

**CALCULO DE CINETICAS INSTANTANEAS A PARTIR DE DATOS SEMICONTINUOS DE LABORATORIO****CALCULATION OF INSTANTANEOUS KINETICS FROM SEMIBATCH LABORATORY DATA**R. Maya-Yescas<sup>1\*</sup>, E. León-Becerril<sup>2</sup> y D. Salazar-Sotelo<sup>2</sup><sup>1</sup>*Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Cd. Universitaria, Santiago Tapia 403, C. P. 58000, Morelia, Michoacán, México.*<sup>2</sup>*Programa de Tratamiento de Crudo Maya. Instituto Mexicano del Petróleo. 07730, México, D.F.*

Recibido 24 Mayo 2004; Aceptado 28 Octubre 2004

**Resumen**

A fin de obtener parámetros cinéticos para modelar reactores continuos industriales, es común utilizar reactores a escalas de laboratorio y piloto. En el caso de las reacciones de desintegración catalítica de hidrocarburos pesados, uno de los métodos de laboratorio más comunes es la prueba de microactividad (MAT), la cual emula la relación catalizador/aceite utilizando un reactor de lecho fijo seguido de un acumulador semicontinuo de productos líquidos. La estimación de parámetros cinéticos a partir de datos de pruebas MAT es difícil debido al mezclado transitorio que se lleva a cabo en el acumulador después del reactor. Más aun, el catalizador experimenta una disminución de su actividad debida al depósito de coque (producto de la reacción) sobre su superficie. En este trabajo se estima la conversión instantánea de la carga, a partir de los resultados obtenidos en experimentos MAT con diferente duración. Los parámetros de reacción así obtenidos pueden ser utilizados para la simulación de reactores continuos, ya que no están influenciados por la acumulación transitoria de los productos líquidos. Midiendo la actividad catalítica remanente después de cada experimento, se ajustó una función de desactivación hiperbólica; esta función también puede ser utilizada en la simulación de reactores continuos.

*Palabras clave:* cinética, desactivación catalítica, desintegración catalítica, lecho fijo, modelado de reactores, reactor MAT.

**Abstract**

In order to obtain kinetic parameters to model continuous industrial reactors, it is common to use laboratory and bench scale reactors. In the case of catalytic cracking reactions of heavy hydrocarbons, one of the most common methods is the micro-activity test (MAT), which emulates the catalyst-to-oil ratio by using a fixed-bed reactor followed by a semi-batch accumulator of liquid products. Estimation of kinetic parameter from MAT laboratory data is difficult because of the transient accumulation of liquids after the reactor. Moreover, the catalyst is deactivated by coke (a reaction product) deposition on its surface. In this work, instantaneous conversion is estimated from MAT experiments of different duration. Obtained kinetic rate parameters can be used for the simulation of continuous reactors, because it is not influenced by the transient accumulation of liquid products. By measuring values of remaining catalytic activity after each experiment, an hyperbolic deactivation function was fitted; this function is also useful to simulate continuous reactors.

*Keywords:* catalytic cracking, catalyst deactivation, fixed bed, kinetics, MAT reactor, reactor modeling.

**1. Introducción**

Uno de los procesos de conversión química más importantes en la refinación del petróleo es la desintegración catalítica de hidrocarburos pesados (principalmente gasóleos) para producir combustibles líquidos de alto valor agregado (gasolina y gas LP).

Las reacciones de desintegración catalítica tienen lugar en reactores de lecho sólido, transportado, ascendente (llamados risers). A fin de modelar este proceso es necesario desarrollar esquemas cinéticos; pero las complejas rutas de reacción, la desactivación catalítica simultánea a la desintegración y la

\*Autor para la correspondencia: E-mail: [rmayay@zeus.umich.mx](mailto:rmayay@zeus.umich.mx)  
Tel. (44) 33273584 Ext. 3010

naturaleza no isotérmica del proceso dificultan la propuesta de esquemas precisos. La alternativa para obtener parámetros cinéticos es utilizar reactores a escala laboratorio o piloto. Entre los métodos más utilizados se encuentran las pruebas de micro-actividad (MAT, ASTM D-3902-92, 1992), las cuales emulan la relación catalizador/aceite (C/O) utilizando un reactor de lecho fijo y un acumulador semicontinuo de productos líquidos (Fig. 1). Estas unidades trabajan bajo condiciones isotérmicas, cambiando el tiempo en el que se inyecta la carga al reactor ( $t_s$ ) o el espacio velocidad (WHSV). Durante el experimento, los líquidos que salen del reactor de manera continua se mezclan en un acumulador semicontinuo, a fin de lograr un promediado físico de los datos a lo largo de  $t_s$ . Simultáneamente, debido al depósito de coque (producido durante las reacciones de desintegración) sobre la superficie catalítica, la actividad del catalizador cambia en función del tiempo de contacto (Kelkar y col., 2003; Maya-Yescas y col., 2004), esta desactivación no puede separarse de los datos cinéticos debido al efecto de la acumulación transitoria de los productos líquidos. Por ello, se dificulta la obtención de parámetros cinéticos, los cuales dependen de datos de conversión instantánea obtenidos a actividad catalítica constante (Froment y Bischoff, 1962; Jacob y col., 1976).

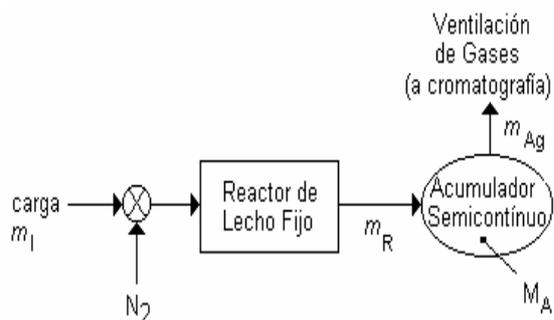


Fig. 1. Esquema de un dispositivo MAT.

En este trabajo se propone una metodología para calcular datos instantáneos de conversión a la salida del reactor a partir de datos MAT medidos a diferentes  $t_s$ , los cuales ya incluyen el efecto del mezclado de líquidos; estos resultados son comparados entre sí a fin de calcular el porcentaje de error introducido si se utilizan los resultados crudos.

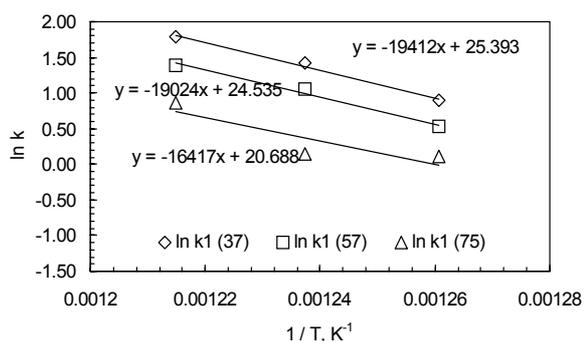


Fig. 2. Gráfica de Arrhenius para la conversión en el reactor MAT.

## 2. Metodología

### 2.1. Experimental

Se calculó la conversión estándar, tanto instantánea como promediada, utilizando un dispositivo para pruebas tipo MAT (ASTM D-3902-92), para tres diferentes tiempos de inyección ( $t_s$ ) y tres diferentes temperaturas de reacción ( $T_{rx}$ ). Se utilizó una carga típica de refinería y un catalizador comercial (Tabla 1) a las condiciones a las que abandona el regenerador para incorporarse al riser en la unidad industrial, llamado coloquialmente “catalizador de equilibrio”. Los 9 experimentos se realizaron con el mismo espacio velocidad  $WHSV=16$ . El flujo de carga fue  $m = 0.0177g/s$ . Los datos de rendimiento a aceites cíclicos ( $y_{fsA}$ ), considerados como producto no convertido, y de rendimiento a coque ( $\omega_{CSC}$ ) obtenidos durante el procedimiento MAT estándar fueron colectados (Tabla 2). Este procedimiento se llevó a cabo por triplicado.

Tabla 1. Propiedades del catalizador utilizado.

Densidad de partícula , g/cm <sup>3</sup>	0.9852
Área específica (BET), m <sup>2</sup> /g	128
Tamaño promedio de partícula, μm	53
Actividad MAT inicial (ASTM-D3907-92), %p	67.1
Contenido de metales (AA, IMP-QA-031):	
Fe, %p	0.56
Na, %p	0.74
Ni, ppm	473.28
V, %p	0.26

Tabla 2. Condiciones de operación y resultados de la unidad MAT.

$T_{rx}$ (°C)	$t_s$ (s)	$y_{fsA}$ (% peso)	$\omega_{csc}$
520	37	29.02	0.01322
520	57	40.50	0.01372
520	75	45.96	0.01510
535	37	25.72	0.01355
535	57	37.84	0.01482
535	75	43.85	0.01608
550	37	24.25	0.01397
550	57	36.16	0.01532
550	75	42.76	0.01625

Tabla 3. Conversiones estándar e instantáneas.

$t_s$ (s)	$y_{fsR}$ (% peso)	$\chi_R$ (% peso)	$\chi_A$ (% peso)
37	29.02	70.98	70.98
57	62.36	37.64	59.50
75	63.46	36.54	54.04
37	25.72	74.28	74.28
57	61.89	38.11	62.16
75	62.07	37.93	56.15
37	24.25	75.75	75.75
57	59.99	40.01	63.84
75	61.67	38.33	57.24

### 2.2. Modelado matemático

Debido a la desactivación catalítica experimentada durante la reacción, los productos líquidos que llegan al acumulador cambian su distribución relativa de fracciones másicas durante el tiempo  $t_s$  en la corriente de productos de reacción ( $m_R$ ) (Froment y Bischoff, 1962; Kelkar y col., 2003). A fin de encontrar la composición instantánea de la corriente que sale del reactor, se realiza un balance de masa en estado transitorio para el líquido que se encuentra en el acumulador ( $M_A$ ) en función del flujo  $m_R$  y del flujo de gases venteados al cromatógrafo ( $m_{Ag}$ ) (Ec. 1).

$$\frac{dM_A}{dt} = m_R - m_{Ag}$$

C.I.  $M_A(t=0) = 0$

(1)

El flujo másico  $m_R$  se relaciona con el flujo de inyección como  $m_R = m_i - m_c$ , donde  $m_c$  es la tasa másica de generación de coque que se puede calcular de los datos experimentales (Tabla 2).

La conversión estándar ( $\chi_R = 1 - y_{fsR}$ ) se calcula realizando un balance de masa transitorio para los aceites cíclicos acumulados (Ec. 2).

$$\frac{dM_{fs}}{dt} = y_{fsR} m_R$$

C.I.  $M_{fs}(t=0) = 0$

(2)

Aquí,  $M_{fs} = M_A \cdot y_{fsA}$ . Nótese que el balance instantáneo de masa en el acumulador depende de la fracción másica dentro de éste ( $y_{fsA}$ ), en cambio la conversión instantánea que se desea calcular es aquella que se observa a la salida del reactor y depende de  $y_{fsR}$ . El objetivo ahora

es evaluar  $y_{fsR}$  utilizando los datos de  $y_{fsA}$  obtenidos a diferentes  $t_s$ .

Una vez que se dispone de los resultados a la salida del reactor, es posible obtener los parámetros cinéticos para la reacción de desintegración de la carga. Siguiendo la suposición clásica de que esta reacción exhibe una cinética de segundo orden, cuya constante de velocidad sigue la relación de Arrhenius ( $k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R_g T_{rx}}\right)$ ), se realiza un balance de masa para la carga a lo largo del reactor continuo de lecho fijo MAT (Ec. 3). Este reactor se considera un sistema continuo.

$$u \frac{dy_{fsR}}{dz} = k y_{fsR}^2 \Phi$$

C.I.  $y_{fsR}(z=0) = 1$

(3)

Aquí,  $z$  es la coordenada axial del reactor,  $u$  es la velocidad del gas y  $\Phi$  es la función de actividad remanente (o de desactivación). El catalizador utilizado exhibe una actividad inicial  $\Phi_0 = 0.67$  en fracción peso (Tabla 1), la cual decrecerá durante el tiempo que dure el experimento. En este trabajo se modela el decaimiento de esa actividad mediante una función de tipo hiperbólico (Froment y Bischoff, 1962) (Ec. 4).

$$\Phi = \begin{cases} \Phi_0 & \omega_{CRC} \leq \omega_{CSC} < \omega_{CSCmin} \\ \frac{\Phi_0}{1 + \alpha(\omega_{CSC} - \omega_{CSCmin})} & \omega_{CSC} \geq \omega_{CSCmin} \end{cases} \quad (4)$$

Aquí,  $\omega_{CRC}$  es la masa de coque adsorbido a la superficie del catalizador a condiciones iniciales con respecto a la masa del catalizador,  $\omega_{CSC}$  es la masa instantánea de coque adsorbido a la superficie del catalizador,  $\alpha$  es un parámetro de desactivación y  $\omega_{CSCmin}$  es la masa mínima

de coque necesaria para que el catalizador exhiba desactivación.

### 3. Resultados y discusión

Siguiendo el procedimiento estándar MAT, se obtuvieron los rendimientos a aceites cíclicos ( $y_{fsA}$ ) mencionados en la Tabla 2. Luego, por integración sobre intervalos de tiempo discreto (correspondientes a los  $t_s$  disponibles) de los balances de masa (Ecs. 1 y 2) se calculó el valor instantáneo del rendimiento a aceites cíclicos  $y_{fsR}$ . Con estos rendimientos se evaluaron las conversiones estándar promedio ( $\chi_A = 1 - y_{fsA}$ ) e instantánea ( $\chi_R = 1 - y_{fsR}$ ) (Tabla 3).

Los valores numéricos de la conversión estándar son diferentes, con excepción del valor a 37 s utilizado como punto inicial de integración; esta diferencia depende del tiempo de contacto ya que se tienen valores diferentes de actividad catalítica. Como puede notarse, si se utilizan los datos promediados para estimar parámetros cinéticos se introducirá un error, el cual crece proporcionalmente a  $T_{rx}$ . A fin de poder resolver los balances de masa de la forma más precisa y con ello estimar mejor los parámetros cinéticos, se recomienda contar con mediciones a varios  $t_s$ , en intervalos lo más cortos posible. Resolviendo el modelo para el reactor MAT (Ec. 3), se puede evaluar la energía de activación mediante el uso de una gráfica de Arrhenius (Fig. 2) con un valor de  $E_A / R_g = (17.153 \pm 1.327) \text{ K}$ .

En este caso puede notarse que para las condiciones de operación utilizadas, la gráfica de Arrhenius muestra líneas prácticamente paralelas. Esto sucede porque se ha separado el efecto del mezclado transitorio de productos líquidos, obtenidos con catalizador a diferentes actividades. Debido a que la energía de activación es una

propiedad intrínseca del sistema, es de esperarse que el valor estimado aquí sea el de la tasa de reacción aparente.

Luego, la actividad remanente se determinó para los experimentos a 37 segundos y se extrapoló para los demás (Tabla 4). Teniendo el valor de esa actividad, se pudo calcular el factor de frecuencia aparente como  $k_0 = 1.7153 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Conociendo los valores de  $\Phi$  es posible ajustar los dos parámetros de la función de desactivación hiperbólica (Ec. 4).

Los mejores valores para estos fueron  $\alpha = 10138 \text{ g}_{ck}^{-1} \cdot \text{g}_{cat}$  y  $\omega_{CSOmin} = 0.01315 \text{ g}_{ck} \cdot \text{g}_{cat}^{-1}$ . Como puede notarse (Fig. 3), la función de desactivación así obtenida ajusta razonablemente bien los datos experimentales.

Tabla 4. Actividad catalítica al final de los experimentos MAT (fracción masa).

$T_{rx}$ (°C)	520	535	550
$t_s$ (s)			
37 s	0.649	0.497	0.381
57 s	0.441	0.259	0.216
75 s	0.235	0.176	0.169

Los parámetros cinéticos aparentes y la función de actividad remanente obtenidos pueden ser utilizados en el modelado de reactores, ya que debido al tratamiento que se les dio, no están influenciados por el tiempo de acumulación semicontinuo. Aunque el dispositivo MAT se utilizó como ejemplo, esta metodología puede ser utilizada para analizar datos de cualquier dispositivo de laboratorio que posea un reactor continuo seguido de un acumulador semicontinuo; y es particularmente útil

cuando el catalizador presenta desactivación a tiempos comparables a los característicos de reacción.

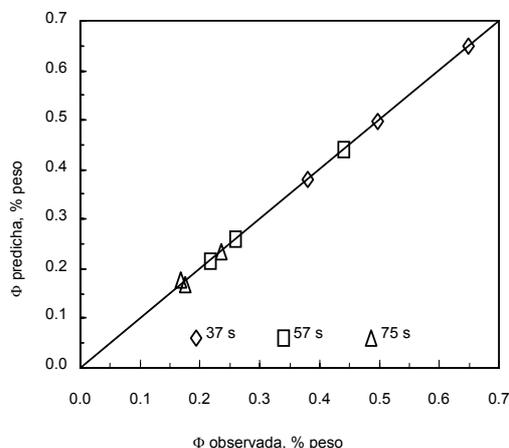


Fig. 3. Valores predichos para la función de desactivación (Ec. 4).

#### 4. Sumario

Datos obtenidos en un dispositivo de laboratorio (MAT) a diferentes tiempos de contacto y diferentes temperaturas fueron utilizados para evaluar los valores instantáneos de conversión y actividad catalítica. Se observó que los resultados promediados pueden ser muy diferentes de los instantáneos, por lo que estimar parámetros cinéticos con resultados promediados no es adecuado. Los resultados promediados se pueden utilizar para inferir el comportamiento industrial para un cierto par catalizador-carga a una cierta relación C/O, pero no para estimar parámetros cinéticos.

A fin de estimar de la forma más precisa los rendimientos y consecuentemente los parámetros cinéticos de la reacción, es necesario llevar a cabo el mayor número posible de experimentos a tiempos de contacto lo más cortos posible. Utilizando los datos instantáneos se pudieron estimar la energía de activación y el factor de frecuencia aparentes de la reacción de

desintegración catalítica y se pudo ajustar una función de pérdida de la actividad catalítica de tipo hiperbólico.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen ampliamente el apoyo del Proyecto TCM-4 del Programa de Tratamiento de Crudo Maya del Instituto Mexicano del Petróleo. También agradecemos al Quím. Rubén González Serrano por la realización de las pruebas de laboratorio.

#### Nomenclatura

##### Variables latinas

C/O	Relación másica catalizador/carga dimensional
$E_A$	Energía de activación de la reacción $\text{kJ kmol}^{-1}$
k	Constante de la velocidad de reacción $\text{s}^{-1}$
$k_0$	Factor de frecuencia $\text{s}^{-1}$
$M_A$	Masa de líquido en el acumulador g
$M_{fs}$	Masa de carga no convertida en el acumulador g
$m_{Ag}$	Flujo de productos gaseosos venteados $\text{g s}^{-1}$
$m_C$	Tasa de generación de coque $\text{g s}^{-1}$
$m_l$	Flujo de carga al reactor $\text{g s}^{-1}$
$m_R$	Flujo de productos del reactor $\text{g s}^{-1}$
$R_g$	Constante de los gases ideales $\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$T_{rx}$	Temperatura de reacción $^{\circ}\text{C}$
t	Tiempo S
$t_s$	Tiempo de contacto catalizador/carga s
u	Velocidad de flujo en el reactor $\text{cm/s}$

WHSV	Velocidad espacial referida al peso de catalizador $h^{-1}$
$y_{fsA}$	Fracción másica de carga en el acumulador adimensional
$y_{fsR}$	Fracción másica de carga en la corriente de productos de reacción adimensional
Z	Coordenada axial en el reactor cm.

*Variables griegas*

$\alpha$	Parámetro de ajuste de desactivación $ck^{-1} g_{cat}$
$\chi_A$	Conversión estándar referida a los líquidos en el acumulador % peso
$\chi_R$	Conversión estándar referida a la corriente de salida del reactor % peso
$\Phi$	Actividad catalítica (MAT) % peso
$\Phi_0$	Actividad catalítica (MAT) inicial % peso
$\omega_{CRC}$	Cantidad de coque depositado sobre el catalizador de equilibrio $g_{ck} g_{cat}^{-1}$
$\omega_{CSC}$	Cantidad de coque depositado sobre el catalizador en cualquier momento $g_{ck} g_{cat}^{-1}$
$\omega_{CSCmin}$	Cantidad mínima de coque depositado sobre el catalizador para que éste experimente desactivación $g_{ck} g_{cat}^{-1}$

scheme for catalytic cracking. *AIChE Journal* 22, 701-713.

Kelkar, C. P., Xu, M. y Madon, R. J. (2003). Laboratory evaluation of cracking catalysts in a fluid bed: Effects of bed dynamics and catalyst deactivation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42, 426-433.

Maya-Yescas, R., León-Becerril, E. y Salazar-Sotelo, D. (2004). Translation of MAT kinetic data to model industrial catalytic cracking units. *Chemical Engineering & Technology* 27, 777-780.

**Referencias**

ASTM D-3902-92 (1992). *Standard Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test*. Filadelfia.EUA

Froment, G. F. y Bischoff, K. B. (1962). Kinetic data and product distributions from fixed bed catalytic reactors subject to catalyst fouling. *Chemical Engineering Science* 17, 105-114.

Jacob, S. M., Gross, B., Voltz, S. E. y Weekman, V.W. Jr. (1976). A lumping and reaction