



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESCALAMIENTO DE DATOS CINÉTICOS  
DESDE LABORATORIO HASTA  
REACTORES INDUSTRIALES**

TESIS presentada por:

**GLADYS JIMÉNEZ GARCÍA**

**A la División de Estudios de Posgrado de  
la Facultad de Ingeniería Química como  
requisito parcial para obtener  
el grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS  
EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Morelia, Michoacán**

**Octubre 2007**

---

**RESUMEN**

**ESCALAMIENTO DE DATOS CINÉTICOS DESDE LABORATORIO**

**HASTA REACTORES INDUSTRIALES**

por:

**Gladys Jiménez García**

Octubre de 2007

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Rafael Maya Yescas      Facultad de Ingeniería Química, UMSNH  
Dr. Ricardo Aguilar López      Departamento de Energía, UAM-A

La desintegración catalítica de hidrocarburos para producir combustibles líquidos como gasolina y gas LP, es un proceso de conversión importante en refinación de petróleo. Debido a su importancia, existe gran interés por conocer su cinética química; sin embargo, no es posible utilizar reactores industriales para estimar datos cinéticos. Por ello se utilizan reactores a escala laboratorio, como por ejemplo el de pruebas de micro-actividad. Estos reactores exhiben hidrodinámica diferente a la del reactor industrial; sin embargo, se ha observado que a pesar de esta diferencia, resultados obtenidos en el reactor de laboratorio son extrapolables al reactor industrial.

En cuanto a cinética se refiere, se ha optado por agrupar los miles de compuestos de la alimentación y productos en pocos pseudo-compuestos, estudiando conversión de carga y rendimiento a productos en reactores a escala laboratorio. Mediante modificación del protocolo de operación en laboratorio, estos reactores también se han utilizado para inferir parámetros cinéticos.

A fin de explicar fenomenológicamente la extrapolación de estos resultados, se estimaron efectos de transferencia de masa intra-partícula, calculando el módulo de Thiele para cada reacción. Se analizó también, como posible paso limitante, la transferencia de masa en la interfase gas-sólido de la partícula.

---

---

Un esquema de reacción propuesto en literatura fue seleccionado para ser simulado y escalado, desde datos obtenidos a nivel laboratorio hasta simulación del reactor industrial; éste propone un modelo de cinco compuestos aglomerados y ocho reacciones posibles. Durante la simulación de la unidad industrial, se conservan las energías aparentes de activación propuestas por los autores correspondientes a los fenómenos combinados de transporte de masa en la interfase, difusión intrapartícula y velocidad intrínseca de reacción. Los factores de frecuencia propuestos por los autores, para la cinética efectiva, fueron escalados linealmente, con respecto a la concentración, por ajuste del factor de frecuencia para la reacción carga→gasolina, logrando buena predicción de los rendimientos observados en un reactor industrial.

A fin de corroborar la factibilidad de esta metodología de escalamiento de datos, se seleccionó otro esquema cinético de literatura, el cual presenta ajuste empírico de datos cinéticos de un esquema aglomerado a datos de operación industriales, y se escaló hasta escala laboratorio. Al comparar factores de frecuencia y predicción de rendimientos a productos de ambos esquemas se encontró que sus valores son semejantes, tanto a escala industrial como a escala laboratorio.

Por lo tanto se concluye que el método de escalamiento usado de manera empírica por los operadores de reactores industriales de desintegración catalítica es factible, debido a que el proceso controlante en la estimación de la velocidad global de reacción es la transferencia de masa en la interfase gas-sólido.

---

---

A mi Esposo, con todo mi amor.

---

---

## Índice

<b>Resumen</b>	iii
<b>Lista de Tablas</b>	vii
<b>Lista de Figuras</b>	ix
<b>Agradecimientos</b>	x
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	1
1.1. Generalidades	2
1.1.1. Descripción de la Unidad de Desintegración Catalítica de Lecho Fluidizado	2
1.1.2. Descripción del Reactor a Escala Laboratorio	3
1.1.3. Descripción de la Alimentación y de los Productos de la Desintegración Catalítica Fluidizada (FCC)	4
1.1.4. Descripción del catalizador	8
1.2. Antecedentes	8
1.2.1. Aglomerados	8
1.3. Coeficientes de Transferencia de Masa y Calor	12
1.4. Planteamiento del Problema y Justificación	14
1.4.1. Planteamiento del Problema	14
1.4.2. Justificación	14
1.5. Hipótesis	15
1.6. Objetivos	15
1.6.1. Objetivo General	15
1.6.2. Objetivos Particulares	16
1.7. Alcance y Metas	16
1.7.1. Alcance	16

---

---

1.7.2. Metas	17
<b>Capítulo 2. Marco Teórico</b>	<b>18</b>
2.1 ¿Qué es la Cinética Química?	19
2.2 Proceso de Transporte Interfase fluido-sólido	22
2.3 Proceso Difusión-Reacción en el Catalizador	25
2.4 Cinéticas del Proceso de Desintegración Catalítica	28
2.4.1 Desintegración Catalítica	28
2.4.2 Actividad Catalítica	30
2.5 Ingeniería del Reactor MAT	32
2.6 Ingeniería del Reactor Industrial (FCC)	34
<b>Capítulo 3. Metodología</b>	<b>37</b>
<b>Capítulo 4. Resultados y Discusión</b>	<b>42</b>
<b>Conclusiones y Trabajo Futuro</b>	<b>49</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>52</b>
<b>Anexos</b>	<b>I</b>
Anexo A. Respaldo Teórico del Método de Aglomerado	II
Anexo B. Valores de Parámetros Cinéticos (Ancheyta-Juárez y col., 1997)	V
Anexo C. Parámetros Cinéticos para la Desintegración Catalítica (Araujo-Monroy y col., 2006)	VI
Anexo D. Escalamiento de parámetros cinéticos para el esquema reportado por Araujo-Monroy y col. (2006).	VIII
Anexo E. Estimación y cálculos del Modulo de Thiele	XII
Anexo F. Condiciones de operación de los Reactores.	XVII
F.1. Reactor industrial (FCC)	XVII
F.2. Reactor a escala laboratorio (MAT)	XVIII
Anexo G. Publicación en Revista Internacional Indizada	XX

---

---

### Lista de Tablas

4.1.	Modulo de Thiele de cada reacción (Ancheyta-Juárez y col.,1997).	43
4.2.	Rendimientos observados (industrial), predichos y error de predicción.	44
4.3.	Escalamiento de los factores de frecuencia $k_{0j}$ , esquema de 5 aglomerados.	44
4.4.	Modulo de Thiele de cada reacción (Araujo-Monroy y col., 2006).	45
4.5.	Escalamiento de los factores de frecuencia $k_{0j}$ , esquema de 5 aglomerados (Sentido opuesto).	46
4.6	Comparación entre los factores de frecuencia $k_{0j}$ , de Ancheyta-Juárez y col. (1997) y Araujo-Monroy y col. (2006).	46
4.7.	Rendimientos observados (industrial), predichos y error de predicción.	47
B.1.	Parámetros cinéticos del esquema de Ancheyta-Juárez y col. (1997)	IV
B.2.	Valores de Selectividad a Productos (Ancheyta-Juárez y col., 1997)	IV
C.1.	Propiedades Físicas de la Alimentación del Reactor (Araujo-Monroy y col., 2006).	V
C.2.1.	Parámetros Cinéticos para la reacción carga $\rightarrow$ LCO; carga $\rightarrow$ coque.	V
C.2.2.	Parámetros Cinéticos para la reacción LCO $\rightarrow$ gna; LCO $\rightarrow$ gs; LCO $\rightarrow$ coque.	VI
C.2.3	Parámetros Cinéticos para la reacción gna $\rightarrow$ gLP; gna $\rightarrow$ gs; gna $\rightarrow$ coque.	VI
D.1	Cálculo de $k_{0j}$ y $k_m$ para cada reacción.	VIII
D.2	Sumatorias de los coeficientes de velocidad ( $k_m$ ) y los factores de frecuencia ( $k_{0j}$ ).	IX
D.3.	Valores de los coeficientes cinéticos aglomerados a similitud del esquema de Araujo-Monroy y col. (2006).	IX

---

---

D.4.	Selectividad a Productos.	X
E.1.	Concentración molar de la Carga, volumen y concentración total.	XIII
E.2.	Coefficiente Cinético para cada reacción esquema de Ancheyta y col. (1997).	XIV
E.3.	Módulos de Thiele de cada reacción esquema de Ancheyta y col. (1997).	XIV
E. 4.	Coefficientes Cinéticos para cada reacción esquema de Araujo-Monroy y col. (2006).	XV
E. 5.	Módulo de Thiele para cada reacción esquema de Araujo-Monroy y col. (2006).	XV
FI.1.	Condiciones de operación y resultados de la unidad industrial (Maya-Yescas, 1998)	XVI
F.2.	Condiciones de operación y resultados de la unidad MAT (Maya-Yescas y col., 2004)	XVIII

---

## Lista de Figuras

1.1.	Esquema de una Unidad de Desintegración Catalítica de Lecho.	2
1.2.	Esquema de un equipo tipo MAT.	3
1.3.	Modelo cinético tres pseudocompuestos aglomerados.	9
1.4.	Modelo cinético diez pseudocompuestos aglomerados.	10
1.5.	Modelo cinético cinco pseudocompuestos aglomerados.	11
1.6.	Modelo cinético seis pseudocompuestos aglomerados.	11
1.7.	Modelo cinético de Araujo-Monroy transformado a cinco pseudocompuestos aglomerados.	12
1.8.	Perfil de la velocidad de la mezcla reactiva y del catalizador a lo largo del reactor de desintegración	12
1.9.	Cambio de los coeficientes de transferencia de masa y de calor.	13
2.1.	Diagrama de las etapas de la reacción catalítica.	21
2.2.	Diagrama de las etapas de la reacción catalítica.	22
2.3.	Esquema de un dispositivo MAT.	32
3.1.	Modelo cinético cinco pseudocompuestos aglomerados.	39
3.2.	Modelo cinético de Araujo-Monroy para cinco compuestos Aglomerados.	40
4.1	Comparación de los factores de frecuencia escalados para ambos esquemas cinéticos.	47

---

---

## Agradecimientos

Primero me gustará agradecer a las personas e instituciones que desempeñaron un papel importante durante mis estudios de posgrado; enseguida deseo agradecer a todos mis familiares y seres queridos que de alguna manera me brindaron su apoyo y cariño:

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**. Por la beca No. 195266 otorgada para realizar mis estudios de posgrado.

A la **Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo**. Por su apoyo económico e institucional durante mis estudios.

A mi asesor **Dr. Rafael Maya Yescas**. Mil gracias, no sólo porque eres un excelente asesor, también por brindarme tu amistad la cual es lo más importante para mi. Gracias por tú infinito apoyo en mis estudios y en todo.

A mi co-asesor, **Dr. Ricardo Aguilar López**. Gracias Doc por todo el apoyo que nos otorgo y por trabajar en este trabajo desde la UAM-A.

Al Comité Tutorial del presente trabajo, **Dr. Rafael Maya Yescas, Dr. Ricardo Aguilar López, Dr. Agustín Jaime Castro Montoya, Dr. Horacio González Rodríguez y Dr. Salomón Ramiro Vásquez García**. Por la atención y aportaciones en el desarrollo de mi trabajo de tesis.

A los profesores, **Dr. Jaime Espino, M.C. José Ma. Ponce, Dr. Rafael Maya, Dr. Marco A. Cinco, Dr. Agustín Castro, M.C. Rodolfo Ruíz, Dr. Javier Lara, Dr. Horacio González y Dr. Luis I. Salcedo**. Por ser parte importante en mi formación, gracias a todos por compartir sus conocimientos.

A mis compañeros, **Beatriz Adriana, Eunice, Francisco, Martín, Pedro, Teo y Xiomara**. La pasamos muy bien, celebro haber estado con ustedes; gracias por todo.

A **todos los compañeros de la MIQ**. Por ser parte del entorno de mi formación.

---

---

A **Dios**, aunque no he tenido la dicha de verlo, se que él siempre esta junto a mi gracias por darme una vida feliz.

A mi esposo, **I.Q. Marco Favio Mejía Torres**. Mi cielo, por ti estoy aquí, gracias por todo tu amor.

A mi familia, **Sra. Ma. Del Carmen Mejía, Sra. Engracia Torres, Srita. Josefina Mejía**. Muchachas, gracias por todo su cariño, cuidado, apoyo y porque no, por sus reñones; han sido un gran ejemplo para mi.

A ms tíos, **Sra. Ramona García y Sr. Alejandro Ramírez**. Tíos, les agradezco infinitamente su cariño, comprensión y cuidado, ustedes son muy importantes para mi.

A la familia Suárez Caro, **Raúl, Meche, Erika, Fany, Andrea y Raulito**. Por sus consejos y por su cariño; ustedes siempre están en mi corazón.

A mis amigos, espero no olvidar a nadie y si lo llego hacer créanme que lo hice sin querer. **MC. Beatriz Adriana Martínez, Dr. Rafael Maya, I.Q. Alejandra Barrón, I.Q. Antonio Zendejas, M.V.Z. Mayra Janeth, M.C. Norma Inés Hinojosa, I.Q. Ma. Ester Geldis, Dra. Elizabeth León, I.Q. Juan Carlos Jiménez y M.V.Z. Jesús Equihua**. Gracias a todos por su amistad, por escucharme, por sus palabras de aliento y por los gratos momentos juntos.

De manera muy especial quiero agradecer a mi médico y amigo, **Dr. Roberto Lugo**, por devolverme la salud y por su sincera amistad.

Y finalmente, quiero agradecer a un ser muy importante para mi. Gracias por quererme tanto, por tu compañía, fidelidad, por demostrarme tu apoyo y porque siempre estas junto a mi. **D. Mc. C. Mejía**.

---

# **Capítulo 1**

## **Introducción**

## Capítulo 1. Introducción

### 1.1. Generalidades

#### 1.1.1. Descripción de la Unidad de Desintegración Catalítica de Lecho Fluidizado

El proceso de desintegración catalítica de lecho fluidizado, conocido como *FCC* por sus siglas en inglés (*Fluid Catalytic Cracking*), convierte fracciones pesadas de petróleo en productos de calidad como gasolina de alto octano y olefinas. La Figura 1.1 muestra un esquema de la unidad FCC.

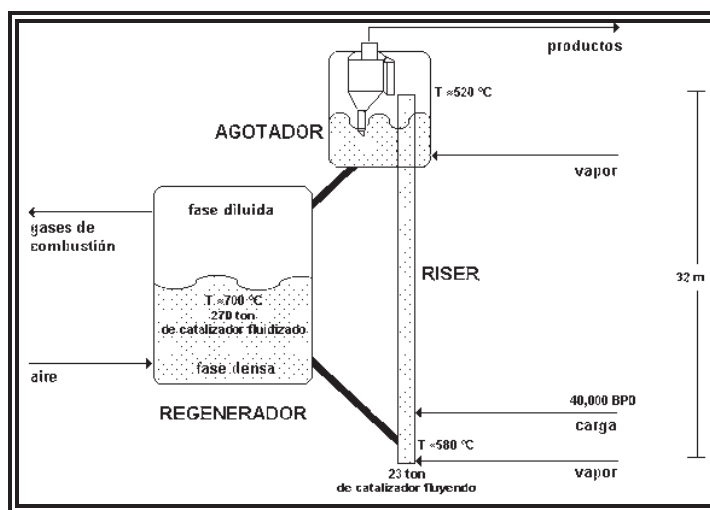


Figura 1.1. Esquema de una Unidad de Desintegración Catalítica de Lecho Fluidizado.

Las unidades de desintegración catalítica procesan destilados intermedios de vacío, principalmente gasóleos. Esta operación se lleva a cabo en un reactor de lecho transportado conocidos como "risers" o "elevadores". La carga líquida precalentada y el catalizador caliente (proveniente del regenerador) son suministrados en la parte inferior del reactor. Al contacto entre ambas fases, la carga líquida se evapora casi instantáneamente, iniciando su desintegración y la producción de gran cantidad de moléculas de peso molecular menor al de la carga, disminuyendo la densidad de la mezcla reactiva e incrementando la velocidad en dirección axial. En el reactor aparecen dos regiones: una en la base que se distingue por la aceleración del catalizador, la otra, con flujo del catalizador totalmente desarrollado que permanece hasta la salida de la

mezcla reactiva y del catalizador del reactor. Durante el recorrido el catalizador viaja a velocidad menor que la mezcla reactiva (conocida como velocidad de deslizamiento o "slip") debido a la diferencia de densidad de las fases (Vendersbosch y col., 1999).

A la salida del reactor los productos gaseosos son separados del catalizador sólido en un ciclón, enviando el catalizador a agotamiento con vapor para desorber los hidrocarburos ligeros que hayan quedado en su superficie, y la corriente gaseosa junto con los desorbidos a la unidad de recuperación de productos.

El reactor de lecho transportado o *riser* es el objetivo de estudio del presente trabajo.

### 1.1.2. Descripción del Reactor a Escala Laboratorio

A fin de obtener parámetros cinéticos para modelar reactores continuos industriales, como en el caso de las reacciones de desintegración catalítica de hidrocarburos pesados, es común utilizar reactores a escalas laboratorio o piloto, ya sea continuos o por lotes. Entre los métodos más utilizados se encuentran las pruebas de micro-actividad también conocidas como MAT (ASTM D-3902-92, 1992) por su acrónimo en inglés (Micro-Activity Test), las cuales emulan la relación catalizador/aceite (C/O) utilizando un reactor continuo de lecho fijo y un acumulador semicontinuo de productos líquidos, como se muestra en la Figura 1.2.

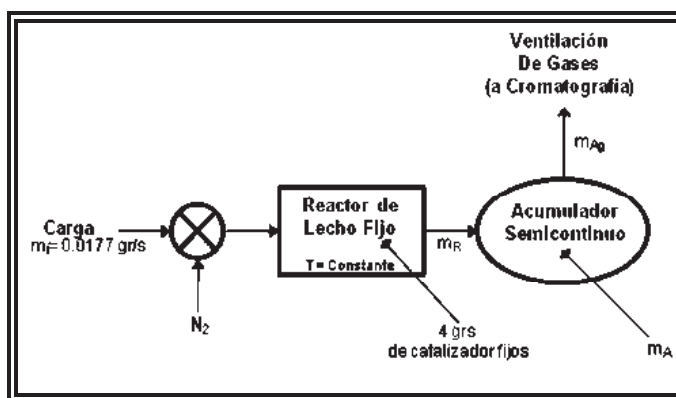


Figura 1.2. Esquema de un equipo tipo MAT.

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, lo que dificulta la obtención de parámetros cinéticos que dependen de datos de conversión instantánea obtenidos a actividad catalítica constante (Froment y Bischoff, 1962; Jacob y col., 1976).

El equipo MAT se analiza en el presente trabajo, ya que presenta diferente hidrodinámica que el *riser*, y es el utilizado para estimar los datos cinéticos de los modelos matemáticos.

### 1.1.3. Descripción de la Alimentación y de los Productos de la Desintegración Catalítica Fluidizada (FCC)

La función de una refinería es transformar el petróleo crudo en productos derivados que satisfagan demandas de calidad y cantidad. Cabe destacar que tal demanda es variable con el tiempo, tanto en el volumen total de derivados como en su estructura por productos. A continuación se da una breve descripción de los productos y la alimentación del proceso de Desintegración Catalítica.

#### Petróleo:

El petróleo es una sustancia aceitosa a la que, por sus compuestos de hidrógeno y carbono, se le denomina hidrocarburo. El petróleo es un líquido insoluble en agua y, generalmente, de menor densidad que ella. Sus colores varían del amarillo pardusco hasta el negro. El número de átomos de carbono de los hidrocarburos del petróleo caen en intervalos de  $C_1$  a  $C_4$  (cantidades pequeñas de gases disueltos) hasta  $C_{60}$  como

máximo. Así tenemos que los hidrocarburos compuestos por uno a cuatro átomos de carbono son gaseosos, los que contienen de 5 a 20 son líquidos, y los de más de 20 son sólidos a temperatura y presión ambiente. A la mezcla de hidrocarburos en estado líquido se le llama crudo.

La composición de los crudos varía dependiendo del lugar donde se han formado. La composición media del petróleo sería 85% C, 12% H y 3% [S+O+N], además de varios elementos metálicos. Las diferencias entre unos y otros se deben, a las distintas proporciones de las diferentes fracciones de hidrocarburos, y a la variación en la concentración de azufre, nitrógeno y metales. Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

Las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno, constituyen las parafinas; cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas; al presentarse dobles uniones entre los átomos de carbono se forman las olefinas las cuales no están presentes en el crudo pero si en los productos refinados; las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos, y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos. Además hay hidrocarburos con presencia de azufre, nitrógeno y oxígeno formando familias bien caracterizadas, y un contenido menor de otros elementos. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión.

#### Carga (Gasóleo de vacío):

El gasóleo de vacío es la fracción de hidrocarburo producto de la destilación al vacío del residuo atmosférico. Al gasóleo de vacío también se le conoce como gasoil de vacío, destilado de petróleo pesado y gasoil pesado de vacío, su color es de naranja a café, exhibe presión de vapor de 6 mm Hg a 20°C y gravedad específica de alrededor de 0.91.

### Gasolina:

La gasolina es una mezcla de hidrocarburos derivada del petróleo que se utiliza como combustible en motores de combustión interna. Exhibe densidad de 720 g/L (un 15% menos que el crudo) a presión y temperatura ambiente.

La gasolina se obtiene del petróleo en una refinería. En general se obtiene a partir de la nafta de destilación directa, que es la fracción líquida más ligera del petróleo (exceptuando los gases). La nafta también se obtiene a partir de la conversión de fracciones pesadas del petróleo (crudo de vacío) en unidades de proceso denominadas FCC, relacionada con el presente trabajo.

Normalmente se considera nafta a la fracción del petróleo cuyo punto de ebullición se encuentra aproximadamente entre 32° C y 221° C (umbral que puede variar en función de las necesidades comerciales de la refinería). A su vez, este subproducto se subdivide en nafta ligera (hasta unos 100° C) y nafta pesada (el resto). La nafta ligera es uno de los componentes de la gasolina, con números de octano en torno a 70. La nafta pesada no tiene la calidad suficiente como para ser utilizada para ese fin, y su destino es la transformación mediante reformado catalítico, proceso químico por el cual se obtiene también hidrógeno, a la vez que se aumenta el octanaje de dicha nafta.

La nafta es obtenida por el proceso FCC (a veces denominada gasolina de FCC) de gasóleo pesado. Si no es hidrotratada puede contener hasta 1000 ppm de azufre. Tiene alrededor de un 40% de aromáticos y 20% de olefinas. Sus números de octano están en torno a 80/93. La nafta ligera isomerizada se obtiene a partir de la nafta ligera de destilación directa, mediante un proceso que usa catalizadores sólidos en base platino/aluminio o zeolíticos; es un componente libre de azufre, benceno, aromáticos y olefinas, con unos números de octano en torno a 87/99.

El alquilato se obtiene a partir de isobutano y butenos, mediante un proceso que usa catalizadores ácidos (bien ácido sulfúrico bien ácido fluorhídrico). Tampoco tiene azufre, benceno, aromáticos ni olefinas. Sus números de octano están en torno a 94/95.

### Gas Licuado del Petróleo (gas LP):

El gas licuado del petróleo (gas LP) es la mezcla de gases condensables presentes en los gases naturales o disueltos en el petróleo. Los componentes del gas LP, aunque a temperatura y presión ambientales son gases, son fáciles de condensar, de ahí su nombre. En la práctica, se puede decir que los gases LP son una mezcla de propanos y butanos.

Los usos principales del gas LP son los siguientes:

Obtención de olefinas, utilizadas para la producción de numerosos productos, entre ellos, la mayoría de los plásticos.

Combustible para automóviles (RON de 110).

Combustible de refinería.

Combustible doméstico (mediante pipas o redes de distribución).

### Gas Seco:

El metano y el etano, componen el gas seco, así llamado porque no se licua por compresión. El gas seco se utiliza como combustible en el yacimiento y la refinería o se inyecta en los gasoductos, mezclándolo con el gas natural.

### Coque:

Un subproducto sólido de la desintegración catalítica de gasóleo es el coque. Esta entidad es compleja y no se tienen caracterizadas sus propiedades, sin embargo es muy importante ya que produce dos efectos en el proceso FCC: a) Su depósito como sólido en la superficie catalítica disminuye la actividad y la selectividad del catalizador; b) Es quemado en el regenerador de catalizador, suministrando el calor necesario para evaporar la carga y sostener las reacciones catalíticas, medianamente endotérmicas; además esta combustión controla el balance de energía de la unidad FCC en conjunto (Maya-Yescas, 1998).

#### 1.1.4. Descripción del catalizador

El catalizador utilizado en el proceso de desintegración catalítica es un catalizador comercial con densidad aparente de  $1,305 \text{ kg/m}^3$ , volumen de poro de  $1.774 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ , volumen de microporo de  $7.594 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ , superficie específica de  $272,654.2 \text{ m}^2/\text{kg}$ , superficie específica de microporo  $192,914.1 \text{ m}^2/\text{kg}$ , además contiene metales como cobre, hierro, sodio, níquel y vanadio.

### 1.2. Antecedentes

Aunque hay un gran interés en la cinética de las reacciones químicas a nivel industrial, hay también gran reserva en la mejora de su evaluación. Esto debido a varias causas, como son los altos costos de operación o la falta de conocimiento en el mecanismo de velocidad.

Uno de los procesos de conversión química más importantes en la refinación del petróleo es la desintegración catalítica de hidrocarburos (principalmente gasóleo de vacío) para producir combustibles líquidos de alto valor agregado (gasolina y gas LP, principalmente). Las reacciones de desintegración catalítica tienen lugar en reactores de lecho sólido, transportado, ascendente (*risers*). Para modelar este proceso se ha tenido la necesidad de desarrollar esquemas cinéticos, desgraciadamente las rutas de reacción son complejas, la carga se compone de miles de compuestos y también se obtienen miles de compuestos como productos, la desactivación catalítica simultánea a la desintegración y la naturaleza no isotérmica del proceso dificultan la propuesta y estudios de esquemas precisos. Por ello se han desarrollado aproximaciones que tratan de simplificar la propuesta de esquemas cinéticos, así como estimación de parámetros los cinéticos involucrados. A continuación se describe la aproximación que se analizará en este trabajo.

#### 1.2.1. Aglomerados

Debido al número enorme de especies químicas encontrado en muchos sistemas con reacción química (sobre todo aquéllos relacionados con la industria del petróleo),

ha sido necesario agrupar, o “aglomerar”, muchas de las especies individuales en pseudoespecies y desarrollar una cinética simplificada a partir de los aglomerados propuestos (Weekman, 1979).

Uno de los pioneros de la teoría de aglomerado fue Olaf A. Hougen, quien discutió el estado de aplicación de la cinética. En 1954, todos los compuestos de azufre fueron considerados como una especie, y la cinética estaba basada en la desulfuración de esta pseudo-especie. Para 1953, Blanding trató la cinética de desintegración catalítica empleando un modelo de un solo aglomerado, y en 1959, Smith había descrito modificando la reacción catalítica con un modelo del cuatro aglomerados (Weekman, 1979).

En 1960, Weekman comenzó a estudiar la cinética de desintegración catalítica, y tenía como objetivos que dicha cinética le proporcionara una comparación consistente entre los diversos reactores de laboratorio y las unidades comerciales, además de mejorar el funcionamiento comercial de las refinerías. Los datos que obtuvieron fueron de conversión global de la alimentación, la cantidad de gasolina producida, así como la cantidad de gases ligeros y coque producidos, entonces consideraron que estos tres aglomerados podrían ser un punto lógico de arranque para el modelo cinético (Figura 1.3).

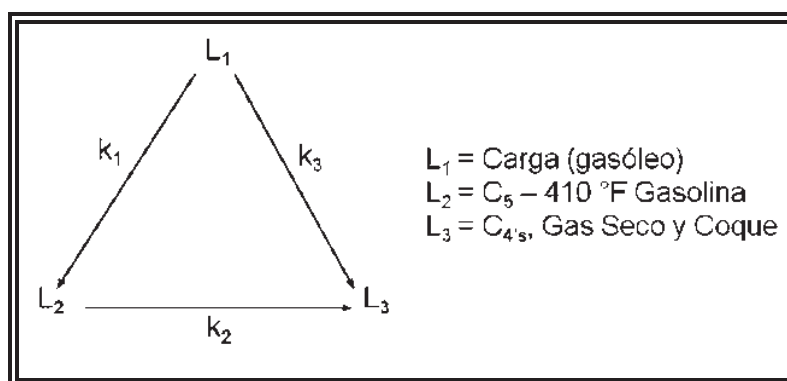


Figura 1.3. Modelo cinético tres pseudocompuestos aglomerados.

Una unidad de lecho fluidizado desarrollada por Nace (Weekman y Nace, 1970) demostró que el tiempo de residencia de catalizador podría variarse independientemente del tiempo de residencia del aceite. Para un tiempo de residencia

del catalizador fijo  $t_c$  los datos trazan como una reacción del segundo-orden clásica. Cuando se cambia el tiempo de residencia del catalizador, cambia la actividad promedio del catalizador en el lecho y así se obtiene un nivel diferente de conversión. Sin embargo, en todos los tiempos de residencia de catalizador estudiados, los datos todavía se trazaban como una reacción de segundo orden. La gasolina se desintegra aproximadamente como una reacción de primer orden. Para estado estable en un reactor de lecho fluidizado o de lecho móvil continuo, el término transitorio es exactamente cero. Con un reactor de lecho fijo o un reactor de lecho móvil contenido, el término transitorio es despreciable ya que la velocidad de desintegración es relativamente lento comparada con el tiempo de tránsito de las moléculas de la alimentación.

El grupo de investigación de Mobil Oil (Jacob y col., 1976), extendió el modelo de 3 aglomerados a diez aglomerados (Figura 1.4), estos diez aglomerados son interconectados por veinte constantes de velocidad diferentes que describen la cadena de la reacción global. La parafina de peso molecular alto y ligero, así como el nafteno pesado y ligero, desintegrados ambos para gasolina o el C aglomerado que comprendía los gases ligeros y el coque.

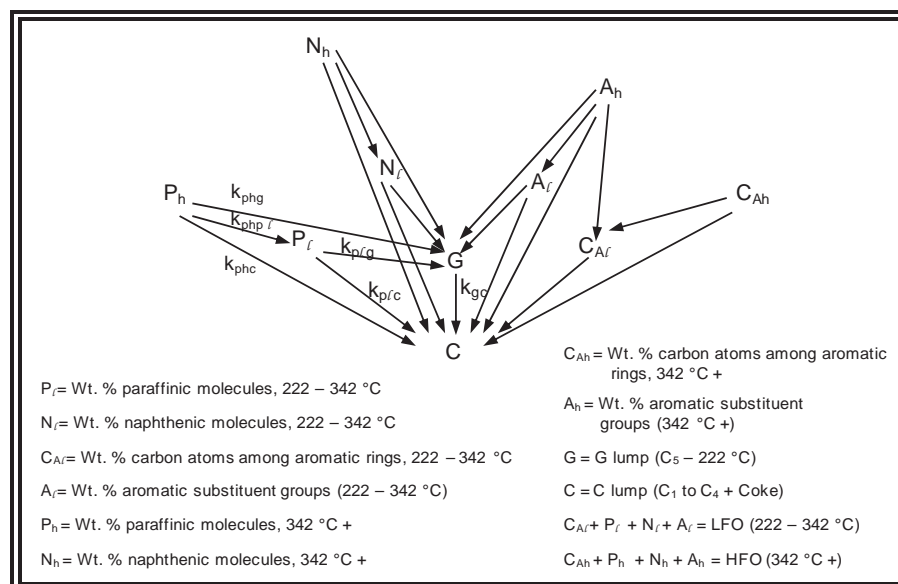
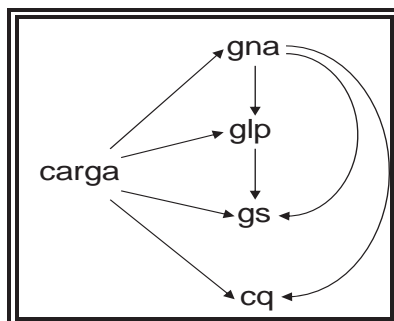


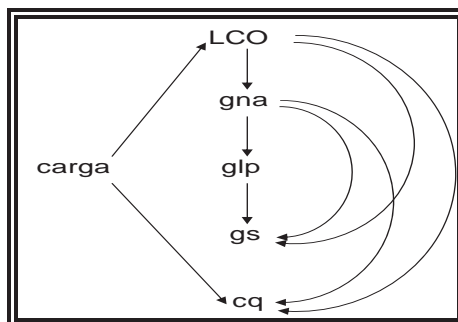
Figura 1.4. Modelo cinético diez pseudocompuestos aglomerados.

En la actualidad distintos autores han estudiado y desarrollado diferentes esquemas de aglomerados, en 1997 Ancheyta-Juárez y col., propusieron un modelo cinético con 5 pseudocompuestos aglomerados (Figura 1.5), este modelo ha sido utilizado por otros autores para predecir los parámetros cinéticos del proceso de FCC (Maya-Yescas y col., 2004; Jiménez-García y col., 2007).



**Figura 1.5. Modelo cinético cinco pseudocompuestos aglomerados.**

En el año 2006 Araujo-Monroy y col., proponen un modelo cinético que cuenta con 6 pseudocompuestos (Figura 1.6).



**Figura 1.6 Modelo cinético seis pseudocompuestos aglomerados.**

Tanto el modelo de 5 pseudocompuestos aglomerados de Ancheyta-Juárez y col., como el modelo de 6 pseudocompuestos de Araujo-Monroy y col. (2006), serán utilizados para el desarrollo del presente trabajo, este último modelo será modificado a solo 5 pseudocompuestos (Figura 1.7) para fines comparativos entre ambos modelos.

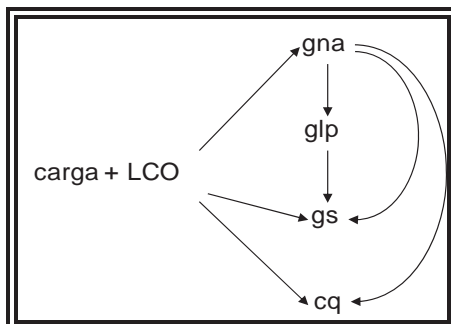


Figura 1.7. Modelo cinético de seis aglomerados transformado a cinco aglomerados.

### 1.3. Coeficientes de Transferencia de Masa y Calor

Un aspecto importante en el proceso de desintegración catalítica es el cambio de los coeficientes de transferencia de masa y calor a lo largo del reactor, esto debido a que la generación de moléculas en los reactores de lecho transportado durante la desintegración catalítica, disminuye la densidad, por tanto incrementa la velocidad de la mezcla reactiva (Figura 1.8) y simultáneamente, por arrastre se incrementa la velocidad del catalizador.

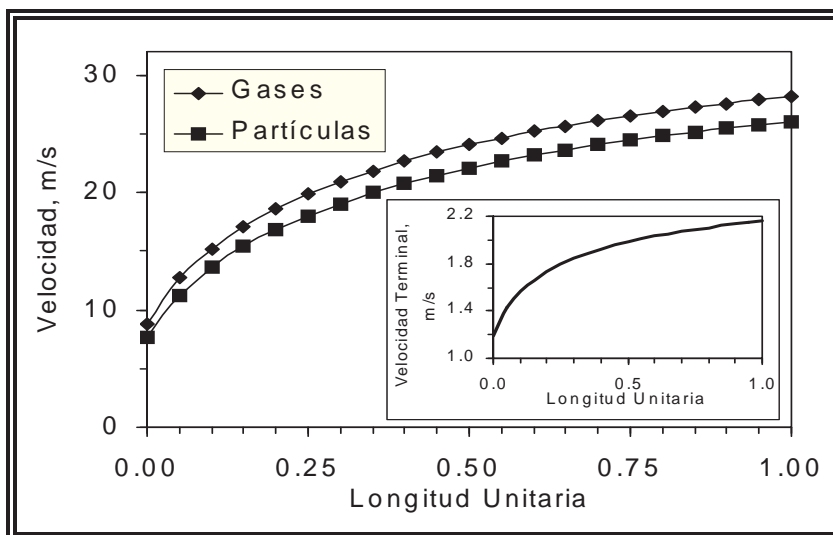


Figura 1.8. Perfil de la velocidad de la mezcla reactiva y del catalizador a lo largo del reactor de desintegración.

Esta situación provoca un cambio en dirección axial de la velocidad relativa del catalizador respecto a la de la mezcla reactiva evaporada y por consecuencia la variación continua de los coeficientes de transferencia de masa y calor entre la fase gaseosa y la superficie del catalizador. Estos cambios en los coeficientes afectan a la velocidad efectiva de las reacciones de desintegración. Debido a esto, algunos autores (p. ej. Villafuerte-Macías y col., 2003) han modelado este tipo de sistemas considerando explícitamente la presencia de las fases sólida (catalizador) y gaseosa (mezcla reactiva), a través del uso de correlaciones fundamentales, siguiendo el cambio de los coeficientes de transferencia a lo largo del reactor.

Tanto el coeficiente de transferencia de calor como el de masa disminuyen a lo largo del reactor (Figura 1.9), lo cual nos indica que la velocidad en la interfase gas-sólido se ve disminuida por la menor transferencia de masa entre las fases, además de los efectos cinéticos de desactivación catalítica. Por tanto, los coeficientes de transferencia de masa y calor tienen un efecto directo en la velocidad efectiva de desintegración, especialmente al inicio del reactor, ya que es donde se realiza la mayor parte de la reacción catalítica además, considerando que es ahí donde se encuentra la mayor disponibilidad de la carga y el catalizador es más activo.

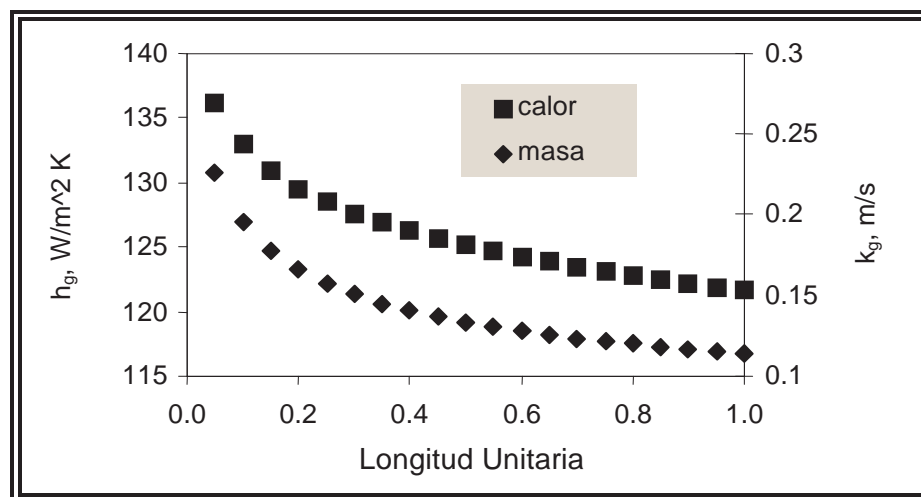


Figura 1.9. Cambio de los coeficientes de transferencia de masa y de calor.

## 1.4. Planteamiento del Problema y Justificación

### 1.4.1. Planteamiento del Problema

El proceso de desintegración catalítica exhibe características complejas como: carga y productos consisten de miles de compuestos, existen fenómenos simultáneos de reacción catalítica, difusión intra-partícula y desactivación, y por el tamaño de la unidad industrial esta no puede utilizarse para investigar parámetros cinéticos o de fenómenos de transporte involucrados. Ello conlleva a la necesidad de utilizar reactores a escala laboratorio (MAT), que exhiben hidrodinámica diferente a la del reactor industrial, para realizar la estimación de los parámetros cinéticos y de desactivación. Sin embargo, se ha observado que a pesar de esta diferencia en estas características de los reactores, los resultados obtenidos en el reactor de laboratorio son extrapolables al reactor industrial; pero no se ha explicado “por qué” desde un punto de vista fundamental. Por tanto, en este trabajo se abordará el problema de explicar esta correlación de resultados desde los puntos de vista de cinética, desactivación y fenómenos de transporte.

### 1.4.2. Justificación

Desde el punto de vista químico, existe gran interés en predecir y, si es posible controlar, la velocidad de las reacciones químicas. El control de la velocidad de las reacciones químicas implica conocer los factores que influyen sobre ellas, cabe notar que el control ya sea por cinética o por transporte depende de la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, es decir, cuando tenemos un sistema de reacción a altas temperaturas, suponemos que la transferencia de masa en la interfase, es la que controla, debido a que la reacción catalítica es muy rápida y por el contrario cuando el sistema se encuentra a bajas temperaturas la cinética química es la que controla ya que la reacción en la superficie es demasiado lenta.

Una alternativa para solucionar el problema de estudio y modelado de las reacciones en la desintegración catalítica es inferir los parámetros cinéticos utilizando reactores a escala laboratorio o piloto. Las pruebas de microactividad (MAT) son de las más utilizadas, éstas emulan la relación catalizador/aceite (C/O) utilizando un reactor de

lecho fijo y un acumulador semicontinuo de productos líquidos, y en ellos se observa que los datos así obtenidos presentan la misma relación relativa entre sí que los que se obtienen en unidades industriales (Maya-Yescas y col., 2004; Jiménez-García y col., 2007).

Dado que la cinética es la parte más importante a considerar en el diseño, la operación y la optimización de reactores, se requiere interpretar en base a la comprensión de los fenómenos involucrados la correlación observada entre los datos obtenidos en los dos reactores, industrial y MAT.

### **1.5. Hipótesis**

Se ha observado que se pueden correlacionar, linealmente, los parámetros cinéticos aparentes obtenidos en el reactor a nivel laboratorio (MAT) con los observados en el reactor industrial (FCC). Considerando que dentro de los fenómenos involucrados en esos parámetros se encuentran la transferencia de masa interfase (que se describe de forma lineal con respecto de la concentración), la transferencia de masa intra-partícula (cuya descripción con respecto a la concentración también es lineal) y la cinética de las reacciones catalíticas de desintegración (descripción que puede ser no lineal con respecto de la concentración), el fenómeno controlante, que permite la correlación lineal de parámetros cinéticos, es la transferencia de masa, ya sea interfase o intra-partícula.

### **1.6 Objetivos**

#### **1.6.1 Objetivo General**

En base al análisis de los fenómenos de transporte, tanto en la interfase gas-sólido como intra-partícula catalítica, de la cinética y desactivación del catalizador durante el proceso de desintegración de hidrocarburos, desarrollar un Método fundamental, que permita escalar los parámetros cinéticos obtenidos en un reactor de laboratorio (MAT) hasta los correspondientes a una unidad industrial de desintegración catalítica (FCC).

### 1.6.2 Objetivos Particulares

- Efectuar una revisión bibliográfica, a fin de conocer propuestas previas del mecanismo de reacción de desintegración catalítica de hidrocarburos y recopilar datos experimentales de cinéticas de desintegración catalítica de gasóleos (de vacío, hidrotratados).
- A partir de los mecanismos encontrados en la revisión bibliográfica, elegir aquellos mecanismos de reacción para la desintegración de gasóleos que sean factibles de ser escalados.
- Realizar una revisión bibliográfica, que permita conocer y elegir esquemas para evaluar la pérdida de actividad catalítica en el reactor experimental (MAT) y en el industrial (FCC), seleccionando un esquema corroborado experimentalmente.
- Estudiar y evaluar los fenómenos simultáneos de difusión-reacción mediante la situación de módulo de Thiele para los esquemas cinéticos seleccionados.
- Estudiar y evaluar los fenómenos de transporte en la interfase en términos de la disponibilidad de datos experimentales
- Con base a los resultados obtenidos en la evaluación de los fenómenos de transporte, proponer una metodología de escalamiento de datos cinéticos entre los reactores de laboratorio (MAT) e industrial (FCC).
- Validar el método de escalamiento con un segundo mecanismo de reacción seleccionado de la revisión bibliográfica.

## 1.7. Alcance y Metas

### 1.7.1. Alcance

El alcance del presente trabajo es desarrollar un método de escalamiento que permita inferir el comportamiento del reactor industrial (FCC) mediante datos obtenidos a nivel laboratorio (MAT); tanto los datos industriales como los del reactor MAT se

toman de trabajos previamente reportados. El método será validado mediante comparación con otro esquema cinético, diferente al utilizado en su desarrollo.

#### 1.7.2. Metas

1. Lograr, mediante el análisis de los fenómenos de transporte y de cinética química involucrados, identificar el paso controlante de la reacción de desintegración catalítica.
2. Conocer, a nivel cuantitativo, la influencia de cada fenómeno involucrado en la evaluación de los parámetros cinéticos.
3. Validar los resultados observados mediante la comparación con otro esquema cinético, diferente al utilizado en el desarrollo del método.
4. Proponer un método sencillo para utilizar, en base al paso controlante identificado, los parámetros determinados en reactores de laboratorio en la predicción de parámetros a observar en reactores industriales.

---

# **Capítulo 2**

## **Marco Teórico**

---

## Capítulo 2. Marco Teórico

### 2.1. ¿Qué es la Cinética Química?

La cinética de las reacciones químicas es una interpretación matemática de nuestra comprensión de los procesos químicos que nos permite usar estas ecuaciones en el diseño y optimización de los reactores químicos. Es muy importante resaltar que la cinética química es un estudio puramente empírico y experimental, pues a pesar de la gran cantidad de conocimientos sobre [química cuántica](#) que se conocen, estos siguen siendo insuficientes para predecir la velocidad de una reacción química. Se puede decir que la cinética es el término técnico que describe en una expresión la velocidad de transformación como función de las condiciones de operación (Berger y col., 2001).

Se define la velocidad de una reacción química como la cantidad de sustancia formada (si tomamos como referencia un producto) o transformada (si tomamos como referencia a un reactivo) por unidad de tiempo. La velocidad de reacción no es constante. Al principio, cuando la concentración de reactivos es mayor, también es mayor la probabilidad de que se den choques entre las moléculas de reactivo, y la velocidad es mayor. A medida que la reacción avanza, al ir disminuyendo la concentración de los reactivos, disminuye la probabilidad de choques y con ella la velocidad de la reacción. La medida de la velocidad de reacción implica la medida de la concentración de uno de los reactivos o productos a lo largo del tiempo, esto es, para medir la velocidad de una reacción necesitamos medir, bien la cantidad de reactivo que desaparece por unidad de tiempo, bien la cantidad de producto que aparece por unidad de tiempo.

En su forma más simple, estos modelos son de la siguiente manera:

$$\text{velocidad} \propto f(T) (\text{concentración})^n \quad (2.1)$$

Los modelos cinéticos y sus manifestaciones matemáticas varían enormemente de acuerdo a su nivel de complejidad y el grado del proceso químico y físico ocurrido. El término  $f(T)$  generalmente se expresa en la forma propuesta por Arrhenius, que

contiene al factor de frecuencia y a la energía de activación (Fogler, 2001). El factor de frecuencia conjunta valores relacionados a la probabilidad de que dos moléculas se encuentren para poder reaccionar y la densidad de sitios activos catalíticos; en el caso de que exista control por transferencia de masa también se verá reflejado en este factor.

La energía de activación es aquella que se necesita suministrar a un reactivo, tal que se logre su transformación a producto(s); en el caso de que exista control por transferencia de masa se espera que el valor aparente de la energía de activación sea aproximadamente la mitad del que se observaría para la cinética intrínseca.

Ambos parámetros cinéticos dependen de las condiciones a las que hayan sido determinados, por lo que en este trabajo se conservará el valor de energía de activación propuesto por cada uno de los autores de los esquemas cinéticos utilizados. El término que depende de la concentración toma diferentes formas, por ejemplo de tipo Langmuir-Hinshelwood para reacciones catalíticas heterogéneas, hasta simplificaciones de ley de potencia, como el ejemplificado en la ecuación (2.1).

Las reacciones catalíticas heterogéneas están controladas por más de un paso que puede ocurrir en serie o paralelo (Froment y Bischoff, 1990), por tanto la velocidad de reacción incluirá estos efectos de los procesos de transporte. Por lo tanto, la velocidad de reacción además de expresarse en términos de la concentración y la temperatura también contará con los términos de transferencia de masa del fluido a la superficie del catalizador y en el interior de la partícula. A esta velocidad se le conoce como velocidad global o total. Para expresar esta velocidad global, el proceso o mecanismo de reacción puede fragmentarse en varias etapas cada una con su propia expresión de velocidad.

La secuencia de eventos (Figura 2.1) en la conversión de reactantes a productos es como sigue:

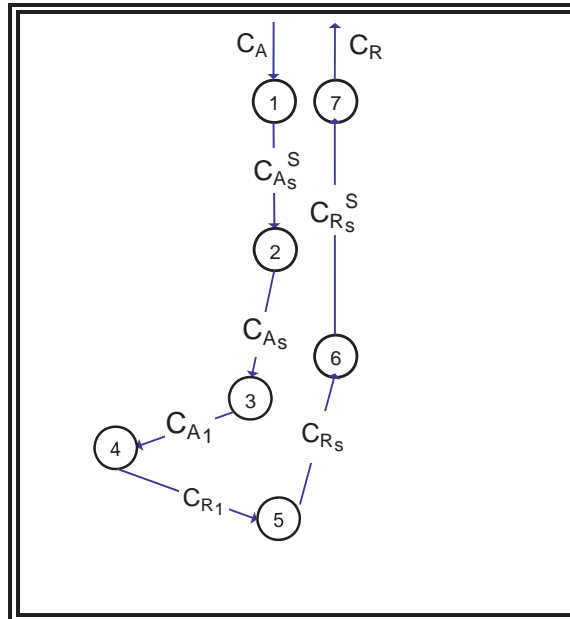


Figura 2.1. Diagrama de las etapas de la reacción catalítica.

1. Transporte de los reactantes del fluido global a la interfase (fluido-sólido).
2. Transporte de los reactantes en el interior de la partícula (si ésta es porosa).
3. Adsorción de los reactantes en los sitios activos de la partícula catalítica.
4. Reacción química de los reactantes adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
5. Desorción de los productos adsorbidos.
6. Transporte de los productos de los sitios desorbidos en interior del catalizador a la superficie externa de la partícula de este.
7. Transporte de los productos de la interfase (fluido-sólido) a la corriente de fluido global.

Las etapas 1 y 7 son claramente identificables ya que se efectúan en la interfase (fluido-sólido). El proceso de la superficie también comprende varios pasos. Esto puede verse como la secuencia de adsorción-reacción-desorción (etapas 3, 4 y 5). El siguiente nivel de complejidad del modelo incluye por consiguiente estos pasos como pasos simples, o como adsorción competitiva de dos reactantes (o un reactante y otro

componente como un solvente). Esto puede hacerse implícitamente dentro de una expresión matemática para la velocidad de la reacción. En la mayoría de las ocasiones, la expresión de velocidad de reacción puede ser basada en los mecanismos o en las etapas de la reacción, aumentando la complejidad matemática, pero por lo general es una mejor representación física del proceso.

## 2.2. Proceso de Transporte Interfase fluido-sólido

La transferencia de reactante del fluido global hacia la superficie externa de la partícula catalítica (etapas 1 y 7 del proceso o mecanismo de reacción) requiere de una fuerza impulsora, que en este caso es la diferencia de concentraciones entre el fluido global y la superficie externa del catalizador. La diferencia de concentraciones puede ser significativa o despreciable, dependiendo de las características de la velocidad en el fluido cercano a la superficie (Figura 2.2), de las propiedades físicas del fluido, y de la velocidad intrínseca de la reacción química en el catalizador; esto es, depende del coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la superficie, y de la constante de velocidad para la reacción catalítica.

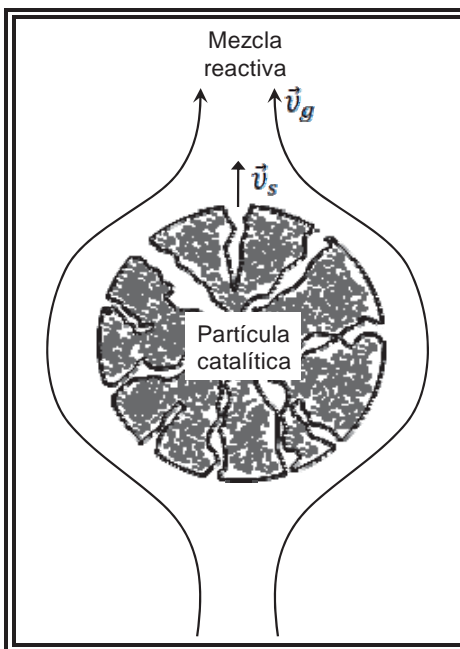


Figura 2.2. Diagrama de la partícula catalítica fluyendo.

En cualquiera de los casos, la concentración de reactante en el fluido global es mayor que en la superficie catalítica, por tanto, la velocidad total es más baja en la superficie catalítica (Fogler, 2001; Froment y Bischoff, 1990).

Por otro lado, se sugiere el mismo tipo de razonamiento cuando existe una diferencia de temperatura entre el fluido global y la superficie catalítica; su magnitud dependerá del coeficiente de transferencia de calor entre el fluido y la superficie del catalizador, de la constante de velocidad de reacción y del calor de reacción. Para el caso de una reacción endotérmica, la temperatura de la superficie del catalizador es inferior a la del fluido global, y la velocidad observada será menor que la del fluido global; las resistencias a las transferencias de masa y de energía se complementan entre sí. Para una reacción exotérmica, la temperatura en la superficie del catalizador es mayor que la del fluido global; por lo que, la velocidad total puede ser superior o inferior a la correspondiente al fluido global, es decir, la velocidad aumenta cuando la temperatura se eleva y disminuye cuando se reduce la concentración de reactantes.

Considerando como ejemplo el caso en el que se tiene un fluido en un recipiente, en contacto con un sólido. Este sistema sigue una reacción la cual, por conveniencia del estudio, es de primer orden:

$$V_p r_{Ai} = V_p k_r C_{Ai} \quad (2.2)$$

Aquí:

$V_p$  = volumen de la partícula,  $m_p^3$ ,

$r_{Ai}$  = tasa de reacción de A en la superficie,  $kmol/m_p^3 s$ ,

$k_r$  = constante cinética de reacción,  $m_f^3/m_p^3 s$ ,

$C_{Ai}$  = concentración de A en la interfase fluido-sólido,  $kmol/m_f^3$ .

El consumo del reactivo A en la interfase es compensado por el transporte desde el seno del fluido, el cual se puede describir en términos del coeficiente de transferencia de masa y el gradiente de concentración adecuado:

$$A_s N_A = k_g A_s (C_{Ab} - C_{Ai}) \quad (2.3)$$

Aquí:

$A_s$  = área superficial de la partícula sólida,  $m^2_p$ ,

$N_A$  = flujo másico con respecto a la superficie sólida,  $kmol/m_p^2 s$ ,

$k_g$  = coeficiente de transferencia de masa,  $m_f^3/m_p^2 s$ ,

$C_{Ab}$  = concentración de A en el seno del fluido,  $kmol/m_f^3$ .

En el estado estacionario, la velocidad de transporte de A y la de su consumo en la superficie catalítica deben ser iguales. Este hecho se puede utilizar para eliminar la concentración de A en la superficie del sólido, la cual es desconocida:

$$V_p r_{Ai} = A_s N_A \equiv V_p r_A \quad \Rightarrow \quad C_{Ai} = \frac{k_g a_V}{k_r + k_g a_V} C_{Ab} \quad (2.4)$$

Aquí:

$$a_V = \frac{A_s}{V_p} = \text{área específica volumétrica de la partícula, } m_p^{-1}.$$

En la ecuación (2.4) podemos observar que la concentración superficial  $C_{Ai}$  depende de la concentración de A en el seno del fluido,  $C_{Ab}$ . Pero, dado que existe el acoplamiento de los procesos de reacción y transporte, también depende de los coeficientes cinético  $k_r$ , y de transferencia de masa,  $k_g$ . Una vez que estos coeficientes se conocen, se puede calcular el valor de esta concentración y sustituir en la expresión para la velocidad de reacción, encontrando lo siguiente:

$$r_A = k_r \left( \frac{k_g a_V}{k_r + k_g a_V} \right) C_{Ab} = \left( \frac{1}{k_g a_V} + \frac{1}{k_r} \right)^{-1} C_{Ab} \equiv k_0 C_{Ab} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_g a_V} + \frac{1}{k_r} \quad (2.5)$$

Al definir a  $k_0$  como el coeficiente efectivo de reacción, hemos pasado la dependencia de la concentración con los fenómenos de transporte y reacción a la tasa de reacción. Esta operación ha simplificado la expresión para  $r_A$ , pero hemos perdido la capacidad de estimar  $k_0$  a diferentes temperaturas, ya que las dependencias de  $k_g$  y  $k_r$  con la temperatura son diferentes. Sin embargo, esta forma de escribir la cinética tiene grandes ventajas desde el punto de vista de la facilidad de interpretación. Por ejemplo, para una reacción de orden “n” arbitrario siempre se podrá encontrar que:

$$r_A = k_r \left( C_{Ab} - \frac{r_A}{k_g a_V} \right)^n \quad (2.6)$$

Aquí se pueden encontrar dos casos extremos. Si la reacción es el paso controlante  $k_g \gg k_r$ , entonces:

$$r_A \approx k_r C_A^n \quad (2.7)$$

En este caso se notará que la “constante”  $k_r$  no es constante.

Si el paso controlante es la transferencia de masa,  $k_r \gg k_g$ , curiosamente y sin importar el orden aparente de la reacción, se observará una dependencia de primer orden con respecto de la concentración:

$$r_A \approx k_g a_V C_A \quad (2.8)$$

### 2.3. Proceso Difusión-Reacción en el Catalizador

Una forma de aumentar la superficie de reacción en el catalizador es utilizando soportes porosos. En el caso de que la reacción catalítica no se lleve a cabo en la superficie del catalizador, sino lo haga dentro de la estructura de la red de poros del soporte, entonces se añade una nueva restricción al análisis del sistema llamada difusividad de reactivos y productos dentro de los poros del soporte del catalizador. Así, una propiedad muy importante de los soportes catalíticos es el tamaño y la distribución

de tamaños de los poros.

La difusión y la reacción dentro de la estructura porosa son procesos simultáneos. Si se considera el caso de una pastilla catalítica plana de espesor  $2L$ , con poros rectos, en los que se lleve a cabo una reacción de primer orden de manera isotérmica y con contra-difusión equimolar de reactivo y producto. Tomando la coordenada  $z$  desde el centro de la superficie catalítica y perpendicular a ésta, el balance de masa se puede escribir como:

$$\mathcal{D}_{eff} \frac{d^2 C_s}{dz^2} - k_v C_s = 0 \quad (2.9)$$

Aquí:

$k_v$  = coeficiente cinético en base a una unidad de volumen de la pastilla catalítica,  $m_f^3/m_p^3 h = \rho_p S_g k_s$ ,

$k_s$  = coeficiente cinético de la reacción superficial,  $m_f^3/m_p^2 h$ ,

$S_g$  = superficie específica de los poros catalíticos,  $m_p^2/g$ .

Las condiciones de frontera son:

$$C_s(L) = C_s^S \text{ (concentración en la superficie del catalizador)} \quad (2.9.1)$$

$$\frac{dC_s(0)}{dz} = 0, \text{ (simetría al centro de la pastilla)} \quad (2.9.2)$$

La solución de la ecuación, que describe el perfil de concentración dentro de la pastilla, esta dada por la ecuación (2.10).

$$\frac{C_s(z)}{C_s^S} = \frac{\cosh\left(\sqrt{k_v/\mathcal{D}_{eff}} z\right)}{\cosh\left(\sqrt{k_v/\mathcal{D}_{eff}} L\right)} \quad (2.10)$$

Debido al efecto combinado difusión-reacción, dentro de la partícula se tendrán gradientes de concentración. Ya que la velocidad de reacción depende de la concentración, por lo que se tendrán gradientes de velocidad de reacción. Lo que nos interesa es saber cuál es la velocidad de reacción observada,  $(r_A)_{obs}$ , es decir, la velocidad neta que se tendrá en el sistema. Por lo que se define la siguiente cantidad, llamada el factor de efectividad de la reacción (Ec. 2.11):

$$\eta = \frac{(r_A)_{obs}}{r_A(C_S^S)} \equiv \frac{\text{velocidad neta de reacción}}{\text{velocidad si toda la pastilla tuviese concentración } C_S^S} \quad (2.11)$$

El numerador de la expresión se obtiene promediando la velocidad de reacción en todo el volumen de poros (Ec. 2.12)

$$\eta = \frac{\frac{1}{V_p} \int_{V_p} r_A(C_S) dV_p}{r_A(C_S^S)} \quad (2.12)$$

Sustituyendo la solución del balance de masa para el perfil de concentración en la expresión del factor de efectividad, se llega a la expresión siguiente:

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi}, \quad \phi = L \sqrt{\frac{k_V}{\mathcal{D}_{eff}}} \equiv \text{Módulo de Thiele} \quad (2.13)$$

El módulo de Thiele es una cantidad muy importante en el estudio de reacciones catalíticas heterogéneas, ya que indica cual es el proceso controlante dentro de los poros del catalizador. Aris (1975) ha obtenido una definición general de este módulo para reacciones de primer orden en cualquier geometría de soporte catalítico:

$$\phi = \frac{V_p}{S_x} \sqrt{\frac{k_V}{\mathcal{D}_{eff}}} \quad (2.14)$$

Aquí:  $S_x$  es la superficie externa de la pastilla.

Para reacciones irreversibles de orden  $n \geq -1$ , sobre soportes de cualquier

geometría, Froment y Bischoff (1990) encuentran que el módulo de Thiele puede expresarse por:

$$\phi = \frac{V_p}{S_x} \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{k_v (C_s^S)^{n-1}}{\mathcal{D}_{eff}}} \quad (2.15)$$

La interpretación física del Módulo de Thiele puede hacerse considerando su valor al cuadrado,  $\phi^2$ ,

$$\phi^2 = \frac{\text{tiempo característico de difusión}}{\text{tiempo característico de reacción}} \quad (2.16)$$

Cuando se tiene un valor grande de  $\phi^2$ , el tiempo característico de reacción es pequeño y el tiempo característico de difusión es grande, por tanto la difusión interna limita la velocidad de reacción global. Si por el contrario,  $\phi^2$  es pequeño, el tiempo característico de reacción grande y el tiempo característico de difusión es pequeño, lo que indica que la reacción superficial es el paso limitante.

Una vez evaluado el módulo de Thiele se puede encontrar el factor de efectividad ( $\eta$ ), como se observa en las siguientes relaciones:

<i>la reacción controla</i>	<i>la difusión intrapartícula controla</i>
$\lim_{\phi \rightarrow 0} \eta = 1$	$\lim_{\phi \rightarrow \infty} \eta = \eta_{\infty} \approx \frac{1}{\phi}$ . Aquí que $\phi \rightarrow \infty$ significa $\phi > 1.5$

## 2.4. Cinéticas del Proceso de Desintegración Catalítica

### 2.4.1. Desintegración Catalítica

Cuando se trata de una alimentación tan compleja como la de la unidad de Desintegración Catalítica FCC, los modelos cinéticos normalmente describen una conversión global, rendimientos, y efectos de calor que dependen de correlaciones empíricas de los complejos factores de calidad del producto. Estas correlaciones se

encontraron necesarias ya que describir la cinética de cada una de las especies individuales presentes en el alimento complejo sería sumamente difícil (Weekman, 1979).

La cinética del proceso de FCC se puede dividir en dos grandes grupos principales. Por un lado se encuentra la parte más notable desde el punto de vista comercial: la desintegración catalítica. Este grupo de reacciones, complicadas y desconocidas a la fecha, se llevan a cabo en el reactor de lecho transportado. Globalmente, se pueden describir como una ruptura de unidades de alcanos y alquenos, aromáticos y alifáticos, a fin de producir una mezcla que sea útil para ser quemada en las máquinas de combustión interna. La gasolina, principalmente, y de más moderna aplicación el gasóleo de peso molecular intermedio, son los productos de mayor interés. Cada una de estas entidades químicas está formada, a su vez, por un gran número de compuestos hidrocarbonados y, al igual que el gasóleo original, presentan algunos residuos de especies azufradas y/o nitradas. La evaluación y cuantificación en la producción de estos pseudocompuestos es uno de los objetivos principales durante el desarrollo de modelos y la operación real de unidades de FCC.

Por otro lado, existe un grupo de reacciones relacionadas con la ruptura de las moléculas que componen al gasóleo y a varios de sus subproductos, las cuales desactivan el catalizador. Se ha logrado establecer que la desactivación se divide en dos grupos: reversible, la cual es rápida y debida únicamente al depósito de coque formado durante el craqueo; e irreversible, relacionada con la composición del gasóleo que se utiliza y al porcentaje presente de especies azufradas y/o nitradas. La desactivación reversible, la cual tiene lugar en segundos, es la que se analiza en este trabajo. La desactivación irreversible tiene lugar en intervalos del orden del tiempo de vida del catalizador, el cual es destruido por atrición e impacto, por lo cual es materia de estudio de la operación de la planta. En el modelo desarrollado esta última no se considera.

Y finalmente, dado que el catalizador es sumamente valioso en el sistema, su regeneración constituye un tercer grupo de reacciones que tienen lugar en la unidad de FCC. Éstas, a su vez, se componen de dos grupos principales: a) la combustión del

coque formado, que se lleva a cabo por reacciones heterogéneas no catalíticas y reacciones catalíticas (debidas a aditivos del catalizador); y b) la combustión homogénea, no catalítica, en fase gaseosa, del monóxido de carbono que se forma durante la combustión del coque.

Estos tres tipos de reacciones están agrupados dentro de una sola unidad de reactores, y a partir de este momento, serán referidas con el nombre genérico de “cinética de FCC” (Maya Y., 1998).

#### 2.4.2. Actividad Catalítica

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 la cinética 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).

Una de las expresiones más comunes para la desactivación catalítica es la expresión propuesta por Voorhies (1945), cuya forma general relaciona explícitamente a la cantidad de coque formado con el tiempo de residencia del catalizador en el reactor (Ec. 2.17).

$$C_c = A * t^m \quad (2.17)$$

donde  $A$  y  $m$  son “constantes” que se “ajustan” a los resultados observados. Aunque esta expresión es útil en el modelado de la tasa de formación de coque, puede notarse que carece de la influencia del proceso, *i.e.* la tasa de formación de coque es la misma para cualquier tipo de alimentación, cualquier relación catalizador/gasóleo ( $C/O$ ), cualesquiera condiciones de operación o cualquier conversión de gasóleo.

Froment y Bischoff (1962) propusieron expresiones que relacionan la actividad remanente del catalizador ( $\Phi$ ) con la fracción de superficie no bloqueada por el coque, y

por tanto, disponible para reacción (Ecs. 2.18 a y b), sin embargo la primera de estas expresiones es básicamente la misma que la proposición de Voorhies, definida para un cierto intervalo de operación (Wolf y Alfani, 1982).

$$\Phi = \exp(-A * C_C) \quad (2.18 a)$$

$$\Phi = \frac{1}{(1 + A * C_C)} \quad (2.18b)$$

Szepe y Levenspiel (1968) relacionaron la actividad remanente del catalizador con la fracción de sitios activos que quedan libres para reacción, proponiendo que la tasa de pérdida de actividad puede modelarse desde dos puntos de vista equivalentes: como una función de ella misma (Ec. 2.19), o por una cinética de segundo orden respecto de la concentración de gasóleo sin convertir en el reactor (Ec. 2.20).

$$-\frac{d\Phi}{dt} = k_d \Phi^n \quad (2.19)$$

$$-\frac{d\Phi}{dt} = k'_d C_{\text{gol}}^2 \Phi \quad (2.20)$$

donde  $k_d$ , la constante cinética de la expresión de desactivación, se conoce como “factor de craqueabilidad” del gasóleo. Esta representación sigue siendo aceptada actualmente.

Otro problema que se tiene al considerar la formación de coque en función del tiempo de residencia, únicamente, es que no se consideran los problemas derivados de una modificación en las condiciones de operación (flujos, temperaturas, etc.) por lo que no pueden ser modelados.

En este trabajo se modela la desactivación catalítica mediante una función de tipo hiperbólico (Froment y Bischoff, 1962; Maya-Yescas y col., 2004) (Ec. 2.21).

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

$$\Phi_0 = 0.721 \quad (2.21)$$

Aquí,  $\omega_{\text{CRC}}$  es la masa de coque adsorbido a la superficie del catalizador a condiciones iniciales con respecto a la masa del catalizador,  $\omega_{\text{CSC}}$  es la masa instantánea de coque adsorbido a la superficie del catalizador,  $\alpha$  es un parámetro de desactivación y  $\omega_{\text{CSC min}}$  es la masa mínima de coque necesaria para que el catalizador exhiba desactivación.

### 2.5. Ingeniería del Reactor MAT

Como se mencionó en el Capítulo 1, en el caso de las reacciones de desintegración catalítica, la alternativa para la obtención de parámetros cinéticos en el modelado de reactores industriales es utilizar reactores a escala laboratorio o piloto, conocidos como MAT (Figura 2.3). Es importante recordar que los operadores ‘expertos’ de unidades MAT son capaces de inferir la respuesta de una unidad industrial a un cierto par catalizador/carga (C/O). Esto se debe a que el inventario de catalizador, el tiempo de inyección y la cantidad de carga utilizados en MAT se diseñaron para emular la relación C/O industrial. Así, se pueden encontrar ‘reglas de dedo’ para interpretar los resultados MAT a fin de estimar la respuesta a escala industrial.

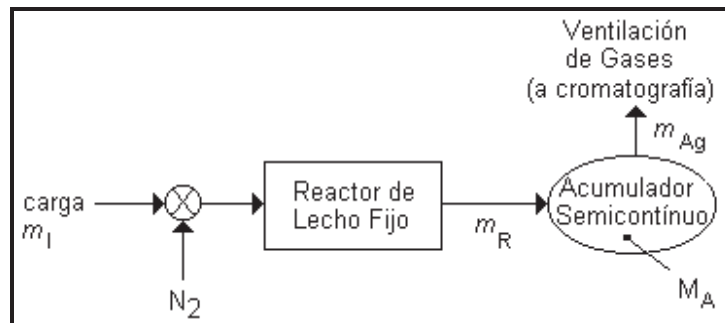


Figura 2.3. Esquema de un dispositivo MAT.

En contraste, durante la estimación de parámetros cinéticos se requiere medir conversión y rendimientos instantáneos en la corriente de salida del reactor ( $m_R$  en la Figura 2.3) en vez de hacerlo en el acumulador semicontinuo que contiene un promedio de las condiciones de salida a lo largo del tiempo  $t_S$ .

Maya-Yescas y col. (2004) propusieron una metodología para calcular datos instantáneos de conversión a la salida del reactor a partir de datos MAT medidos a diferentes tiempos, los cuales incluyen el efecto del mezclado de líquidos; dichos resultados son comparados entre sí a fin de calcular el porcentaje de error introducido si se utilizan los resultados crudos. El análisis se basa en la estimación de la conversión estándar, tanto instantánea como promediada, utilizando un dispositivo para pruebas tipo MAT, a tres tiempos de inyección ( $t_S$ ) y tres temperaturas de reacción diferentes. Utilizaron una carga típica de refinería y un catalizador comercial a condiciones de equilibrio industriales. Los 9 experimentos se realizaron con el mismo espacio velocidad (WHSV).

Debido a la desactivación catalítica experimentada durante el tiempo de 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 ( $m_R$ ) (Maya-Yescas y col., 2004). A fin de encontrar la composición instantánea de la corriente que sale del reactor, se realizó un balance de masa en estado transitorio para el líquido que se encuentra en el acumulador ( $M_A$ ) en función del flujo proveniente del reactor ( $m_R$ ) y del flujo de gases venteados al cromatógrafo ( $m_{Ag}$ ) (Ec. 2.22).

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

$$\text{C.I. } M_A(t = 0) = 0 \quad (2.22)$$

El flujo másico que sale del reactor  $m_R$  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 obtenidos (Tabla VI.2) . La conversión estándar ( $\chi_R = 1 - y_{fSR}$ ) se calcula realizando un balance de masa transitorio para los aceites cíclicos acumulados (Ec. 2.23).

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

$$\text{C.I. } M_{fs}(t = 0) = 0 \quad (2.23)$$

Aquí,  $M_{fs} = M_A \cdot y_{fsA}$ . El balance instantáneo de masa en el acumulador depende de la fracción másica dentro de éste ( $y_{fsA}$ ), en cambio la conversión que se desea calcular es aquella que se observa a la salida del reactor y depende de  $y_{fsR}$ , en función de los diferentes  $t_s$ . Una vez que se dispuso de los resultados a la salida del reactor, fue 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, se realizó un balance de masa para la carga a lo largo del reactor continuo de lecho fijo MAT (Ec. 2.24).

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

$$\text{C.I. } y_{fsR}(z = 0) = 1 \quad (2.24)$$

Aquí,  $z$  es la coordenada axial del reactor,  $u$  es la velocidad del gas y  $\Phi$  es la función de actividad remanente (o desactivación). El catalizador utilizado exhibe una actividad inicial  $\Phi_0 = 0.721$  en fracción peso, la cual decrecerá durante el tiempo que dura el experimento.

Las ecuaciones de balance de masa anteriores para el reactor MAT, fueron simuladas con un programa en *Visual Fortran*, ya existente, desarrollado por los autores Maya-Yescas y col., 2004.

## 2.6. Ingeniería del Reactor Industrial (FCC).

El reactor de la desintegración catalítica conocido como *riser* es un reactor de lecho transportado adiabático. En este proceso la reacción inicia cuando la carga precalentada y el catalizador proveniente del regenerador entran en contacto en la parte inferior del reactor.

El modelo para el reactor industrial desarrollado por León-Becerril y col. (2004), considera el proceso heterogéneo, las fases gas y sólido son modeladas

independientemente. Esto implica la descripción de los fenómenos de transporte de momentum, masa y energía para cada fase.

León-Becerril y col. (2004), proponen las siguientes ecuaciones para el balance de momentum y masa del reactor industrial (*riser*).

El balance de momentum (Ec. 2.25), esta simplificado para el término del gradient de presión total del sistema. Los términos de transferencia de momentum en la interfase gas-sólido para una primera aproximación del modelo.

$$\frac{dP}{dz} = -\rho_p g(1 - \varepsilon) \quad (2.25)$$

$$P(z = 0) = P_o \quad (2.25a)$$

Aquí,  $P$  es la presión total del sistema,  $\rho_p$  es la densidad del catalizador,  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $\varepsilon$  es la fracción de vacío. Las ecuaciones (2.25) y (2.25a) son tomadas en cuenta en la aproximación que incluyen la hidrodinámica del sistema.

Para la fase continua (mezcla gaseosa):

$$u_g \frac{dC_{jg}}{dz} + k_g a_v [C_{jg} - C_{jp}] = 0 \quad (2.26)$$

$$C_{jg}(z = 0) = C_{jgo} \quad (2.26a)$$

Aquí,  $u_g$  es la velocidad promedio de la mezcla gaseosa,  $C_{jg}$  es la concentración del  $j$ -th component en la mezcla gaseosa ( $j$  = carga, gasolina, gas LP, gas seco, coque),  $k_g$  es el coeficiente de transferencia de masa del gas y  $a_v$  es el área de la partícula catalítica.

Para la fase dispersa (partícula catalítica):

$$u_p \frac{dC_{jp}}{dz} - k_g a_v [C_{jg} - C_{jp}] = \varepsilon \rho_g C/O \Phi \mathfrak{R}_j \quad (2.27)$$

$$C_{jp}(z=0) = 0 \quad (2.27a)$$

Aquí,  $u_p$  es la velocidad promedio del catalizador,  $C_{jp}$  es la concentración del  $j$ -th componente en la superficie de la fase sólida,  $\Phi$  es la función de desactivación catalítica y  $\mathfrak{R}_j$  es la velocidad de reacción del  $j$ -th componente.

Balance de energía para la fase continua (mezcla gaseosa):

$$u_g \frac{dT_g}{dz} - \frac{h_g a_v}{Cp_g \rho_g} [T_p - T_g] = 0 \quad (2.28)$$

$$T_g(z=0) = T_{go} \quad (2.28a)$$

Aquí,  $T_g$  es la temperatura de la mezcla gaseosa,  $h_g$  es el coeficiente de transferencia de calor y  $Cp_g$  es el calor específico de la mezcla gaseosa.

Balance de energía para la fase dispersa (partícula catalítica):

$$u_p \frac{dT_p}{dz} + \frac{h_g a_v}{Cp_p \rho_p} [T_p - T_g] = \frac{\varepsilon \rho_g C/O \Phi \mathfrak{R}_j}{Cp_p \rho_p} \sum_j (-\Delta H_{rxn,j}) \quad (2.29)$$

$$T_p(z=0) = T_{po} \quad (2.29a)$$

Aquí,  $T_p$  es la temperatura de la fase sólida,  $Cp_p$  es el calor específico del catalizador y  $\Delta H_{rxn,j}$  es la entalpia específica de la  $j$ -th reacción.

Las ecuaciones de balance de momentum, masa y energía para el reactor industrial fueron simuladas con un programa existente desarrollado por los autores León-Becerril y col. (2004).

---

# **Capítulo 3**

## **Metodología**

---

### Capítulo 3. Metodología

El desarrollo de la metodología del presente trabajo se elaboró respetando el orden cronológico tanto de los objetivos particulares, como del objetivo general, para lo cual se siguieron los siguientes pasos:

1. Se realizó una revisión bibliográfica, donde se estudiaron propuestas previas del mecanismo de reacción de desintegración catalítica de hidrocarburos, además de analizar datos experimentales de cinéticas de desintegración catalítica. Los datos experimentales obtenidos por el reactor MAT no son útiles para modelar la cinética de la reacción en la unidad industrial. Por lo tanto, algunos investigadores (p. ej. Ancheyta-Juárez y col., 1997; Maya-Yescas y col., 2004; Viera y col., 2004; Jiménez-García y col., 2007), han modificado el procedimiento estándar para obtener índices de conversión y de producción. Los factores cinéticos estimados exhiben valores relativos de las velocidades de reacción que se puede utilizar para inferir el comportamiento de reactores industriales (Ancheyta-Juárez y col., 1997). Esta situación se presenta porque hay una proporcionalidad lineal entre las velocidades cinéticas determinadas en el reactor MAT y las que se utilizan para modelar los reactores industriales. Esto es posible si y solo si la energía de activación aparente estimada en reactores a escala laboratorio es igual a la utilizada para modelar los reactores industriales, lo cual ha sido observado experimentalmente (Maya-Yescas y col., 2004). Esta simple aproximación sugerida no implica que la cinética de la reacción no sea igual en los dos reactores, puesto que las moléculas en el nivel de la reacción química no saben en qué tipo de sistema existen, sino que el paso controlante es el mismo en ambos sistemas (Froment y Bischoff, 1990).
2. Se estudió de bibliografía la pérdida de actividad catalítica en el reactor experimental (MAT) y en el reactor industrial (FCC), mediante esquemas que han corroborado esta pérdida experimentalmente. Para considerar el decaimiento de la actividad del catalizador, una desactivación hiperbólica debido al depósito de coque fue considerada (Froment y Bischoff, 1962).

3. Se estudiaron los fenómenos de transporte en el proceso de desintegración catalítica en la interfase así como los fenómenos simultáneos de difusión-reacción de los esquemas cinéticos seleccionados. Para estimar los posibles efectos de la transferencia de masa intra-partícula, se calculó el módulo de Thiele para cada una de las reacciones (Froment y Bischoff, 1990). El segundo paso limitante en la transferencia de masa puede estar localizado en la interfase gas-sólido de la partícula, esta resistencia debe ser común para el sistema de reacciones. Sin embargo, si se utilizan los modelos pseudo-homogéneos no es posible discriminar entre la influencia de las resistencias externas de la transferencia de masa y la velocidad cinética intrínseca.

4. Partiendo de la revisión bibliográfica, se eligieron dos mecanismos de reacción para la desintegración de gasóleos que fueran factibles para ser escalados. El primero propuesto por Ancheyta-Juárez y col., (1997); este mecanismo cinético propone un modelo de cinco compuestos aglomerados y ocho reacciones posibles (Figura 3.1); el reactor industrial fue simulado usando el modelo (León-Becerril y col., 2004).

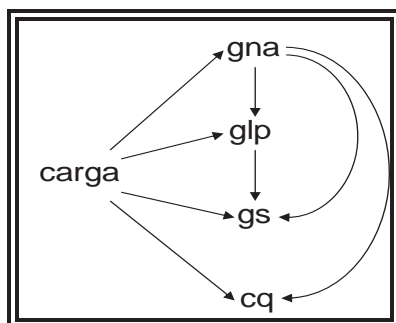


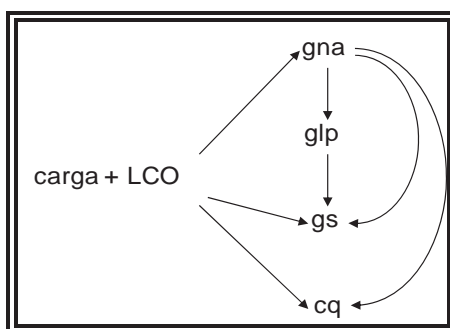
Figura 3.1. Modelo cinético cinco compuestos aglomerados.

5. Se propuso una metodología de escalamiento de datos cinéticos entre los reactores de laboratorio (MAT) e industrial (FCC). Durante la simulación de la unidad industrial, suponiendo que se conservan las energías de activación, los factores de frecuencia ( $k_{0j}$ ) propuestos por los autores fueron escalados dividiendo cada uno de los factores de cada reacción por el factor de frecuencia ( $k_{0c-g}$ ) para la reacción carga→gasolina (Ec. 3.1), manteniendo constante el valor de las relaciones  $\sigma$ , a fin de minimizar el error de estimación del rendimiento a gasolina.

$$\sigma_j = \frac{k_{0j}}{k_{0j-g}} \quad (3.1)$$

El modelo matemático fue solucionado usando una rutina numérica comercial disponible (Press y col., 1997).

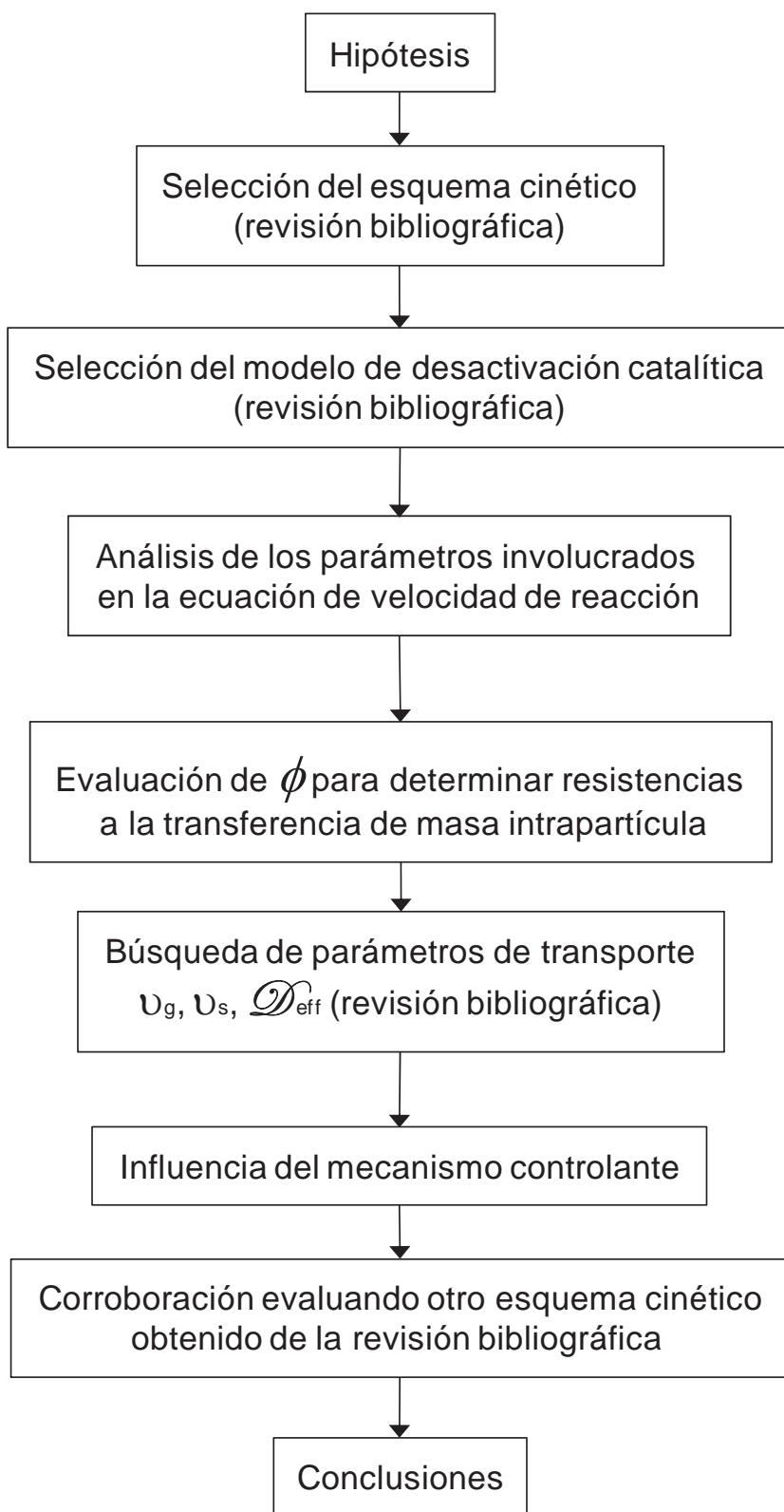
6. Se validó el método de escalamiento con un segundo mecanismo de reacción propuesto por Araujo-Monroy y col. (2006), este mecanismo propone un modelo cinético de 6 compuestos aglomerados con 9 posibles reacciones (Figura 1.6). Este modelo cinético fue transformado a 5 compuestos aglomerados tomando en cuenta que la reacción de carga  $\rightarrow$  LCO no se considera en el mecanismo anterior, lo cual lleva a un modelo de 5 compuestos aglomerados (Figura 3.2).



**Figura 3.2. Modelo cinético de Araujo-Monroy para cinco compuestos aglomerados.**

Igualmente, el modelo matemático fue resuelto usando como base los resultados obtenidos con este método para el esquema de cinco compuestos aglomerados. Con el fin de escalar los factores de frecuencia, se realizó una sumatoria de los factores de frecuencia para cada reacción, dichos valores fueron escalados al igual que el esquema de Ancheyta-Juárez y col. (1997), dividiendo cada uno de los factores por el factor de frecuencia para la reacción carga  $\rightarrow$  gasolina (Ec. 3.1), manteniendo constante el valor de las relaciones  $\sigma$ , a fin de minimizar el error de estimación del rendimiento a gasolina.

Para la predicción de rendimientos se utilizó un programa (Maya-Yescas y col., 2004) en *Visual Fortran*, que simula el reactor a escala laboratorio (MAT). La Metodología se representa en el siguiente Diagrama de Flujo:



---

## **Capítulo 4**

### **Resultados y Discusión**

---

## Capítulo 4. Resultados y Discusión

A fin de corroborar que el escalamiento lineal de los factores de frecuencia es posible, se procedió a evaluar las resistencias intrapartícula para conocer la situación del proceso difusión-reacción. Para ello que se calculó el módulo de Thiele para el esquema de Ancheyta-Juárez y col. (1997) (Tabla 4.1). Los cálculos realizados se encuentran en el Anexo E.

**Tabla 4.1. Modulo de Thiele de cada reacción (Ancheyta-Juárez y col.,1997).**

Orden	Reacción	Coeficiente $k_v$ , ( $s^{-1}$ )			Modulo de Thiele, $\phi$		
		793.15 K	808.15 K	823.15 K	793.15 K	808.15 K	823.15 K
2	carga → gasolina	$6.03 \cdot 10^{-6}$	$7.08 \cdot 10^{-6}$	$8.27 \cdot 10^{-6}$	1.1063	1.1881	1.2724
2	carga → gas LP	$1.08 \cdot 10^{-6}$	$1.25 \cdot 10^{-6}$	$1.44 \cdot 10^{-6}$	0.4687	0.4998	0.5317
2	carga → gas seco	$1.72 \cdot 10^{-7}$	$1.98 \cdot 10^{-7}$	$2.26 \cdot 10^{-7}$	0.1868	0.1985	0.2104
2	carga → coque	$7.42 \cdot 10^{-6}$	$8.11 \cdot 10^{-6}$	$8.84 \cdot 10^{-6}$	1.2272	1.2714	1.3152
1	gasolina → gas LP	$1.93 \cdot 10^{-7}$	$2.37 \cdot 10^{-7}$	$2.89 \cdot 10^{-7}$	1.6200	1.7958	1.9833
1	gasolina → gas seco	$1.48 \cdot 10^{-5}$	$1.68 \cdot 10^{-5}$	$1.90 \cdot 10^{-5}$	14.2031	15.1356	16.0920
1	gasolina → coque	$6.40 \cdot 10^{-13}$	$7.72 \cdot 10^{-13}$	$9.25 \cdot 10^{-13}$	0.0029	0.0032	0.0035
1	gas LP → gas seco	$5.84 \cdot 10^{-8}$	$6.53 \cdot 10^{-8}$	$7.27 \cdot 10^{-8}$	0.8912	0.9425	0.9947

Se puede observar que algunas reacciones están controladas por cinética y otras por difusión intrapartícula, para ambos esquemas. Sin embargo, el escalamiento de los factores de frecuencia se puede llevar a cabo de manera lineal, por tanto y debido a que la velocidad relativa entre las fases gas y sólido es baja (Villafuerte-Macías y col., 2003), lo que hace probable que el sistema esté controlado por transferencia de masa en la interfase.

Aplicando la metodología de escalamiento para procesos de primer orden (controlados por la transferencia de masa en la interfase, en este caso), se modifican los factores de frecuencia ( $k_{0j}$ ) obtenidos por Ancheyta-Juárez y col. (1997) en el reactor MAT (experimental) y se simula al reactor escala industrial hasta obtener la predicción correcta del rendimiento a gasolina (Tabla 4.2). El resto de los factores se escalan

utilizando el mismo factor  $\sigma$ . Las condiciones de operación industriales (flujo másico de alimentación y la relación másica catalizador/carga) se muestran en el Anexo F.

**Tabla 4.2. Rendimientos observados (industrial), predichos y error de predicción.**

	Carga	Gasolina	Gas LP	Gas Seco	Coque
<b>Rendimiento industrial, %p</b>	27.37	48.23	14.35	5.06	4.99
<b>Rendimiento predicho factores laboratorio, %p (Ancheyta y col., 1997)</b>	0.00	9.81	3.08	41.74	45.37
<b>Error factores laboratorio, %p</b>	-27.37	-38.42	-11.27	36.68	40.38
<b>Rendimiento predicho ajustando <math>k_{0c-g}</math>, %p</b>	26.12	48.23	15.56	5.11	4.98
<b>Error ajustando <math>k_{0c-g}</math>, %p</b>	-1.25	0.00	1.21	0.05	-0.01

Se observa que utilizando los datos “crudos” la estimación no es capaz de inferir los rendimientos del reactor industrial. Sin embargo, el ajuste de un solo factor de frecuencia,  $k_{0c-g}$  y el escalamiento lineal de los otros siete factores, es suficiente para ajustar los rendimientos industriales. El máximo error de predicción después del escalamiento de los factores es de 1.25 % en peso de la carga. Este escalamiento es posible porque existe una relación lineal entre los factores de frecuencia determinados en el laboratorio y los usados para el modelo del reactor industrial (Tabla 4.3).

**Tabla 4.3. Escalamiento de los factores de frecuencia  $k_{0j}$ , esquema de 5 aglomerados.**

Orden	Reacción	$k_{0j}$ (s <sup>-1</sup> ) de laboratorio (Ancheyta-Juárez y col., 1997)	$k_{0j}$ (s <sup>-1</sup> ) escalados
2	carga → gasolina	1409	3.593*10 <sup>-2</sup>
2	carga → gas LP	118	3.01*10 <sup>-3</sup>
2	carga → gas seco	12.7	3.24*10 <sup>-4</sup>
2	carga → coque	36.12	9.21*10 <sup>-4</sup>
1	gasolina → gas LP	500	1.275*10 <sup>-2</sup>
1	gasolina → gas seco	550	1.402*10 <sup>-2</sup>
1	gasolina → coque	6.05E-04	1.54*10 <sup>-8</sup>
1	gas LP → gas seco	0.951	2.42*10 <sup>-5</sup>

Esto confirma que el proceso esta controlado por la transferencia de masa (Maya-Yescas y col., 2004; Jiménez-García y col., 2007) y, además, que para ese intervalo de temperatura la energía de activación aparente en el reactor MAT es igual a la del reactor industrial. Esta energía debe corresponder a la aparente de la combinación de resistencias a la transferencia de masa interfase y la velocidad efectiva de reacción (Ec. 2.8).

De literatura se tomó otro ejemplo que utiliza un esquema de reacción diferente (Araujo-Monroy y col., 2006). Este esquema fue ajustado por los autores utilizando datos provenientes de una unidad industrial. A los datos presentados por los autores se les aplicó un análisis similar al realizado para el primer esquema cinético, además el esquema se redujo de 6 a 5 aglomerados para poder comparar los valores de sus parámetros con los del esquema propuesto por Ancheyta-Juárez y col. (1997). En la Tabla 4.4 se muestran los valores del módulo de Thiele para el segundo esquema cinético analizado. Se puede observar que al igual que el caso anterior, algunas reacciones se encuentran controladas por difusión intrapartícula y otras por cinética.

**Tabla 4.4. Modulo de Thiele de cada reacción (Araujo-Monroy y col., 2006).**

Orden	Reacción	Coefficiente, $k_v, (s^{-1})^{(a)}$	Modulo de Thiele, $\phi$
2	carga → gasolina	5.14E-05	3.23044189
2	carga → gas LP	n.e.	n.e.
2	carga → gas seco	4.04E-11	0.00286312
2	carga → coque	5.25E-07	0.32638536
1	gasolina → gas LP	6.92E-06	9.70471158
1	gasolina → gas seco	2.71E-06	6.07417342
1	gasolina → coque	1.91E-06	5.09245219
1	gas LP → gas seco	n.e.	n.e.

<sup>(a)</sup> T = 794.15 K

En la Tabla 4.5, se muestran los factores de frecuencia de este modelo, a los cuales se les aplicó la misma técnica de escalamiento pero en sentido opuesto (de industrial hacia laboratorio).

**Tabla 4.5. Escalamiento de los factores de frecuencia  $k_{0j}$ , esquema de 5 aglomerados (Sentido opuesto).**

Orden	Reacción	$k_{0j}$ ( $s^{-1}$ ) industriales (Araujo-Monroy y col., 2006)	$k_{0j}$ ( $s^{-1}$ ) escalados a MAT
2	carga → gasolina	$3.59 \cdot 10^{-2}$	1580
2	carga → gas LP	n.e.	n.e.
2	carga → gas seco	$1.52796 \cdot 10^{-7}$	0.00672473
2	carga → coque	$5.68038 \cdot 10^{-4}$	25
1	gasolina → gas LP	$4.49364 \cdot 10^{-3}$	197.77
1	gasolina → gas seco	$1.93133 \cdot 10^{-2}$	850
1	gasolina → coque	$1.59051 \cdot 10^{-2}$	700
1	gas LP → gas seco	n.e.	n.e.

n.e. = no existe la reacción en el esquema cinético.

Después del escalamiento obtenemos valores similares (Tabla 4.6, Figura 4.1) a los observados para el otro esquema estudiado, corroborando así que esta metodología de escalamiento es factible.

**Tabla 4.6. Comparación entre los factores de frecuencia  $k_{0j}$ , de Ancheyta-Juárez y col. (1997) y Araujo-Monroy y col. (2006).**

Orden	Reacción	$k_{0j}$ ( $s^{-1}$ ) de laboratorio (Ancheyta-Juárez y col., 1997)	$k_{0j}$ ( $s^{-1}$ ) escalados a MAT (Araujo-Monroy y col., 2006)
2	carga → gasolina	1409	1580
2	carga → gas LP	118	n.e.
2	carga → gas seco	12.7	0.00672473
2	carga → coque	36.12	25
1	gasolina → gas LP	500	197.77
1	gasolina → gas seco	550	850
1	gasolina → coque	6.05E-04	700
1	gas LP → gas seco	0.951	n.e.

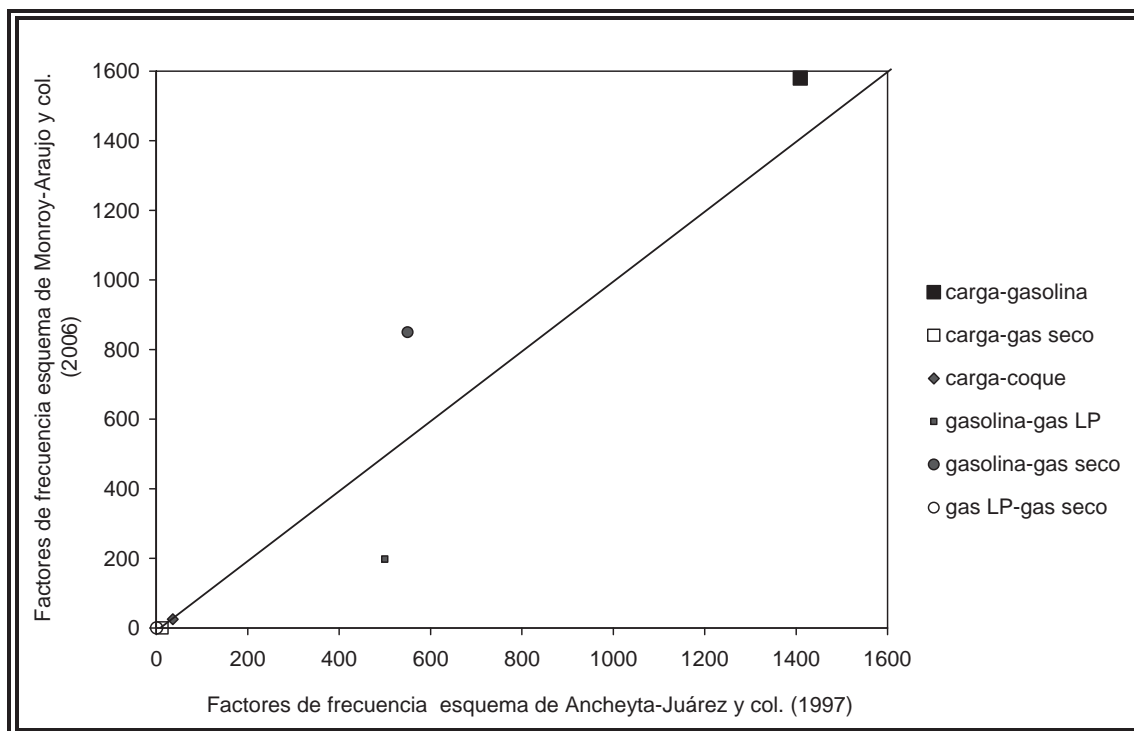


Figura 4.1. Comparación de los factores de frecuencia escalados para ambos esquemas cinéticos.

Una vez que se corroboró que los factores obtenidos son similares, se utilizaron para simular el reactor industrial obteniendo las predicciones mostradas en la Tabla 4.7. Se puede notar que la predicción de rendimientos es buena, por lo que el escalamiento en dirección opuesta también fue exitoso.

Tabla 4.7. Rendimientos observados (industrial), predichos y error de predicción.

	Carga	Gasolina	Gas LP	Gas Seco	Coque
<b>Rendimiento industrial, %p</b>	27.37	48.23	14.35	5.06	4.99
<b>Rendimiento predicho</b>					
<b>ajustando <math>k_{0c-g}</math>, %p</b>	28.80	48.231	12.97	5.97	4.94
<b>Error ajustando <math>k_{0c-g}</math>, %p</b>	1.43	0.00	-1.38	-0.01	-0.05

Aunque existan grandes diferencias entre los reactores MAT (isotérmico, de lecho fijo) con respecto al industrial (no isotérmico, de lecho transportado), se ha visto que es factible el escalamiento de datos del reactor MAT hasta el industrial (FCC).

Al considerar la generación de moléculas (de masa molecular menor a la observable en la carga) debida a la desintegración catalítica de hidrocarburos de mayor peso molecular, se observa una disminución en la densidad de la mezcla reactiva y, por tanto, un incremento de velocidad axial en ella. Sin embargo, el incremento de velocidad relativa catalizador-fluido no cambia significativamente, lo que provoca que el valor de los coeficientes de transferencia de masa y de calor en la interfase gas-sólido, a lo largo del reactor sean relativamente pequeños; y por tanto la velocidad efectiva de la reacción decrece debido a la baja velocidad de transferencia de masa en la interfase.

Así se confirma que el escalamiento de datos cinéticos utilizado por los operadores de reactores industriales es factible debido a que en ambos reactores, MAT e industrial, el proceso global está controlado por la velocidad de transferencia de masa en la interfase gas-sólido. Además, la energía de activación aparente, que es estimada en el reactor MAT, corresponde a aquella de los procesos combinados de transferencia en la interfase y la velocidad efectiva de reacción dentro de la partícula.

---

## **Conclusiones y Trabajo a Futuro**

---

## Conclusiones

- Partiendo de la observación experimental de que los datos cinéticos estimados en reactores de laboratorio se pueden escalar hasta aquellos observados en el reactor industrial, de manera lineal, se propuso que el fenómeno controlante debe estar relacionado a la transferencia de masa.
- Se seleccionaron dos esquemas cinéticos que consideran aglomerados por punto de ebullición, ya que al representar productos observables no introducen incertidumbre adicional; por ello se consideraron escalables.
- Se consideró un modelo ya reportado para la desintegración catalítica, que consta de una expresión hiperbólica en función de la cantidad de coque depositada; corroborado experimentalmente.
- Se evaluó el módulo de Thiele para dos esquemas cinéticos seleccionados, encontrando que a pesar de que algunas de las reacciones se encuentran controladas por difusión intrapartícula y otras por reacción química, el escalamiento lineal da resultados similares.
- Se analizó, de la literatura, la posibilidad de que haya control en la interfase gas-sólido, encontrándose que debido a la velocidad relativa de las fases, que es baja tanto en el MAT como en el reactor industrial, es muy probable que existan resistencias importantes a la transferencia de masa en esa interfase.
- La cinética determinada en reactores de laboratorio, como el MAT por ejemplo, se pudo escalar a la necesaria para modelar reactores industriales, ya que el fenómeno controlante es la resistencia a la transferencia de masa en la interfase.
- Al segundo esquema que se seleccionó de literatura se le aplicó el mismo análisis que al primero. Los resultados indicaron que es posible escalar los datos desde laboratorio hasta reactor industrial y viceversa de manera lineal.

### **Trabajo a Futuro**

- Sería conveniente trabajar con distintos tipos de carga, diferentes relaciones Parafínicos/Nafténicos/Aromáticos, ya que dependiendo del lugar donde sea obtenido el petróleo estas relaciones cambian. Ello daría oportunidad de obtener diferentes predicciones de los rendimientos y conversiones de los productos, con la posibilidad de optimizar las cinéticas adaptándola a los requerimientos de cada tipo de carga.
- Se requiere profundizar en el análisis de la actividad catalítica, a fin de ayudar a mejorar los métodos de escalamiento desarrollados hasta ahora. Se ha venido trabajando con expresiones para la actividad del catalizador que consideran la masa del coque en la superficie del catalizador, el tiempo que el catalizador pasa en la corriente; sin embargo, estas expresiones se consideran semiempíricas.
- Implementar el método por grupos (familias) de hidrocarburos, tal que se pueda inferir la composición Parafinas/Olefinas/Naftenos/Aromáticos de productos. Esto permitiría complementar los conocimientos y aplicarlos a métodos de escalamiento que permitan inferir calidad de los productos de desintegración.

---

## **Bibliografía**

---

---

**Bibliografía**

- Ancheyta-Juárez J., López-Isunza F., Aguilar-Rodríguez E. y Moreno-Mayorga J.C. (1997)**, "A Strategy for Kinetic Parameters Estimation in the Fluid Catalytic Cracking Process", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36, págs. 5170-5174.
- Araujo-Monroy C. y López-Isunza F. (2006)**, "Modeling and Simulation of an Industrial Fluid Catalytic Cracking Riser Reactor Using a Lump-Kinetic Model for a Distinct Feedstock", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, págs. 120-128.
- Aris R. (1975)**, "The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysis", Edit. Oxford University Press, London, Vols. I & II
- Astarita G. (1989)**, "Lumping Nonlinear Kinetics: Apparent Overall Order of Reaction", *AICHE J*, 35, págs. 529-532.
- Astarita G. y Ocone R. (1988)**, "Lumping Nonlinear Kinetics", *AICHE J*, 34, págs. 1299-1309.
- ASTM D-3902-92 (1992)**, "Standard Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test", Filadelfia.EUA
- Berger R.J., Hugh S.E., Marin B.G., Kaptejin F., Moulijn J.A. (2001)**, "Chemical reaction kinetics in practice", *Eurokin*, Volumen 5, no. 1, págs. 30-60.
- Chou M.Y. y Ho T.C. (1988)**, "Continuum Theory for Lumping Nonlinear Reactions", *AICHE J*, 34, págs. 1519-1527.
- Fogler S.H. (2001)**, "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas", Tercera edición, editorial Prentice Hall.
- Forissier M. y Bernard J.R. (1991)**, "Deactivation of cracking catalysts with vacuum gasoils", *Studies on Surface Science and Catalysis* 68, págs. 359-366.
- Froment G.F. (2001)**, "Modeling of catalyst deactivation", *Applied Catalysis A: General* 212, págs. 117-128.

- 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
- Froment G.F. y Bischoff K.B. (1990)**, "Chemical Reactor Analysis and Design", (2<sup>nd</sup> ed.), John Wiley & Sons, New York.
- 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.
- Jiménez-García G., Aguilar-López R., León-Becerril E., Maya-Yescas R. (2007)**, "Scaling of instantaneous data of complex kinetics", *FUEL* 86, pp. 1278-1281.
- 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.
- León-Becerril E., Maya-Yescas R., Salazar S. D. (2004)**, "Effect of modelling pressure gradient in the simulation of industrial FCC risers", *Chemical Engineering J.*, 100, págs. 181-186.
- 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.
- Maya-Yescas R., León-Becerril E. y Salazar-Sotelo D. (2004)**, "Cálculo de Cinéticas Instantáneas a partir de Datos Semicontínuos de Laboratorio", *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 3, págs. 233-239.
- 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, No. 7 págs. 777-780.
- Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. y Flannery B.P. (1997)**, "Numerical Recipes in Fortran 77. The Art of Scientific Computing", (2<sup>nd</sup> ed.), Edit. Press Syndicate of the University of Cambridge, NY

- Venderbosch R.H., Prins W., Van Swaaij W.P.M. (1999)**, "Mass transfer and influence of the local catalyst activity on the conversion in a riser reactor", *Can. J. Chem. Eng.* 77, págs 262–274.
- Venuto P.B. y Habib E.T., (1978)**, "Catalysis-Feedstock-Engineering Interactions in Fluid Catalytic Cracking", *Catalysis Reviews. Science & Engineering*, 18, págs.1-150.
- Villafuerte-Macias E.F., Aguilar-López R., Maya-Yescas R. (2003)**, "Cambio de los Coeficientes de Transferencia en Reactores de Desintegración Catalítica", *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 2, pp. 63-68.
- Voorhies A. Jr. (1945)**, "Carbon formation in catalytic cracking", *Industrial & Engineering Chemistry PDD* 37, págs. 318-322.
- Weekman V.W. (Jr.) (1979)**, "Lumps, Models and Kinetics in Practice", *AIChE Journal*, Monograph Series; No. 11, Vol. 75.
- Weekman V.W., Jr. y Nace D.M. (1970)**, "Kinetics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed, Moving, and Fluid Bed Reactors", *AIChE Journal*, Vol. 16, págs. 397-404.
- Wei J. y Kuo J.C.W. (1969)**, "A Lumping Analysis in Monomolecular Reaction Systems. Analysis of Approximately Lumpable Systems", *Ind. Eng. Chem. Fund*, Vol. 8, No. 1, págs. 114-123.

---

## **Anexos**

---

## Anexos

### Anexo A

#### Respaldo Teórico del Método de Aglomerado

La teoría de aglomerado de especies químicas ha sido ampliamente estudiada ya que simplifica el análisis de sistemas complicados de reacción. Uno de los primeros trabajos que trataron de fundamentarla es el de Wei y Kuo (1969). Su teoría se desarrolla para sistemas exactamente aglomerables, aunque los mismos autores proponen una extensión para sistemas que son solamente aproximadamente aglomerables (Wei y Kuo, 1969).

La alimentación de una unidad de desintegración catalítica (FCC) consiste típicamente en líquidos que a presión atmosférica hierven aproximadamente de 200°C a 595 °C. La forma de selección de los aglomerados (*lumps*) es difícil y puede estar basada en distintos criterios, en el caso particular de la cinética de FCC se acostumbra elegir al intervalo de puntos de ebullición (Jacob y col., 1976; Venuto y Habib, 1978).

Los requisitos para que un grupo de especies químicas pueda ser considerado como un único pseudocompuesto (*lump*), clasifican al proceso de aglomerado de la siguiente manera:

- Aglomerado propio.- Es aquel en la que cada lump posee un significado físico. Cada entidad química involucrada es asignada únicamente a algún grupo aglomerado.
- Aglomerados semipropio e impropio.- Son aquellos en los que una misma especie puede ser asignada a dos o más clases diferentes, a fin de modelar un cierto comportamiento cinético observado. Se considera como semipropio cuando el sistema sigue reacciones monomoleculares e impropio cuando ese no es el caso.

En caso de que un sistema, constituido por  $n$  diferentes especies químicas, sea exactamente aglomerable, se puede describir utilizando un esquema de reacciones monomoleculares (Ec. A.1).

$$\frac{da}{dt} = -\mathbf{K}\mathbf{a} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{C.I.} \quad \mathbf{a}(t = 0) = \mathbf{a}^0 \quad (\text{A.1.1})$$

Aquí  $\mathbf{K}$  representa a la matriz de constantes de reacción monomolecular, la cual tiene las siguientes características:

- 1) Los elementos de la matriz  $\mathbf{K}$  son no-negativos:

$$k_{ij} \geq 0, \quad i \neq j$$

- 2) La masa del sistema se conserva:

$$k_{ii} = \sum_{j=1}^n k_{ji}, \quad i \neq j$$

- 3) Existe una composición de equilibrio en el sistema:

$$\exists \mathbf{a}^* \text{ tal que } \mathbf{K}\mathbf{a}^* = \mathbf{0} \text{ i.e. } k_{ij}a_j^* = k_{ji}a_i^* \quad \forall i, j = 1, n; \quad i \neq j$$

Cuando se realiza un aglomerado de especies químicas, lo que se hace es transformar al vector de composición  $\mathbf{a}$  ( $n \times 1$ ) en un nuevo vector  $\hat{\mathbf{a}}$  ( $\tilde{n} \times 1$ ), mediante una matriz  $\mathbf{M}$  ( $\tilde{n} \times n$ ) de rango  $\tilde{n}$  ( $n \geq \tilde{n}$ ). Esto es,  $\mathbf{M}\mathbf{a} = \hat{\mathbf{a}}$ . Cuando el sistema es exactamente aglomerable, se cumple que, si  $\mathbf{K}$  es la matriz de reacción del sistema aglomerado, entonces:

$$\mathbf{M}\mathbf{K} = \mathbf{K}\mathbf{M} \quad (\text{A.2})$$

Combinando las ecuaciones (A.2) y (A.1), se obtiene:

$$\mathbf{M} \frac{d\mathbf{a}}{dt} = -\mathbf{M}\mathbf{K}\mathbf{a} = -\mathbf{K}\mathbf{M}\mathbf{a} = -\mathbf{K}\hat{\mathbf{a}} \quad (\text{A.3})$$

$$\text{C.I.} \quad \mathbf{M}\mathbf{a}(t = 0) = \mathbf{M}\mathbf{a}^0 = \hat{\mathbf{a}}^0 \quad (\text{A.3.1})$$

Según la ecuación (A.3), dada una condición inicial para el sistema de entidades químicas reaccionantes  $\mathbf{a}$ , se puede obtener un modelo de su comportamiento en un espacio reducido  $\hat{\mathbf{a}}$ , mediante una transformación lineal. Resolviendo la ecuación (A.3) se obtiene:

$$\mathbf{a}(t) = \mathbf{M}^{-1} e^{-\mathbf{K}t} \mathbf{M} \mathbf{a}^0 \quad (\text{A.4})$$

La ecuación (A.4) implica que si se conoce una matriz de reacción para el sistema aglomerado  $\hat{\mathbf{a}}(\mathbf{K})$ , y la matriz de la transformación lineal  $\mathbf{M}$ , entonces el estado del sistema original  $\mathbf{a}(t)$  puede predecirse a partir de la solución para el sistema  $\hat{\mathbf{a}}(t)$ , aun si no se conoce la matriz de reacción ( $\mathbf{K}$ ) del sistema original.

Esta teoría puede aplicarse a sistemas de reacción monomolecular. Su justificación en la aplicación al modelado del sistema de FCC ha sido estudiada por diversos autores. Astarita y Ocone (1988) estudiaron sistemas compuestos por un gran número de especies reaccionantes. Al aglomerar estas especies dentro de una distribución estadística continua, en la que cada especie queda caracterizada por su constante de velocidad de reacción, se puede proponer que reacciones que presentan funcionalidades complicadas con respecto a la concentración de uno de los reactivos, aun si es del tipo Langmuir-Hinshelwood, pueden ser aglomeradas dentro de sistemas de reacciones monomoleculares. Sin embargo, también proponen que cinéticas de segundo orden con respecto de la concentración del reactivo ( $r_A = kC_A^2$ ), como es el caso de la cinética de fraccionamiento del gasóleo, no “deben” ser tratadas como tasas de reacción aglomeradas, ya que se pierde el significado físico del esquema aglomerado.

Los autores basan su idea de significado físico en que sus distribuciones están caracterizadas por dos parámetros. Por ello, al fijar el exponente de la concentración se da un valor arbitrario, que puede no ser el mejor, a uno de los parámetros de la distribución, y entonces el método ya no puede ser aplicado. Posteriormente, Astarita (1989) continuando con el mismo estudio, propone que si se tiene un sistema con un número “grande” de reacciones de tipo monomolecular, entonces, al aglomerar el espacio de concentraciones, se observará que el orden global de la reacción es de dos. Por tanto, si se toma el caso de la cinética de FCC, se tendría que en realidad se pueden estar llevando a cabo un número grande de reacciones monomoleculares. Esta conclusión fue propuesta también por Chou y Ho (1988) durante su estudio de las reacciones que se llevan a cabo en procesos de hidrotratamiento.

## Anexo B

## Valores de Parámetros Cinéticos (Ancheyta-Juárez y col., 1997)

Tabla B.1. Parámetros cinéticos del esquema de Ancheyta-Juárez y col. (1997)

Orden	Reacción	$E_A$ (kJ / kmol)	$k_{0j}$
2	carga $\rightarrow$ gasolina	57,321	1409
2	carga $\rightarrow$ gas LP	52,300	118
2	carga $\rightarrow$ gas seco	49,731	12.7
2	carga $\rightarrow$ coque	31,798	36.12
1	gasolina $\rightarrow$ gas LP	73,220	501
1	gasolina $\rightarrow$ gas	45,187	550
1	gasolina $\rightarrow$ coque	66,526	$6.05 \cdot 10^{-4}$
1	gas LP $\rightarrow$ gas	39,748	0.951

Tabla B.2. Valores de Selectividad a Productos (Ancheyta-Juárez y col., 1997)

Selectividad	Valor <sup>(a)</sup>
$k_1 / k_0$	0.799
$k_{3.1} / k_0$	0.143
$k_{3.2} / k_0$	0.058

<sup>(a)</sup> A T = 500 °C

Donde:

$$\begin{aligned}
 k_1 &= \text{carga} \rightarrow \text{gasolina}, & k_2 &= \text{gasolina} \rightarrow \text{gas} + \text{coque}, \\
 k_{2.1} &= \text{gasolina} \rightarrow \text{gas}, & k_{2.1.1} &= \text{gasolina} \rightarrow \text{gas LP}, \\
 k_{2.1.2} &= \text{gasolina} \rightarrow \text{gas seco}, & k_{2.2} &= \text{gasolina} \rightarrow \text{coque}, \\
 k_3 &= \text{carga} \rightarrow \text{gas} + \text{coque}, & k_{3.1} &= \text{carga} \rightarrow \text{gas}, \\
 k_{3.1.1} &= \text{carga} \rightarrow \text{gas LP}, & k_{3.1.2} &= \text{carga} \rightarrow \text{gas seco}, \\
 k_{3.2} &= \text{carga} \rightarrow \text{coque}, & k_{3.2} &= \text{gas LP} \rightarrow \text{gas seco}, \\
 k_0 &= k_1 + k_3, & k_3 &= k_{3.1} + k_{3.2}, & k_{3.1} &= k_{3.1.1} + k_{3.1.2}.
 \end{aligned}$$

### Anexo C

#### Parámetros Cinéticos para la Desintegración Catalítica (Araujo-Monroy y col., 2006)

Tabla C.1 Propiedades Físicas de la Alimentación del Reactor (Araujo-Monroy y col., 2006).

Propiedad	Tipo de Crudo		
	A	B	C
Composición de Parafinas (% en peso)	54.1	60.5	56.9
Composición de Aromáticos (% en peso)	15.3	22.5	22.2
Composición de Naftenos (% en peso)	30.6	17.0	20.9
Peso Molecular Promedio (kg/mol)	354	387	290

Tabla C.2.1 Parámetros Cinéticos para la reacción carga → LCO; carga → coque.

No.	Reacción	Factor de frecuencia adicional, $\alpha_{0m}$	Energía de Activación, $E_{Am}$ (kcal/kmol)
k <sub>1</sub>	P <sub>1</sub> →P <sub>2</sub>	200000	9500
k <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> →O <sub>2</sub>	300000	10100
k <sub>3</sub>	P <sub>1</sub> →N <sub>2</sub>	50000	10200
k <sub>4</sub>	P <sub>1</sub> →A <sub>2</sub>	300000	10300
k <sub>5</sub>	P <sub>1</sub> →C	2000	10400
k <sub>6</sub>	N <sub>1</sub> →O <sub>2</sub>	400000	11000
k <sub>7</sub>	N <sub>1</sub> →A <sub>2</sub>	600	11100
k <sub>8</sub>	N <sub>1</sub> →C	20000	11200
k <sub>9</sub>	A <sub>1</sub> →A <sub>2</sub>	500000	12000
k <sub>10</sub>	A <sub>1</sub> →C	5000	12100

**Tabla C.2.2 Parámetros Cinéticos para la reacción LCO → gna; LCO → gs; LCO → coque.**

No.	Reacción	Factor de frecuencia adicional, $\alpha_{0m}$	Energía de Activación, $E_{Am}$ (kcal/kmol)
k <sub>11</sub>	P <sub>2</sub> →P <sub>3</sub>	270	10500
k <sub>12</sub>	P <sub>2</sub> →O <sub>3</sub>	629000	9500
k <sub>13</sub>	P <sub>2</sub> →N <sub>3</sub>	56900	9500
k <sub>14</sub>	P <sub>2</sub> →A <sub>3</sub>	120	10500
k <sub>15</sub>	P <sub>2</sub> →C	12000	10400
k <sub>16</sub>	O <sub>2</sub> →P <sub>3</sub>	599000	10500
k <sub>17</sub>	O <sub>2</sub> →A <sub>3</sub>	599000	10500
k <sub>18</sub>	O <sub>2</sub> →C	4.79	11000
k <sub>19</sub>	N <sub>2</sub> →P <sub>3</sub>	536000	11000
k <sub>20</sub>	N <sub>2</sub> →A <sub>3</sub>	5240	11000
k <sub>21</sub>	N <sub>2</sub> →LG	3	13000
k <sub>22</sub>	A <sub>2</sub> →A <sub>3</sub>	3	9200
k <sub>23</sub>	A <sub>2</sub> →LG	7.49	13000
k <sub>24</sub>	A <sub>2</sub> →C	10.80	12800

**Tabla C.2.3 Parámetros Cinéticos para la reacción gna → gLP; gna → gs; gna → coque.**

No.	Reacción	Factor de frecuencia adicional, $\alpha_{0m}$	Energía de Activación, $E_{Am}$ (kcal/kmol)
k <sub>25</sub>	P <sub>3</sub> →P <sub>4</sub>	1290000	10000
k <sub>26</sub>	P <sub>3</sub> →O <sub>4</sub>	375000	10000
k <sub>27</sub>	O <sub>3</sub> →P <sub>4</sub>	3870	10980
k <sub>28</sub>	O <sub>3</sub> →C	0.1650	14000
k <sub>29</sub>	N <sub>3</sub> →O <sub>4</sub>	1240	9900
k <sub>30</sub>	N <sub>3</sub> →LG	74900	14500
k <sub>31</sub>	A <sub>3</sub> →LG	1380000	13500
k <sub>32</sub>	A <sub>3</sub> →C	1.650	14500

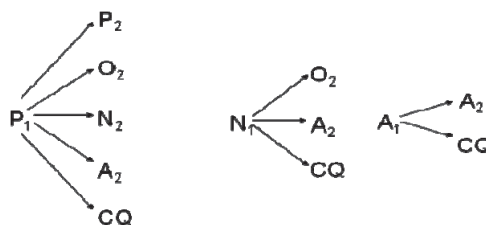
## Anexo D

### Escalamiento de Parámetros Cinéticos para el esquema

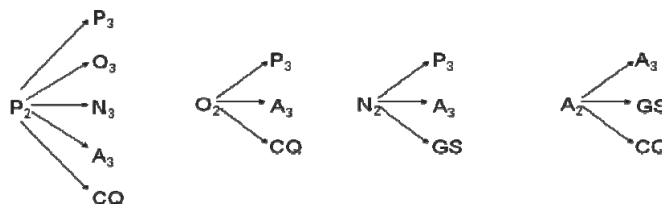
Araujo-Monroy y col. (2006).

Suponiendo que cada uno de los compuestos aglomerados esta constituido por familias (PONA) de Parafinas (P), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A), se proponen los siguientes esquemas de reacción:

Para la Carga ( $P_1$   $N_1$   $A_1$ ):



Para el Aceite cíclico ligero, LCO ( $P_2$   $O_2$   $N_2$   $A_2$ ):



Para la Gasolina ( $P_3$   $O_3$   $N_3$   $A_3$ ):



Y por último para el gas LP ( $P_4$   $O_4$ ):



Tomando parámetros cinéticos para cada familia PONA de los compuestos (Araujo-Monroy y col., 2006), se calculo el factor de frecuencia ( $k_{0j}$ ) y los coeficientes de velocidad ( $k_m$ ) para cada reacción.

Tabla D.1 Cálculo de  $k_{0j}$  y  $k_m$  para cada reacción.

No.	Reacción	$k_{0j}^{(b)}$			$k_m^{(c)}$		
		A	B	C	A	B	C
k <sub>1</sub>	P <sub>1</sub> →P <sub>2</sub>	6689637.774	4444694.275	4874871.757	16247.5934	10795.14135	11839.9436
k <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> →O <sub>2</sub>	10034456.66	6667041.412	7312307.636	16662.7552	11070.98098	12142.4803
k <sub>3</sub>	P <sub>1</sub> →N <sub>2</sub>	1672409.443	1111173.569	1218717.939	2606.59354	1731.8593	1899.47642
k <sub>4</sub>	P <sub>1</sub> →A <sub>2</sub>	10034456.66	6667041.412	7312307.636	14679.1976	9753.076001	10697.0225
k <sub>5</sub>	P <sub>1</sub> →C	66896.37774	44446.94275	48748.71757	91.8520408	61.0278544	66.9344044
k <sub>6</sub>	N <sub>1</sub> →O <sub>2</sub>	13379275.55	8889388.55	9749743.514	12559.875	8344.966721	9152.63009
k <sub>7</sub>	N <sub>1</sub> →A <sub>2</sub>	20068.91332	13334.08282	14624.61527	17.6829341	11.74880296	12.8859049
k <sub>8</sub>	N <sub>1</sub> →C	668963.7774	444469.4275	487487.1757	553.236501	367.5785137	403.154414
k <sub>9</sub>	A <sub>1</sub> →A <sub>2</sub>	16724094.43	11111735.69	12187179.39	8330.53418	5534.930119	6070.62552
k <sub>10</sub>	A <sub>1</sub> →C	167240.9443	111117.3569	121871.7939	78.1898901	51.95051941	56.9785241
k <sub>11</sub>	P <sub>2</sub> →P <sub>3</sub>	9031.010995	6000.337271	6581.076872	11.638589	7.732850641	8.48127067
k <sub>12</sub>	P <sub>2</sub> →O <sub>3</sub>	21038910.8	13978563.49	15331471.68	51098.6812	33950.71956	37236.6227
k <sub>13</sub>	P <sub>2</sub> →N <sub>3</sub>	1903201.947	1264515.521	1386901.015	4622.44032	3071.217715	3368.46396
k <sub>14</sub>	P <sub>2</sub> →A <sub>3</sub>	4013.782664	2666.816565	2924.923054	5.17270621	3.436822507	3.76945363
k <sub>15</sub>	P <sub>2</sub> →C	401378.2664	266681.6565	292492.3054	551.112245	366.1671264	401.606426
k <sub>16</sub>	O <sub>2</sub> →P <sub>3</sub>	20035465.13	13311859.35	14600240.91	25820.4252	17155.47235	18815.856
k <sub>17</sub>	O <sub>2</sub> →A <sub>3</sub>	20035465.13	13311859.35	14600240.91	25820.4252	17155.47235	18815.856
k <sub>18</sub>	O <sub>2</sub> →C	160.2168247	106.4504279	116.7531786	0.1504045	0.099930976	0.10960275
k <sub>19</sub>	N <sub>2</sub> →P <sub>3</sub>	17928229.23	11911780.66	13064656.31	16830.2325	11182.25541	12264.5243
k <sub>20</sub>	N <sub>2</sub> →A <sub>3</sub>	175268.5097	116450.99	127721.64	164.534363	109.319064	119.899454
k <sub>21</sub>	N <sub>2</sub> →LG	100.3445666	66.67041412	73.12307636	0.02652172	0.01762142	0.0193269
k <sub>22</sub>	A <sub>2</sub> →A <sub>3</sub>	100.3445666	66.67041412	73.12307636	0.29474541	0.195833207	0.21478682
k <sub>23</sub>	A <sub>2</sub> →LG	250.5269346	166.4538006	182.5639473	0.06621588	0.043994813	0.04825283
k <sub>24</sub>	A <sub>2</sub> →C	361.2404398	240.0134908	263.2430749	0.10837987	0.072009187	0.07897856
k <sub>25</sub>	P <sub>3</sub> →P <sub>4</sub>	43148163.64	28668278.07	31442922.83	76337.4269	50719.71541	55628.5974
k <sub>26</sub>	P <sub>3</sub> →O <sub>4</sub>	12543070.83	8333801.766	9140384.545	22191.1125	14744.10332	16171.1039
k <sub>27</sub>	O <sub>3</sub> →P <sub>4</sub>	129444.4909	86004.83422	94328.7685	123.066753	81.76737061	89.6811841
k <sub>28</sub>	O <sub>3</sub> →C	5.518951163	3.666872777	4.0217692	0.000774	0.000514258	0.00056403
k <sub>29</sub>	N <sub>3</sub> →O <sub>4</sub>	41475.7542	27557.1045	30224.20489	78.1792932	51.94347865	56.9708019
k <sub>30</sub>	N <sub>3</sub> →LG	2505269.346	1664538.006	1825639.473	255.934283	170.0465227	186.504389
k <sub>31</sub>	A <sub>3</sub> →LG	46158500.64	30668390.5	33636615.12	8886.85743	5904.55951	6476.02931
k <sub>32</sub>	A <sub>3</sub> →C	55.18951163	36.66872777	40.217692	0.00563807	0.003746018	0.00410857

$$^{(b)} k_{0j} = \alpha_{0m} [25 (A/N)^{-0.42}]$$

$$^{(c)} k_m = k_{0j} * e^{(-E_{Am}/R_g * T)}$$

$$\text{donde: } R_g = 1.987 \text{ kcal/kmol}^*K,$$

$$T = 794.15 \text{ K}$$

**Tabla D.2 Sumatorias de los coeficientes de velocidad ( $k_m$ ) y los factores de frecuencia ( $k_{oj}$ ).**

Reacción	$k_m$			$k_{oj}$		
	A	B	C	A	B	C
carga→gasolina	124356.7388	82624.45644	90621.22257	81116540.8	53895029.4	59111232.5
gasolina→gas + coque	107872.5835	71672.13988	78608.8916	104525985	69448610.6	76170159.2
gasolina→gas	107872.5771	71672.13562	78608.88693	104525925	69448570.3	76170114.9
gasolina→gas LP	98729.78536	65597.52958	71946.35323	55862154.7	37115641.8	40707860.4
gasolina→gas seco	9142.791712	6074.606033	6662.533698	48663770	32332928.5	35462254.6
gasolina→coque	0.006412073	0.004260276	0.004672605	60.7084628	40.3356005	44.2394612
carga→gas + coque	1274.483415	846.7856302	928.7413481	1304830.24	866948.508	950855.68
carga→gas	0.0927376	0.061616233	0.067579729	350.871501	233.124215	255.687024
carga→gas LP	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
carga→gas seco	0.0927376	0.061616233	0.067579729	350.871501	233.124215	255.687024
carga→coque	1274.390677	846.724014	928.6737684	1304479.37	866715.384	950599.993
gas LP→gas seco	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.

**Tabla D.3. Valores de los coeficientes cinéticos aglomerados a similitud del esquema de Araujo-Monroy y col. (2006).**

Reacción	$k_{oj}$			Relaciones $\sigma$
	A	B	C	
carga → gasolina	81116540.8	53895029.4	59111232.5	1
carga → gas LP	0	0	0	0
carga → gas seco	350.871501	233.124215	255.687024	$4.3255 \cdot 10^{-6}$
carga → coque	1304479.37	866715.384	950599.993	0.01608155
gasolina → gas LP	55862154.7	37115641.8	40707860.4	0.6886654
gasolina → gas seco	48663770	32332928.5	35462254.6	0.59992413
gasolina → coque	60.7084628	40.3356006	44.2394612	$7.4841 \cdot 10^{-7}$

**Tabla D.4. Selectividad a Productos.**

Selectividad	Valor		
	A	B	C
$k_1 / k_0$	0.984419551	0.984419551	0.984419551
$k_{3.1} / k_0$	$4.18985 \cdot 10^{-6}$	$4.18985 \cdot 10^{-6}$	$4.18985 \cdot 10^{-6}$
$k_{3.2} / k_0$	0.015576259	0.015576259	0.015576259

## Anexo E

### Estimación y Cálculos del Módulo de Thiele

Para reacciones irreversibles de orden  $n \geq -1$ , sobre soportes de cualquier geometría, Froment y Bischoff (1990) encuentran que el módulo de Thiele puede expresarse por:

$$\phi = \frac{V_p}{S_x} \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{k_v (C_s^s)^{n-1}}{\mathcal{D}_{eff}}} \quad (2.15)$$

Aquí:  $\phi$  =Modulo de Thiele

$S_x$  es la superficie externa de la pastilla

$V_p$  = volumen de partícula

$n$  = orden de la reacción

$k_v$  = Coeficiente cinético,  $k_v = k_0 \exp (-E_A/R_g T_x)$

$C_s^s$  = Concentración molar del reactante en la superficie del catalizador

$\mathcal{D}_{eff}$  = Difusividad efectiva de transporte

$R_g$  = Constante de los gases

$T_x$  = temperatura de la reacción

$E_A$  = Energía de Activación

Para el cálculo del modulo de Thiele, se tienen los siguientes datos del reactor escala laboratorio (MAT):

Flujo de la carga,  $m_f = 0.0000177$  kg/s

Flujo molar de la carga,  $M_f = 3.6875E-08$  kmol/s

Flujo de nitrógeno,  $m_{N_2} = 6.25E-07$  kgr/s

Flujo molar de nitrógeno,  $M_{N_2} = 2.23E-08$  kmol/s

Flujo molar total,  $M_T = 5.92E-08$

Moles totales,  $N_T = 5.92E-08$  kmol/s

Fracción molar de la carga,  $y_{carga} = 3.77E-01$

Fracción molar de nitrógeno,  $y_{N_2} = 3.77E-01$

Difusividad de la carga =  $1E-17$  m<sup>2</sup>/s \*

Difusividad de la gasolina =  $1E-17$  m<sup>2</sup>/s \*

Difusividad del gas LP =  $1E-16$  m<sup>2</sup>/s \*

Diámetro de la partícula,  $d_p = 7E-05$  m

Radio de la partícula,  $r_p = 3.5E-05$  m

Presión =  $P_{man} = 4$  KPa (Froment G.F. y Bischoff K.B, 1990)

Presión total =  $P = 105.3$  KPa

Constante de los gases ideales,  $R_g = 8.31434$  kJ/kmol\*K =  $8.31434$  Pa\*m<sup>3</sup>/kmol\*K

\* La difusividad de la carga, gasolina y gas LP, fueron tomadas del libro *Chemical Reactor Analysis and Design*, (2<sup>nd</sup> ed.) Froment G.F. y Bischoff K.B, 1990, pág. 145

Se requiere del valor de la concentración molar del reactante (dato no reportado) por lo que, mediante la ecuación de gases ideales se realizaran los cálculos pertinentes para la obtención de ésta:

$$PV_T = N_T R_g T_X$$

Despejando para el volumen total (Tabla E.1):

$$V_T = \frac{N_T R_g T_X}{P}$$

$$V_T = \frac{(5.92E - 08 \text{ kmol/s})(8314.34 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{kmol} \cdot \text{K}) T_X}{105300 \text{ Pa}}$$

La concentración total (Tabla E.1) será calculado mediante la siguiente expresión:

$$C_T = \frac{N_T}{V_T}$$

$$C_T = \frac{(5.92E - 08 \text{ kmol/s})}{V_T (\text{m}^3/\text{s})}$$

Por tanto, la concentración molar del reactante (Tabla E.1) se define por la siguiente ecuación:

$$C_s^s = C_T * y_{\text{carga}}$$

**Tabla E.1. Concentración molar de la Carga, volumen y concentración total.**

Valor	793.15 K	808.15 K	823.15 K
$V_T$ (m <sup>3</sup> /s)	$3.70702 \cdot 10^{-6}$	$3.77713 \cdot 10^{-6}$	$3.84723 \cdot 10^{-6}$
$C_T$ (kmol/m <sup>3</sup> )	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$1.57 \cdot 10^{-2}$	$1.54 \cdot 10^{-2}$
$C_{\text{carga}}$ (kmol/m <sup>3</sup> )	$9.95 \cdot 10^{-3}$	$9.76 \cdot 10^{-3}$	$9.58 \cdot 10^{-3}$

Para el término de la superficie y volumen de la partícula,  $V_p/S_x$ , sabemos que:

$$V_p = \frac{4\pi r_p^3}{3} \qquad S_x = 4\pi r_p^2$$

Por tanto:

$$\frac{V_p}{S_x} = \frac{4\pi r_p^3}{4\pi r_p^2} \qquad \frac{V_p}{S_x} = \frac{r_p}{3}$$

$$\frac{V_p}{S_x} = \frac{3.5E-07 \text{ m}}{3}$$

$$\frac{V_p}{S_x} = 1.17E-05 \text{ m}$$

Calculando el coeficiente cinético ( $k_v$ ) (Tabla E.2), para los tres experimentos usando los factores de frecuencia optimizados del primer esquema.

**Tabla E.2. Coeficiente Cinético para cada reacción esquema de Ancheyta y col. (1997).**

Orden	Reacción	$E_A/R_g^{(a)}$ (K)	$k_{0j}$ ( $s^{-1}$ )	$k_v$ ( $s^{-1}$ )		
				793.15 K	808.15 K	823.15 K
2	carga → gasolina	6894.23333	3.59E-02	6.03E-06	7.08E-06	8.27E-06
2	carga → gas LP	6290.33693	3.01E-03	1.08E-06	1.25E-06	1.44E-06
2	carga → gas seco	5981.35269	3.24E-04	1.72E-07	1.98E-07	2.26E-07
2	carga → coque	3824.47674	9.21E-04	7.42E-06	8.11E-06	8.84E-06
1	gasolina → gas LP	8806.47171	1.28E-02	1.93E-07	2.37E-07	2.89E-07
1	gasolina → gas	5434.82705	1.40E-02	1.48E-05	1.68E-05	1.90E-05
1	gasolina → coque	8001.35669	1.54E-08	6.40E-13	7.72E-13	9.25E-13
1	gas LP → gas	4780.65607	2.42E-05	5.84E-08	6.53E-08	7.27E-08

<sup>(a)</sup>  $R_g = 8.31434 \text{ kJ/kmol}\cdot\text{K}$

Sustituyendo en la Ec. 2.15, se obtiene el modulo de Thiele (Tabla E.3) para cada reacción a las tres distintas temperaturas:

**Tabla E.3. Módulos de Thiele de cada reacción esquema de Ancheyta y col. (1997).**

Orden	Reacción	Modulo de Thiele, $\phi$		
		793.15 K	808.15 K	823.15 K
2	carga → gasolina	1.10637367	1.188138491	1.272419482
2	carga → gas LP	0.4687827	0.499882647	0.531709479
2	carga → gas seco	0.1868762	0.198554788	0.210462054
2	carga → coque	1.22720494	1.271402709	1.315272378
1	gasolina → gas LP	1.62006007	1.795898783	1.983360403
1	gasolina → gas	14.203102	15.13563625	16.0920595
1	gasolina → coque	0.00295195	0.003241671	0.003547698
1	gas LP → gas	0.89128108	0.9425577	0.994754305

Para obtener el Módulo de Thiele para el esquema de Araujo-Monroy y col. (2006), se calculó el coeficiente cinético ( $k_v$ ) utilizando los factores de frecuencia optimizados.

**Tabla E. 4. Coeficientes Cinéticos para cada reacción esquema de Araujo-Monroy y col. (2006).**

Orden	Reacción	$E_A/R_g^{(a)}$ (K)	$k_{0j}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_v$ (s <sup>-1</sup> )
				794.15 K
2	carga → gasolina	5200.01187	$3.59 \cdot 10^{-2}$	$5.14 \cdot 10^{-5}$
2	carga → gas LP	n.e.	n.e.	n.e.
2	carga → gas seco	6541.95041	$1.53 \cdot 10^{-7}$	$4.04 \cdot 10^{-11}$
2	carga → coque	5548.07718	$5.68 \cdot 10^{-4}$	$5.25 \cdot 10^{-7}$
1	gasolina → gas LP	5142.97948	$4.49 \cdot 10^{-3}$	$6.92 \cdot 10^{-6}$
1	gasolina → gas	7045.17737	$1.93 \cdot 10^{-2}$	$2.71 \cdot 10^{-6}$
1	gasolina → coque	7170.98411	$1.59 \cdot 10^{-2}$	$1.91 \cdot 10^{-6}$
1	gas LP → gas	n.e.	n.e.	n.e.

<sup>(a)</sup>  $R_g = 8.31434$  kJ/kmol\*K

Aplicando la Ec. (2.15) se obtiene el Módulo de Thiele (Tabla E.5) para cada reacción.

**Tabla E. 5. Módulo de Thiele para cada reacción esquema de Araujo-Monroy y col. (2006).**

Orden	Reacción	Modulo de Thiele, $\phi$
		794.15 K
2	carga → gasolina	3.23044189
2	carga → gas LP	n.e.
2	carga → gas seco	0.00286312
2	carga → coque	0.32638536
1	gasolina → gas LP	9.70471158
1	gasolina → gas seco	6.07417342
1	gasolina → coque	5.09245219
1	gas LP → gas seco	n.e.

## Anexo F

### Condiciones de Operación de los Reactores.

#### F.1. Reactor Industrial (FCC)

Las unidades de desintegración catalítica procesan destilados intermedios de vacío, principalmente gasóleos. Esta operación se lleva a cabo en un reactor de lecho transportado conocidos como "risers" o "elevadores", cuyas características son:

- Al reactor se le considera de lecho transportado y heterogéneo.
- Ambas fases se desplazan en flujo pistón.
- La carga se evapora y se mezcla con el catalizador de modo espontáneo.
- El reactor no tiene salidas ni entradas laterales.
- Las reacciones de desintegración son únicamente catalíticas.
- El gas disminuye su densidad debido a la generación de moléculas de peso molecular menor por las reacciones de desintegración.

Las condiciones de operación consideradas para el reactor industrial se muestran en la Tabla F.1.

**Tabla F.1. Condiciones de operación y resultados de la unidad industrial (Maya-Yescas, 1998)**

Calor específico de los gases en el regenerador, $C_{p_{reg}}$ (kJ / kg K)	0.9601
Calor específico del gasóleo, $C_{p_g}$ (kJ / kg K)	1.2582
Calor específico de la partícula catalítica, $C_{p_s}$ (kJ / kg K)	1.3820
Calor específico de vaporización, $\Delta H_{vap}$ (kJ / kmol)	475.0
Coefficiente de transferencia de calor en el reactor, $h_g$ (W / m <sup>2</sup> K)	$5.5 \cdot 10^{-3}$
Coefficiente de transferencia de calor en el regenerador, $h_g$ (W / m <sup>2</sup> K)	$3.7 \cdot 10^{-1}$
Coefficiente de transferencia de masa en el reactor, $k_g$ (m / s)	$1.75 \cdot 10^{-4}$
Coefficiente de transferencia de masa en el regenerador, $k_g$ (m / s)	$4.8 \cdot 10^{-4}$
Densidad de la partícula catalítica, $\rho_s$ (kg / m <sup>3</sup> )	1305.0
Diámetro de la entrada del reactor, $D_b$ (m)	0.813
Diámetro de la salida del reactor, $D_t$ (m)	1.220

**Continuación...Tabla F.1. Condiciones de operación y resultados de la unidad industrial (Maya-Yescas, 1998)**

Diámetro de la partícula catalítica, $D_p$ (m)	$6.02 \cdot 10^{-5}$
Flujo másico de gasóleo alimentado, $m_{gol}$ (kg / s)	66.34
Flujo volumétrico de aire alimentado ( $m^3$ / s)	28.14
Fracción vacía a la entrada del reactor, $\varepsilon_1$	0.90
Fracción vacía promedio en el regenerador, $\varepsilon_{reg}$	0.4098
Fracción másica de coque que provoca desactivación del catalizador, $\omega_{c\infty}$	0.044
Fracción másica de coque en el catalizador regenerado, $\omega_{coq}$	0.001
Longitud del reactor, L (m)	30.0
Peso molecular gases volátiles (daltons)	45.3
Presión de operación del reactor, P (bar)	2.65
Presión de operación del regenerador, $P_{reg}$ (bar)	1.89
Relación catalizador / aceite, C/O	6.94
Temperatura de alimentación del gasóleo (K)	583.3
Temperatura de entrada al riser (K)	840.0
Temperatura de operación del regenerador (K)	925.0
Volumen del regenerador ( $m^3$ )	2.407

## F.2. Reactor a escala laboratorio (MAT)

Utilizando una unidad tipo MAT se analizó la conversión estándar, tanto instantánea como promediada a tres tiempos de inyección ( $t_s$ ) y tres temperaturas de reacción ( $T_{rx}$ ) diferentes; empleando una carga típica de flujo  $m_i = 0.0177$  gr/s, y un catalizador comercial a condiciones de equilibrio industriales.

Se efectuaron 9 experimentos con el mismo espacio velocidad  $WHSV = 16$ ; además se registraron los datos de rendimiento a aceites cíclicos ( $y_{fsA}$ ), considerados como producto no convertido, y a coque ( $\omega_{CSC}$ ) obtenidos durante el procedimiento estándar MAT (Tabla F.2). Los experimentos se llevaron a cabo por triplicado (Maya-Yescas y col., 2004).

**Tabla F.2: Condiciones de operación y resultados de la unidad MAT  
(Maya-Yescas y col., 2004)**

$T_{rx}$ (°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

## Anexo G

## Publicación en Revista Internacional.

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Fuel 86 (2007) 1278–1281

[www.fuelfirst.com](http://www.fuelfirst.com)

## Scaling-up of instantaneous data of complex kinetics

G. Jiménez-García<sup>a</sup>, R. Aguilar-López<sup>b</sup>, E. León-Becerril<sup>a</sup>, R. Maya-Yescas<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo Edificio M, Ciudad Universitaria, 59060 Morelia, Michoacán, Mexico<sup>b</sup> Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Azc, México, D.F., MexicoReceived 3 March 2006; received in revised form 28 September 2006; accepted 2 November 2006  
Available online 29 November 2006

## Abstract

Kinetic data related to complex mixtures of reactants and catalysts are necessary to simulate design and rate industrial chemical reactors. In the particular case of Fluidised-bed Catalytic Cracking, the main reaction takes place in riser reactors; whereas laboratory data are obtained in small fixed bed reactors. Even though this important difference in size and hydrodynamics, laboratory reactors are used to estimate, accurately, yield to products and apparent activation energies of the reactions proposed; however estimated frequency factors are very different from the ones observed at industrial reactors. In this work a scaling-up of frequency factors is performed, assuming that activation energies estimated in laboratory are correct. The adjusting effort is minimised because it is necessary to scale-up only one of the reaction rates and the rest of them are fitted proportionally to the first one. A 5-lump kinetic scheme for catalytic cracking of vacuum gas oils is used to test this approach; prediction obtained for industrial yields is very accurate.  
© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Catalytic cracking; Chemical kinetics; Scaling-up

## 1. Introduction

Kinetic rate expressions are the translation of our understanding of chemical reactions into mathematics to be used in reactor design, operation and rating. Although there is great interest on the study of chemical kinetics in industry, there is also great awareness of the scope of improvement in their understanding [1]. Even when it is well known that each combination feedstock/catalyst has to be evaluated experimentally, the high costs that research in chemical kinetics represent and the lack of time consequence of industrial production objectives obstruct deep industrial studies on chemical kinetics. One alternative is the use of kinetic models, evaluated at laboratory scale prototypes, to emulate the behaviour of larger and complex systems, such as the Fluidised-bed Catalytic Cracking (FCC) process. In this process, data obtained in Micro-

Activity Test (MAT) reactors, designed to compare the behaviour of different catalysts during cracking [2], are used by industrial operators to infer the relative yield to commercial products, such as gasoline and Liquid-Petroleum Gas (LPG).

Nevertheless, it is important to note that even when MAT and industrial FCC reactors are very different, yield to products is similar for each Catalyst/Feedstock ratio at constant temperature; furthermore, relative rates of reactions also exhibit the same trend in both reacting systems [3]. Therefore, there is a linear relationship between reaction rates determined in a MAT reactor and those observed in industrial units; this situation is possible only if *apparent* activation energies are the same in both systems, then the scaling of reaction rates is linear and depends on the absolute value of the apparent frequency factors of the reaction rate expression [4].

Additionally, in catalytic cracking reactions there is another problem mixed with determination of kinetic rates, which is the catalyst activity decay (called "deactivation") due to coke deposits on catalyst's surface. Coke is a solid

\* Corresponding author. Tel.: +52 443 327 3584x105; fax: +52 443 316 7176.

E-mail address: [rmayay@zeus.unich.mx](mailto:rmayay@zeus.unich.mx) (R. Maya-Yescas).

product of cracking reactions, generated by several mechanisms, such as disproportion, dehydrogenation, condensation and so on [5]. This deposition of coke blocks catalyst pores and provokes an asymptotic decay of activity, from its initial value (before cracking reactions) up to a minimum, its final value is related to type of feedstock and type of catalyst used in the process: in this work, this decay is modelled by correlation to the coke amount deposited on catalyst surface [4], which can be separated from intrinsic kinetics.

On the other hand, a common problem related to modelling catalytic cracking reactions is that, as it is common in refining processes, feedstock and products are a blend of hundreds or even thousands of compounds; therefore it is necessary to use some kind of lumping procedure [6]. This situation provokes uncertainty because it is possible to propose many probable reaction paths for a big set of compounds; usually the fitting of this kind of reaction schemes is done via the estimation of both sets of kinetic parameters, frequency factors and activation energies, for every reaction path. For example, the 10-lump reaction scheme developed in [7] has been fitted several times obtaining different kinetic parameters, as can be found in [8,9].

In order to formalise this approach, the group of Froment has proposed a theoretical/practical strategy to model complex kinetics, such as catalytic cracking [10]. This approach classifies the different reactions that each hydrocarbon family can experiment and defines a smaller set of basic or “single” kinetic parameters and a complementary set of thermodynamic constrains to be calculated. However, this strategy is not easy to apply in ordinary industrial laboratories because of several factors; firstly, it is not common that feedstock characterisation to be available; secondly, estimation of thermodynamic parameters is seen as not an easy approach by industry people [1].

Therefore, the objective of this work is to present a methodology to scale-up frequency factors obtained in a laboratory MAT reactor to a mathematical model for an industrial catalytic cracking riser reactor, considering that there is not detailed analysis of feedstock and products.

## 2. Methodology

The MAT reactor is a standard tool to determine conversion and selectivity of a certain kind of feedstock reacting on a certain type of catalyst [2,11]. It consists of a small fixed bed reactor, where feedstock is injected during a finite period of time; products are analysed later by chromatography. Experimental data obtained from this unit are not useful to determine reaction kinetics. Hence, some researchers have modified the standard procedure (e.g. [3,4,11]) in order to obtain rates of conversion and production. Kinetic factors estimated by this procedure are not useful to model industrial risers, however relative value of reaction rates can be used to infer the behaviour of industrial risers [3,4]. Moreover, different researchers esti-

mate different values for reaction rates, but the relative value of reaction rate constants preserves. This situation arises because there is a linear proportionality among kinetic rates determined in the MAT reactor and those that are used to model riser reactors. The only way this could happen is if the apparent activation energy estimated in laboratory reactors is the same of that used to model industrial risers [3,11].

The simple approach suggested here does not imply anything about the kinetics of the reaction not being the same in the two reactors, since molecules on the level of chemical reaction do not know what type of system they exist in [12]. In order to estimate the possible effects of intra-particle mass transfer, Thiele's modulus were calculated for each reaction (Table 1) using diffusion data from [12]; the conclusion is that almost every reaction is limited by mass transfer rate instead of by chemical kinetics.

The second mass transfer limiting step could be located at the gas–solid particle inter-phase. This resistance should be common for the set of reactions, and some later steps are just linearly dependent upon that limiting step. However, if pseudo-homogeneous models are used it is not possible to discriminate between the influence of external mass transfer resistances and intrinsic kinetic rate. The only information known is that those step limiting phenomena are observed as first order processes. For a narrow range of temperatures, such as the experimental one used in this work, it is possible to notice the influence of the external mass transfer limitations by modifying frequency factors. As consequence, the value estimated for apparent activation energy of each reaction at the laboratory reactor can be used directly in a simulation programme for the industrial unit; both reactors will exhibit the same apparent activation energy at same operating conditions. Laboratory and industrial reactors are very different in hydrodynamics, therefore if frequency factors are modified in order to fit the production observed in industrial reactors, the result is a linear translation of data; this situation coincides with industrial experience.

Taking advantage of this situation, in this work a reaction scheme proposed in [3] was selected to be scaled-up; this kinetic mechanism proposes five lumped compounds and eight possible reactions (Fig. 1); the industrial riser reactor was simulated by using the model in [13].

Table 1  
Thiele's modulus for the reactions under study

Reaction	Order of reaction	Reaction temperature, K		
		793.15	808.15	823.15
Feedstock → gasoline	2	8.245	8.370	8.447
Feedstock → LPG	2	2.402	2.424	2.446
Feedstock → dry · gas	2	7.880	7.951	8.025
Feedstock → coke	2	1.329	1.341	1.353
Gasoline → LPG	1	4.129	4.130	4.131
Gasoline → dry · gas	1	4.321	4.322	4.323
Gasoline → coke	1	0.453	0.453	0.453
LPG → dry · gas	1	1.795	1.795	1.796

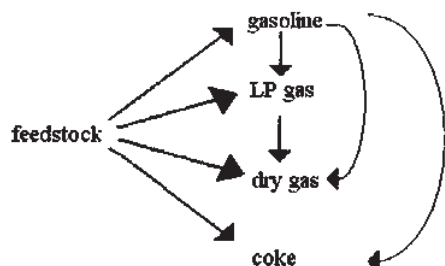


Fig. 1. 5-lump kinetic scheme from [3].

Frequency factors ( $k_{0j}$ ) proposed by the authors were scaled dividing each one by the frequency factor ( $k_{0f-g}$ ) for the reaction feedstock — gasoline (Eq. (1)).

$$\sigma_j = \frac{k_{0j}}{k_{0f-g}} \quad (1)$$

Using an optimisation algorithm [13], the yield to gasoline in the industrial riser (Table 1) was fit by modifying the value of  $k_{0f-g}$  for constant values of the  $\sigma_j$  relationships. In order to consider the catalyst activity decay, a hyperbolic deactivation due to coke deposition was considered [14]. The mathematical model was solved using a commercial available numerical routine [15].

### 3. Results and discussion

Table 2 shows the comparison of predicted to observed yields when the raw frequency factors from [3] and the scaled ones are used: the industrial riser was operating under typical industrial conditions,  $36.82 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$  and a mass catalyst-to-oil ratio  $C/O = 8.0$ . As it can be noticed, the use of crude laboratory estimation is not able to infer yields in the industrial riser, which means that mass transfer limitations are different for both systems. Nevertheless, the fitting of only one of the frequency factors,  $k_{0f-g}$  and the consequent scaling-up of the other seven, is enough to fit industrial yields very accurately. The highest error of estimation after the scaling-up of the factors is 1.25 wt% in conversion, when feedstock reaction rates are not directly fitted.

This is possible because of the linear relationship between the values of the frequency factors determined in laboratory and those used to model the industrial riser (Table 3), which means that the apparent activation energy

Table 3  
Value of the frequency factors  $k_{0j}$

Reaction	$k_{0j}$ (from [2])	$k_{0j}$ this work
Feedstock — gasoline	$1.409 \times 10^3$	$3.59 \times 10^{-2}$
Feedstock — LPG	$1.18 \times 10^2$	$3.01 \times 10^{-3}$
Feedstock — dry · gas	$1.27 \times 10^1$	$3.24 \times 10^{-4}$
Feedstock — coke	$3.612 \times 10^1$	$9.21 \times 10^{-4}$
Gasoline — LPG	$5.0 \times 10^2$	$1.27 \times 10^{-2}$
Gasoline — dry · gas	$5.50 \times 10^2$	$1.402 \times 10^{-2}$
Gasoline — coke	$6.05 \times 10^{-4}$	$1.54 \times 10^{-8}$
LPG — dry · gas	$9.51 \times 10^{-1}$	$2.42 \times 10^{-5}$

measured in the MAT reactor is the same in the riser as was proposed in [4]; this also confirms that the whole process is rated by mass transfer.

Final results when using raw laboratory data do not run away because the high amount of predicted coke, which also provokes prediction of full catalyst deactivation; this situation is not physical feasible, however is a result of using non scaled results. As it is possible to note, the final value of the frequency factors is 10,000 times smaller than the laboratory ones, this situation explains the big difference in yields predicted at the riser outlet. It is interesting to note that even when the factor  $k_{0f-g}$  was the only one fitted, prediction of products different from gasoline is accurate too. This is consequence of the good estimation of apparent activation energies estimated at MAT reactors, as it was shown in [4,11].

### 4. Conclusions

Raw estimation of frequency factors, obtained in a modified MAT experiment, is not useful to simulate industrial risers because their relative value is over estimated for a factor of 10,000. However, if only one of the raw frequency factors is adjusted to fit the yield to gasoline at the riser outlet, estimation of the yield to other products is very accurate. This is consequence of the linear relationship among frequency factors that is preserved due to two facts: firstly, the accurate estimation of activation energies at laboratory; secondly, the whole process is rated by inter-phase mass transfer limitations. This limitation is not taken into account by pseudo-homogeneous reactor models. Therefore, it is important to scale-up kinetic rate data before using them to simulate industrial processes. As a particular case, if catalytic cracking data are obtained in a MAT reactor it is possible to ensure that apparent activation energies are properly estimated: as consequence, it is necessary to

Table 2  
Observed (industrial) and predicted yields to products and error, wt%

	Feedstock	Gasoline	LPG	Dry gas	Coke
Observed	27.37	48.23	14.35	5.06	4.99
Predicted using values from [2]	0.00	9.81	3.08	41.74	45.37
Error	-27.37	-38.42	-11.27	36.68	40.38
Predicted scaling-up $k_{0f-g}$	26.12	48.23	15.56	5.11	4.98
Error	-1.25	0.00	1.21	0.05	-0.01

linearly change the magnitude of frequency factors based on adjusting only one of them.

#### Acknowledgements

Authors thank the support of: Project PTC-111 (UMSNH) to RMY, CONACyT retention project for ELB and CONACyT postgraduate studies scholarship to GJG.

#### References

- [1] Berger RJ, Hugh Stitt E, Marin GB, Kapteijn F, Moulijn JA. Chemical reaction kinetics in practice. *Cat Tech* 2001;5:30–60.
- [2] Standard Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test (ASTM D-3907-92). Philadelphia, revision; 1992.
- [3] Ancheyta-Juárez J, López-Isunza F, Aguilar-Rodríguez E, Moreno-Mayorga JC. A strategy for kinetic parameters estimation in the fluid catalytic cracking process. *Ind Eng Chem Res* 1997;36:5170–4.
- [4] Maya-Yescas R, León-Becerril E, Salazar-Sotelo D. Translation of MAT kinetic data to model industrial catalytic cracking units. *Chem Eng Technol* 2004;27:777–80.
- [5] Moustafa TM, Froment GF. Kinetic modeling of coke formation and deactivation in the catalytic cracking of vacuum gas oil. *Ind Eng Chem Res* 2003;42:14–25.
- [6] Weekman VW. Lumps, models and kinetics in practice. *AIChE Monograph Series* 1979;75:1–28.
- [7] Jacob D, Gross B, Voltz S, Weekman Jr VW. A lumping and reaction scheme for catalytic cracking. *AIChE J* 1976;22:701–13.
- [8] Arandes JM, Azkoiti MJ, Bilbao J, de Lasa HI. Modelling FCC units under steady and unsteady state conditions. *Can J Chem Eng* 2000;78:111–23.
- [9] Arbel A, Huang Z, Rinnard IH, Shinnar R, Sapre AV. Dynamic and control of fluidized catalytic crackers. I. Modeling of the current generation of FCC's. *Ind Eng Chem Res* 1995;34:1228–43.
- [10] Feng W, Vynckier E, Froment GF. Single-event kinetics of catalytic cracking. *Ind Eng Chem Res* 1993;32:2997–3005.
- [11] Vieira RC, Pinto JC, Biscaia Jr EC, Baptista CMLA, Cerqueira HS. Simulation of catalytic cracking in a fixed-fluidized-bed unit. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:6027–34.
- [12] Froment GF, Bischoff KB. *Chemical reactor analysis and design*. 2nd ed. Singapore: John Wiley & Sons; 1990.
- [13] León-Becerril E, Maya-Yescas R, Salazar-Sotelo D. Effect of modelling pressure gradient in the simulation of industrial FCC risers. *Chem Eng J* 2004;100:181–6.
- [14] Froment GF, Bischoff KB. Kinetic data and product distributions from fixed bed catalytic reactors subject to catalyst fouling. *Chem Eng Sci* 1962;17:105–14.
- [15] Press WH, Teukolsky SA, Vetterling WT, Flannery BP. *Numerical recipes in fortran 77. The art of scientific computing*. 2nd ed. New York: Press Syndicate of the University of Cambridge; 1997.