

MODELO MATEMATICO DE REACTORES DE DESINTEGRACION CATALITICA DE GASOLEO

MATHEMATICAL MODEL FOR GAS OIL CATALYTIC CRACKING REACTORS

E. F. Villafuerte-Macías^{1,2}, R. Aguilar-López¹ y R. Maya-Yescas³

¹ *Ciencias Básica e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.*

² *Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Instituto Politécnico Nacional.*

³ *Programa de Tratamiento de Crudo Maya. Instituto Mexicano del Petróleo.*

Eje Central Lázaro Cárdenas 152, 07730 México, D.F. México.

Resumen

Los reactores de desintegración catalítica son muy importantes en el proceso de refinación del petróleo, por tanto es necesario disponer de un esquema cinético para predecir el rendimiento a los productos de interés comercial y un modelo matemático. El esquema cinético que se propone en este trabajo incluye los productos observables que se obtienen en refinería y al principal contaminante generado, el ácido sulfhídrico. El modelo matemático incluye, de manera simplificada, la física del comportamiento hidrodinámico del reactor. La validez del modelo se prueba simulando un reactor industrial de desintegración catalítica. Se incluyen los perfiles teóricos de composición y temperatura dentro del reactor; para estos resultados no existen datos experimentales.

Palabras clave: cinética, desintegración catalítica, ingeniería de reactores, modelado matemático, simulación.

Abstract

Catalytic cracking reactors are very important in the crude refining process, therefore it is necessary to avail a kinetic scheme to predict the yield to commercial products and a mathematical model. The kinetic scheme proposed in this work includes that products obtained in the refinery and also the main pollutant, hydrogen sulphide. The mathematical model includes, in a simplified way, the physics of the hydrodynamics. This model is probed by simulating an industrial catalytic cracking reactor. Theoretical profiles of composition and temperature inside the reactor are included; for these results there are not experimental data.

Keywords: catalytic cracking, kinetics, mathematical modelling, reactor engineering, simulation.

1. Introducción

Las unidades de desintegración catalítica procesan destilados intermedios de vacío, principalmente gasóleos. Esta operación se lleva a cabo en un reactor de lecho transportado. Cuando se produce el contacto de la carga con el catalizador, se provoca la evaporación, el rompimiento de enlaces tipo carbono-carbono y carbono-azufre, y la transferencia de hidrógeno a moléculas insaturadas. Una reacción determinante es la desulfuración de los compuestos azufrados que produce H₂S, conocido como gas amargo. A medida que la reacción progresa se tiene un enriquecimiento de compuestos más

refractarios sobre la superficie del catalizador (formación de coque), lo que provoca una disminución en la velocidad global de reacción por desactivación catalítica (Venuto y Habib, 1978).

2. Desarrollo teórico

El modelo cinético propuesto consta de siete pseudocompuestos aglomerados (lumps) y se considera la desintegración de la carga en aceites cíclicos (*acs*), gasolina (*gsn*), gas licuado (*lpg*), gas seco (*gs*) y coque. Adicionalmente, se considera la formación de gas amargo (H₂S) a partir de la carga, debido a su importancia ambiental.

Autor para la correspondencia. E-mail: rmaya@imp.mx
Tel. (52) 30038017 Fax. (52) 30038429.

Cada uno de los nuevos productos puede formar a aquellos otros que sean más ligeros que ellos, o bien, coque. Los intervalos de temperatura inicial y temperatura final de ebullición son: para la gasolina 35-221°C; para el aceite cíclico (nafta pesada) 222-342°C; y para la carga 343-560°C (Fig. 1).

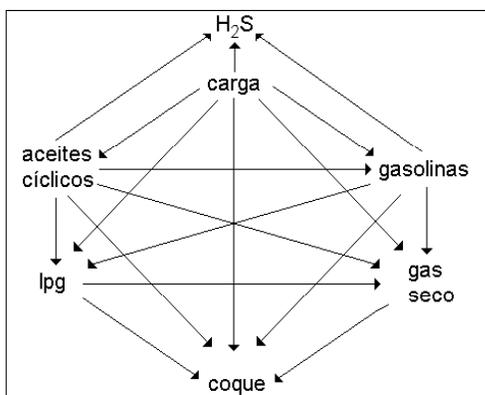


Fig. 1. Modelo cinético de siete pseudocompuestos.

Este modelo considera que la reacción de desintegración de gasóleo se aproxima a una reacción de segundo orden, y que la desintegración de los derivados es de primer orden. Los factores de frecuencia y las energías de activación, aparentes, se estimaron de valores iniciales propuestos en la literatura y se ajustaron comparando los resultados calculados con los obtenidos en una refinería (Van Landeghem *y col.*, 1996; Sungungun *y col.*, 1998; Maya Yescas, 1998). El número de moléculas presentes en la mezcla reaccionante se incrementa continuamente debido a la diferencia de pesos moleculares. Esto provoca cambios en la velocidad y la densidad de la mezcla reaccionante, así como la velocidad del catalizador durante su paso por el reactor.

Además de las reacciones es necesario considerar una función de actividad remanente del catalizador (Φ). Aunque es bien sabido que esta actividad depende de la cantidad de coque que se encuentre

depositado en la superficie del catalizador (e.g. Forissier y Bernard, 1991; Froment, 2001), cuando se realizan estudios que no consideran explícitamente los fenómenos superficiales del catalizador se tienden a utilizar correlaciones no fenomenológicas. Una de las más comúnmente usadas es la de Voorhies (1945), la cual dice que la cantidad de coque formado es una función exponencial del tiempo. Este tipo de correlaciones tiene la desventaja de no poder considerar la influencia de las condiciones de operación (temperatura, relación catalizador/aceite) sobre la cantidad de coque que se genera. A fin de considerar la influencia de condiciones de operación, se propone una función empírica de actividad cuyos parámetros son un factor relacionado a la sensibilidad de la actividad con la generación de coque (α) y el rendimiento en peso a coque (y_{coque}) (Ec. 1).

$$\Phi = \frac{1}{1 + \alpha \cdot y_{\text{coque}}} \quad (1)$$

El modelo considera como entrada del reactor al punto donde se encuentran la carga líquida alimentada con el catalizador proveniente del regenerador. La carga alimentada llega con una temperatura de alrededor de 200 °C y el sólido alrededor de 700 °C. Al contacto se produce la evaporación instantánea de la carga obteniéndose una mezcla de hidrocarburos y catalizador con temperatura alrededor de 560 °C. Esta mezcla reacciona, de modo heterogéneo, con una importante generación de moléculas, y sale del reactor a aproximadamente a 520 °C. A la salida del reactor se encuentra un ciclón que separa las fases y dirige al catalizador hacia el regenerador y a los gases hacia los procesos de separación.

El modelo consta de los balances de materia y energía para un reactor de lecho transportado heterogéneo (sólido-gas) y adiabático, considerando a la fase gaseosa como ideal.

A pesar de que se sabe que existe un cierto volumen de líquido en el reactor, no se consideró debido a la falta de datos para estimar sus coeficientes de transporte y a que se espera que sea una fracción muy pequeña (Maya-Yescas, 1998). Se explora el comportamiento en régimen permanente del sistema. La mezcla de especies reaccionantes en fase gaseosa, viaja a lo largo del reactor junto con las partículas catalíticas sólidas arrastradas por ella. Se supone flujo pistón, la fracción volumétrica ocupada por el gas (Ec. 7) y la velocidad de la mezcla reaccionante (Ec. 5) y el catalizador (Ec. 4) cambian en función de la posición axial. Ya que en algunos diseños, el área transversal del reactor varía en función de la posición axial, también se incluye una función para incluir su efecto (Ec. 8). A pesar de que no se consideró el balance de momento utilizando las ecuaciones de Navier-Stokes, ya que la solución matemática se complica mucho y queda fuera de los alcances del presente trabajo, se considera que la velocidad del catalizador es una función del balance de materia, en especial de la cantidad de carga y catalizador suministrados (Ec. 4), por lo tanto no se puede proponer *a priori* (Maya Yescas, 1998). En la mayoría de los modelos que no incluyen la hidrodinámica del sistema se suele proponer esta velocidad *a priori*, además de los montos de carga y catalizador, lo que sobre define al sistema.

Balance de masa para las especies en fase gaseosa:

$$u_g \frac{dC_{Ag}}{dz} + k_g a_v \left(C_{Ag} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} C_{Ap} \right) = 0 \quad (2)$$

C.I. $C_{Ag}|_{z=0} = C_{Ag}^i$ (2.1)

Balance de masa para las especies en la superficie de la partícula catalítica, Ec (3):

$$u_p \frac{dC_{Ap}}{dz} - k_g a_v \left(\frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} C_{Ag} - C_{Ap} \right) = \Phi \mathfrak{R}_A$$

$$C.I. C_{Ap}|_{z=0} = 0 \quad (3.1)$$

Relación de velocidades de las fases como función de la fracción en masa alimentada y la fracción vacía a la entrada:

$$\delta = \frac{u_p}{u_g} \Big|_{z=0} = \frac{m_{carga}^0}{m_{cat}(1-\varepsilon)|_{z=0}} \quad (4)$$

Velocidad de la mezcla reaccionante a lo largo del reactor, obtenida a partir del flujo másico:

$$u_g \Big|_z = \frac{m_{carga}^0}{\rho_g \Big|_z A_t \varepsilon \Big|_z} \quad (5)$$

Densidad de la mezcla reaccionante en cualquier punto del reactor:

$$\rho_g = C_{ref} \sum_i \chi_i M_i \quad (6)$$

Fracción volumétrica ocupada por la fase gaseosa en cualquier punto del reactor:

$$\varepsilon \Big|_z = \frac{1}{1 + \left(\frac{m_{cat}}{m_{carga}^0} \right) \left(\frac{\rho_g \Big|_z}{\delta \rho_{cat}} \right)} \quad (7)$$

Área transversal del reactor en función del área de sus bases:

$$A_t \Big|_z = A_t \Big|_{z=0} + \left(1 + \frac{z}{L} \left[\frac{A_t \Big|_{z=L}}{A_t \Big|_{z=0}} - 1 \right] \right) \quad (8)$$

Balance de energía para la fase gaseosa:

$$u_g \frac{dT_g}{dz} + \frac{h_g a_v}{\rho_g C p_g} \left(T_g - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} T_p \right) = 0 \quad (9)$$

$$C.I. T_g|_{z=0} = T_g^i \quad (9.1)$$

Balace de energía en la superficie del catalizador:

$$u_p \frac{dT_p}{dz} - \frac{h_g a_v}{\rho_p C p_p} \left(\frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} T_g - T_p \right) = \Phi_\Sigma \frac{(-\Delta H)_j \mathfrak{R}_j}{C p_p} \quad (10)$$

$$C.I. T_p|_{z=0} = T_p^i \quad (10.1)$$

Resultados y discusión

Los parámetros cinéticos se ajustaron utilizando 25 casos de operación industrial. Una vez que se obtuvieron los mejores valores para las constantes cinéticas se procedió a predecir 15 casos de operación industrial, que no fueron utilizados en el ajuste de los parámetros cinéticos.

Dado que las condiciones de operación del reactor utilizado como ejemplo no variaron significativamente durante las 15 corridas utilizadas para comprobar el ajuste del modelo, se promediaron los datos a la salida del reactor (Figs. 2 y 3).

Los perfiles de composición de la mezcla reaccionante a medida que se desintegra a lo largo del reactor muestran la tendencia esperada; se incluye un recuadro con la comparación los datos de salida de refinería con los calculados utilizando el modelo (Fig. 2). La mayor cantidad de ácido sulfhídrico, como del resto de los productos, ocurre en el 20% inicial de la longitud del reactor y en adelante es mínima. Este resultado coincide con los de otros investigadores (e.g. Van Landeghem y col., 1996), por lo que se considera que los perfiles teóricos son adecuados. No se observa en toda la extensión del reactor un abatimiento de ninguno de los productos, lo cual es de esperarse para la severidad utilizada (Jacob y col., 1976; Van Landeghem y col., 1996). El perfil simulado de variación de la temperatura a lo largo de la longitud unitaria del reactor muestra que la disminución de temperatura es muy drástica al inicio para las partículas debido a la transferencia de calor hacia la carga, la cual se calienta y evapora (Fig. 3).

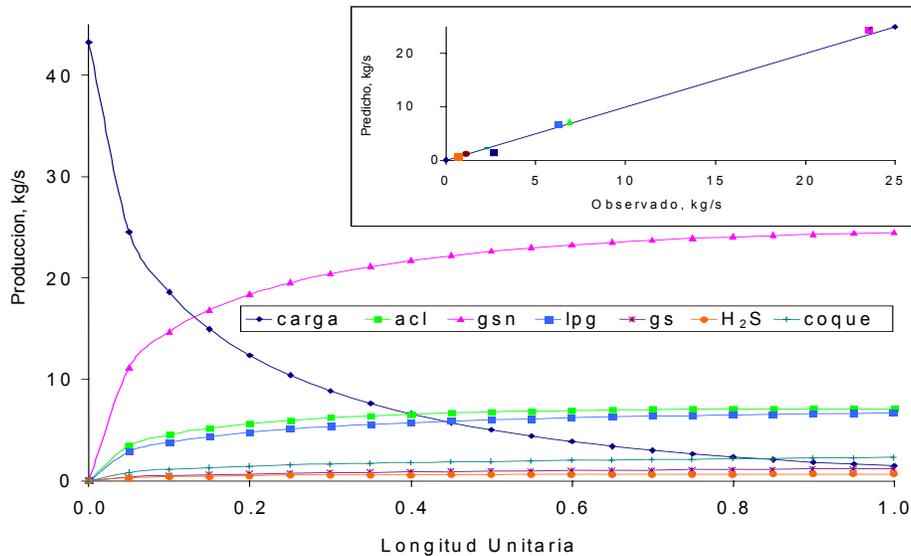


Fig. 2. Perfiles de desintegración de carga y de formación de pseudo compuestos. En el recuadro comparación de datos predichos y observados.

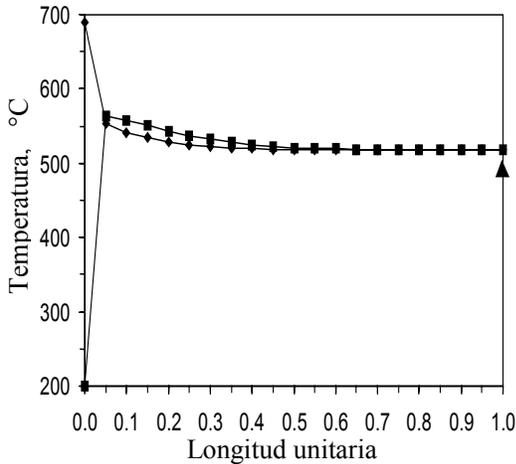


Fig. 3. Perfiles teóricos de temperatura de gases ■ y partículas ◆ y comparación con el punto industrial observado ▲.

Dado que las reacciones son moderadamente endotérmicas, se observa una disminución suave de temperatura en el resto del reactor. Estos perfiles también coinciden con los que se han reportado en la literatura (e.g. Van Landeghem *y col.*, 1996). La temperatura simulada a la salida está muy cercana a la observada.

Conclusiones

Se presentó un modelo matemático de un reactor de desintegración catalítica, el cual que permite determinar de forma explícita la formación de H₂S a partir del azufre de carga y algunos productos, lo cual es cada vez más importante desde el punto de vista ambiental. Los resultados teóricos presentan la forma esperada de acuerdo a lo que se encuentra reportado en la literatura. La proximidad de los valores simulados con los datos observados en refinería permiten afirmar que las características determinantes del proceso de desintegración catalítica en un lecho transportado están representadas en el modelo propuesto, principalmente la variación de la densidad y velocidad de la

mezcla reaccionante, y la variación de la velocidad de los sólidos.

Agradecimientos

Los autores agradecen ampliamente los apoyos financieros proporcionados por el proyecto FIES 98-111-II del Programa de Tratamiento de Crudo Maya del IMP y la beca CONACYT 157615 para el posgrado de EFVM.

Nomenclatura

Variables griegas:

α	Factor empírico de sensibilidad de la actividad catalítica al coque
δ	Relación de velocidades sólido/gas
ΔH	Entalpía de reacción
ε	Fracción volumétrica ocupada por la fase gas
Φ	Actividad remanente del catalizador
ρ	Densidad
χ_j	Fracción molar del j-ésimo seudocompuesto

Variables latinas:

A_t	Área de la sección transversal del reactor
a_v	Superficie específica de catalizador relativa al volumen del reactor
C_A	Concentración molar de cualquiera de los seudocompuestos
C_{ref}	Concentración total referida a gas ideal
C_p	Calor específico a presión constante
h_g	Coefficiente de transferencia de calor
k_g	Coefficiente de transferencia de masa
L	Longitud del reactor
M	Peso molecular
m_{carga}^0	Flujo másico de carga
m_{cat}	Flujo másico de catalizador
\mathcal{R}	Tasa molar de reacción
T	Temperatura
u	Velocidad lineal

y_{coque} Rendimiento en peso a coque
 z Coordenada axial del reactor

Subíndices y superíndices

cat Relativo al catalizador
 g Relativo al gas
 i Evaluado a la entrada del reactor
 p Relativo a las partículas sólidas

Referencias

Forissier, M. y Bernard J.R. (1991). Deactivation of cracking catalysts with vacuum gasoils. *Studies on Surface Science and Catalysis* 68, 359-366.

Froment G. (2001). Modeling of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* 212, 117-128.

Jacob, S.M., Gross, B., Voltz, S.E. y Weekman, V.W.Jr. (1976). A lumping and reaction scheme for catalytic cracking. *AIChE Journal* 22, 701-713.

Maya Yescas, R. (1998). *Algunos aspectos de dinámica y controlabilidad de sistemas reactor-regenerador para desintegración catalítica de gasóleos*. Tesis de Doctorado en Ciencias. UAM-I. México, D.F.

Sungungun, M.M., Kolesnikov I.M., Vinogradov, V.M. y Kolesnikov S.I. (1998). Kinetic modeling of FCC process. *Catalysis Today* 43, 315-325.

Van Landeghem, F., Nevicato, D., Pitault, I., Forissier, M., Turlier, P., Derouin, C. y Bernard, J.R. (1996). Fluid catalytic cracking: modelling of an industrial riser. *Applied Catalysis A: General* 138, 381-405.

Venuto, P.B. y Habib, E.T. (1978). Catalysis feedstock engineering interaction in fluid catalytic cracking. *Catalysis Reviews. Science & Engineering* 18, 1-150.

Nace, D.M. y Weekman, V.W.Jr. (1968). A model of catalytic cracking conversion in fixed, moving, and fluid bed reactors. *Industrial & Engineering Chemistry PDD* 7, 90-95.

Voorhies, A. Jr. (1945). Carbon formation in catalytic cracking. *Industrial & Engineering Chemistry PDD* 37, 318-322.

Weekman, V.W. Jr. y Nace, D.M. (1970). Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving, and fluid bed reactors. *AIChE Journal* 16, 397-404.