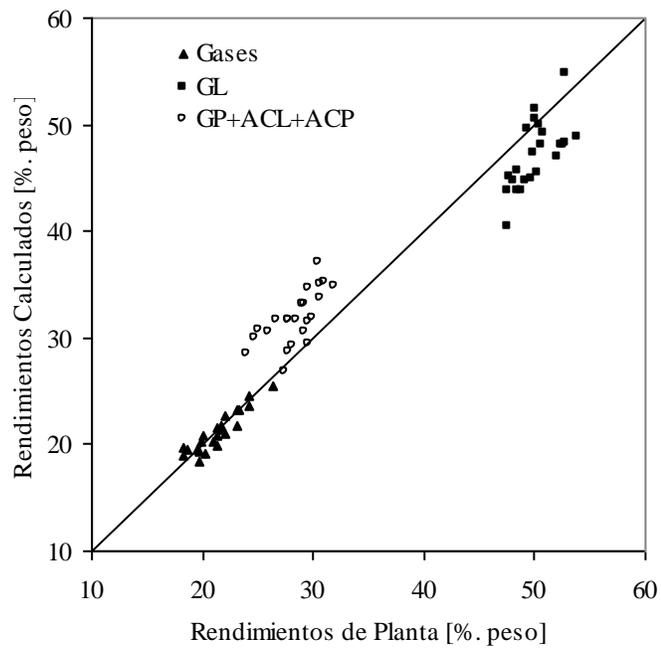
b) 21 pseudocomponentes



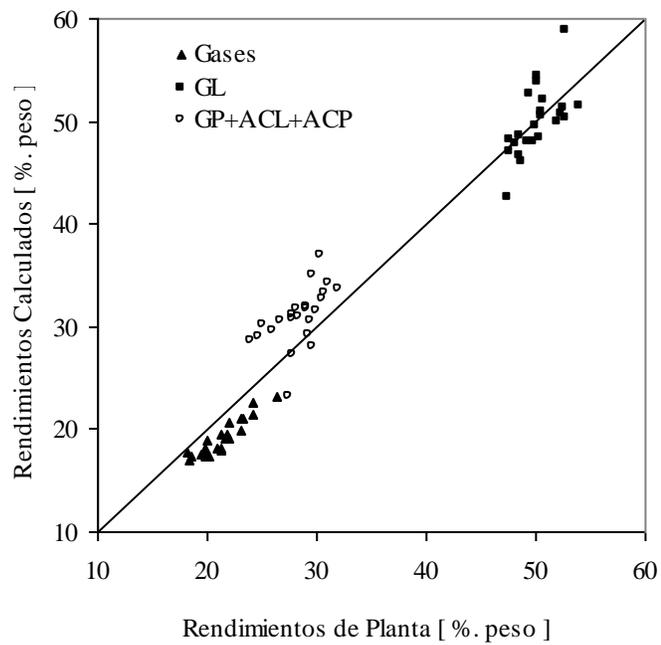
**Figura 4.26** Capacidad de predicción de las correlaciones del parámetro  $\alpha$  de la función de distribución gamma de los productos FCC.

---

a) 13 pseudocomponentes



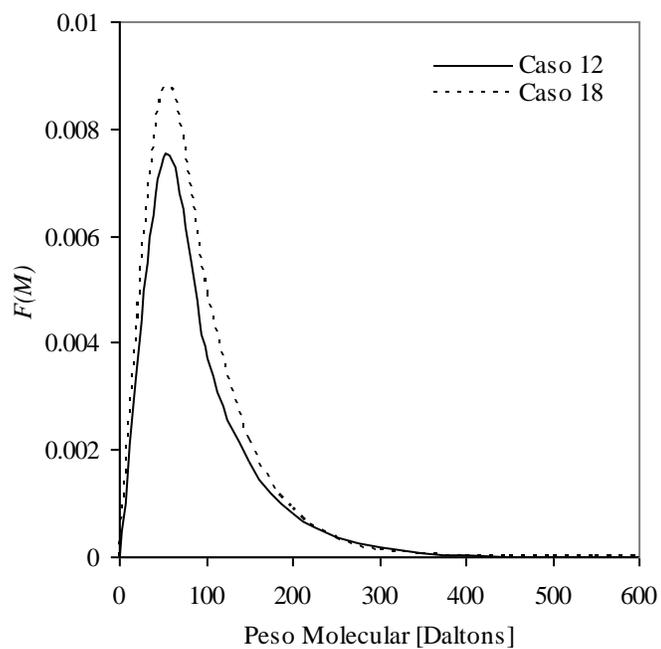
b) 21 pseudocomponentes



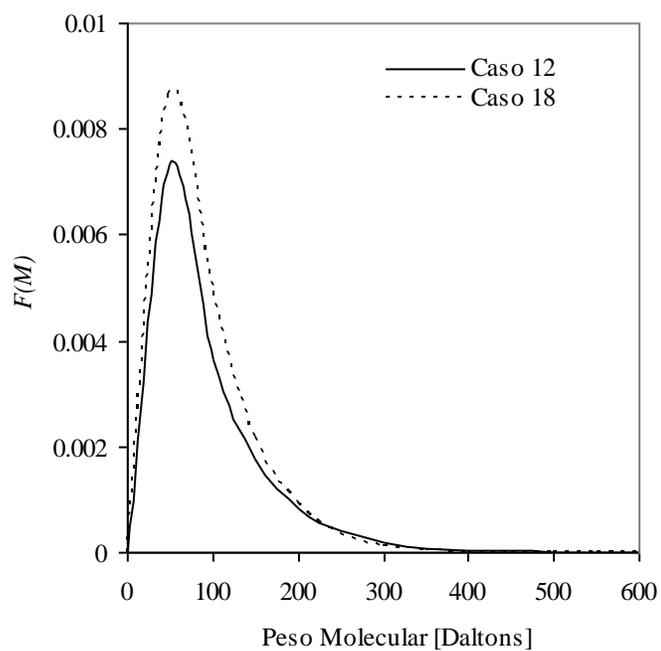
**Figura 4.27** Comparación de rendimientos de planta con los rendimientos calculados a través del parámetro  $\alpha$  correlacionado.

---

a) 13 pseudocomponentes



b) 21 pseudocomponentes



**Figura 4.28** Descripción de los productos FCC a través de la función de distribución gamma. El parámetro  $\alpha$  es obtenido a partir de las regresiones lineales múltiples.

a) 13 pseudocomponentes

$$\alpha^{Pr od} = 8.2046\alpha^{A \text{ lim}} + 0.3224\beta^{A \text{ lim}} - 0.0055\gamma + 0.0213T_{mez} + 0.3339\chi + 0.3812\rho_{relativa}^{A \text{ lim}} - 12.7271 \quad (4.17)$$

a) 21 pseudocomponentes

$$\alpha^{Pr od} = 6.3229e^{A \text{ lim}} + 0.2910\beta^{A \text{ lim}} - 0.0058\gamma + 0.0194T_{mez} + 0.2807\chi + 0.3241\rho_{relativa}^{A \text{ lim}} - 9.2624 \quad (4.18)$$

La Tabla 4.18 muestra que las regresiones lineales múltiples con 6 variables independientes predicen el promedio de los errores relativos de los rendimientos de los productos FCC de una manera aceptable cuando tales errores se comparan con aquellos obtenidos a partir del uso del parámetro  $\alpha$  obtenido de los datos experimentales y de la correlación con 8 variables independientes. La Tabla 4.19 muestra el coeficiente de correlación  $R^2$  de las regresiones lineales múltiples con 6 y 8 variables independientes para los dos esquemas de agrupamiento seleccionados.

**Tabla 4.18** Promedio de los errores relativos de los rendimientos de los productos FCC del algoritmo de termodinámica continua y las regresiones lineales múltiples.

	13 pseudocomponentes			21 pseudocomponentes		
	$\alpha_{(exp)}$	$\alpha_{(8 \text{ var})}$	$\alpha_{(6 \text{ var})}$	$\alpha_{(exp)}$	$\alpha_{(8 \text{ var})}$	$\alpha_{(6 \text{ var})}$
Gases	3.0	3.1	3.1	10.2	9.8	10.1
Gasolina ligera	6.6	6.6	6.8	4.4	3.6	3.9
ACP+ACL+GP	11.9	11.4	11.9	10.7	8.9	10.8

**Tabla 4.19** El coeficiente de correlación  $R^2$  de las correlaciones lineales múltiples

Regresión lineal múltiple	13 pseudocomponentes	21 pseudocomponentes
8 variables independientes	0.936	0.943
6 variables independientes	0.932	0.941

---

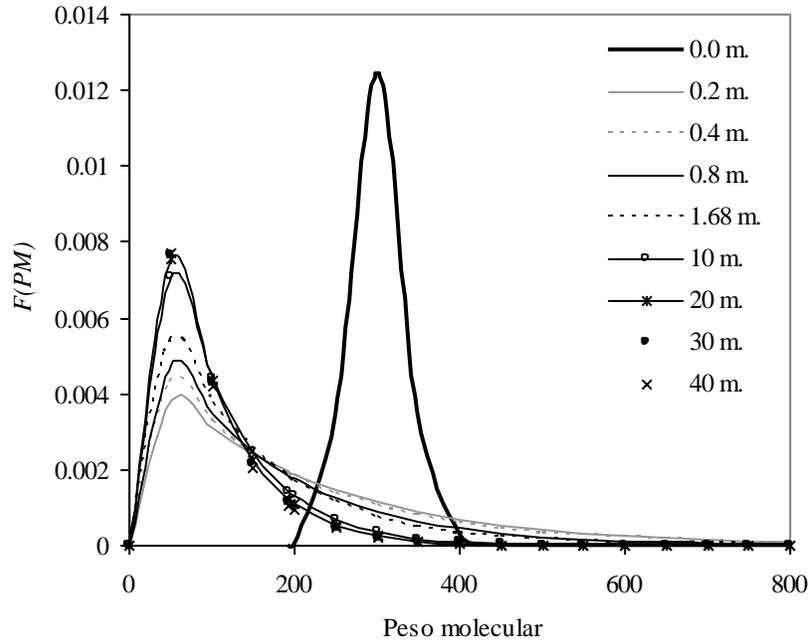
#### 4.2.4 Modelo empírico para el parámetro $\alpha$ de los productos FCC como una función de la longitud del *riser*

En las secciones anteriores se aplicó el concepto de termodinámica continua para caracterizar las corrientes de alimentación y productos del *riser*, las cuales han sido descritas con la función de distribución gamma. Ahora, en esta sección se aplica el algoritmo de termodinámica continua por cada 0.001 metros del *riser* para conocer los parámetros de la función de distribución gamma de la mezcla reaccionante en función de la posición longitudinal en el *riser*. El modelo cinético de 6 *lumps* se aplica para la determinación de los parámetros de la distribución, debido a que éste es el mejor modelo para la predicción de los rendimientos de los productos FCC. La Figura 4.29 muestra el perfil longitudinal de la distribución gamma para la mezcla reaccionante del caso 17. La figura indica que los parámetros de la distribución gamma de la alimentación cambian rápidamente debido a que la mayor parte de la conversión del gasóleo a especies ligeras ocurre en los primeros metros del *riser*. Por ello, la distribución gamma de la mezcla reaccionante se desplaza hacia los pesos moleculares más bajos conforme avanza la reacción

La Tabla 4.20 muestra los parámetros de la distribución gamma de la mezcla reaccionante a lo largo del *riser* para el Caso 17 de la base de datos. Los parámetros de las funciones de distribución de los demás casos de operación de la base de datos se muestran en el Apéndice A. El peso molecular promedio que nos muestra dicha tabla nos corrobora que conforme avanza la reacción se hacen presentes especies más ligeras. Al final del *riser*, el peso molecular de la mezcla reaccionante se aproxima a 80 daltons, el cual es similar al peso molecular del producto principal del proceso FCC, la gasolina ligera.

**Tabla 4.20** Parámetros de la función de distribución gamma. El parámetro  $\gamma = 0$ .

Caso 17								
Longitud del <i>riser</i> (m)	0.2	0.4	0.8	1.68	10	20	30	40
$\alpha$	1.05	1.00	1.02	1.09	1.37	1.40	1.38	1.35
$\beta$	191.96	147.6	147.1	116.75	68.05	60.78	58.99	58.64
PM <sub>promedio</sub>	202.2	174.8	150.1	127.72	93.13	85.20	81.44	79.06



**Figura 4.29** Perfil longitudinal de la distribución gamma.

Una vez conocido el parámetro  $\alpha$  de la función de distribución gamma con el algoritmo de termodinámica continua a lo largo de la longitud del *riser*, se correlacionaron los 26 casos de operación industrial con la subrutina *GREG* para obtener un modelo empírico. Para realizar tal correlación, el *riser* fue discretizado en 1000 secciones de longitud uniforme, lo conlleva a correlacionar 26000 datos. El modelo empírico predice el parámetro  $\alpha$  en función de la longitud del *riser*. Una función racional tipo Padé (Burden y Faires, 2002) se eligió como modelo de correlación debido a la alta capacidad de extrapolación y economización relacionada a este tipo de funciones. “Economización” es un término empleado para referirse al uso de un número mínimo de parámetros pero con la misma capacidad de predicción de un polinomio de orden  $n$ .

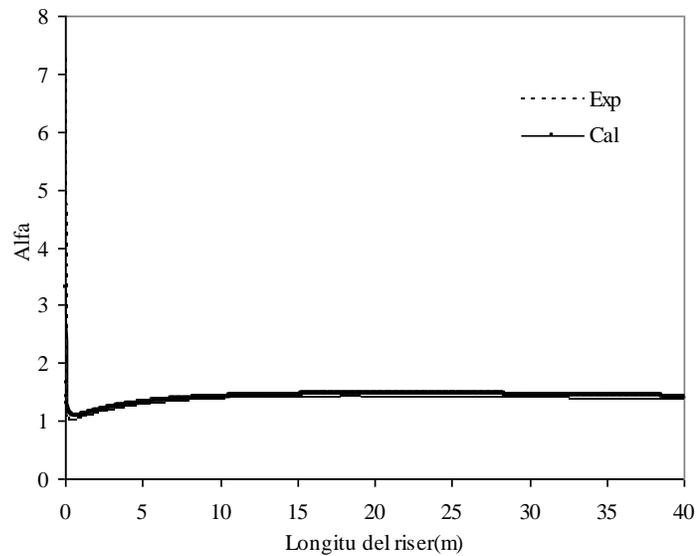
$$\alpha = \frac{a_0 + a_1z + a_2z^2 + a_3z^3 + a_4z^4}{1 + a_5z^1 + a_6z^2 + a_7z^3} \quad (4.19)$$

Los coeficientes de los polinomios están en función de la densidad y la temperatura de ebullición de la alimentación:

$$a_i = b_{0,i} + b_{1,i}\rho_{Alim} + b_{2,i}T_{b Alim} \quad (4.19a)$$

$b_{00} =$	65.71244	$b_{10} =$	129.75999	$b_{20} =$	-0.26696
$b_{01} =$	1305.61599	$b_{11} =$	-2752.01398	$b_{21} =$	1.72088
$b_{02} =$	-27554.04049	$b_{12} =$	-2853.16993	$b_{22} =$	46.42417
$b_{03} =$	-2404.95993	$b_{13} =$	-11667.06183	$b_{23} =$	19.61387
$b_{04} =$	12.52582	$b_{14} =$	22.61762	$b_{24} =$	-0.05073
$b_{05} =$	966.06273	$b_{15} =$	571.81182	$b_{25} =$	-2.29003
$b_{06} =$	-24304.94403	$b_{16} =$	49.93645	$b_{26} =$	49.93645
$b_{07} =$	-1076.74390	$b_{17} =$	-7326.08355	$b_{27} =$	11.64351

La Figura 4.30 muestra que el modelo tiene la capacidad para predecir el parámetro  $\alpha$  de la función de distribución gamma. Además, indica que al inicio del *riser* el parámetro  $\alpha$  aumenta paulatinamente para posteriormente mantenerse casi constante.



**Figura 4.30** Comparación entre el parámetro  $\alpha$  calculado con el algoritmo de termodinámica continua y el calculado con la regresión que está en función de la longitud del *riser*.

### 4.3 CAIDA DE PRESIÓN EN EL RISER

En la base del riser se establece el balance de energía para determinar la temperatura de mezclado. La Ecuación (3.3), las entalpías de la alimentación, en fase vapor y líquida, se calculan a partir de una correlación empírica para el  $C_p$ , mientras que la  $\Delta H_{vap}$  es evaluada a través de la ecuación de estado de Peng-Robinson (1976). Las entalpías para el vapor de agua, coque y el catalizador se determinan a través de valores para las condiciones de presión y temperaturas existentes. En este trabajo, una vez obtenidos los parámetros de la función distribución gamma de la alimentación a través del algoritmo de termodinámica continua, se procede a definir los pseudocomponentes de manera matemática a través del método de integración de la cuadratura de Gauss-Laguerre (Cotterman *et al.*, 1986) y aplicar el algoritmo de Vázquez-Román *et al.* (1999) para determinar la temperatura de mezclado con la Ecuación (3.4). Este algoritmo implementa la ecuación de estado cúbica generalizada de Mika (1989) para evaluar las propiedades termodinámicas. De la ecuación de estado cúbica generalizada de Mika, es posible elegir una ecuación de estado clásica y en este trabajo se eligió la ecuación de Peng-Robinson (1976). Las entalpías para el vapor de agua, coque y el catalizador, también, se determinan a través de valores para las condiciones las condiciones de presión y temperaturas existentes. La Tabla 4.21 muestra la temperatura de mezclado para la base de datos con las

**Tabla 4.21** Temperatura de mezclado.

Caso	Aspen Plus 10.2 (método API)	Ec. (3.3)	Este trabajo	Caso	Aspen Plus 10.2 (método API)	Ec. (3.3)	Este trabajo
1	822.05	814.48	823.24	15*	846.60	837.90	846.44
2	816.14	807.72	817.25	16	844.48	835.22	833.88
3	823.03	815.11	823.76	17	842.86	833.71	843.37
4	827.13	819.19	826.65	18	828.83	822.00	829.05
5	824.82	814.08	825.44	19	829.37	820.78	821.69
6	832.08	820.62	831.44	20	832.97	826.14	830.55
7	838.35	828.34	838.31	21	821.99	815.35	822.76
8	849.93	840.60	849.61	22	827.15	816.79	828.11
9	864.42	854.76	863.94	23	831.55	823.03	833.06
10	844.53	835.77	844.47	24	842.88	834.77	843.60
11	861.33	853.71	860.95	25	847.94	839.83	848.24
12	848.49	839.89	849.17	26	841.37	834.86	841.61
13	834.78	824.88	848.49	27	832.12	825.33	832.82
14*	852.18	841.89	847.82	28	834.05	826.08	835.12

\*Se discriminaron en la obtención de los factores de frecuencia

Ecuaciones (3.3) y (3.4). Además, se incluye la temperatura de mezclado obtenida a partir de la mezcla perfecta de las corrientes en el simulador Aspen Plus 10.2. La temperatura de mezclado obtenida por este trabajo coincide con la del simulador comercial lo cual nos indica

---

que la alimentación del proceso FCC puede caracterizarse aceptablemente aplicando de termodinámica continua. Por otra parte, la Ecuación (3.3) tiene un ligero error en la predicción de la temperatura de mezclado.

Por otra parte, se analiza el efecto de la caída de presión, del cálculo de la temperatura de mezclado y de la densidad de la mezcla reaccionante (gas ideal y ecuación de estado cúbica) sobre los productos FCC y la temperatura del *riser*. La Tabla 4.22 muestra para varias opciones de simulación: a) los factores de frecuencia y el promedio del error relativo del gasóleo no convertido (ACP+ACL+GP) gasolina ligera, gases y temperatura de 26 casos de operación.

Los resultados de la Tabla 4.22 indican que al incluir la derivada de presión en el modelo de flujo pistón del *riser* la capacidad de predicción es ligeramente superior al modelo que no la incluye. Por otra parte, los rendimientos predichos de los productos FCC y la temperatura final del *riser* predicha se aproximan a los valores de planta cuando la temperatura de mezclado es evaluada a partir de entalpías evaluadas a través de una ecuación de estado. Sin embargo, cuando la temperatura de mezclado es determinada a partir de la Ecuación (3.3) y el modelo de flujo pistón del *riser* no incluye la derivada de la presión se predicen rendimientos y temperaturas aceptables.

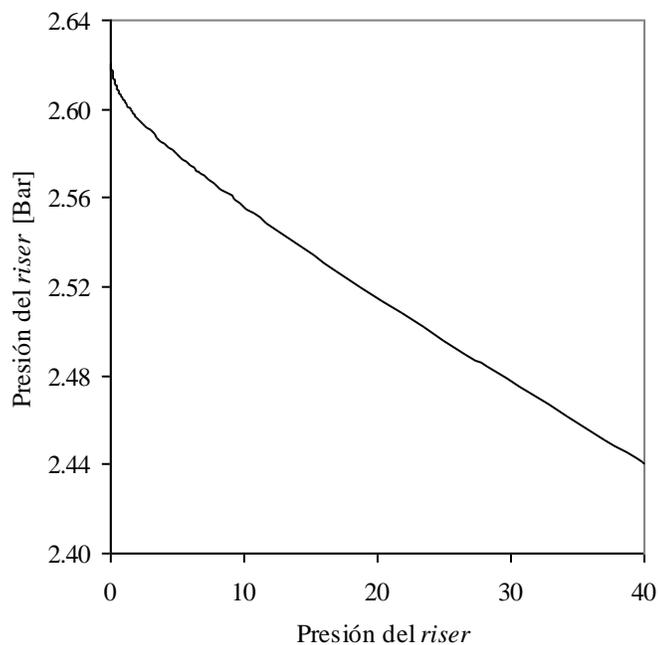
Los perfiles longitudinales del caso 17 obtenidos a partir de: a) el modelo cinético de 6 *lumps*, b) la  $T_{mez}$  evaluada con una ecuación de estado cúbica y bajo el concepto de termodinámica continua, c) caída de presión y d) la densidad de la mezcla reaccionante determinada a través de una ecuación de estado cúbica son comparados con los perfiles obtenidos con a) el modelo cinético de 6 *lumps*, b) la  $T_{mez}$  evaluada con la Ecuación (3.3), c) sin caída de presión y d) la densidad de la mezcla reaccionante evaluada con la ley de gas ideal. Las Figuras 4.31 a 4.35 muestran los perfiles longitudinales del caso 17. La Figura 4.31 muestra que la presión no sufre cambios apreciables a lo largo del *riser*. La Figura 4.32 muestra que los rendimientos de los productos FCC no se ven influenciados por el ligero cambio que sufre la presión. La Figura 4.33 muestra que la caída de la temperatura es ligeramente superior cuando se consideran cambios de presión a lo largo del *riser*. Sin embargo, la temperatura final del *riser* con y sin caída de presión es muy próxima a la temperatura de operación industrial. La Figuras 4.34 y 4.35 muestran que la velocidad,

**Tabla 4.22** Factores de frecuencia y errores relativos promedios de los productos FCC, bajo diferentes opciones de simulación.

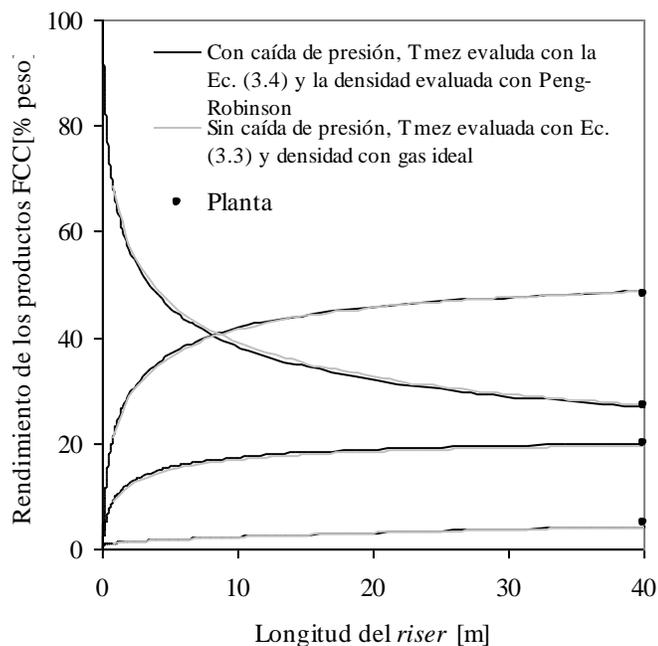
Consideraciones en la Evaluación de factores de frecuencia.	Modelo cinético: 6 <i>lumps</i> .	Modelo cinético: 6 <i>lumps</i> .	Modelo cinético: 6 <i>lumps</i> .
.	En el cálculo de la $T_{mez}$ , la entalpía de la alimentación es evaluada a partir de $Cps$ .	La $T_{mez}$ es evaluada con el simulador Aspen Plus 10.2, utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson (1976) para el cálculo de la entalpía de la alimentación	La $T_{mez}$ es evaluada con el simulador Aspen Plus 10.2, utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson (1976) para el cálculo de la entalpía de la alimentación
.	Sin caída de presión. La densidad de la mezcla reaccionante a lo largo del <i>riser</i> es evaluada a partir de la ley de gas ideal.	Sin caída de presión. La densidad del gas a lo largo del <i>riser</i> es evaluada a partir de la ley de gas ideal	Con caída de presión. La densidad del gas a lo largo del <i>riser</i> es evaluada a partir de la ley de gas ideal
Factores de frecuencia			
A <sub>C</sub> (Coque)	96.300914	90.323117	88.836340
A <sub>12</sub> ACP-ACL	24382.887072	28517.264372	26542.042625
A <sub>13</sub> ACP-GP	8620.660614	10082.385120	10378.062882
A <sub>14</sub> ACP-GL	481.771926	430.719299	258.544855
A <sub>15</sub> ACP- C <sub>3</sub> y C <sub>4</sub> 's	5709.017732	6677.042283	16574.444038
A <sub>16</sub> ACP- < C <sub>3</sub> 's	6687.756668	5435.062315	9183.343356
A <sub>23</sub> ACL-GP	2720.396754	1895.833875	1376.167854
A <sub>24</sub> ACL-GL	38980.039373	30263.343924	33281.987243
A <sub>25</sub> ACL-C <sub>3</sub> y C <sub>4</sub> 's	9832.438894	11499.633269	10548.488999
A <sub>26</sub> ACL- < C <sub>3</sub> 's	314611.005239	239274.861023	257998.561720
A <sub>34</sub> GP-GL	11.651344	12.497804	15.283402
A <sub>35</sub> GP- C <sub>3</sub> y C <sub>4</sub> 's	0.140481	0.164301	0.270922
A <sub>36</sub> GP- < C <sub>3</sub> 's	0.027595	0.028826	0.084606
A <sub>45</sub> GL-C <sub>3</sub> y C <sub>4</sub> 's	0.002361	0.002761	0.003760
A <sub>46</sub> GL- < C <sub>3</sub> 's	0.018628	0.015345	0.024708
A <sub>56</sub> C <sub>3</sub> y C <sub>4</sub> 's- < C <sub>3</sub> 's	27.336300	31.971460	42.858589
Consideraciones en la simulación del <i>riser</i> .	En el cálculo de la $T_{mez}$ , la entalpía de la alimentación es evaluada a partir de $Cps$ .	En el cálculo de la $T_{mez}$ , la entalpía de la alimentación es evaluada a partir de la ecuación de estado Peng-Robinson (1976) y bajo el concepto de Termodinámica Continua.	La $T_{mez}$ es evaluada con el simulador Aspen 10.2, utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson (1976) para el cálculo de la entalpía de la alimentación.
.	Sin caída de presión. La densidad de la mezcla reaccionante a lo largo del <i>riser</i> es evaluada a partir de la ley de gas ideal	Con caída de presión. La densidad de la mezcla reaccionante a lo largo del <i>riser</i> es evaluada a partir de la ecuación de estado de Peng-Robinson (1976)	Con caída de presión. La densidad de la mezcla reaccionante a lo largo del <i>riser</i> es evaluada a partir de la ley de gas ideal.
Promedio del error relativo, %, de los productos FCC y la temperatura			
Y <sub>ACP+ACL+GP</sub>	7.90	7.85	7.79
Y <sub>Gasolina</sub>	3.51	3.24	3.54
Y <sub>Gases</sub>	8.81	8.66	8.23
Y <sub>Coque</sub>	17.69	16.64	16.51
Temperatura (K)	1.36	0.94	0.71

densidad y fracción volumétrica de la mezcla gaseosa reaccionante, y la función de

desactivación del catalizador no se ven influenciadas significativamente por los ligeros cambios de la presión a lo largo de la longitud del *riser*.



**Figura 4.31** Caída de la presión a lo largo de la longitud del *riser*.



**Figura 4.32** Rendimientos de los productos FCC con y sin caída de presión.

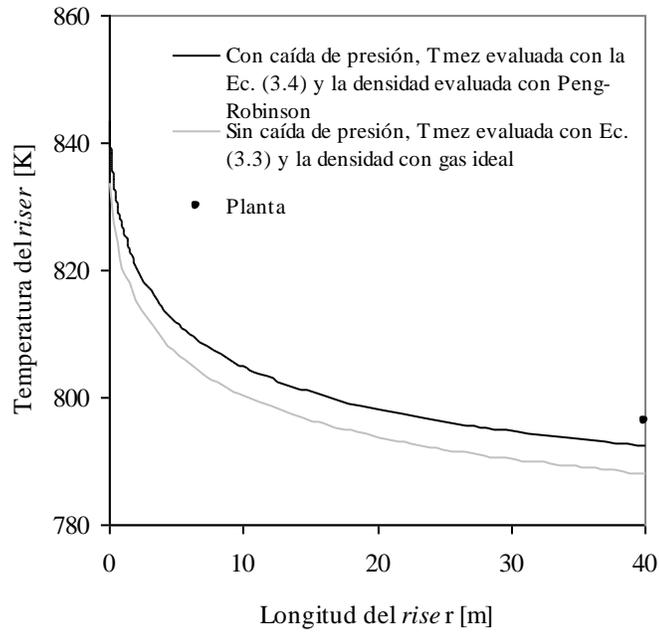


Figura 4.33 Temperatura del riser con y sin caída de presión.

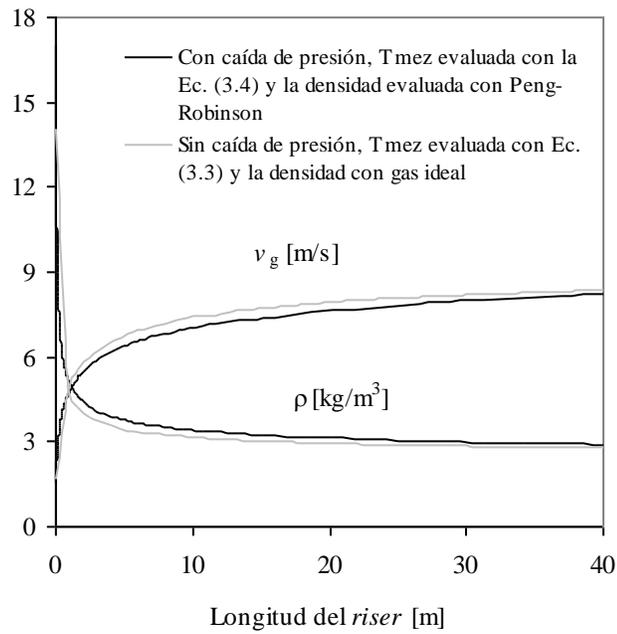
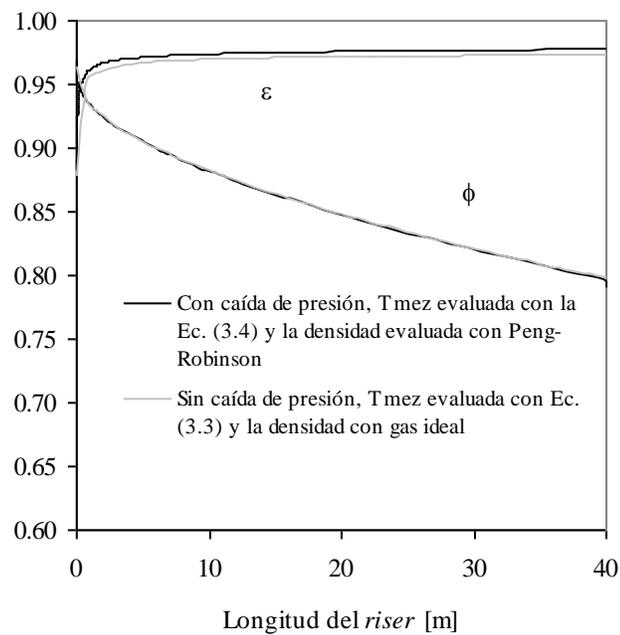
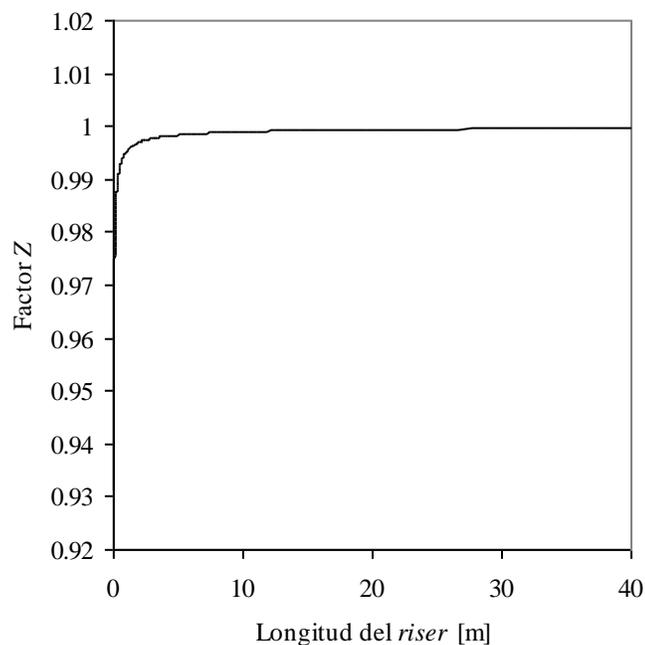


Figura 4.34 Velocidad y densidad de la mezcla gaseosa reaccionante con y sin caída de presión.



**Figura 4.35** Fracción volumétrica de la mezcla gaseosa reaccionante y la función de desactivación del catalizador.

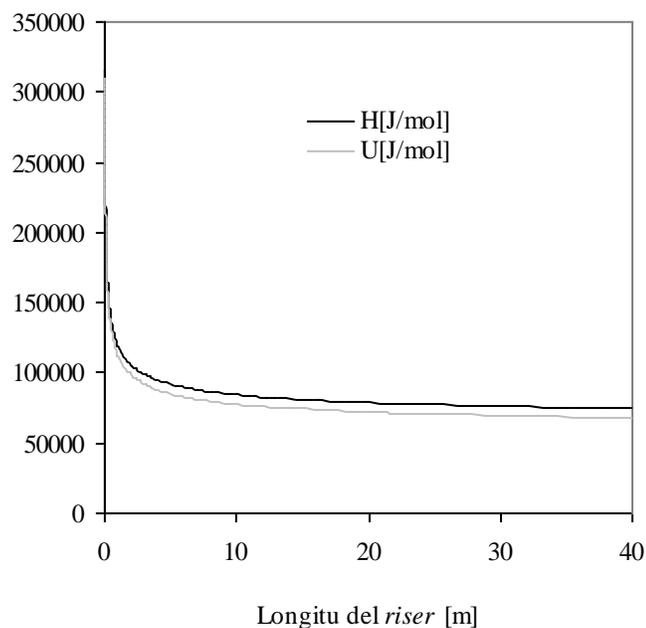
La Figura 4.36 muestra el factor de compresibilidad,  $Z$ , estimado con la ecuación de Peng-Robinson el cual nos indica la alta idealidad de la mezcla reaccionante.



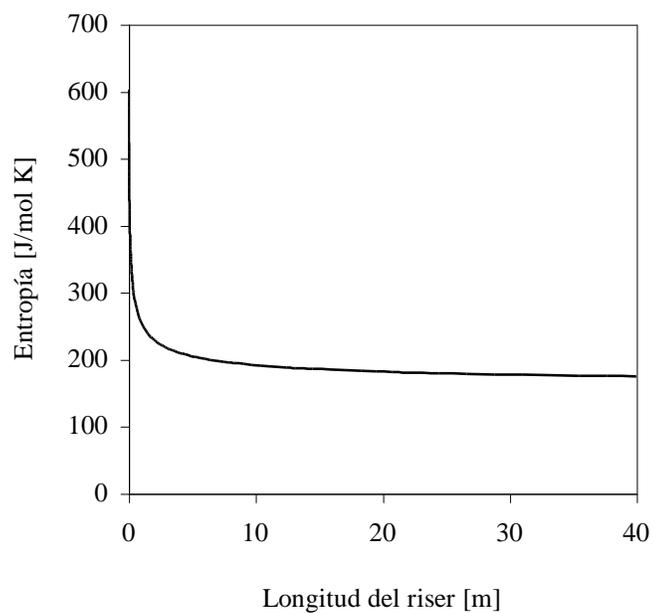
**Figura 4.36** Factor de compresibilidad

---

Las Figura 4.37 muestra el perfil longitudinal de la entalpía y la energía interna a lo largo del *riser*. La Figura 4.38 muestra el perfil longitudinal de la entropía a lo largo del *riser*. Estas propiedades fueron evaluadas a partir de la ecuación de estado cúbica de Peng-Robinson (1976).



**Figura 4.37** Entalpía y energía interna lo largo del *riser*.



**Figura 4.38** Entropía a lo largo del *riser*.

# CAPÍTULO 5 Conclusiones y Recomendaciones

En este capítulo se presentan las conclusiones del presente trabajo. Primero, se establecen las conclusiones de la influencia del modelo cinético de desintegración catalítica sobre la dinámica a lazo abierto. Después, se presentan las conclusiones del empleo de la termodinámica continua para describir las mezclas complejas del proceso FCC. Finalmente, se incluyen las conclusiones del cálculo de la temperatura de mezclado empleando entalpías evaluadas con  $C_p$  medios y una ecuación de estado cúbica como la de Peng-Robinson (1976) para el caso de la alimentación, y la influencia de la caída de la presión sobre los perfiles longitudinales del *riser*. Una vez establecidas las principales contribuciones de este trabajo, se indican algunas recomendaciones para mejorar o complementar los métodos aquí presentados.

---

Los seis modelos cinéticos de desintegración catalítica que se propusieron están basados en la técnica de *lumping*. Los resultados indican que el modelo cinético de 5 (A) *lumps* es el que tiene mayor capacidad para predecir los rendimientos del gasóleo no convertido, gasolina y los gases. Sin embargo, no predice adecuadamente la temperatura final del *riser* y tiene graves problemas en la predicción del rendimiento del coque. Por otra parte, el modelo cinético de 4 (A) *lumps* es el que mayor problema tiene en predecir los rendimientos del gasóleo no convertido, gasolina y los gases, y la temperatura final del *riser*. Sin embargo, este modelo supera a los otros en la predicción del rendimiento del coque. El modelo de 6 *lumps* tiene una capacidad inferior al modelo de 5 (A) *lumps* en predecir los rendimientos del gasóleo no convertido, gasolina ligera, pero tiene una capacidad superior a los otros modelos cinéticos en predecir estos rendimientos. El modelo de 6 *lumps* tiene ligeros problemas en predecir el rendimiento del coque, pero supera a los otros modelos en la predicción en la temperatura final del *riser*. Los resultados permiten concluir que los modelos 5 (A) y 6 *lumps* presentan mayor capacidad de predicción que los otros modelos cinéticos. Esta característica se debe a que los modelos cinéticos 5 (A) y 6 *lumps* contienen a la gasolina pesada como un *lumps* independiente y separan al gasóleo en los *lumps* ACP y ACL. El modelo de 6 *lumps* supera al modelo 5 (A) *lumps* debido a que presentó la mínima desviación y caracteriza con mayor detalle a los productos FCC. Por lo tanto, el modelo de desintegración catalítica de 6 *lumps* es el mejor modelo para describir los rendimientos de los productos FCC y la temperatura final del *riser*.

Los modelo cinéticos 3, 5 (B) y 6 *lumps* desintegran al gasóleo en especies más ligeras que los modelos 4 (A), 4 (B) y 5 (A). Por lo tanto, 3, 5 (B) y 6 producen un perfil longitudinal de la densidad en el *riser* inferior que el de los modelos 4 (A), 4 (B) y 5 (A). Los modelo cinéticos que desintegran al gasóleo en especies más ligeras tienen perfiles longitudinales de la velocidad y fracción volumétrica superiores que aquéllos que lo desintegran en especies más pesadas. En lo que respecta al perfil de la función de desactivación de catalizador, todos los modelos cinéticos predicen perfiles similares. Los modelos 4 (A), 4 (B) y 6 *lumps* en los primeros metros de la longitud de *riser* presentan un máximo en el rendimiento del ACL, lo cual indica que su velocidad de formación de esta especie es superior a su velocidad de desaparición, o bien, tiene un comportamiento más de producto que de reactivo. Los

---

resultados indican que un máximo puede ocurrir cuando el *lump* de la gasolina pesada se independiza del ACL.

El modelo cinético de desintegración catalítica no influye sobre la respuesta dinámica a lazo abierto cuando el proceso sufre perturbaciones tipo escalón en el flujo del catalizador del 5%, debido a que las tendencias dinámicas permanecen iguales. Por otra parte, los resultados nos indican que el número de estados estacionarios permanece constante independientemente del modelo cinético y la diferencia principal es que el estado superior ocurre a una temperatura de lecho denso diferente.

El algoritmo de termodinámica continua a partir de la distribución gamma es capaz de predecir favorablemente la distribución de las especies químicas de entrada y salida del *riser*. El esquema de 13 pseudocomponentes predice de manera muy aceptable los rendimientos de los gases y el esquema de 21 pseudocomponentes también predice de una manera apropiada los rendimientos de la gasolina ligera y del gasóleo no convertido (ACP+ACL+GP). Las correlaciones lineales múltiples con 6 variables independientes ( $\alpha^{Alim}$ ,  $\beta^{Alim}$ ,  $\gamma^{Alim}$ ,  $\rho_{relativa}^{Alim}$ ,  $\chi$  y  $T_{mez}$ ) proporcionan errores relativos promedio semejantes a los obtenidos a través de la correlación tomando 8 variables. Con estas regresiones lineales es posible reproducir aceptablemente los valores del parámetro  $\alpha$  obtenidos por el algoritmo de termodinámica continua.

Al predecir favorablemente la distribución de las especies químicas de entrada y salida del *riser* con el algoritmo de termodinámica continua a través de la función de distribución gamma, se procedió a aplicar el algoritmo a lo largo del *riser*, y el ACP, ACL, GP, GL, C<sub>4</sub> y C<sub>3</sub> fueron los pseudocomponentes que se emplearon para obtener el parámetro  $\alpha$  de la distribución gamma. Al ocurrir las reacciones de desintegración en el *riser*, los parámetros de la función de distribución gamma van cambiando. Una vez obtenido el perfil longitudinal en el *riser* del parámetro  $\alpha$ , los valores se correlacionaron para obtener un modelo de este parámetro, el cual está en función de la longitud, de la densidad y de la temperatura de ebullición de la alimentación. Este modelo empírico predice favorablemente el parámetro  $\alpha$  a lo largo de la longitud del *riser*. Los modelos empíricos obtenidos en este trabajo sólo son aplicables a las condiciones de operación de los casos que se correlacionaron. i.e. corresponden a la unidad FCC de la cual fueron obtenidos los datos.

---

Los resultados indican que al evaluar la entalpía de la alimentación aplicando termodinámica continua y considerando tanto los efectos térmicos como los efectos de presión, para calcular la temperatura de mezclado en la base del *riser* coinciden con los resultados del simulador comercial Aspen Plus 10.2. Por otra parte, la evaluación de la entalpía de la alimentación considerando únicamente efectos térmicos para evaluar la temperatura de mezclado, se aleja del valor proporcionado por el simulador comercial.

Al incluir la caída de presión en el modelo de flujo pistón en el *riser* y la evaluación de la densidad de la mezcla gaseosa reaccionante a través de una ecuación de estado cúbica, permite concluir que los cambios de presión en el *riser* no son apreciables, menores al 8%. Por lo tanto, los perfiles longitudinales no se ven influenciados por la caída de la presión. Además, el *riser* opera a una presión 2.6207 bar (para la base de datos), resulta adecuado evaluar la densidad de la mezcla reaccionante a partir de la ley de gas ideal.

Al no influir la caída de presión en los perfiles axiales del *riser*, se corrobora que la disipación viscosa en el banco de energía pueden despreciarse

Con respecto al trabajo futuro se recomienda obtener los parámetros cinéticos del modelo cinético de desintegración catalítica de 6 *lumps* considerando deslizamiento entre la mezcla reaccionante y el catalizador.

Las regresiones lineales múltiples para obtener el parámetro  $\alpha$  de los productos proporcionan un  $R^2$  no mayor a 0.942, se sugiere proponer un modelo no lineal múltiple para mejorar el parámetro  $R^2$  a pesar de no haber bibliografía para comparar dicho parámetro.

Existe una nueva tecnología que ha comenzado una nueva ruta de investigación en el proceso FCC. Esta tecnología consiste llevar a cabo las reacciones de desintegración en un reactor llamado *Downer*. Este tipo de reactor, la dirección del flujo es descendente y se sugiere incluir la caída de presión, a pesar de que en este estudio la caída presión no tuvo influencia apreciable en los rendimientos del proceso FCC y la temperatura.

Los modelos cinéticos de combustión solamente incluyen la formación de CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Así, se recomienda caracterizar detalladamente la composición del coque para que el modelo cinético de combustión cuantifique la formación NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>, lo cual tiene interés ambiental.

# Referencias

- Aitani A., Yoshikawa T., Ino T. Maximization of FCC Light Olefins by High Severity Operation and ZSM-5 Addition. *Catalysis Today*. 60, 111 (2000).
- Alastair E. Pope, Siau H. Evaluation of Deasphalted Heavy Oil Residues as Catalytic Cracking Feed Using a Riser Kinetic Model. *Fuel*. 69, 539 (1990).
- Ali H., Rohani S. Dynamic Modeling and Simulation of a Riser-Type Fluid Catalytic Cracking Unit. *Chem, Eng. Technol*. 29, 118 (1997).
- Ancheyta J. J. *Estudio Cinético de las Reacciones de Desintegración Catalítica de Gasóleos*. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana, México, 1998.
- Arandes J. M., de Lasa H. I. Simulation and Multiplicity of Steady States in Fluidized FCCUs. *Chemical Engineering Science*. 47, 2535 (1992).
- Arandes J.M., Azkoiti M.J. Bilbao J. de Lasa H. I. Modelling FCC Units Under Steady and Unsteady State Conditions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 78, 111 (2000).

- 
- Arbel A., Huang Z., Rinard I. H., Shinnar R. Dynamic and Control of Fluidized Catalytic Crackers. 1. Modeling of the Current Generation of FCC's. *Industrial Engineering Chemistry Research* 34, 1228(1995a).
- Arbel A. Rinard I. H., Shinar R. Dynamics and Control of Fluidized Catalytic Crackers. 2. multiple Steady States and Instabilities. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 34, 3014 (1995b).
- Avidan A. A., Shinnar Reuel. Development of Catalytic Cracking Tecnology. A Lesson in chemical Reactor Design. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 29, 931 (1990).
- Arthur J. R. reactions Between Carbon and Oxygen. *Faraday Soc. Trans.* 47, 164 (1951).
- Blanding F. H. Reaction Rates in Catalytic Cracking of Petroleum. *Industrial and Engineering Chemistry*. 45, 1186 (1953).
- Bird R. B. , Stewart W. E., Lingtfoot E. N. *Fenómenos de Transporte*. Primera edición, Reverté S. A., México, 1995.
- Brenan K. E. Campbell S. L. Petzold L. R. *Numerical Solution of Inicial-Value Problems in Differential-Algebraic Equations*. Elsevier-Science Publishing, 1989.
- Buchanan J. S. Análisis of Heating and Vaporization of Feed Droplets in Fluidized Catalytic Cracking Riser. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 33, 3104 (1994).
- Burden R. L., Faires J. D. *Análisis Numérico*. Séptima edición, Thomson Learning, México, 2002.
- Corrella J., Fernández A., Vidal J.M. Pilot Plant for the Fluid Catalytic Cracking Process: Determination of the Kinetic Parameters of Deactivation of the Catalyst. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*. 25, 554 (1986).
- Corrella J., Frances E. On the Kinetic of Deactivation of Comercial Cracking (FCC) Catalysts with Comercial Feedstocks. *Catalyst Deactivation*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam 1991.
- Corella J., García Dopico M y Francés E. An Advanced Model for a Whole FCCU Based on the Kinectics and on Basic Principles. Part 1: The Model in Detail. *AIChE Spring National Meet*, 17-21,1994,.
- Corella J., Morales F. G. Provost M., Espinosa A., Serrano J. The Selective Deactivation Kinetic Model Applied to the Kinetics of the Catalytic Cracking (FCC process). *In*

- 
- Recent Advances in Chemical Engineering*, Saraf, D. N. and Kunzru D. (eds) Tata McGraw-Hill, New Delhi, 192 (1989).
- Cotterman R. L., Bender R., Prausnitz J. M. Phase equilibria for Mixtures Containing Very Components. Development and Application of Continuous Thermodynamics for Chemical Process Design. *Industrial Engineering Chemistry Process Design Development*. 24, 194 (1985a).
- Cotterman R. L., Prausnitz J. M. Flash Calculations for Continuous or Semicontinuous Mixtures Using an Equation of State. *Industrial Engineering Chemistry Process Design Development*. 24, 434 (1985b).
- Cotterman R. L., Prausnitz J. M. Comments on Flash Calculations for Continuous or Semicontinuous Mixtures Using an Equation of State. *Industrial Engineering Chemistry Process Design Development*. 25, 840 (1986).
- Das. A. K., Murthy V. L. N., Ghosh S. A Four Lump Kinetic for FCC Process and Application to Indian FCC Units. *Indian Chemical Engineer*. 34, 51 (1992).
- Dewachtere N. V., Santaella F., Froment G. F. Application of a Single-Event Kinetic Model in the Simulation of an Industrial Riser for the Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil. *Chemical Engineering Science*. 54, 3653 (1999).
- Félix-Flores M. G. *Caracterización de las Fracciones Pesadas del Petróleo*. Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Celaya, México, 2001.
- Forissier M., Bernard J. R. *Deactivation of Cracking Catalyst with Vacuum Gas Oil*. *Catalyst Deactivation*, 1<sup>st</sup> edition, J. B. Butt editors, 1991.
- Froment G. F. *The Modeling of Catalyst Deactivation by Coke Formation*, 1<sup>st</sup> edition, J. B. Butt editors, 1961.
- Gao J., Xu C., Lin S., Yang G. Advanced Model for Turbulent Gas-Solid Flow and Reaction in FCC Riser Reactors. *AIChE Journal* 45, 1095 (1999).
- Gupta A., Rao S. D. Model for the Performance of a Fluid Catalytic Cracking (FCC) Riser Reactor: Effect of Feed Atomization. *Chemical Engineering Science*. 56, 4489 (2001).
- Gutiérrez Contreras M., *Química del Petróleo*, Instituto Tecnológico Nacional. ESQUIE., México, 1963.

- 
- Hagelberg P., Eilos I., Hiltunen J., Lipiäinen K., Niemi V. M., Aittamaa J., Krause A. O. I. Kinetics of Catalytic Cracking with Short Contact Times. *Applied Catalysis A: General*. 223, 73 (2002).
- Han I. S., Chung C. B., Riggs J. B. Modeling of a Fluidized Catalytic Cracking Process. *Computers Chemical Engineering*. 24, 1681 (2000).
- Han I. S., Chung C. B. Dynamic Modeling and Simulation of a Fluidized Catalytic Cracking Process. Part I. Process Modeling. *Chemical Engineering Science*. 56, 1951 (2001a)
- Hano T., Nakashio F., Kusunoki K. The Burning Rate of Coque Deposited on Zeolite Catalyst. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 8, 127 (1975).
- Harding R.H., Peters A.W. Nee J.R.D. New Developments in FCC. *Applied Catalysis*. 221, 389 (2001).
- Hernández R., Vázquez-Román R., Salazar D. Un Modelo Acoplado para Unidades de Desintegración Catalítica en Lecho Fluidizado. *Información Tecnológica*. 12, 123 (2001).
- Hernández-Barajas R. *Simulación Dinámica del Proceso FCC: Una Propuesta Cinética Basada en Distribuciones de Probabilidad*. Tesis de Doctorado. Instituto Tecnológico de Celaya, México, 2003.
- Hernández-Barajas J. R., Vázquez-Román R., Salazar-Sotelo D. Multiplicity of Steady States in FCC Units: Effect of Operating Conditions. *Fuel*. 85, 849 (2006).
- den Hollander M.A., Wissink M. Makkee M, Moulijn J.A. Gasoline Conversion: Reactivity Towards Cracking with Equilibrated FCC and ZSM-5. *Applied Catalysis*. 223, 85 (2002).
- Howard J.R., Williams G.C., Fine D.H. Kinetics of Carbon Monoxide Oxidation in Postflame Gases. *Proceed. 14th Symp. Int. Combustion*. 975 (1973).
- Jacob S.M., Gross B Voltz S.E. y Weekman V.W., Jr. A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking. *AIChE Journal*. 22, 701 (1976).
- Kesler M.G. y Lee B. I. Improve Prediction of Enthalpy of Fractions. *Hydrocarbon Processing*. 55, 153 (1976).
- King D. F. Estimation of Dense Bed Voidage in Fast and Slow Fluidized Beds of FCC Catalyst. Publicado en *Fluidization VI Proceed. Int. Conf. on Fluidization*. Editores: R. Grace et al., Engineering Foundation, New York, 1989.
-

- 
- Kraemer D. W., Sedrana U., de Lasa H. I. Catalytic Cracking Kinetics in a Novel Riser Simulator. *Chemical Engineering Science*. 45, 2447 (1990).
- Kraemer D. W., Larocca M., de Lasa H. I. Deactivation of Cracking Catalyst in Short Contact Times Reactor: Alternative Models. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 69, 355 (1991).
- Krishna A.S. Parkin E.S. Modeling the Regenerator in Commercial Fluid Catalytic Cracking Unit. *Chem. Eng. Prog.* 81, 57 (1985)
- Larocca M., Ng S., de Lasa H. Fast Catalytic Cracking of Heavy Gas Oils: Modeling Coke Deactivation. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 29, 171 (1990).
- Lee B.I., Chen Y. W., Huang T.N., Pan W. Y. Four-Lump Kinetic Model for Fluid Catalytic Cracking Process. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 67, 615 (1989).
- Lira-Galeana C., Firoozabadi A. Prausnitz J. M. Computation of Compositional Grading Hydrocarbon Reservoirs. Application of Continuous Thermodynamics. *Fluid Phase Equilibria*. 102, 143 (1994).
- Malay P. Milene B. J., Rohani S. The Modified Dynamic Model of a Riser Type Fluid Catalytic Cracking Unit. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 77, 169 (1999).
- McFarlane R. C., Reinman R. C. Bartee J. F., Georgakis C. Dynamic Simulation for Model IV Fluid Catalytic Cracking Unit. *Computers Chemical Engineering*. 17, 275 (1993).
- Mika V. A. A Generalized Treatment of Cubic equations of State. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 54, 2879 (1989).
- Mirgain C., Briens C., Del Pozo M., Loutaty R. Bergougnou M. Modeling of Feed Vaporization in Fluid Catalytic Cracking. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 39, 4392 (2000).
- Morley K., de Lasa H.I. On the Determination of Kinetic Parameters for the Regeneration of Cracking Catalyst. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 65, 773 (1987).
- Morley K., de Lasa H.I. Regeneration of Cracking Catalyst Influence of the Homogeneous CO Postcombustion Reaction. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 66, 428 (1988).

- 
- Nace D.M., Voltz S.E. y Weekman V. W., Jr., Application of a Kinetic Model for Catalytic Cracking. Effects of Charge Stocks. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*. 10, 530 (1971).
- Peng, D, Robinsion D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*. 15, 59 (1976).
- Pitault I, Nevicato D, Forissier M., Bernard J.R. Kinetic Model Based on a Molecular Description for Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil. *Chemical Engineering Science*. 49, 4249 (1994).
- Petzold L. R. A Description of DASSL: Differential/Algebraic System Solver. Publicado en *Scientific Computing*. Editores: Stepleman, R. S. et al., North-Holland, 1983.
- Riazi M.R. y Daubert T.E. Simplified Property Predictions. *Hydrocarbon Processing*. 59, 115 (1980).
- Sadeghbeigi, R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook*. Gulf Publishing Company, U.S.A. 1995
- Secchi A.R. Santos M.G., Neumann G.A. y Trierweiler J.O. A Dynamic Model for a FCC UOP Stacked Converter Unit. *Computers Chemimcal Engineering*. 25,851 (2001).
- Schnitzlein M., Weinstein H. Flow Characterization in High-Velocity Fluidization Beds Using Pressure Fluctuations. *Chemical Engineering Science*. 43, 2605 (1988).
- Smith J.M. *Ingeniería de la Cinética Química*. Tercera edición, CECSA, México 1998.
- Stewart, W. E., Caracotsios, C. M. y Sørensen, J. P. Parameter Estimation from Multiresponse Data. *AIChE Journal*. 38, 641 (1992).
- Soreide I. *Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State*. Doctoral Dissertation, Norwegian Institute of Techonology (NTH), Trondherm, Norway, 1989.
- Sugungun M. M., Kolesnikov I. M. Vinogradov V. M., Kolesnikov S. I. Kinectic Modeling of FCC Process. *Catalysis Today*. 43, 315 (1998).
- Takatsuka T., Sato S., Morimoto Y., Hashimoto H. Resid FCC Reaction Model. *AIChE Nat. Meet.* 1984.
- Theologos K.N, Markatos N.C. Advanced Modeling of Fluid Catalytic Cracking Riser-Type Reactors. *AIChE Journal*. 39, 1007 (1993).
- Theologos K.N., Lygeros A. I, Markatos N.C. Feedstock Atomization Effects on FCC Riser Reactor Selectivity. *Chemical Engineering Science*. 54, 5617 (1999).
-

- 
- Vakili-Nezhaad, Modarress H., Mansoori G. A. Continuous Thermodynamics of Petroleum Fluid Fractions. *Chemical Engineering. Processing.* 40, 431 (2001).
- Van Heerde C. Autothermic Processes. Properties and Reactor Design. *Industrial and Engineering Chemistry.* 45, 6 (1953)
- van Landeghem F., Nevicato D., Pitault I., Forissier M, Turlier P. Derouin C., Bernard J. R. *Applied Catalysis.* 138, 381 (1996).
- Vázquez-Román R. Predicción de la presión y la temperatura en tuberías de extracción de gas. *Información Tecnológica.* 9, 187 (1998).
- Vázquez-Román, García-Sánchez R, Salas-Padrón F., Hernández-Garduza O., Eliosa Jiménez. An Efficient Flash Procedure Using Cubic Equations of State. *Proceeding of the Third International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production: Asphaltenes & Wax deposition, ISCOF 99* (1999).
- Voorhies A. Carbon Formation in Catalytic Cracking. *Industrial and Engineering Chemistry.* 37, 318 (1945).
- Wang L., Yang B, and Wang Z. Lumps and Kinetics for the Secondary Reactions in Catalytically Cracked Gasoline. *Chemical. Engineering. Journal.* 109, 1 (2005).
- Watansiri S., Owens V. H., Starling K.E. Correlations for Estimating Critical Constants, Acentric Factor, and Dipole Moment for Undefined Coal-Fluid Fractions. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development.* 24, 294 (1985).
- Weekman V.W. A Model of Catalytic Cracking Conversion in Fixed, Moving, and Fluid-Bed Reactor. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development.* 7, 90 (1968).
- Weekman V.W. Kinetics and Dynamics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed-Bed Reactors. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development.* 8, 385 (1969).
- Whitson C. H. Characterizing hydrocarbon Plus Fractions. *SPEJ* 683 (1983).
- Yen L.C. Kinetic Modelling of Fluid Catalytic Cracking. *Presented at the AIChE. Spring Nat. Meet.*, abril 2-6, Houston, Texas (1987)
- You H., Xu C., Gao J., Liu Z., Yan P. Nine lumped kinetic models of FCC gasoline under the aromatization reaction conditions. *Catalysis Communication.* 7, 554 (2006).

---

---

# APÉNDICE A

La Tabla A.1 muestra la base de datos de 28 casos de operación de una UFCC. Además, dicha tabla contiene los vectores experimentales de la composición y peso molecular de los pseudocomponentes en que fue dividida la alimentación para determinar los parámetros de la función de distribución gamma. Se reportan también los parámetros de la función de distribución gamma para la alimentación de cada caso de operación. En este trabajo se denomina “vector experimental” a aquel vector que se obtiene a partir de información directa de las curvas de destilación. Por ejemplo, a pesar de que se requiere de un modelo empírico para determinar el peso molecular de los pseudocomponentes, se les considera de calidad experimental debido a que la densidad relativa y la temperatura de ebullición se obtuvieron a partir de la curva de destilación. Además, los vectores experimentales deben distinguirse de los “vectores calculados”, los cuales se obtienen a partir del algoritmo de termodinámica continua.

**Tabla A.1** Base de datos.

	1	2	3	4	5	6	7
<b>Alimentación</b>							
T MEABP (K)	671.2	686.1	678.9	690.1	678.4	672.9	678.5
Densidad relativa 60/60 °F	0.895	0.902	0.905	0.911	0.908	0.895	0.899
K <sub>w</sub>	11.90	11.89	11.81	11.80	11.77	11.91	11.89
<b>PM<sub>exp</sub> (Sim-Daubert, 1980)</b>							
0% vol (PM <sub>inicial</sub> ,γ)	154.9	171.5	164.2	177.3	164.1	147.4	160.9
0-5% vol	173.1	189.6	182.6	194.4	181.2	169.7	177.5
5-10%	215.9	231.0	223.5	234.7	222.5	218.2	220.6
10-50%	246.6	258.7	250.0	262.4	252.6	245.0	256.4
50-90%	319.2	327.9	323.1	324.6	316.1	325.7	317.5
90-95%	377.2	381.7	378.7	374.3	368.1	386.2	371.5
95-100%	414.3	414.8	409.6	408.0	405.2	421.7	416.3
<b>Fracción mol (exp)</b>							
0-5% vol	0.0682	0.0660	0.0665	0.0651	0.0667	0.0701	0.0679
5-10%	0.0559	0.0550	0.0548	0.0550	0.0557	0.0548	0.0569
10-50%	0.4330	0.4309	0.4339	0.4273	0.4282	0.4368	0.4256
50-90%	0.3653	0.3687	0.3664	0.3717	0.3697	0.3618	0.3700
90-95%	0.0392	0.0400	0.0393	0.0409	0.0404	0.0383	0.0408
95-100%	0.0384	0.0395	0.0391	0.0400	0.0393	0.0383	0.0388
PM <sub>promedio</sub> (exp)	278.0	289.2	282.1	290.0	280.3	279.6	282.5
<b>Parámetros óptimos del algoritmo de Term. Continua</b>							
α	9.103	9.381	8.813	10.129	10.019	9.646	10.488
β	13.522	12.541	13.380	11.123	11.600	13.701	11.597
Σ(X <sub>exp</sub> - X <sub>cal</sub> ) <sup>2</sup>	1.04E-02	9.71E-03	9.53E-03	9.85E-03	1.04E-02	1.04E-02	1.14E-02
PM <sub>promedio</sub> (cal)	278.0	289.2	282.1	290.0	280.3	279.6	282.5
Diferencia de PM	1.20E-05	1.14E-05	1.18E-05	1.13E-05	1.16E-05	1.31E-05	1.20E-05
<b>PM<sub>cal</sub> (Sim-Daubert, 1980)</b>							
0-5% vol	189.5	205.5	197.9	210.2	197.4	188.1	194.7
5-10%	219.3	233.6	225.4	237.9	226.4	218.9	226.9
10-50%	258.4	270.4	262.9	272.4	262.3	259.8	264.1
50-90%	308.0	317.0	311.2	315.2	306.7	312.0	309.4
90-95%	365.5	370.8	367.0	364.5	358.0	373.5	361.6
95-100%	418.0	419.2	416.1	410.3	406.5	426.7	413.8
<b>Fracción mol (cal)</b>							
0-5% vol	0.0029	0.0029	0.0039	0.0021	0.0019	0.0040	0.0012
5-10%	0.1087	0.1063	0.1079	0.1040	0.1055	0.1126	0.1051
10-50%	0.4794	0.4754	0.4759	0.4743	0.4773	0.4783	0.4805
50-90%	0.3519	0.3572	0.3558	0.3592	0.3553	0.3541	0.3503
90-95%	0.0486	0.0489	0.0468	0.0517	0.0519	0.0431	0.0558
95-100%	0.0086	0.0092	0.0098	0.0086	0.0081	0.0079	0.0070
<b>Condiciones de operación</b>							
<b>Riser</b>							
Fgasóleo (kg/s)	41.86	43.32	41.97	39.75	40.10	34.58	32.29
Tgasóleo (K)	486	487	488	486.19	434	448.71	442.97
Fcatalizador (kg/s)	366.22	322.63	357.68	366.52	364.64	273.00	313.17
Fvapor de agua (kg/s)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Tvapor ( K)	573	573	573	573	573	573	573
v <sub>g</sub> /v <sub>s</sub>	1	1	1	1	1	1	1
<b>Regenerador</b>							
T. del lecho denso (K)	937	949	940	936.61	947	972.73	955.88
Coque/cat <sub>regenerado</sub> (% peso)	0.07	0.12	0.07	0.11	0.05	0.07	0.06
Presion (bar)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Act. Cat. Mat Eq.	70	74	67	70	73	70	70
<b>Rendimientos (% peso)</b>							
ACP	0.0595	0.0611	0.0632	0.0451	0.0477	0.0741	0.0570
ACL	0.1547	0.1594	0.1603	0.1731	0.1173	0.1124	0.1306
Gasolina pesada	0.0657	0.0827	0.0708	0.0718	0.1093	0.0968	0.1088
Gasolina ligera	0.4765	0.4612	0.4774	0.4562	0.4486	0.4670	0.4929
C4's	0.0966	0.0961	0.0835	0.0976	0.1063	0.0980	0.0919
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	0.0951	0.0893	0.0929	0.1040	0.1111	0.1093	0.0700
Coque	0.0520	0.0502	0.0518	0.0522	0.0598	0.0424	0.0487
T. final riser( °C)	519	514	519	522.52	518	519.34	520.38
T <sub>mez</sub> (K), ASPEN(método API)	822	816	823	827	825	832	838

continuación...

	8	9	10	11	12	13	14
<b>Alimentación</b>							
T MEABP (K)	672.0	672.0	672.0	664.6	654.3	651.6	674.2
Densidad relativa 60/60 °F	0.893	0.898	0.880	0.904	0.905	0.898	0.908
K <sub>w</sub>	11.93	11.86	12.11	11.74	11.67	11.74	11.74
PM <sub>exp</sub> (Sim-Daubert, 1980)							
0% vol (PM <sub>inicial</sub> ·γ)	150.5	149.7	152.6	143.8	133.8	150.5	161.4
0-5% vol	167.3	166.4	169.6	162.4	148.8	168.6	179.3
5-10%	211.7	210.5	214.6	209.2	189.7	212.7	221.8
10-50%	250.4	249.1	253.9	243.2	230.3	239.5	250.0
50-90%	316.6	314.8	320.9	304.1	301.3	288.1	311.2
90-95%	375.6	373.5	380.7	357.2	365.0	329.4	360.8
95-100%	423.9	421.6	429.8	403.6	413.1	368.7	397.3
Fracción mol (exp)							
0-5% vol	0.0697	0.0697	0.0697	0.0703	0.0713	0.0676	0.0669
5-10%	0.0577	0.0577	0.0577	0.0567	0.0590	0.0552	0.0553
10-50%	0.4279	0.4279	0.4279	0.4261	0.4324	0.4214	0.4274
50-90%	0.3668	0.3668	0.3668	0.3680	0.3620	0.3736	0.3702
90-95%	0.0400	0.0400	0.0400	0.0403	0.0387	0.0418	0.0406
95-100%	0.0379	0.0379	0.0379	0.0385	0.0365	0.0403	0.0396
PM <sub>promedio</sub> (exp)	278.2	276.7	282.1	268.8	259.7	260.3	276.7
Parámetros óptimos del algoritmo de Term. Continua							
α	9.826	9.826	9.826	11.624	8.301	14.448	10.886
β	12.999	12.927	13.177	10.752	15.167	7.603	10.597
Σ(X <sub>exp</sub> - X <sub>cal</sub> ) <sup>2</sup>	1.19E-02	1.19E-02	1.19E-02	1.20E-02	1.21E-02	1.15E-02	1.05E-02
PM <sub>promedio</sub> (cal)	278.2	276.7	282.1	268.8	259.7	260.3	276.7
Diferencia de PM	1.25E-05	1.27E-05	1.28E-05	1.20E-05	1.27E-05	1.09E-05	1.14E-05
PM <sub>cal</sub> (Sim-Daubert, 1980)							
0-5% vol	184.9	183.9	187.4	181.4	164.6	187.0	196.2
5-10%	218.6	217.4	221.6	214.5	197.2	216.4	225.1
10-50%	258.7	257.3	262.3	251.4	239.2	246.2	259.6
50-90%	307.9	306.2	312.1	295.8	291.9	281.3	302.0
90-95%	364.7	362.7	369.7	347.5	352.9	322.0	351.2
95-100%	421.5	419.1	427.2	399.5	413.2	365.5	397.8
Fracción mol (cal)							
0-5% vol	0.0014	0.0014	0.0014	0.0012	0.0019	0.0007	0.0018
5-10%	0.1077	0.1077	0.1077	0.1088	0.1105	0.1056	0.1060
10-50%	0.4833	0.4833	0.4833	0.4806	0.4875	0.4750	0.4758
50-90%	0.3458	0.3458	0.3458	0.3505	0.3390	0.3596	0.3579
90-95%	0.0548	0.0548	0.0548	0.0531	0.0533	0.0541	0.0511
95-100%	0.0070	0.0070	0.0070	0.0058	0.0079	0.0048	0.0074
<b>Condiciones de operación</b>							
<b>Riser</b>							
Fgasóleo (kg/s)	29.58	26.44	31.95	26.32	30.34	34.28	30.35
Tgasóleo (K)	436.94	437.27	437.59	439	434.81	439.79	450.4
Fcatálizador (kg/s)	343.00	317.83	357.00	400.17	390.83	312.67	431.00
Fvapor de agua (kg/s)	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
Tvapor de agua (K)	573	573	573	573	573	573	573
v <sub>g</sub> /v <sub>s</sub>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<b>Regenerador</b>							
T. del lecho denso (K)	952.1	965.63	951.02	939.96	938.65	957.81	928.48
Coque/cat <sub>regenerado</sub> (% peso)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.06	0.95
Presión (bar)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Act. Cat. Mat Eq.	73	73	73	73	73	73	65
<b>Rendimientos</b>							
ACP	0.0387	0.0752	0.0498	0.0613	0.0235	0.0595	0.0648
ACL	0.1131	0.0696	0.0949	0.0990	0.1495	0.1190	0.0827
Gasolina pesada	0.1016	0.0919	0.1013	0.1015	0.1175	0.1169	0.0905
Gasolina ligera	0.4677	0.4579	0.4714	0.4489	0.4538	0.4573	0.5001
C4's	0.1123	0.1108	0.1054	0.1125	0.0959	0.1076	0.1130
c1-c3	0.1174	0.1382	0.1243	0.1239	0.1142	0.1016	0.1105
coque	0.0493	0.0563	0.0529	0.0528	0.0456	0.0381	0.0384
T. final riser (C)	530	532.61	534.72	535.2	529.18	521.47	529.7
T <sub>mez</sub> (K), ASPEN (método API-PR)	850	864	845	861	848	835	852

continuación...

	15	16	17	18	19	20	21
<b>Alimentación</b>							
T MEABP (K)	682.1	682.1	703.7	703.7	703.7	703.7	703.7
Densidad relativa 60/60 °F	0.907	0.911	0.914	0.896	0.915	0.917	0.917
K <sub>w</sub>	11.80	11.75	11.84	12.08	11.82	11.80	11.80
PM <sub>exp</sub> (Sim-Daubert, 1980)							
0% vol (PM <sub>inicial</sub> ,γ)	180.0	179.2	193.4	197.1	193.2	192.8	192.8
0-5% vol	192.7	191.9	210.3	214.3	210.1	209.7	209.7
5-10%	224.5	223.6	250.1	254.9	249.8	249.3	249.3
10-50%	255.4	254.4	276.2	281.4	275.9	275.3	275.3
50-90%	320.5	319.2	332.3	338.6	331.9	331.3	331.3
90-95%	373.9	372.4	377.2	384.4	376.8	376.0	376.0
95-100%	404.7	403.0	409.8	417.6	409.4	408.6	408.6
Fracción mol (exp)							
0-5% vol	0.0636	0.0636	0.0635	0.0635	0.0635	0.0635	0.0635
5-10%	0.0560	0.0560	0.0544	0.0544	0.0544	0.0544	0.0544
10-50%	0.4301	0.4301	0.4235	0.4235	0.4235	0.4235	0.4235
50-90%	0.3706	0.3706	0.3755	0.3755	0.3755	0.3755	0.3755
90-95%	0.0405	0.0405	0.0420	0.0420	0.0420	0.0420	0.0420
95-100%	0.0393	0.0393	0.0411	0.0411	0.0411	0.0411	0.0411
PM <sub>promedio</sub> (exp)	284.5	283.3	301.4	307.1	301.1	300.5	300.5
Parámetros óptimos del algoritmo de Term. Continua							
α	7.427	7.427	11.247	11.247	11.247	11.247	11.247
β	14.070	14.012	9.598	9.780	9.589	9.569	9.569
Σ(X <sub>exp</sub> - X <sub>cal</sub> ) <sup>2</sup>	9.57E-03	9.57E-03	9.69E-03	9.69E-03	9.69E-03	9.69E-03	9.69E-03
PM <sub>promedio</sub> (cal)	284.5	283.3	301.4	307.1	301.1	300.5	300.5
Diferencia de PM	1.04E-05	1.02E-05	1.07E-05	1.09E-05	1.07E-05	1.07E-05	1.07E-05
PM <sub>cal</sub> (Sim-Daubert, 1980)							
0-5% vol	204.4	203.6	226.2	230.5	226.0	225.5	225.5
5-10%	229.6	228.6	253.2	258.0	253.0	252.4	252.4
10-50%	265.1	264.1	285.1	290.5	284.8	284.2	284.2
50-90%	311.0	309.8	323.9	330.1	323.6	322.9	322.9
90-95%	363.1	361.6	368.6	375.6	368.2	367.5	367.5
95-100%	411.5	409.8	410.9	418.6	410.5	409.7	409.7
Fracción mol (cal)							
0-5% vol	0.0028	0.0028	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016
5-10%	0.1016	0.1016	0.1016	0.1016	0.1016	0.1016	0.1016
10-50%	0.4796	0.4796	0.4712	0.4712	0.4712	0.4712	0.4712
50-90%	0.3502	0.3502	0.3639	0.3639	0.3639	0.3639	0.3639
90-95%	0.0538	0.0538	0.0536	0.0536	0.0536	0.0536	0.0536
95-100%	0.0121	0.0121	0.0082	0.0082	0.0082	0.0082	0.0082
<b>Condiciones de operación</b>							
<b>Riser</b>							
Fgasóleo (kg/s)	31.13	30.54	30.76	32.28	31.98	31.74	35.85
Tgasóleo (K)	450.21	440.75	440.75	460.18	440.97	455.01	451.07
Fcatálizador(kg/s)	363.17	352.33	352.33	405.17	369.17	432.67	429.00
Fvapor de agua (kg/s)	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
Tvapor de agua (K)	573	573	573	573	573	573	573
v <sub>g</sub> /v <sub>s</sub>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<b>Regenerador</b>							
T. del lecho denso (K)	944.42	944.21	944.21	916.86	926.87	914.06	912.56
Coque/cat <sub>regenerado</sub> (% peso)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Presion (Bar)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Act. Cat. Mat Eq.	67	67	67	67	67	67	67
<b>Rendimientos</b>							
ACP	0.0803	0.0595	0.0635	0.0402	0.0597	0.0583	0.0671
ACL	0.0157	0.1129	0.1112	0.1122	0.1012	0.1093	0.1169
Gasolina pesada	0.1352	0.0985	0.0963	0.1147	0.1212	0.0957	0.0957
Gasolina ligera	0.5077	0.4803	0.4822	0.4801	0.4849	0.5057	0.4721
C4's	0.1079	0.1030	0.1045	0.1087	0.0927	0.0967	0.1069
c1-c3	0.1146	0.0984	0.0952	0.1022	0.0959	0.0926	0.0972
coque	0.0386	0.0474	0.0470	0.0419	0.0444	0.0417	0.0442
T. final riser( C)	519.36	523.25	523.25	517.45	518.42	520.7	521.36
T <sub>mez</sub> (K), ASPEN(método API)	847	844	843	829	829	833	822

continuación...

	22	23	24	25	26	27	28
<b>Alimentación</b>							
T MEABP (K)	703.7	703.7	703.7	703.7	703.7	703.7	703.7
Densidad relativa 60/60 °F	0.923	0.919	0.906	0.914	0.916	0.912	0.921
K <sub>w</sub>	11.72	11.77	11.94	11.84	11.81	11.86	11.75
PM <sub>exp</sub> (Sim-Daubert, 1980)							
0% vol (PM <sub>inicial</sub> ·γ)	191.7	192.4	195.0	193.4	193.0	193.9	192.0
0-5% vol	208.4	209.2	212.1	210.3	209.9	210.8	208.8
5-10%	247.8	248.8	252.2	250.1	249.6	250.7	248.3
10-50%	273.7	274.8	278.5	276.2	275.6	276.8	274.2
50-90%	329.2	330.6	335.0	332.3	331.6	333.0	329.9
90-95%	373.8	375.3	380.3	377.2	376.4	378.1	374.5
95-100%	406.1	407.8	413.2	409.8	409.0	410.8	406.9
Fracción mol (exp)							
0-5% vol	0.0635	0.0635	0.0635	0.0635	0.0635	0.0635	0.0635
5-10%	0.0544	0.0544	0.0544	0.0544	0.0544	0.0544	0.0544
10-50%	0.4235	0.4235	0.4235	0.4235	0.4235	0.4235	0.4235
50-90%	0.3755	0.3755	0.3755	0.3755	0.3755	0.3755	0.3755
90-95%	0.0420	0.0420	0.0420	0.0420	0.0420	0.0420	0.0420
95-100%	0.0411	0.0411	0.0411	0.0411	0.0411	0.0411	0.0411
PM <sub>promedio</sub> (exp)	298.6	299.8	303.9	301.4	300.8	302.1	299.2
Parámetros óptimos del algoritmo de Term. Continua							
α	11.246	11.247	11.247	11.247	11.247	11.247	11.246
β	9.511	9.550	9.677	9.598	9.579	9.620	9.530
Σ(X <sub>exp</sub> - X <sub>cal</sub> ) <sup>2</sup>	9.69E-03						
PM <sub>promedio</sub> (cal)	298.6	299.8	303.9	301.4	300.8	302.1	299.2
Diferencia de PM	1.07E-05	1.09E-05	1.09E-05	1.07E-05	1.09E-05	1.04E-05	1.06E-05
PM <sub>cal</sub> (Sim-Daubert, 1980)							
0-5% vol	224.1	225.0	228.1	226.2	225.7	226.7	224.6
5-10%	250.9	251.9	255.3	253.2	252.7	253.8	251.4
10-50%	282.5	283.6	287.4	285.1	284.5	285.7	283.0
50-90%	321.0	322.3	326.6	323.9	323.3	324.6	321.6
90-95%	365.2	366.7	371.6	368.6	367.8	369.4	366.0
95-100%	407.2	408.9	414.2	410.9	410.1	411.8	408.1
Fracción mol (cal)							
0-5% vol	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016
5-10%	0.1016	0.1016	0.1016	0.1016	0.1016	0.1016	0.1016
10-50%	0.4712	0.4712	0.4712	0.4712	0.4712	0.4712	0.4712
50-90%	0.3639	0.3639	0.3639	0.3639	0.3639	0.3639	0.3639
90-95%	0.0536	0.0536	0.0536	0.0536	0.0536	0.0536	0.0536
95-100%	0.0082	0.0082	0.0082	0.0082	0.0082	0.0082	0.0082
<b>Condiciones de operación</b>							
<b>Riser</b>							
Fgasóleo (kg/s)	35.68	31.22	29.59	25.96	27.97	33.67	36.88
Tgasóleo (K)	443.97	432.05	449.52	444.21	451.75	452.12	450.96
Fcatalizador (kg/s)	323.67	398.67	361.17	340.00	429.00	468.17	439.00
Fvapor de agua (kg/s)	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
Tvapor de agua ( K)	573	573	573	573	573	573	573
v <sub>g</sub> /v <sub>s</sub>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<b>Regenerador</b>							
T. del lecho denso ( K)	948.61	921.3	937.37	937.38	915.5	912.23	927.22
Coque/cat <sub>regenerado</sub> (% peso)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Presion (bar)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Act. Cat. Mat Eq.	67	67	67	67	67	67	67
<b>Rendimientos</b>							
ACP	0.0813	0.0834	0.0715	0.1188	0.0779	0.0585	0.0674
ACL	0.0989	0.0842	0.0931	0.1062	0.1188	0.1442	0.1338
Gasolina pesada	0.1035	0.1031	0.0979	0.0707	0.0808	0.0636	0.0865
Gasolina ligera	0.4817	0.4841	0.4958	0.4609	0.5019	0.5170	0.4784
C4's	0.1005	0.1075	0.0981	0.1007	0.0760	0.0757	0.0845
c1-c3	0.0938	0.0963	0.0900	0.0851	0.0984	0.0992	0.1073
coque	0.0402	0.0414	0.0535	0.0576	0.0462	0.0418	0.0422
T. final riser( C)	518.06	518.76	519.72	518.84	517.51	518.07	517.55
T <sub>mez</sub> (K), ASPEN(método API)	827	832	843	848	841	832	834

La Tabla A.2 muestra los parámetros de la función de distribución gamma de los productos FCC que se obtuvieron a través del algoritmo de termodinámica continua de acuerdo a los esquemas de agrupamiento de 13 y 21 pseudocomponentes.

**Tabla A.2** Parámetros de la función de distribución gamma de los productos FCC que se obtuvieron a través del algoritmo de termodinámica continua

	Casos de operación						
	1	2	3	4	5	6	7
Parámetros óptimos del algoritmo de term. continua							
Esquema de 21 pseudocomponentes							
$\alpha$	1.64	1.63	1.55	1.47	1.50	1.48	2.15
$\beta$	49.66	51.29	53.55	53.09	50.95	54.10	37.70
$\gamma$	0	0	0	0	0	0	0
$\Sigma(X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}})^2$	0.0082	0.0065	0.0062	0.0097	0.0108	0.0131	0.0094
$PM_{\text{promedio}}(\text{cal})$	81.52	83.67	83.01	78.22	76.26	79.98	81.11
Esquema de 13 pseudocomponentes							
$\alpha$	1.68	1.66	1.61	1.51	1.50	1.55	2.47
$\beta$	48.67	50.29	51.63	51.69	50.76	51.36	36.68
$\gamma$	0	0	0	0	0	0	0
$\Sigma(X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}})^2$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
$PM_{\text{promedio}}(\text{cal})$	81.53	83.67	82.99	78.25	76.27	79.68	90.58

continuación...

	Casos de operación						
	8	9	10	11	12	13	14
Parámetros óptimos del algoritmo de term. continua							
Esquema de 21 pseudocomponentes							
$\alpha$	1.25	1.16	1.20	1.31	1.14	1.35	1.48
$\beta$	58.63	58.18	59.21	54.89	63.40	56.94	50.40
$\gamma$	0	0	0	0	0	0	0
$\Sigma(X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}})^2$	0.0118	0.0119	0.0105	0.0126	0.0072	0.0099	0.0119
$PM_{\text{promedio}}(\text{cal})$	73.42	67.51	70.93	71.63	71.99	76.96	74.42
Esquema de 13 pseudocomponentes							
$\alpha$	1.26	1.17	1.21	1.31	1.17	1.37	1.52
$\beta$	58.12	57.46	58.45	54.94	61.72	56.09	49.11
$\gamma$	0	0	0	0	0	0	0
$\Sigma(X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}})^2$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
$PM_{\text{promedio}}(\text{cal})$	73.44	67.51	71.00	71.70	72.00	77.06	74.45

continuación...

	1..0	Casos de operación						
		15	16	17	18	19	20	21
Esquema de 21 pseudocomponentes								
$\alpha$	1.0	1.44	1.75	1.88	1.82	1.90	1.76	1.91
$\beta$	1.0	51.37	45.21	43.47	44.08	43.45	44.72	41.98
$\gamma$	1.0	0	0	0	0	0	0	0
$\Sigma(X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}})^2$	1.0	0.0101	0.0102	0.0113	0.0121	0.0102	0.0136	0.0120
$PM_{\text{promedio}}(\text{cal})$	1.0	74.09	79.19	81.54	80.14	82.62	78.53	80.18
Esquema de 13 pseudocomponentes								
$\alpha$	1.0	1.48	1.76	1.92	1.79	1.94	1.82	1.91
$\beta$	1.0	50.18	45.08	42.52	44.90	42.59	43.80	42.05
$\gamma$	1.0	0	0	0	0	0	0	0
$\Sigma(X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}})^2$	1.0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
$PM_{\text{promedio}}(\text{cal})$	1.0	74.16	79.36	81.53	80.30	82.64	79.65	80.11

continuación...

	Casos de operación						
	22	23	24	25	26	27	28
Parámetros óptimos del algoritmo de Term. Continua							
Esquema de 21 pseudocomponentes							
$\alpha$	1.80	1.75	1.82	2.18	1.73	1.81	1.67
$\beta$	45.16	44.77	45.11	39.69	48.23	44.93	47.62
$\gamma$	0	0	0	0	0	0	0
$\Sigma(X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}})^2$	0.0099	0.0109	0.0087	0.0097	0.0099	0.0066	0.0091
PM <sub>promedio(cal)</sub>	81.39	78.5603	81.99	86.45	83.20	81.33	79.76
Esquema de 13 pseudocomponentes							
$\alpha$	1.81	1.77	1.90	2.05	1.79	1.90	1.75
$\beta$	44.99	44.42	43.04	39.29	46.41	42.68	45.52
$\gamma$	0	0	0	0	0	0	0
$\Sigma(X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}})^2$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
PM <sub>promedio(cal)</sub>	81.59	78.64	81.94	80.55	83.31	81.24	79.80

La Tabla A.3 muestra los parámetros de distribución de la función de distribución gamma de los productos FCC que obtuvieron a partir de las regresiones lineales múltiples con 6 y 8 variables independientes para ambos esquemas de agrupamiento de 13 y 21 pseudocomponentes,

**Tabla A.3** Parámetros de la función de distribución gamma de los productos FCC que se obtuvieron a través de las regresiones lineales múltiples

	Casos de operación						
	1	2	3	4	5	6	7
Esquema de 21 pseudocomponentes							
8 variables independientes							
$\alpha$		1.61	1.54	1.59	1.41	1.47	
$\beta$		51.85	53.90	49.35	54.02	54.58	
$\gamma$		0.0	0.0	0.0	0.0	0.	
6 variables independientes							
$\alpha$		1.64	1.51	1.59	1.42	1.45	
$\beta$		50.95	54.90	49.35	53.70	55.16	
$\gamma$		0.0	0.0	0.0	0.0	0.	
Esquema de 13 pseudocomponentes							
8 variables independientes							
$\alpha$		1.63	1.58	1.61	1.42	1.52	
$\beta$		51.44	52.38	48.60	53.78	52.48	
$\gamma$		0.0	0.0	0.0	0.0	0.	
6 variables independientes							
$\alpha$		1.67	1.54	1.61	1.43	1.50	
$\beta$		50.15	53.78	48.59	53.33	53.25	
$\gamma$		0.0	0.0	0.0	0.0	0.	

continuación...

	Casos de operación						
	8	9	10	11	12	13	14
Esquema de 21 pseudocomponentes							
8 variables independientes							
$\alpha$	1.24	1.16	1.28		1.11	1.36	1.47
$\beta$	59.08	58.20	55.34		64.90	56.69	50.67
$\gamma$	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0
6 variables independientes							
$\alpha$	1.25	1.16	1.29		1.12	1.35	1.47
$\beta$	58.73	57.98	55.11		64.21	57.16	50.77
$\gamma$	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0
Esquema de 13 pseudocomponentes							
8 variables independientes							
$\alpha$	1.27	1.20	1.30		1.15	1.37	1.51
$\beta$	57.88	56.45	54.76		62.43	56.14	49.36
$\gamma$	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0
6 variables independientes							
$\alpha$	1.28	1.20	1.30		1.17	1.36	1.50
$\beta$	57.40	56.11	54.44		61.55	56.81	49.48
$\gamma$	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0

continuación...

	Casos de operación						
	15	16	17	18	19	20	21
Esquema de 21 pseudocomponentes							
8 variables independientes							
$\alpha$	1.46		1.76	1.83	1.83	1.79	1.85
$\beta$	50.89		46.38	43.82	45.21	43.89	43.23
$\gamma$	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0
6 variables independientes							
$\alpha$	1.44		1.75	1.83	1.83	1.80	1.86
$\beta$	51.49		46.55	43.85	45.22	43.75	43.15
$\gamma$	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0
Esquema de 13 pseudocomponentes							
8 variables independientes							
$\alpha$	1.49		1.81	1.86	1.87	1.83	1.90
$\beta$	49.66		45.11	43.27	44.15	43.41	42.33
$\gamma$	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0
6 variables independientes							
$\alpha$	1.47		1.80	1.85	1.87	1.84	1.90
$\beta$	50.48		45.32	43.32	44.17	43.22	42.23
$\gamma$	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0

---

continuación...

	Casos de operación						
	22	23	24	25	26	27	28
Esquema de 21 pseudocomponentes							
8 variables independientes							
$\alpha$	1.86	1.81	1.75		1.74	1.80	1.79
$\beta$	43.85	43.43	46.75		47.95	45.31	44.45
$\gamma$	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0
6 variables independientes							
$\alpha$	1.85	1.81	1.75		1.74	1.80	1.79
$\beta$	44.03	43.33	46.90		47.69	45.15	44.45
$\gamma$	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0
Esquema de 13 pseudocomponentes							
8 variables independientes							
$\alpha$	1.91	1.86	1.80		1.78	1.84	1.85
$\beta$	42.75	42.37	45.64		46.77	44.35	43.23
$\gamma$	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0
6 variables independientes							
$\alpha$	1.90	1.86	1.79		1.79	1.84	1.85
$\beta$	42.97	42.24	45.83		46.44	44.15	43.23
$\gamma$	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0

---

La Tabla A.4 muestra los parámetros de la función de distribución gamma de la mezcla reaccionante que se obtuvieron a través del algoritmo de termodinámica continua a lo largo del *riser*. Los casos 14 y 15 se discriminaron en la obtención de los factores de frecuencia y en la obtención del perfil longitudinal del parámetro  $\alpha$ .

**Tabla A.4** Parámetros de la función de distribución gamma de la mezcla reaccionante a lo largo del *riser*.

Longitud del <i>riser</i> (m)	1.68	10	20	30	40
Caso 1					
$\alpha$	1.19	1.39	1.49	1.52	1.52
$\beta$	126.28	76.10	63.87	59.37	57.26
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	150.06	105.76	95.01	90.02	86.94
Caso 2					
$\alpha$	1.16	1.34	1.45	1.50	1.52
$\beta$	135.57	81.90	67.66	62.03	59.18
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	157.08	110.12	98.44	93.02	89.69
Caso 3					
$\alpha$	1.22	1.40	1.48	1.51	1.51
$\beta$	121.04	75.02	63.53	59.27	57.27
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	147.71	104.66	94.22	89.38	86.40
Caso 4					
$\alpha$	1.20	1.44	1.55	1.58	1.57
$\beta$	119.23	70.04	58.89	55.04	53.36
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	142.94	101.18	91.32	86.74	83.92
Caso 5					
$\alpha$	1.20	1.43	1.53	1.55	1.55
$\beta$	123.17	72.92	61.25	57.13	55.29
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	147.21	103.94	93.56	88.74	85.75
Caso 6					
$\alpha$	1.20	1.39	1.47	1.49	1.48
$\beta$	122.12	75.00	64.11	60.29	58.61
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	146.87	104.37	94.25	89.55	86.65
Caso 7					
$\alpha$	1.18	1.45	1.51	1.51	1.49
$\beta$	112.77	66.46	57.97	55.44	54.57
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	133.49	96.36	87.68	83.60	81.05
Caso 8					
$\alpha$	1.20	1.38	1.39	1.35	1.31
$\beta$	105.30	67.18	61.59	60.49	60.59
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	125.99	93.04	85.40	81.74	79.40
Caso 9					
$\alpha$	1.21	1.44	1.44	1.39	1.34
$\beta$	97.46	60.82	56.25	55.64	56.01
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	117.80	87.78	80.80	77.43	75.26

continuación...

Longitud del riser (m)	1.68	10	20	30	40
Caso 10					
$\alpha$	1.22	1.46	1.49	1.46	1.42
$\beta$	105.78	64.70	58.17	56.61	56.36
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	128.77	94.50	86.46	82.63	80.20
Caso 11					
$\alpha$	1.24	1.44	1.41	1.35	1.29
$\beta$	90.69	58.73	55.57	55.67	56.54
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	112.17	84.64	78.21	75.04	72.96
Caso 12					
$\alpha$	1.26	1.52	1.55	1.51	1.47
$\beta$	98.82	60.13	54.21	52.94	52.86
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	124.99	91.63	83.85	80.15	77.79
Caso 13					
$\alpha$	1.29	1.50	1.57	1.57	1.56
$\beta$	109.20	67.52	58.22	55.18	53.97
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	140.79	100.94	91.37	86.88	84.08
Caso 14					
$\alpha$					
$\beta$					
$\gamma$					
PM <sub>promedio</sub>					
Caso 15					
$\alpha$					
$\beta$					
$\gamma$					
PM <sub>promedio</sub>					
Caso 16					
$\alpha$	1.16	1.41	1.45	1.42	1.39
$\beta$	108.25	64.72	57.89	56.23	55.93
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	125.71	91.53	83.72	80.04	77.71
Caso 17					
$\alpha$	1.09	1.37	1.40	1.38	1.35
$\beta$	116.75	68.05	60.78	58.99	58.64
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	127.72	93.13	85.20	81.44	79.06
Caso 18					
$\alpha$	1.18	1.50	1.53	1.50	1.46
$\beta$	104.96	60.54	54.23	52.87	52.77
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	123.73	90.84	83.17	79.51	77.18

continuación...

Longitud del riser (m)	1.68	10	20	30	40
Caso 19					
$\alpha$	1.14	1.45	1.51	1.49	1.46
$\beta$	113.83	64.62	56.77	54.75	54.27
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	130.05	93.94	85.63	81.71	79.24
Caso 20					
$\alpha$	1.11	1.37	1.39	1.35	1.31
$\beta$	113.43	66.28	59.77	58.51	58.59
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	125.40	90.90	82.97	79.19	76.77
Caso 21					
$\alpha$	1.14	1.46	1.53	1.53	1.50
$\beta$	117.86	65.90	56.90	54.36	53.55
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	134.18	96.06	87.25	83.12	80.54
Caso 22					
$\alpha$	1.06	1.39	1.53	1.56	1.57
$\beta$	132.18	70.22	57.50	53.18	51.28
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	140.63	97.81	87.79	83.16	80.31
Caso 23					
$\alpha$	1.07	1.39	1.47	1.46	1.44
$\beta$	119.93	65.70	56.72	54.25	53.50
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	127.80	91.45	83.12	79.25	76.82
Caso 24					
$\alpha$	1.17	1.46	1.48	1.44	1.40
$\beta$	102.01	60.52	54.95	53.86	53.91
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	119.55	88.38	81.24	77.82	75.63
Caso 25					
$\alpha$	1.29	1.49	1.47	1.41	1.36
$\beta$	83.69	55.74	52.82	52.80	53.49
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	107.73	83.07	77.42	74.64	72.79
Caso 26					
$\alpha$	1.16	1.41	1.40	1.34	1.29
$\beta$	99.43	61.10	57.04	56.83	57.54
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	115.76	86.44	79.69	76.39	74.23
Caso 27					
$\alpha$	1.23	1.51	1.53	1.50	1.45
$\beta$	98.59	58.96	53.51	52.46	52.53
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	120.81	89.27	82.05	78.59	76.38
Caso 28					
Longitud del riser (m)	1.68	10	20	30	40
$\alpha$	1.21	1.48	1.53	1.51	1.48
$\beta$	105.59	63.21	56.20	54.36	53.91
$\gamma$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PM <sub>promedio</sub>	128.17	93.84	85.94	82.22	79.87