



**UNIVERSIDAD MICHUACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**DESCRIPCIÓN FUNDAMENTAL Y
ESTRUCTURAL DE LA ACTIVIDAD DEL
CATALIZADOR EN REACCIONES DE
DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA DE
HIDROCARBUROS**

Tesis que para obtener el grado de:

**DOCTORA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:

GLADYS JIMÉNEZ GARCÍA

Director de Tesis:

DR. RAFAEL MAYA YESCAS

Co-director de Tesis:

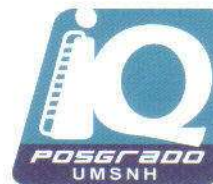
DR. ROBERTO QUINTANA SOLÓRZANO (IMP)

Líneas de Investigación:

**INGENIERÍA DE PROCESOS (REACTORES)
REACCIONES CATALÍTICAS HETEROGÉNEAS**

Morelia, Michoacán

Febrero 2012.



Asunto: Aprobación de Impresión de Tesis

Oficio número 56/2011/2012.

C. Ingeniero Roberto Chávez Pérez
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.
Presente.-

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: **“DESCRIPCIÓN FUNDAMENTAL Y ESTRUCTURAL DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR EN REACCIONES DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA DE HIDROCARBUROS”** después de haber revisado el manuscrito que presentó la M. C. Gladys Jiménez García, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para la impresión de tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 17 Enero de 2012.

Presidente o Asesor: Dr. Rafael Maya Yescas 0400204-0

Vocales:

Dr. Roberto Quintana Solórzano (Externo IMP)
12010008

Dr. Agustín Jaime Castro Montoya 01000179

Dr. Jaime Espino Valencia 04001940

Dr. Horacio González Rodríguez 03003280



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

RESUMEN

Las reacciones de desintegración catalítica de hidrocarburos exhiben características complejas debido a que existen fenómenos simultáneos de transferencia de masa en la interfase gas-sólido, reacción y difusión intrapartícula; adicionalmente durante la reacción los poros del catalizador son ocluidos por formación y depósito de coque, impidiendo que las moléculas entren al poro, causando desactivación. A fin de explicar esta pérdida selectiva de actividad, observada durante las reacciones de desintegración catalítica, en términos del factor de efectividad global, considerando la difusividad efectiva para cada molécula reaccionante, se realizó un análisis teórico en base a datos experimentales ya reportados. Por otro lado, mediante un análisis tipo Prater se estimó que la partícula catalítica puede ser considerada isotérmica. Se simuló el reactor de lecho fijo a escala laboratorio, conocido como "MAT", a partir de los resultados experimentales y se estimaron las constantes cinéticas aparentes para cada reacción; para ello se consideraron cambios de tiempo característicos de difusión intrapartícula debido al depósito de coque. Una vez corroborado que este modelo teórico de actividad selectiva es factible, se realizó un análisis experimental del que se obtuvieron datos de formación de coque a tres diferentes temperaturas y 2 tiempos de residencia, utilizando catalizador industrial de equilibrio y un reactor a escala laboratorio, de lecho agitado, conocido como "CREC-Riser Simulator". Se observó que al incrementarse la temperatura y el tiempo de reacción, existe mayor formación y depósito de coque en el catalizador, disminuyendo el volumen de poro disponible para que se efectúen las reacciones de desintegración catalítica. Al incorporar el modelo matemático propuesto, se encontró que la relación de velocidades de reacción observadas sigue la tendencia de decremento esperado para la actividad, inversamente proporcional a la cantidad de coque depositado. Por tanto, se concluyó que la actividad catalítica en reacciones de desintegración catalítica, medida según el modelo propuesto en función del factor de efectividad, es selectiva y se explica por la disminución la difusividad efectiva como consecuencia del decremento del volumen de poros (del catalizador) disponible, debido al bloqueo por depósito de coque en la superficie externa del catalizador.

Palabras clave: *actividad catalítica selectiva, depósito de coque, desintegración catalítica de hidrocarburos, difusividad efectiva, factor de efectividad global, fenómenos de transporte.*

ABSTRACT

Catalytic cracking reactions of hydrocarbons exhibit complex characteristics because there are simultaneous phenomena of mass transfer in the gas-solid interphase, reaction and intraparticle diffusion; additionally catalyst pores are occluded by the production of coke, this coke could be able to block pores' mouths obstructing the flux of reactants into the catalytic zeolite causing "deactivation". In order to explain the selective loss of activity observed during catalytic cracking reactions, in terms of global effectiveness factor and considering effective diffusivity for each reactive molecule, a theoretical analysis was performed based on experimental data previously reported. Besides, it was estimated that catalytic particle can be considered isothermal, as follows from a Prater-type analysis. A fixed bed laboratory-scale reactor, known as "MAT", was simulated using experimental results and estimating kinetic constants for each reaction; changes of characteristic time of intraparticle diffusion due to deposition of coke were considered. Once it was confirmed that this theoretical model of selective activity is feasible, an experimental analysis was performed, obtaining data from coke formation at three different temperatures and two residence times, using industrial equilibrium catalyst and a laboratory scale reactor, of stirred bed, known as "CREC-Riser Simulator". It was observed that when temperature and reaction time increase, there is higher formation and deposit of coke on the catalyst, decreasing the available pore volume available for catalytic cracking reactions. After incorporation of the proposed mathematical model, it was found that the ratio of reaction rates observed follows the trend expected for activity, inversely proportional to the amount of coke deposition. Therefore, it was concluded that catalytic activity during cracking reactions, measured according the model proposed as function of effectiveness factor, is selective and is explained by decrease of effective diffusivity as a consequence of decrement of available pore volume (in catalyst), due to blockage by deposition of coke on the catalyst external surface.

Keywords: *catalytic cracking, selective catalyst activity, effective diffusivity, chemical kinetics, global effectiveness factor, reversible catalyst deactivation, transport phenomena.*

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**, por otorgarme la Beca Nacional No. 49455 con la cual tuve la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado, y la Beca Mixta que me permitió realizar una estancia en Canadá.

A la **Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo**; y de manera *muy especial* a la **División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química**, lugar donde realicé mis estudios de Maestría y Doctorado; definitivamente ha sido gratificante observar su paulatino crecimiento. A la **Coordinación de la Investigación Científica** por todo el apoyo brindado desde el inicio de éste proyecto.

Al **Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología**, por el apoyo otorgado para realizar mi estancia de verano en el extranjero.

Mi más sincero e infinito agradecimiento al **Profesor Hugo de Lasa**, por invitarme a realizar una estancia académica en su Centro de Investigación (*Chemical Reactor Engineering Centre*) en la Universidad de Western Ontario. Gracias por la oportunidad y su interés en este proyecto, *con el único fin de generar Ciencia*.

A los investigadores que formaron parte de mi **Jurado Sinodal, Dr. Rafael Maya Yescas, Dr. Roberto Quintana Solórzano, Dr. Jaime Espino Valencia, Dr. Horacio González Rodríguez, Dr. Agustín Jaime Castro Montoya**. Gracias por todo el tiempo dedicado a la revisión de la presente tesis, por sus invaluables aportaciones en aras de mejorarla en cada evaluación y sin duda me llevo el aprendizaje transmitido durante mi formación académica.

CONTENIDO

	<i>Pág.</i>
NOMENCLATURA	<i>xii</i>
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. El proceso de desintegración catalítica en lecho fluidizado	3
1.2. Cinética química	5
1.2.1. Reacciones en catalizadores sólidos porosos	5
1.2.2. Esquemas cinéticos de aglomerados	8
1.3. Fenómenos de Transporte	11
1.3.1. Proceso de transporte interfase fluido-sólido	11
1.3.2. Coeficientes de transferencia de masa en la interfase gas-sólido	14
1.3.3. Proceso de transporte-reacción intrapartícula	16
1.3.4. Concepto de Difusividad efectiva	24
1.4. Planteamiento del Problema	26
1.5. Hipótesis	26
1.6. Objetivos	26
1.6.1. Objetivo General	26
1.6.2. Objetivos Particulares	27
2. ANTECEDENTES	29
2.1. Actividad catalítica y desactivación	31
2.2. Desactivación catalítica selectiva	33
2.3. Catalizador de desintegración catalítica	38
2.3.1. Descripción del catalizador	38
2.3.2. Propiedades fisicoquímicas del catalizador	43
2.4. Un compuesto modelo	44
2.4.1. Posibles reacciones de desintegración catalítica	44
2.5. Sumario	45
3. METODOLOGÍA	47
3.1. Desarrollo Teórico	49
3.2. Desarrollo Experimental	54

	3.2.1. Protocolos de reacción	54
	3.2.2. Caracterización de carga y catalizador	54
	3.2.3 Reacciones de desintegración catalítica	55
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
4.1	Modelado del sistema cinética-desactivación de desintegración catalítica	61
	4.1.1 Factores de frecuencia y constantes cinéticas	64
4.2	Validación experimental del modelo de actividad catalítica	69
5.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	81
5.1	Conclusiones: Parte Teórica	83
5.2	Conclusiones: Parte Experimental	84
5.3	Perspectivas	85
6.	BIBLIOGRAFÍA	87
	APÉNDICES	
A.1.	Significado estadístico de la expresión para la actividad $\Phi = a_0 \exp(-\alpha C_p)$	95
A.2	Métodos de caracterización	99
A.3	Desarrollo de parámetros	117
A.4	Número de Prater	123
A.5	Ecuaciones del modelo de la MAT	125
A.6	Moléculas de la Reacción de 1,3,5-tri-iso-propil benceno	135
A.7	Velocidad de reacción observada	139
A.8	Publicaciones	143
	<i>Tracking Catalyst Activity during Fluidized-bed Catalytic Cracking</i>	145
	<i>Modelling Catalyst Deactivation by External Coke Deposition during Fluid Catalytic Cracking</i>	153
	<i>Improving Accuracy in the Estimation of Kinetic Frequency Factors from Laboratory Data To Model Industrial Catalytic Cracking Risers</i>	173
	<i>The fluidized-bed catalytic cracking unit building its future environment</i>	183

LISTA DE TABLAS

2.1	Propiedades del catalizador para desintegración catalítica	43
3.1	Diseño de experimentos, primer protocolo de reacción	54
3.2	Segundo protocolo de reacción	54
4.1	Factores de frecuencia obtenidos para los esquemas cinéticos propuestos	64
4.2	Comparación de los factores de frecuencia obtenidos en la unidad MAT vs los valores usados en el modelo industrial para el esquema de 6 compuestos aglomerados	68
4.3	Conversión y rendimiento fraccional a coque con respecto a la carga, para 3 segundos de reacción	70
4.4	Conversión y rendimiento fraccional a coque con respecto a la carga, para 7 segundos de reacción	73
A4.1	Número de Prater para reacciones de carga y gasolina	123
A6.1	Características fisicoquímicas del 1,3,5-tri-isopropil benceno	135
A6.2	Características fisicoquímicas del 1,3-di-isopropil benceno	136
A6.3	Características fisicoquímicas del Cumeno	136
A6.4	Características fisicoquímicas del Benceno	137
A6.5	Características fisicoquímicas del Propileno	137

LISTA DE FIGURAS

1.1	Esquema de un dispositivo experimental MAT	3
1.2	CREC Riser Simulator (de Lasa, 1991; Ginsburg et al., 2003)	4
1.3	Diagrama de las etapas que ocurren durante una reacción catalítica.	7
1.4a	Esquema cinético de 3 aglomerados (Nace y Weekman, 1968)	8
1.4b	Esquema cinético de 5 aglomerados (Ancheyta y col., 1997).	8
1.5	Diagrama de una partícula catalítica en una corriente de flujo.	11
1.6	Perfil de la velocidad de la fase vapor y del catalizador a lo largo del riser (Villafuerte-Macías y col., 2003)	15
1.7	Cambio de los coeficientes de transferencia de masa y de calor con respecto a la porción adimensional del riser (Villafuerte-Macías y col., 2003)	16
1.8	Esquema representativo de una partícula catalítica esférica	17
2.1	Grupo tetraédrico compartiendo ión oxígeno	38
2.2	(a) Representación geométrica de una cavidad sodalita. (b) Representación simplificada del cubo-octaedro	39
2.3	Representación de cubos y octaedros unidos formando una zeolita tipo faujasita Y	39
2.4	Localización de los sitios I, II y III en la red de una zeolita faujasita Y	41
2.5	Reacciones de 1,3,5-tri-iso-propil benceno	44
3.1	Esquema cinético de 3 compuestos aglomerados	51
3.2	Esquema cinético de 4 compuestos aglomerados	52
3.3	Esquema cinético de 5 compuestos aglomerados (Quintana-Solórzano y col., 2009)	52
3.4	Esquema cinético de 6 compuestos aglomerados y 12 posibles reacciones	53
3.5	Diagrama del CREC-Riser Simulator mostrando las partes más importantes (Rabiu y Al-Khattaf, 2008)	55
4.1	Actividad catalítica para las reacciones asociadas a la carga como función del rendimiento a coque	62
4.2	Actividad catalítica para las reacciones asociadas a la gasolina como función del rendimiento a coque	62
4.3	Actividad catalítica para las reacciones de carga	66

4.4	Actividad catalítica para las reacciones de gasolina	66
4.5	Volumen de coque acumulado a lo largo del reactor MAT	67
4.6	Producción instantánea basada en la simulación de la unidad MAT (reactor MAT + Acumulador Transitorio)	68
4.7	Cromatograma de la reacción con una inyección a 580° C y 7 segundos de tiempo de residencia	69
4.8	Isotermas adsorción-desorción de nitrógeno para el catalizador de equilibrio y después de 3 segundos de reacción	71
4.9	Comparación de área superficial con respecto del contenido de coque antes y después de reacción para 3 segundos de residencia	72
4.10	Volumen de poro acumulado antes y después de reacción. Experimentos con una inyección de carga a 3 segundos de tiempo de residencia	73
4.11	Isotermas adsorción-desorción de nitrógeno para el catalizador de equilibrio y después de 7 segundos de reacción	74
4.12	Isotermas adsorción-desorción de nitrógeno para el catalizador de equilibrio y después de la segunda inyección a 7 segundos de reacción	75
4.13a	Comparación de área superficial con respecto del contenido de coque antes y después de reacción para 7 segundos de residencia	76
4.13b	Comparación de área superficial con respecto del contenido de coque antes y después de reacción para 7 segundos y doble inyección de carga	76
4.14	Volumen de poro acumulado antes y después de reacción. Experimentos con una inyección de carga a 7 segundos de tiempo de residencia	77
4.15	Volumen de poro acumulado. Experimentos con doble inyección de carga a 7 segundos de tiempo de residencia	78
4.16	Actividad catalítica de las reacciones observadas	79
A1.1	Distribución exponencial: función de densidad de probabilidad	98
A2.1	Gráfica típica del método BET	100
A2.2	Tipos de isotermas	104
A2.3	Tipos de histéresis	105
A2.4	Esquema representativo de cromatografía de gases	115

A5.1	Esquema representativo del balance de masa en la unidad MAT	125
A5.2	Diagrama de bloques del simulador de la unidad MAT	126
A6.1	Análisis por cromatografía del 1,3,5, tri-isopropil benceno	135

NOMENCLATURA

a_j	actividad catalítica observada de la j -ésima reacción	<i>adimensional</i>
$a_{0,j}$	actividad inicial ($t=0$) de la j -ésima reacción	<i>adimensional</i>
a_V	área de superficie específica de la partícula	m^2
A_{prop}^{molec}	área ocupada por cada molécula de propileno en el análisis de cromatografía de gases	<i>U. A.</i>
A_{GProd}^{Total}	área ocupada por el gas producto en el análisis de cromatografía de gases	<i>U. A.</i>
$A_{arom,i}$	área ocupada por la i -ésima molécula de aromático en el análisis de cromatografía de gases	<i>U. A.</i>
$A_{arom,i}^{mez}$	área ocupada por la i -ésima molécula de aromático más la correspondiente proporción de propileno, en el análisis de cromatografía de gases	<i>U. A.</i>
A_{TIPB}	área ocupada por las moléculas 1,3,5-tri-isopropil benceno en el análisis de cromatografía de gases	<i>U. A.</i>
A_{DIPB}	área ocupada por las moléculas 1,3-di-isopropil benceno en el análisis de cromatografía de gases	<i>U. A.</i>
A_{Ben}	área ocupada por las moléculas benceno en el análisis de cromatografía de gases	<i>U. A.</i>
A_{Cum}	área ocupada por las moléculas cumeno en el análisis de cromatografía de gases	<i>U. A.</i>
A_{prop}	área ocupada por las moléculas propileno en el análisis de cromatografía de gases	<i>U. A.</i>
A_{sup}	área superficial del catalizador,	m^2
A_t	área transversal del reactor MAT	m^2
$k_{r,j}$	coeficiente de reacción de la j -ésima reacción,	s^{-1}
$k_{g,i}$	coeficiente de transferencia de masa del i -ésimo pseudo-compuesto	m/s
α_j	coeficiente estequiométrico	<i>adimensional</i>
C_{ref}	concentración de referencia (concentración de carga)	$\frac{mol_f}{m^3}$

$C_{bulk,i}$	concentración del i –ésimo reactivo en el seno del fluido (bulk)	$kmol/m^3$
$C_{sup,i}$	concentración del i –ésimo reactivo en la superficie catalítica	$kmol/m^3$
$k_{T, cat}$	conductividad termica del catalizador	$W/m \cdot K$
R	constante de los gases,	$g \cdot cm^2 / s^2 \cdot mol \cdot K$
R_g	constante de los gases,	$kJ / kmol * K$
χ_{TIPB}	conversión de 1,3,5-tri-isopropil benceno con respecto a la carga	%peso
ρ_{cok}	densidad de coque (suponiendo que es igual a la densidad del grafito),	kg_{cok} / m_{cok}^3
D_p	diámetro de la partícula catalítica,	m^3
d_{pi}	diámetro de poro inicial,	m
d_{pl}	diámetro de poro libre de coque,	m
$D_{K,i}$	difusividad de Knudsen del i –ésimo pseudo-compuesto,	m^2 / s
$D_{ef,i}$	difusividad efectiva del i –ésimo pseudo-compuesto,	m^2 / s
$D_{ef,TIPB}^{EC}$	difusividad efectiva del TIPB en el catalizador de equilibrio antes de reacción	m^2 / s
$D_{ef,TIPB}^{Tj}$	difusividad efectiva del TIPB en el catalizador de equilibrio después de reacción	m^2 / s
$D_{a,i}$	difusividad molecular del i –ésimo pseudo-compuesto,	m^2 / s
$E_{A,j}$	energía de activación de la j –ésima reacción,	$kJ / kmol$
$\eta_{G,j}$	factor de efectividad global (partícula esférica) de la j –ésima reacción,	adimensional
$\eta_{Gp,j}$	factor de efectividad global (partícula plana) de la j –ésima reacción,	adimensional
η_G^{EC}	Factor de efectividad global en el catalizador de equilibrio antes de reacción	adimensional

$k_{0,j}$	factor de frecuencia de la j -ésima reacción,	s^{-1}
\dot{m}_R	flujo a la salida del reactor MAT	kg /s
\dot{m}_{iny}	flujo de carga inyectada al reactor MAT	kg_f /s
N_i	flujo másico en la interfase gas-sólido	$\frac{kmol}{m_p^2 \cdot s}$
$X_{\text{área},i}^{\text{mez}}$	fracción de área ocupada por la i -ésima molécula de aromático en la mezcla con propileno, en el análisis de cromatografía de gases	<i>adimensional</i>
ε	fracción vacía en el catalizador	<i>adimensional</i>
ε_p^{EC}	fracción volumétrica ocupada por los poros del catalizador de equilibrio (antes de reacción)	<i>adimensional</i>
ε_p^{Tj}	fracción volumétrica ocupada por los poros del catalizador de equilibrio después de reacción	<i>adimensional</i>
L	longitud del reactor	m
m_F	masa de carga inyectada al reactor MAT	kg
\dot{m}_{ck}	masa de coque en el catalizador por tiempo de contacto	kg_{cat} /s
$\phi_{s,j}$	módulo de Thiele (partícula esférica) de la j -ésima reacción,	<i>adimensional</i>
$\phi_{p,j}$	módulo de Thiele (partícula plana) de la j -ésima reacción,	<i>adimensional</i>
$Bi'_{m,i}$	número de Biot modificado para transferencia de masa del i -ésimo pseudo-compuesto,	<i>adimensional</i>
$N_{\text{prop}}^{\text{Total}}$	número de moléculas de propileno formadas durante la reacción	<i>adimensional</i>
$\eta_{\text{arom},i}$	número de moles de la i -ésima molécula de aromático en la mezcla con propileno, en el análisis de cromatografía de gases	<i>moles</i>
$\eta_{\text{arom},i}^{\text{mez}}$	número de moles de la mezcla de la i -ésima molécula de aromático más la correspondiente proporción de propileno, en el análisis de cromatografía de gases	<i>Moles</i>
N_p	número de poros en el catalizador	<i>adimensional</i>

β_j	número de Prater	<i>adimensional</i>
$W_{\text{catalizador}}$	peso de catalizador de equilibrio	<i>kg</i>
$W_{\text{coque}}^{\text{EQ-ini}}$	peso de coque depositado en el catalizador de equilibrio antes de reacción (de refinería)	<i>kg</i>
$W_{\text{coque}}^{\text{Rxn}}$	peso de coque depositado en el catalizador de equilibrio durante la reacción	<i>kg</i>
$W_{\text{TIPB}}^{\text{fin}}$	peso del 1,3,5-tri-isopropil benceno que no reaccionó	<i>kg</i>
W_{GProd}	peso del gas producto al finalizar la reacción	<i>kg</i>
M_i	peso molecular del <i>i</i> -ésimo pseudo-compuesto,	<i>daltons</i>
$W_{\text{coque}}^{\text{Total}}$	peso total de coque depositado en el catalizador de equilibrio	<i>kg</i>
P_{ref}	presión de referencia	<i>bar</i>
\bar{a}	radio medio de poro	<i>m</i>
R_S	radio para partícula esférica	<i>m</i>
R_p	radio para partícula plana	<i>m</i>
C/O	relación catalizador/aceite,	$\text{kg}_{\text{cat}}/\text{kg}_{\text{fs}}$
Y_{coque}	rendimiento a coque con respecto a la carga	<i>%peso</i>
$Y_{\text{cok max}}$	rendimiento de coque máximo,	$\text{kg}_{\text{cok}}/\text{kg}_{\text{fs}}$
Y_{cok}	rendimiento de coque,	$\text{kg}_{\text{cok}}/\text{kg}_{\text{fs}}$
T	temperatura a la cual se está llevando a cabo la reacción,	<i>K</i>
T_{ref}	temperatura de referencia	<i>K</i>
T_b	temperatura en el bulk	<i>K</i>
T^{Tj}	temperatura en el bulk	<i>K</i>
t_{ref}	tiempo de referencia	<i>s</i>
τ	tortuosidad	<i>adimensional</i>

τ^{EC}	tortuosidad en el catalizador de equilibrio antes de reacción	<i>adimensional</i>
λ^2	trayectoria libre media de los gases,	<i>cm</i>
$r_{sup,j}$	velocidad de reacción	$\frac{kmol}{m_p^3 \cdot s}$
$(r_j)_{obs}$	Velocidad de reacción observada	$\frac{kmol}{s}$
r_{obs}^{EC}	velocidad de reacción observada en el catalizador de equilibrio antes de reacción	$\frac{kmol}{s}$
r_{obs}^{Tj}	velocidad de reacción observada en el catalizador de equilibrio después de reacción	$\frac{kmol}{s}$
U_z	velocidad del gas	$\frac{m}{s}$
u_i	velocidad molecular del <i>i</i> -ésimo pseudo-compuesto,	$\frac{cm}{s}$
V_{cok}	volumen de coque,	$\frac{m^3}{kg_{cat}}$
$V_{cok\ max}$	volumen de coque máximo,	$\frac{m^3}{kg_{cat}}$
V_p	volumen de la partícula	m_p^3
V_{cat}	volumen del catalizador,	m^3
V_{bporo}	volumen en la boca de los poros,	$\frac{m^3}{kg_{cat}}$

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. El proceso de desintegración catalítica en lecho fluidizado

El proceso de desintegración catalítica en lecho fluidizado, conocido como *FCC* por sus siglas en inglés (*Fluidised-bed Catalytic Cracking*) es uno de los procesos más importantes de refinación del petróleo; al producir combustibles de alto valor agregado, como gasolina y gas LP, a partir de mezclas de gasóleos. A fin de poder mejorar la formulación de catalizadores y diseñar reactores, así como operar y optimizar la operación de esta unidad, existe gran interés por conocer la cinética química. Con el propósito de obtener parámetros cinéticos para modelar reactores continuos industriales, es común utilizar reactores a escala laboratorio o piloto, que pueden operar en modo continuo o por lotes. Entre los métodos más utilizados se encuentra la prueba de micro-actividad (ASTM D-5154-05, 2005) también conocidas como *MAT* por su acrónimo en inglés (Micro-Activity Test), la cual emula la relación catalizador/aceite (*C/O*) utilizando un reactor continuo de lecho fijo a escala banco y un acumulador semicontinuo de productos líquidos (Figura 1.1).

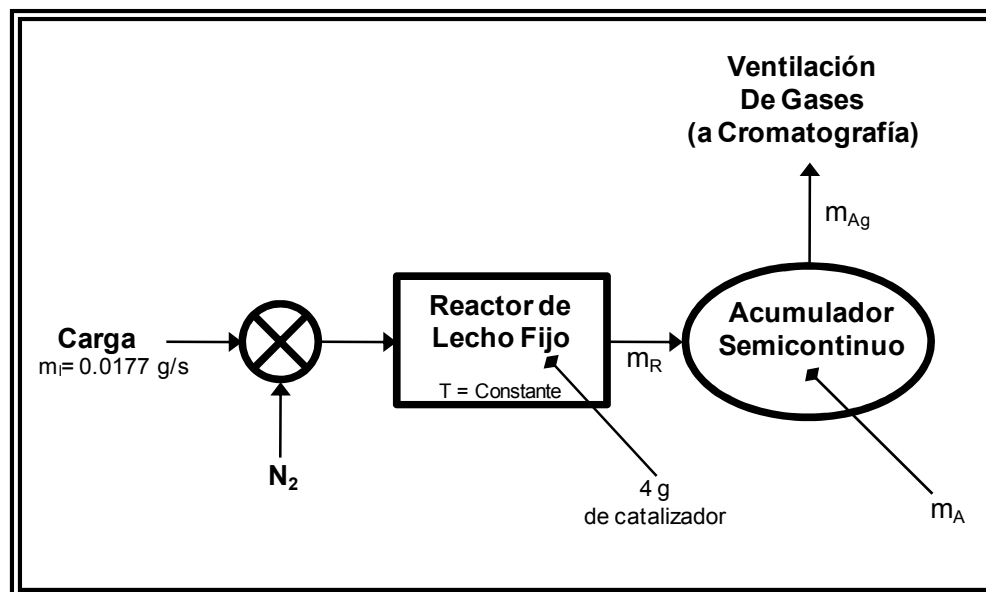


Figura 1.1. Esquema de un dispositivo experimental MAT.

m_i : flujo de a carga al reactor (g/s); m_R : flujo de productos del reactor (g/s); m_{Ag} : flujo de productos gaseosos venteados (g/s); m_A : masa de líquido en el acumulador (g).

Las unidades MAT trabajan bajo condiciones isotérmicas ajustando el tiempo de inyección la carga al reactor (t_s) o el espacio velocidad (*WHSV*). Durante el experimento, los productos de reacción condensables (como gasolina entre otros

de mayor peso molecular) que salen del reactor de manera continua se mezclan y colectan en un acumulador semicontinuo a fin de lograr un promediado físico de los datos a lo largo de t_5 . Simultáneamente, los productos no condensables (como gas LP y gas seco) se envían a cromatografía de gases de manera continua. Dentro del reactor, el coque producido durante las reacciones de desintegración sobre la superficie catalítica, provoca que la actividad del catalizador decrezca 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 y mezcla transitoria de los productos de reacción, 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).

Existen otros reactores a escala laboratorio, por ejemplo el *CREC Riser Simulator* (Figura 1.2), diseñado especialmente para el estudio de catalizador y modelo cinético, emulando las condiciones hidrodinámicas del reactor riser industrial.

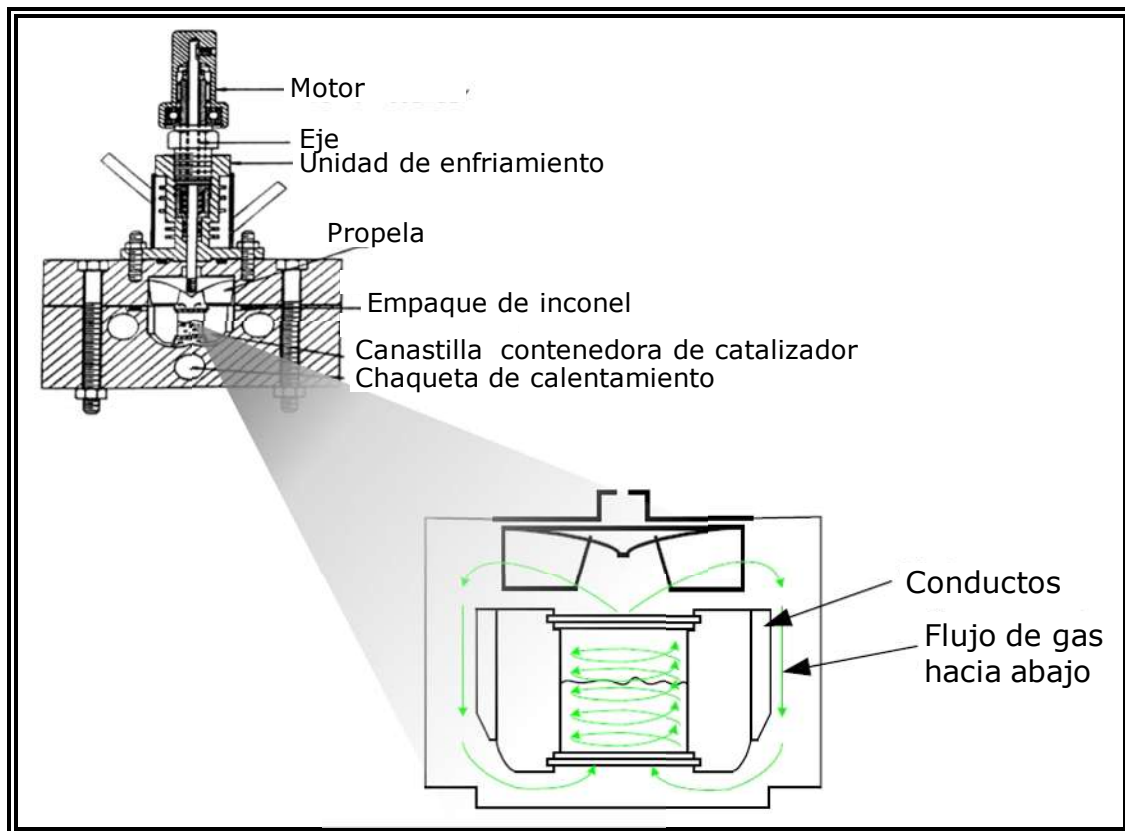


Figura 1.2. CREC Riser Simulator (de Lasa, 1991; Ginsburg et al., 2003).

El *Riser Simulator* es un reactor por lotes que consiste de un mini lecho fluidizado de 50 cm³ de capacidad, en el que se puede cargar una cantidad conocida de catalizador (hasta 1 g) previo al inicio del experimento, alimentar los reactivos por periodos controlados de tiempo durante el experimento, y la recuperación quasi-instantánea de los productos. En la parte superior del *basket* o canastilla que contiene el lecho catalítico, se localiza el motor de agitación, que hace girar al *impeller* o propela a altas velocidades controladas; esto provoca una baja de presión en la sección central de la canastilla, logrando flujos de gas en forma de espiral, que arrastra a las partículas del lecho catalítico en espiral, también (Figura 1.2). La reacción se efectúa bajo condiciones controladas de presión, temperatura, tiempo de reacción y relación catalizador/aceite; según se determine en el diseño de experimentos.

1.2. Cinética química

1.2.1.Reacciones en catalizadores sólidos porosos

La cinética de las reacciones químicas es una interpretación matemática de los procesos de transformación química, que permite usar estas ecuaciones en el diseño y optimización de reactores químicos. Es muy importante resaltar que, usualmente, la cinética química es un estudio puramente empírico y experimental, pues a pesar de la gran cantidad de conocimientos disponibles sobre química cuántica, éstos 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 de los reactivos hacia productos como función de condiciones de operación (Berger y col., 2001). Se define la velocidad de una reacción química como la cantidad de sustancia formada (si se toma como referencia a un producto) o transformada (si se toma 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 colisiones entre las moléculas de los reactivos, y la velocidad es mayor. A medida que la reacción avanza, al ir disminuyendo la concentración de los reactivos, disminuye la probabilidad de que colisionen y con ella la velocidad de la reacción decrece. 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 es necesario medir la cantidad de reactivo que desaparece por unidad de tiempo así como la cantidad de producto que aparece

por unidad de tiempo. En su forma más simple, estos modelos se expresan de la siguiente manera (Berger y col., 2001):

$$\text{Velocidad de reacción } \propto f(\text{Temperatura}) g(\text{concentración}) \quad (1.1)$$

Los modelos cinéticos y sus manifestaciones matemáticas varían enormemente de acuerdo a su nivel de complejidad; el término f (Temperatura) generalmente se expresa en la forma propuesta por Arrhenius, que contiene al factor de frecuencia y la energía de activación (Fogler, 2001). El factor de frecuencia conjunta valores relacionados con la probabilidad de que dos moléculas se encuentren para poder reaccionar y la densidad de sitios activos en el catalizador; en el caso de que exista control por transferencia de masa también puede verse reflejado en este factor. El valor de la energía de activación indica la energía mínima necesaria para que se lleve a cabo la reacción; en el caso de catalizadores porosos el valor de la energía de activación aparente se ve disminuido por efecto de la resistencia a la transferencia de masa (Froment y col., 2010).

Las reacciones catalíticas heterogéneas están controladas por varios pasos, que pueden ocurrir en serie o en paralelo (Froment y col., 2010), por tanto, la velocidad de reacción *observada* incluirá los efectos de los procesos de transporte en la interfase y/o a nivel intrapartícula. De este modo, la velocidad de reacción, además de expresarse en términos de concentración y temperatura, también contará con términos de transferencia de masa del fluido hacia la superficie del catalizador y de difusividad efectiva 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 dividirse en varias etapas, cada una con su propia expresión de velocidad. La secuencia de eventos en la conversión de reactivo(s) a producto(s) puede describirse como se muestra en la Figura 1.3.

1. Transporte de los reactivos del fluido global a la interfase fluido-sólido.
2. Transporte de los reactivos en el interior de la partícula (si ésta es porosa).
3. Adsorción de los reactivos en los sitios activos de la partícula catalítica.
4. Reacción química de los reactivos adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
5. Desorción de los productos adsorbidos.

6. Transporte de los productos desorbidos de los sitios en interior del catalizador hacia la superficie externa de la partícula (si ésta es porosa).
7. Transporte de los productos de la interfase (fluido-sólido) a la corriente de fluido global.

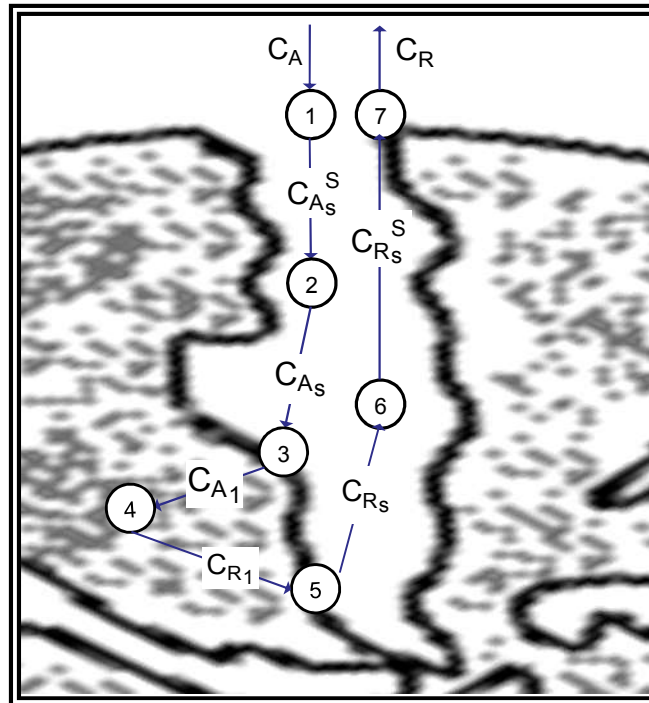


Figura 1.3. Diagrama de las etapas que ocurren durante una reacción catalítica.

C_A : concentración del reactivo en la interfase, $C_{A_s}^S$: concentración del reactivo en la superficie externa del catalizador, C_{A_s} : concentración del reactivo dentro del poro del catalizador, C_{A_1} : concentración del reactivo adsorbido al sitio activo, C_{R_1} : concentración del producto adsorbido al sitio activo, C_{R_s} : concentración del producto dentro del poro del catalizador, $C_{R_s}^S$: concentración del producto en la superficie externa del catalizador, C_R : concentración del producto en la interfase.

Las etapas 1 y 7 son claramente identificables ya que se efectúan en la interfase fluido-sólido. La reacción en la superficie comprende varios pasos de adsorción-reacción-desorción, *i.e.* etapas 3, 4 y 5. El siguiente nivel de complejidad del modelo incluye por consiguiente estos pasos como etapas simples, o como adsorción competitiva de dos reactivos (o un reactivo 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 estar basada en los mecanismos o en las etapas de la reacción, aumentando la complejidad matemática en aras de una

mejor representación física del proceso. La velocidad de reacción incluye, además, un concepto muy importante, la "actividad catalítica", la cual puede cambiar de manera reversible o irreversible, dependiendo del tipo de reacción y catalizador; su valor afecta directamente conversión y rendimiento a productos.

1.2.2. Esquemas cinéticos de aglomerados

Cuando se trata de una alimentación compleja, como la carga a unidades FCC, los modelos cinéticos normalmente describen una conversión global y una distribución a productos, y efectos de calor que dependen de correlaciones empíricas. Estas simplificaciones son necesarias ya que describir la cinética de cada una de las especies individuales presentes en esa carga sería prácticamente imposible. Para eludir estas dificultades se utiliza la aproximación conocida como "aglomerados" (Kuo y Wei, 1969), en la que muchos compuestos se "agrupan" en una sola entidad a partir de sus puntos de ebullición y/o alguna otra propiedad como velocidad aparente de reacción (Astarita y Ocone, 1988), a fin de modelar cambios promedio de esta entidad (Weekman, 1979). En el caso de la desintegración catalítica, los esquemas de aglomerados se basan en entidades observables, cuantificables analíticamente y, de manera deseable, de interés para la refinería (Figuras 1.4a y b).

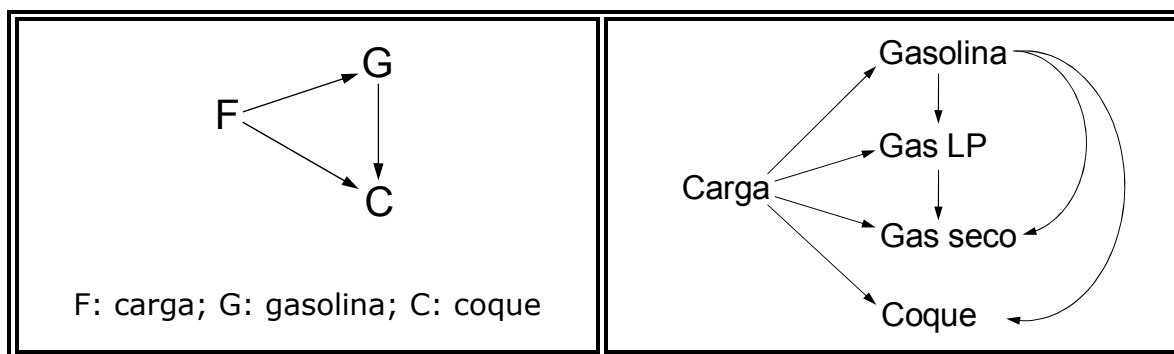


Figura 1.4a. Esquema cinético de 3 aglomerados (Nace y Weekman, 1968).

Figura 1.4b. Esquema cinético de 5 aglomerados (Ancheyta y col., 1997).

El estudio de los modelos de la cinética del proceso de FCC se puede dividir, en general, en dos grupos. 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 un reactor de lecho transportado. Globalmente, se pueden describir como ruptura de enlaces carbono-carbono (C-C) de parafinas, cadenas laterales de aromáticos y naftenos

de alto peso molecular, a fin de producir una mezcla de hidrocarburos que sea útil para ser utilizada en las máquinas de combustión interna. La gasolina y el gas LP, principalmente, y de más moderna aplicación el aceite cíclico ligero (que es incorporado al diesel), son los productos de mayor interés. Cada una de estas mezclas está formada, a su vez, por un gran número de hidrocarburos y, al igual que el gasóleo original, pueden contener heteroátomos de azufre y nitrógeno en proporción relativamente baja. La evaluación y cuantificación de la producción de estos pseudocompuestos es uno de los objetivos principales durante el desarrollo de modelos y la operación industrial de unidades FCC.

Por otro lado, existe un grupo de reacciones relacionadas a la formación de subproductos sólidos de alto peso molecular y con relación molecular, carbono/hidrógeno (típicamente C/H entre 6 y 12) alta, englobados dentro del concepto "coque"; el cual desactiva reversiblemente al catalizador. Estas reacciones son probablemente las menos entendidas de aquellas involucradas en la desintegración catalítica. El coque es una especie que se forma casi en cualquier reacción de conversión catalítica de hidrocarburos y consiste típicamente de poli-aromáticos conectados por fragmentos alifáticos y alicíclicos, con características similares a las del grafito. La caracterización fisicoquímica del coque indica presencia de carbono e hidrógeno, así como también azufre, nitrógeno, oxígeno y puede contener metales. El peso molecular puede variar dependiendo de la naturaleza del crudo, propiedades del catalizador y tipo de proceso y sus condiciones de operación (Wolf y Alfani, 1982).

Se ha encontrado que la tasa de formación de coque se encuentra relacionada con la formación de olefinas, condiciones de operación, composición de la carga (Venuto y Habib, 1978), lo que invalida al modelado del decaimiento de la actividad catalítica como una función explícita del tiempo de permanencia del catalizador en la corriente reaccionante, y propone la necesidad de estimar esta actividad como función de la conversión de hidrocarburos. Usualmente la generación de coque se asocia con reacciones bimoleculares que requieren, en algunos casos, de un aceptor y un donador de hidrógeno, por lo que la pérdida de hidrógeno juega un papel muy importante. El mecanismo global de la formación de coque es complicado y comprende reacciones de deshidrogenación, condensación, polimerización y ciclización de fragmentos deficientes de hidrógeno para formar especies polinucleares (Decrooq, 1984; Moustafa y Froment, 2003).

El coque puede ser clasificado, dependiendo de su origen, en cuatro categorías (Venuto y Habib, 1978):

1. Coque catalítico.- Formado a partir de las reacciones catalizadas por un sitio activo de la zeolita.
2. Coque contaminante.- Formado por la acción de venenos metálicos, tales como hierro, níquel y vanadio.
3. Coque aditivo o de Conradson.- Deficiente en hidrógeno, correlacionado directamente con precursores en la carga, peso molecular promedio y con la fracción másica de nitrógeno en la alimentación.
4. Cat-to-oil.- Aquellos hidrocarburos que quedan adsorbidos a la superficie del catalizador, sin experimentar reacciones químicas importantes, y que serán quemados en el regenerador.

Se ha propuesto que la desactivación del catalizador se divide, globalmente, en dos grupos (Venuto y Habib, 1978):

1. Reversible: Es rápida y debida únicamente al depósito de coque, ya sea catalítico, aditivo o cat-to-oil. Mediante el quemado del coque la actividad del catalizador es (parcialmente) restaurada.
2. Irreversible: Se asocia a la combinación de, alta temperatura, la presencia de vapor de agua y los metales depositados sobre el catalizador, en el regenerador de la unidad FCC. Este efecto hidrotérmico sobre el catalizador, se ve magnificado por la presencia de metales, sobre todo de vanadio, contenido en la carga. Esto conduce a "envejecimiento" gradual del catalizador. Es cierto que los compuestos nitrogenados desactivan al catalizador, pero el mecanismo es diferente debido a que éstos neutralizan sitios ácidos del catalizador pues el nitrógeno tiene naturaleza básica.

La desactivación reversible tiene lugar en segundos, ya que el tiempo de residencia en el riser es entre 3 s y 5 s, mientras que la desactivación irreversible tiene lugar en intervalos del orden del "tiempo de vida" del catalizador en la unidad FCC, que se estima entre 90 - 120 días, dependiendo de la tasa de reposición del catalizador.

1.3. Fenómenos de Transporte

1.3.1. Proceso de transporte interfase fluido-sólido

La transferencia de reactivos del fluido global hacia la superficie externa de la partícula catalítica (etapas 1 y 7 del proceso, Figura 1.3) 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 1.5), de las propiedades físicas del fluido, y de la velocidad intrínseca de la reacción química en el catalizador.

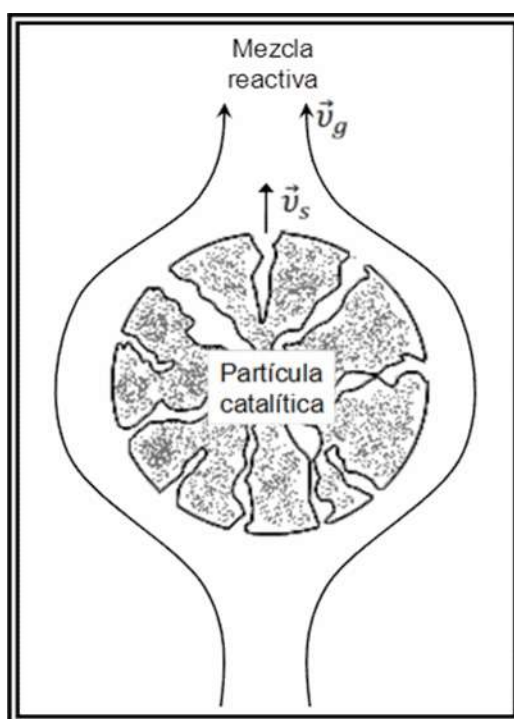


Figura 1.5. Diagrama de una partícula catalítica en una corriente de flujo.

\vec{v}_g : velocidad de la mezcla reactiva; \vec{v}_s : velocidad de la partícula catalítica.

De otra manera se puede decir que, la diferencia de concentraciones depende del coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la superficie, y de la constante de velocidad para la reacción catalítica. Para que la transferencia de masa se lleve a cabo, la concentración de reactivos en el fluido global debe ser mayor que en la superficie catalítica, por tanto, la velocidad efectiva de reacción es menor en la superficie catalítica que si se llevara a cabo a la concentración en el fluido (Fogler, 2001; Froment y col., 2010). Por otro lado, se sugiere un

razonamiento análogo cuando existe una diferencia de temperatura entre el fluido global y la superficie catalítica cuya 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 de reacción observada será menor que si se evalúa a las condiciones del fluido.

Considerando como ejemplo el caso en el que se tiene un fluido en contacto con un sólido, para un caso cuasi-isotérmico, cuya cinética, por conveniencia del estudio, es de primer orden, se define la velocidad de reacción de la *j*-ésima reacción como:

$$V_p r_{\text{sup},j} = V_p k_{r,j} C_{\text{sup},i} \quad (1.2)$$

Aquí:

V_p : volumen de la partícula, m_p^3 ;

$r_{\text{sup},j}$: velocidad de reacción, $\text{kmol}/\text{m}_p^3 \text{ s}$;

$k_{r,j}$: *j*-ésima constante cinética de reacción, $\text{m}_f^3/\text{m}_p^3 \text{ s}$;

$C_{\text{sup},i}$: concentración del *i*-ésimo reactivo en la superficie catalítica, kmol/m_f^3 .

El consumo del *i*-ésimo reactivo en la interfase es compensado por el transporte desde el seno del fluido, y como se considera que las interfases están en estado estacionario, este consumo se puede describir en términos del coeficiente de transferencia de masa y el gradiente de concentración adecuado, como transferencia del fluido hacia la interfase:

$$A_{\text{sup}} N_i = k_g A_{\text{sup}} (C_{\text{bulk},i} - C_{\text{sup},i}) \quad (1.3)$$

Aquí:

A_{sup} : área superficial esférica de la partícula sólida, m_p^2 ,

N_i : flujo másico en la interfase gas-sólido, $\text{kmol}/\text{m}_p^2 \text{ s}$,

k_g : coeficiente de transferencia de masa, $\text{m}_f^3/\text{m}_p^2 \text{ s}$,

$C_{bulk,i}$: concentración del i -ésimo reactivo en el seno del fluido (bulk), kmol/m_f^3 .

En el estado estacionario, la velocidad de transporte de A y la de su consumo en la reacción catalítica son iguales. Este hecho se puede utilizar para eliminar la concentración de A en la interfase fluido-sólido, la cual es desconocida:

$$V_p (r_j)_{obs} = V_p r_{sup,j} = A_{sup} N_i \quad \Rightarrow \quad C_{sup,i} = \frac{k_g a_V}{k_{r,j} + k_g a_V} C_{bulk,i} \quad (1.4)$$

Aquí:

a_V = área de superficie específica de la partícula ($a_V = A_s/V_p$), m_p^{-1} .

En la ecuación (1.4) se observa que la concentración superficial $C_{sup,i}$ depende de la concentración de A en el seno del fluido, $C_{bulk,i}$. Sin embargo, 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 . Si estos coeficientes se conocen, se puede calcular el valor de esta concentración y sustituir en la expresión para la velocidad de reacción, encontrando:

$$(r_j)_{obs} = k_{r,j} \left(\frac{k_g a_V}{k_{r,j} + k_g a_V} \right) C_{bulk,i} = \left(\frac{1}{k_g a_V} + \frac{1}{k_r} \right)^{-1} C_{bulk,i} \equiv k_{app,j} C_{bulk,i} \quad (1.5)$$

Aquí:

$k_{app,j}$ = el j -ésimo coeficiente de reacción "aparente".

Al definir a $k_{app,j}$ como el coeficiente efectivo de reacción, se ha pasado la dependencia de la concentración con los fenómenos de transporte y reacción a la tasa efectiva de reacción. Esta operación ha simplificado la expresión para $(r_j)_{obs}$, perdiendo la capacidad de estimar $k_{app,j}$ 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 puede encontrar que:

$$r_j = k_r \left(C_{\text{sup},i} - \frac{r_j}{k_g a_V} \right)^n \quad (1.6)$$

La ecuación (1.6) puede presentar dos casos extremos:

- Si la reacción es el paso controlante $k_g \gg k_r$, entonces:

$$(r_j)_{\text{obs}} \approx k_r C_{\text{bulk},i}^n \quad (1.7)$$

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 (Aguilar-López y col., 2011):

$$(r_j)_{\text{obs}} \approx k_g a_V C_{\text{bulk},i} \quad (1.8)$$

1.3.2. Coeficientes de transferencia de masa en la interfase gas-sólido

Un aspecto importante en el proceso de desintegración catalítica es el cambio de los coeficientes de transferencia de masa a lo largo del reactor riser, esto debido a que la generación de moléculas más ligeras que la carga en reactores de lecho transportado resulta en una disminución de densidad, lo que a final se traduce en un aumento en la velocidad de la fase vapor (Figura 1.6) y, simultáneamente por arrastre, en la velocidad del catalizador. Así, la velocidad relativa entre el catalizador y el vapor estará limitada por la capacidad de arrastre del sólido por el vapor.

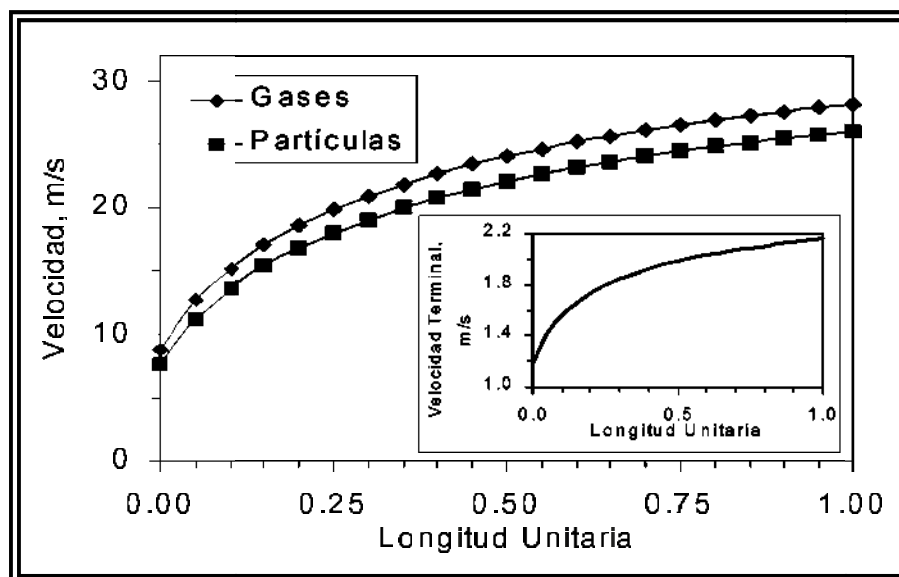


Figura 1.6. Perfil de la velocidad de la fase vapor y del catalizador a lo largo del riser (Villafuerte-Macías y col., 2003).

En el riser, esta situación provoca cambios de velocidad relativa del catalizador respecto a la de la fase vapor, en dirección axial, y, por consecuencia, variación continua de los coeficientes de transferencia de masa en la interfase gas-sólido. Estos cambios en los coeficientes afectan a la velocidad efectiva de las reacciones de desintegración. Debido a esto, algunos autores (Villafuerte-Macías y col., 2003) han modelado este tipo de sistemas considerando explícitamente la presencia de las fases sólida (catalizador) y gaseosa (mezcla de productos formados y carga no convertida), a través del uso de correlaciones, siguiendo el cambio de los coeficientes de transferencia a lo largo del riser. Entre sus resultados notan que la velocidad relativa gas-sólido disminuye a lo largo del riser (Figura 1.6), lo cual provoca que los coeficientes de transferencia de masa y calor en la interfase gas-sólido decrezcan (Figura 1.7), manifestándose como una disminución de la velocidad de reacción efectiva (Froment y col., 2010). Por tanto, el coeficiente de transferencia de masa influye sobre la velocidad efectiva de desintegración, especialmente a la entrada del riser donde ocurre la mayor parte de la desintegración catalítica de la carga (León-Becerril y col., 2004).

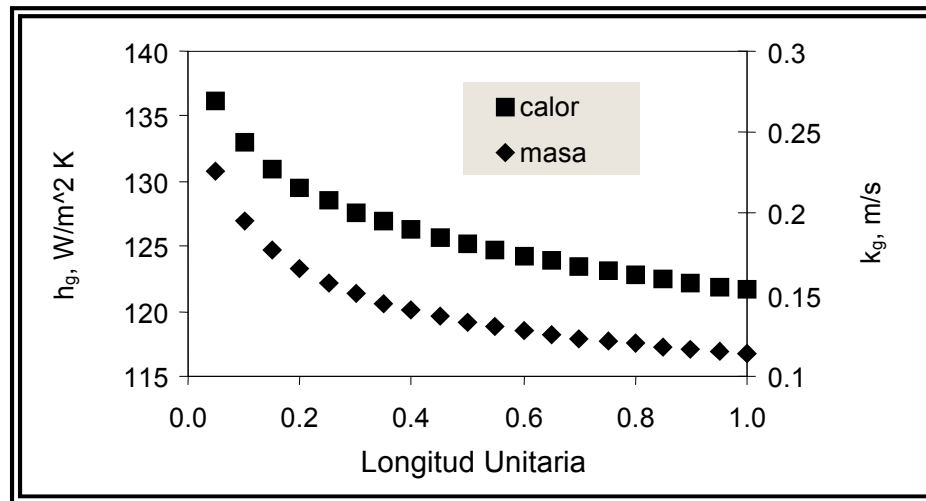


Figura 1.7. Cambio de los coeficientes de transferencia de masa y de calor con respecto a la porción adimensional del riser (Villafuerte-Macías y col., 2003).

1.3.3. Proceso de transporte-reacción intrapartícula

A fin de aumentar la superficie disponible para reacción en el catalizador se utilizan soportes porosos. En el caso de que la reacción catalítica no se lleve a cabo en la superficie del catalizador sino dentro de la estructura de la red de poros del soporte, se tiene que incorporar una nueva restricción al análisis del sistema llamada difusividad de reactivos y productos dentro de los poros del soporte. Así, entre las propiedades más importantes de los soportes catalíticos se encuentran el tamaño promedio de poro y la distribución de tamaños de poro.

La difusión y la reacción dentro de la estructura porosa son procesos simultáneos. El balance de masa para una reacción de primer orden en el poro del catalizador considerado como una partícula esférica (Figura 1.8), puede escribirse como:

$$\left[\begin{array}{c} \text{acumulación} \\ \text{de A en } \Delta V \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{A que entra} \\ \text{por flux difusivo} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{A que sale} \\ \text{por flux difusivo} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{A que se consume} \\ \text{por reacción} \end{array} \right] \quad (1.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_A \Delta V) = N_A|_r 4\pi r^2 - N_A|_{r+\Delta r} 4\pi (r + \Delta r)^2 - kC_A \Delta V \quad (1.10)$$

Aquí $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$ y sustituyendo en la ecuación (1.10):

$$\frac{\partial}{\partial t} (4\pi r^2 \Delta r C_A) = N_A|_r 4\pi r^2 - N_A|_{r+\Delta r} 4\pi (r + \Delta r)^2 - 4\pi r^2 \Delta r k C_A \quad (1.11)$$

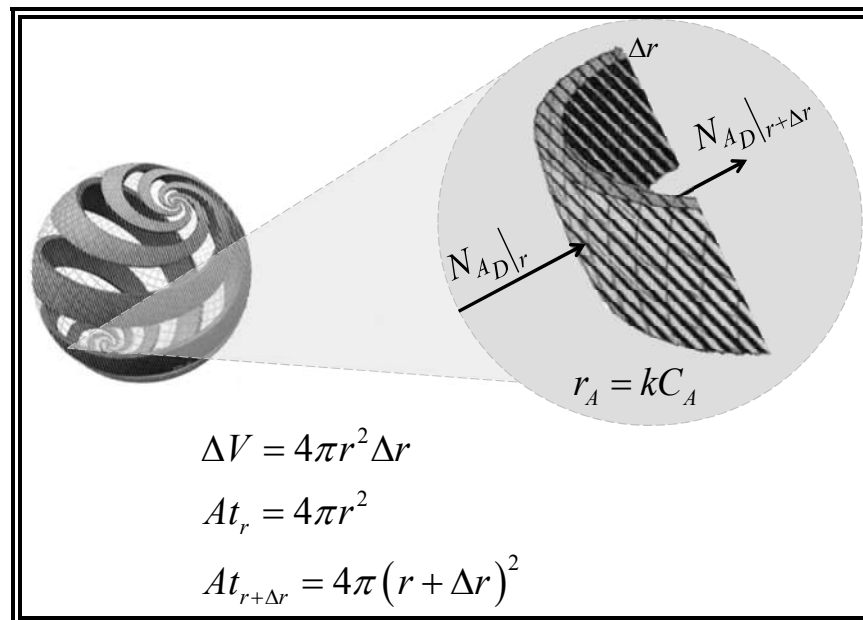


Figura 1.8. Esquema representativo de una partícula catalítica esférica.

Dividiendo entre ΔV , se tiene:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{N_A|_r}{r^2 \Delta r} - \frac{N_A|_{r+\Delta r} (r + \Delta r)^2}{r^2 \Delta r} - k C_A \quad (1.12)$$

Resolviendo el límite cuando:

$$\lim \Delta V \rightarrow 0 \Rightarrow \Delta r \rightarrow 0$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_A) - k C_A \quad (1.13)$$

De la segunda ley de Fick (para ejes fijos), y considerando contraflux equimolar de reactivos y productos, se obtiene que:

$$N_A = -D_{ef} \frac{\partial C_A}{\partial r} \quad (1.14)$$

Sustituyendo la ecuación (1.14) en (1.13),

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{ef} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - k C_A \quad (1.15)$$

Ahora si $D_{ef} \approx$ constante

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - kC_A \quad (1.16)$$

En estado estacionario, la ecuación (1.16) queda:

$$0 = D_{ef} \left(\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} \right) - kC_A \quad (1.17)$$

Las condiciones de frontera son, para el centro de la partícula:

$$r = 0 : \quad C_A \text{ es finito}$$

Para la interfase gas-sólido se tienen dos casos:

CASO 1, no existe resistencia a la transferencia de masa en la interfase:

$$r = R_s : \quad C_A = C_{Ab}$$

Adimensionalizando, se tiene que:

$$Y = \frac{C_A}{C_{Ab}}; \quad \xi = \frac{r}{R_s}$$

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{dY}{d\xi} \frac{d\xi}{dr} \frac{dC_A}{dY} = \frac{C_{Ab}}{R_s} \frac{dY}{d\xi}$$

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) = \frac{d}{d\xi} \frac{d\xi}{dr} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) = \frac{C_{Ab}}{R_s^2} \frac{d^2 Y}{d\xi^2}$$

Sustituyendo en la ecuación (1.17):

$$0 = D_{ef} \left(\frac{C_{Ab}}{R_s^2} \frac{d^2 Y}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi R_s} \frac{C_{Ab}}{R_s} \frac{dY}{d\xi} \right) - kC_{Ab} Y \quad (1.18)$$

Dividiendo entre D_{ef}

$$0 = \left(\frac{d^2 Y}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{dY}{d\xi} \right) - \left(R_s^2 \frac{k}{D_{ef}} \right) Y \quad (1.19)$$

De Froment y col. (2010) se obtiene que el módulo de Thiele es:

$$\phi^2 = \left(\frac{V_p}{A_s}\right)^2 \frac{k}{D_{ef}} \quad \text{Aquí} \quad \left(\frac{V_p}{A_s}\right)_s = \frac{R_s}{3}; \text{ por tanto:}$$

$$\phi_s^2 = \frac{R_s^2}{9} \frac{k}{D_{ef}} \quad (1.20)$$

Sustituyendo la ecuación (1.20) en (1.19):

$$0 = \left(\frac{d^2 Y}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{dY}{d\xi}\right) - 9\phi_s^2 Y \quad (1.21)$$

Condiciones de frontera

$$\xi = 0: \quad Y \text{ finita}$$

$$\xi = 1: \quad Y = 1$$

Realizando el siguiente cambio de variable, donde: $y = Y\xi$:

$$\frac{dy}{d\xi} = \frac{d}{d\xi}(Y\xi) = \xi \frac{dY}{d\xi} + Y = \xi \frac{dY}{d\xi} + \frac{y}{\xi}$$

$$\frac{dy}{d\xi} = -\frac{y}{\xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{dy}{d\xi}$$

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} = \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{dY}{d\xi} + \frac{y}{\xi} \right) = \frac{dY}{d\xi} + \xi \frac{d^2 Y}{d\xi^2} + \frac{\xi \frac{dy}{d\xi} - y}{\xi^2}$$

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} = \frac{dY}{d\xi} + \xi \frac{d^2 Y}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{dy}{d\xi} - \frac{y}{\xi^2}$$

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} = \frac{1}{\xi} \frac{dy}{d\xi} - \frac{y}{\xi^2} + \xi \frac{d^2 Y}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{dy}{d\xi} - \frac{y}{\xi^2}$$

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} = \frac{2}{\xi} \frac{dy}{d\xi} - \frac{2y}{\xi^2} + \xi \frac{d^2 Y}{d\xi^2}$$

$$\frac{1}{\xi} \frac{d^2 y}{d\xi^2} = \frac{2}{\xi^2} \frac{dy}{d\xi} - \frac{2y}{\xi^3} + \frac{d^2 Y}{d\xi^2}$$

$$\frac{d^2 Y}{d\xi^2} = \frac{1}{\xi} \frac{d^2 y}{d\xi^2} - \frac{2}{\xi^2} \frac{dy}{d\xi} + \frac{2y}{\xi^3} \quad (1.22)$$

Sustituyendo la ecuación (1.22) en el balance de masa (1.21), se obtiene:

$$0 = \left(\frac{1}{\xi} \frac{d^2 y}{d\xi^2} - \frac{2}{\xi^2} \frac{dy}{d\xi} + \frac{2y}{\xi^3} + \frac{2}{\xi^2} \frac{dy}{d\xi} - \frac{2y}{\xi^3} \right) - 9\phi_s^2 \frac{y}{\xi}$$

$$0 = \frac{d^2 y}{d\xi^2} - 9\phi_s^2 y \quad (1.23)$$

Resolviendo (1.22) mediante la ecuación característica de la ecuación (1.23):

$$g^2 - 9\phi_s^2 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad g = \pm 3\phi$$

$$y(\xi) = C_1 \cosh(3\phi_s \xi) + C_2 \sinh(3\phi_s \xi)$$

$$\frac{Y}{\xi} = C_1 \cosh(3\phi_s \xi) + C_2 \sinh(3\phi_s \xi)$$

$$Y = \frac{C_1}{\xi} \cosh(3\phi_s \xi) + \frac{C_2}{\xi} \sinh(3\phi_s \xi) \quad (1.24)$$

$$\frac{dY}{d\xi} = C_2 \left[\frac{\cosh(3\phi_s \xi) - \sinh(3\phi_s \xi)}{\xi^2} \right]$$

Aplicando condiciones de frontera:

$$\xi = 0: \quad \frac{y}{\xi} \leftarrow \text{finito} \quad \Rightarrow \quad C_1 = 0$$

$$\xi = 1: \quad \frac{y}{\xi} = 1 = C_2 \sinh(3\phi_s) \quad \Leftrightarrow \quad C_2 = \frac{1}{\sinh(3\phi_s)}$$

Sustituyendo C_1 y C_2 en la ecuación (1.24):

$$y(\xi) = \frac{\sinh(3\phi_s \xi)}{\sinh(3\phi_s)} \quad (1.25)$$

Recordando que $y = Y\xi$

$$Y = \frac{\sinh(3\phi_s \xi)}{\xi \sinh(3\phi_s)} \quad (1.26)$$

Definiendo el factor de efectividad global por la ecuación (1.27) y resolviendo:

$$\eta_G = \frac{\iiint_{V_p} r_A dV}{V_p r_A|_b} \quad (1.27)$$

$$\eta_G = \frac{\int_0^{R_s} C_{Ab} Y 4\pi r^2 dr}{\frac{4}{3}\pi R_s^3 C_{Ab}} = \frac{3 \int_0^1 Y R_s^2 \xi^2 dR_s \xi}{R_s^3} \quad (1.28)$$

$$\eta_G = \frac{3}{\sinh(3\phi_s)} \int_0^1 \xi \sinh(3\phi_s \xi) d\xi$$

$$\eta_G = \frac{3}{\sinh(3\phi_s)} \left[\frac{1}{3\phi_s} \xi \cosh(3\phi_s \xi) - \frac{1}{9\phi_s^2} \sinh(3\phi_s \xi) \right]_0^1$$

$$\eta_G = \frac{3}{\sinh(3\phi_s)} \left[\frac{1}{3\phi_s} \cosh(3\phi_s) - \frac{1}{9\phi_s^2} \sinh(3\phi_s) \right]$$

Reacomodando, el factor de efectividad global para el caso 1, quedará definido por la ecuación (1.29).

$$\boxed{\eta_G = \frac{1}{3\phi_s^2} [3\phi_s \coth(3\phi_s) - 1]} \quad (1.29)$$

CASO 2, existe resistencia a la transferencia de masa en la interfase:

$$\xi = 0: \quad Y \text{ es finita}$$

$$\xi = 1: \quad \left. \frac{dY}{d\xi} \right|_{\xi=1} = 3Bi'_m (1 - Y)$$

Aquí, $Bi'_{m,i}$ es el número de Biot modificado para transferencia de masa del i -

ésimo compuesto, definido como: $Bi'_{m,i} = \frac{R_p}{3} \frac{k_{g,i}}{D_{ef,i}}$

Aplicando condiciones de frontera a la solución para la ecuación característica, dada por la ecuación (1.24)

$$y(\xi) = C_1 \cosh(3\phi_s \xi) + C_2 \sinh(3\phi_s \xi) \quad (1.24)$$

Condiciones de frontera:

$$\xi = 0: \quad C_1 = 0$$

$$\xi = 1: \quad \frac{dY}{d\xi} = 3Bi'_m (1 - Y) = C_2 [\cosh(3\phi_s) - \sinh(3\phi_s)]$$

$$C_2 [\cosh(3\phi_s) - \sinh(3\phi_s)] = 3Bi'_m (1 - C_2 \sinh(3\phi_s)) \quad \Leftrightarrow$$

$$C_2 = \frac{3Bi'_m}{3\phi_s \cosh(3\phi_s) + \sinh(3\phi_s)(3Bi'_m - 1)}$$

Sustituyendo C_1 y C_2 en la ecuación (1.24), se obtiene:

$$Y = \frac{C_2}{\xi} \sinh(3\phi_s \xi) \quad (1.30)$$

Por lo tanto:

$$Y = \left(\frac{3Bi'_m}{3\phi_s \cosh(3\phi_s) + \sinh(3\phi_s)(3Bi'_m - 1)} \right) \left(\frac{\sinh(3\phi_s \xi)}{\xi} \right) \quad (1.31)$$

Definiendo el factor de efectividad global por la ecuación (1.27) y resolviendo:

$$\begin{aligned} \iiint_{V_p} r_A dV &= \iiint_{S_p} N_A|_{r=R_s} dS \\ N_A|_{r=R_p} &= D_{ef} \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R_p} = D_{ef} \left. \frac{C_{Ab}}{R_p} \frac{dY}{d\xi} \right|_{\xi=1} \end{aligned} \quad (1.32)$$

Derivando la ecuación (1.31) se obtiene:

$$\frac{dY}{d\xi} = \left(\frac{3Bi'_m}{3\phi_s \cosh(3\phi_s) + \sinh(3\phi_s)(3Bi'_m - 1)} \right) \left(\frac{3\phi_s \cosh(3\phi_s \xi) - \sinh(3\phi_s \xi)}{\xi^2} \right) \quad (1.33)$$

Ahora para $\xi = 1$:

$$\left. \frac{dY}{d\xi} \right|_{\xi=1} = \left(\frac{3Bi'_m}{3\phi_s \cosh(3\phi_s) + \sinh(3\phi_s)(3Bi'_m - 1)} \right) (3\phi_s \cosh(3\phi_s) - \sinh(3\phi_s)) \quad (1.34)$$

Sustituyendo la ecuación (1.34) en (1.32):

$$\begin{aligned} N_A|_{r=R_p} &= D_{ef} \frac{C_{Ab}}{R_p} \left(\frac{3Bi'_m}{3\phi_s \cosh(3\phi_s) + \sinh(3\phi_s)(3Bi'_m - 1)} \right) (3\phi_s \cosh(3\phi_s) - \sinh(3\phi_s)) \\ N_A|_{r=R_p} &= D_{ef} \frac{C_{Ab}}{R_p} [3\phi_s \operatorname{ctgh}(3\phi_s) - 1] \left[\frac{3Bi'_m}{3\phi_s \operatorname{ctgh}(3\phi_s) + (3Bi'_m - 1)} \right] \end{aligned}$$

Como:

$$V_p = \frac{4}{3} \pi R_p^3$$

$$S_p = 4\pi r^2, \quad dS = 8\pi r dr = 8\pi R_p^2 \xi d\xi$$

$$\iint_{S_p} N_A|_{r=R_p} dS = D_{ef} \frac{C_{Ab}}{R_p} [3\phi_s \operatorname{ctgh}(3\phi_s) - 1] \left[\frac{3Bi'_m}{3\phi_s \operatorname{ctgh}(3\phi_s) + (3Bi'_m - 1)} \right] 8\pi R_p^2 \int_0^1 \xi d\xi$$

$$\iint_{S_p} N_A|_{r=R_p} dS = 4\pi R_p D_{ef} C_{Ab} [3\phi_s \operatorname{ctgh}(3\phi_s) - 1] \left[\frac{3Bi'_m}{3\phi_s \operatorname{ctgh}(3\phi_s) + (3Bi'_m - 1)} \right]$$

Sustituyendo en la ecuación (1.27):

$$\eta_G = \frac{\iiint_{V_p} r_A dV}{V_p r_A|_b} = \frac{\iiint_{S_p} N_A|_{r=R_s} dS}{V_p k C_{Ab}}$$

$$\eta_G = \left(\frac{4\pi R_p D_{ef} C_{Ab}}{\frac{4}{3} \pi R_p^3 k C_{Ab}} \right) [3\phi_s \operatorname{ctgh}(3\phi_s) - 1] \left[\frac{3Bi'_m}{3\phi_s \operatorname{ctgh}(3\phi_s) + (3Bi'_m - 1)} \right]$$

$$\eta_G = \left(\frac{3D_{ef}}{R_p^2 k} \right) [3\phi_s \operatorname{ctgh}(3\phi_s) - 1] \left[\frac{3Bi'_m}{3\phi_s \operatorname{ctgh}(3\phi_s) + (3Bi'_m - 1)} \right]$$

De la definición del módulo de Thiele:

$$\frac{3D_{ef}}{R_p^2 k} = \frac{1}{3\phi_s^2}$$

Por tanto:

$$\eta_G = \left(\frac{1}{3\phi_s^2} \right) [3\phi_s \operatorname{ctgh}(3\phi_s) - 1] \left[\frac{3Bi'_m}{3\phi_s \operatorname{ctgh}(3\phi_s) + (3Bi'_m - 1)} \right]$$

$$\eta_G = \left(\frac{1}{\phi_s^2} \right) [3\phi_s \operatorname{ctgh}(3\phi_s) - 1] \left[\frac{Bi'_m}{3\phi_s \operatorname{ctgh}(3\phi_s) + (3Bi'_m - 1)} \right]$$

El factor de efectividad global, para cada reacción, dentro del poro del catalizador, considerando a éste como una partícula esférica, está dado por la ecuación (1.35):

$$\eta_{G_{s,j}} = \frac{Bi'_{m,i}}{\phi_{s,j}^2 \left[3\phi_{s,j} \operatorname{ctgh}(3\phi_{s,j}) + (3Bi'_{m,i} - 1) \right]} \left[3\phi_{s,j} \operatorname{ctgh}(3\phi_{s,j}) - 1 \right] \quad (1.35)$$

Si existe resistencia a la transferencia de masa en la interfase: $Bi'_{m,i} \ll 1$

$$r_{obs} = \eta_{G_{s,j}} r_A|_b = \frac{Bi'_{m,i}}{\phi_{s,j}^2} k C_{Ab}$$

$$r_{obs} = \left(\frac{k_g R_p}{D_{ef} 3} \right) \left(\frac{9 D_{ef}}{R_p^2 k} \right) k C_{Ab}$$

$$r_{obs} = k_g \left(\frac{3}{R_p} \right) C_{Ab}$$

$$r_{obs} = k_g a_V C_{Ab} \quad (1.36)$$

La ecuación (1.36) demuestra que, en el caso de una reacción controlada por la transferencia de masa, ya sea en la interfase o intrapartícula, la velocidad de reacción invariablemente exhibe dependencia de primer orden con respecto a la concentración. Este fenómeno ha sido observado en desintegración catalítica (Jiménez-García y col., 2007) y será utilizado en este trabajo al considerar que las reacciones se pueden modelar como de primer orden.

1.3.4. Concepto de Difusividad efectiva

En la práctica los poros dentro del catalizador no son rectos ni cilíndricos sino que son una serie de rutas tortuosas que exhiben cambios de sección transversal. No es posible describir la difusión dentro de todos y cada uno de los tortuosos caminos individuales, por lo que se define un coeficiente de difusión efectivo para describir, de manera promediada y como si la partícula fuese pseudohomogénea, el medio de difusión en que se mueven los reactivos en cualquier posición del catalizador. Considerando sólo las variaciones radiales de la concentración, el flujo radial se basará en la fracción disponible (hueco) para transporte por difusión; a esta difusividad se le conoce como "efectiva". Para representar

matemáticamente la difusividad efectiva, comúnmente se realizan las siguientes simplificaciones (Fogler, 2001):

1. No toda el área normal en dirección del flujo se encuentra disponible para las moléculas.
2. Los caminos son tortuosos.
3. Los poros exhiben secciones transversales diferentes y variables.

Entre las ecuaciones que relacionan la difusividad efectiva con la difusividad molecular en un medio homogéneo se puede considerar la ecuación (1.37):

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_A \quad (1.37)$$

Aquí:

τ : tortuosidad, es la relación entre la distancia real que viaja una molécula respecto de la distancia más corta que hay entre dos puntos.

ε_p : fracción volumétrica ocupada por los poros del catalizador.

Otra forma de definir la difusividad efectiva es mediante la siguiente expresión:

$$\frac{1}{D_{efi}} = \frac{\tau}{\varepsilon D_i} + \frac{1}{D_{Ki}} \quad (1.38)$$

Aquí:

D_i : es el coeficiente de difusividad molecular

D_{Ki} : es el coeficiente de difusividad de Knudsen del i -ésimo aglomerado

Esta difusividad efectiva será utilizada en la evaluación del factor de efectividad para cada reacción, definido en la ecuación (1.37).

1.4. Planteamiento del Problema

Las reacciones de desintegración catalítica exhiben características complejas debido a que existen fenómenos simultáneos de transferencia de masa en la interfase gas-sólido, reacción catalítica simultánea a difusión intrapartícula, y desactivación debida a que, durante la reacción, los poros del catalizador son bloqueados por la producción de coque, impidiendo que las moléculas se difundan a través del poro y reaccionen en los sitios activos del catalizador. Además, es posible que cada molécula exhiba una actividad catalítica distinta, ya que la difusividad efectiva exhibida por moléculas de diferente tamaño es diferente. En consecuencia, las diferencias en la actividad catalítica observada se relacionan con el tamaño de las moléculas que reaccionan, siendo selectivas; y al estar relacionadas con la fracción volumétrica de poros, son estructurales; además de su reactividad. Por ello es necesario desarrollar un modelo que conjunte los fenómenos selectivos y estructurales con la pérdida de actividad observada en las reacciones de desintegración catalítica de hidrocarburos. Se sugiere que un camino posible para lograr esta meta es la incorporación de factores de efectividad global para cada reacción, los cuales toman en cuenta el cambio de la difusividad efectiva de los reactivos.

1.5. Hipótesis

Si existe control por transferencia de masa, la pérdida selectiva de actividad observada durante las reacciones de desintegración catalítica se puede explicar en términos del factor de efectividad global de cada reacción, considerando el decaimiento de la difusividad efectiva, para cada molécula reactiva, debida al bloqueo de poros por depósito de coque en la superficie del catalizador.

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo General

Desarrollar un modelo que explique la pérdida selectiva de actividad observada en las reacciones de desintegración catalítica se explica por el decremento del factor de efectividad global de cada reacción, a consecuencia de la disminución del volumen de poros disponible por efecto del bloqueo por coque formado en la superficie del catalizador.

1.6.2. Objetivos Particulares

1. Evaluar cuantitativamente el cambio del valor de la difusividad efectiva para cada aglomerado reactivo en función del diámetro promedio de poro del catalizador.
2. Estimar el cambio de módulo de Thiele a lo largo del tiempo en el que se llevan a cabo las reacciones del proceso de desintegración catalítica.
3. Estimar la actividad del catalizador en cada reacción como función del cambio del factor de efectividad global de cada reacción.
4. Ajustar modelos cinéticos, basados en aglomerados, reportados en la literatura con datos experimentales disponibles obtenidos a nivel laboratorio.
5. Validar el modelo cinético con datos de operación industrial y/o planta piloto.
6. Obtener, a partir de trabajo experimental en un micro-reactor CREC, datos de formación de coque a diferentes condiciones de operación (temperatura y tiempo de reacción) utilizando catalizador industrial de equilibrio y un compuesto modelo (1,3,5-TIBP).
7. Evaluar propiedades texturales del catalizador industrial de equilibrio, antes y después de la reacción del compuesto modelo, aplicando los métodos BET, TPD y TOC.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Actividad catalítica y desactivación

Debido al depósito de coque formado sobre la superficie catalítica durante las reacciones de desintegración, la actividad del catalizador cambia en función del tiempo de contacto (Corella, 2004; Kelkar y col., 2003; Maya-Yescas, y col., 2004; Moustfa y Froment, 2003). Esta desactivación no puede separarse, cuando se realizan estudios de laboratorio, de la cinética debido al efecto de la acumulación transitoria de los productos de reacción. Esto 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; Maya-Yescas y col., 2004).

Aproximaciones a la cinética de cambio de la actividad han sido propuestas por Szepe y Levenspiel (1968) y Smith (1986), quienes dicen que la tasa de pérdida de actividad puede modelarse desde dos puntos de vista equivalentes; es decir, como una cinética de orden m de ella misma (ecuación 2.5), o con respecto a la diferencia con la actividad inicial (2.6).

$$-\frac{d\Phi}{dt} = k_d \Phi^m \quad (2.5)$$

$$-\frac{d\Phi}{dt} = k_d(1 - \Phi) \quad (2.6)$$

Aquí k_d se conoce como "factor de desactivación".

Evaluación de la actividad catalítica en desintegración catalítica

En el proceso de desintegración catalítica, comúnmente se define a la actividad catalítica como la conversión de carga en % peso a condiciones controladas, según el protocolo ASTM D-5154 - 05 (2005). Cabe notar que debido a esta definición la actividad inicial de cualquier catalizador ($a_{0,j}$) es menor al 100% peso.

Una de las expresiones más comunes para la desactivación catalítica es la ecuación propuesta por Voorhies (1945), cuya forma general relaciona "explícitamente" la actividad catalítica remanente (Φ) con el tiempo de residencia del catalizador en el reactor (ecuación 2.1).

$$\Phi = At^m \quad (2.1)$$

Aquí, A y m son "constantes" que se "ajustan" a los resultados experimentales.

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, es independiente de las condiciones de operación, de la relación catalizador/gasóleo (C/O), de la conversión observada del gasóleo y de la cantidad de coque formada.

Existen otras propuestas para evaluar directamente la actividad remanente del catalizador; por ejemplo, Froment y Bischoff (1962) propusieron expresiones estadísticas (empíricas) que relacionan la actividad remanente del catalizador con la cantidad de coque (C_p) depositada en el catalizador (ecuaciones 2.3-2.4).

$$\Phi = a_0 \exp(-\alpha C_p) \quad (2.3)$$

$$\Phi = \frac{a_0}{1 + \alpha C_p} \quad (2.4)$$

Aquí α , se conoce como "factor de desintegrabilidad" del gasóleo; esta representación sigue siendo aceptada actualmente.

Las ecuaciones (2.1-2.4) indican un valor de actividad fijo para concentración de coque o cada tiempo de residencia, pero no indican una cinética de cambio de esta actividad.

En trabajos anteriores (Froment y Bischoff, 1962; Maya-Yescas y col., 2004), se ha modelado la desactivación catalítica mediante una función estadística de tipo hiperbólico, tal como:

$$\Phi = \begin{cases} \Phi_0 & \omega_{CRC} \leq \omega_{CSC} < \omega_{CSC \min} \\ \frac{\Phi_0}{1 + \alpha (\omega_{CSC} - \omega_{CSC \min})} & \omega_{CSC} \geq \omega_{CSC \min} \end{cases} \quad (2.7)$$

Aquí, ω_{CRC} es la masa de coque adsorbido a la superficie del catalizador a condiciones iniciales con respecto a la masa del catalizador, ω_{CSC} es la masa instantánea de coque adsorbido a la superficie del catalizador, α es un parámetro de desactivación y ω_{CSCmin} es la masa mínima de coque necesaria para que el catalizador exhiba desactivación. Esta representación (2.7), a pesar de que ha sido útil y contiene la relación esperada de la pérdida de actividad con respecto a la fracción másica de coque adsorbida en el catalizador (Maya-Yescas y col., 2004), sigue siendo un ajuste empírico a observaciones experimentales, sin involucrar o describir los fenómenos de encubrimiento de sitios activos y/o bloqueo de poros del catalizador.

2.2 Desactivación catalítica selectiva

Muchos de los sitios activos del catalizador están ubicados en los poros del catalizador, de modo que el coque que se forma por las reacciones de desintegración catalítica se puede depositar y bloquearlos. Por ende, los sitios localizados entre un bloqueo por formación de coque y el fin de poro ó entre dos secciones bloqueadas en un mismo poro, ya no son accesibles y tienen que ser considerados como sitios desactivados; esta desactivación es más severa que la desactivación observada cuando el coque se deposita directamente en los sitios activos. Debido a que no hay una ubicación preferencial de la cobertura de un sitio y de la posterior obstrucción de los poros, Froment y col. (2010) han utilizado un enfoque estocástico para formular la velocidad de estos fenómenos en la pérdida de actividad catalítica, es decir, la función de desactivación es la probabilidad de que un sitio no sea accesible. En consecuencia, la función de desactivación depende de aspectos estructurales de los poros, por ejemplo, su diámetro y también la densidad de sitios activos. El bloqueo de los poros es causado por el coque, incluso cuando no existen gradientes de concentración en el poro, es decir, cuando no existen limitaciones de difusión; por lo que el bloqueo puede causar desactivación de varias reacciones, provocando que las velocidades de reacción efectiva se vean afectadas de diferente forma (Froment y col., 2010).

A fin de dar una cinética a la pérdida de actividad por encubrimiento de sitios activos y bloqueo de poros, Moustafa y Froment (2003) han trabajado en el modelado cinético de formación de coque definiéndolo, en base a la química de los iones carbenio, con tamaño y estructura, resistente a la desorción térmica, lo

que le permite cubrir (y bloquear) permanentemente los sitios activos sobre los que se forme. El coque se considera formado de cinco o más anillos aromáticos con más de 40 átomos de carbono. Las etapas elementales de la química de los iones carbenio, que desempeñan un papel importante en la formación de coque son principalmente alquilación, ciclización, (des) protonación y transferencia de hidruro. La ciclización no aumenta el tamaño de los iones carbenio pero conduce a la formación de anillos, un requisito previo a la formación de coque. La transformación en anillos aromáticos es posible gracias a una sucesión de pasos de desprotonación y transferencia de hidruro. Las moléculas consideradas en el modelo desarrollado para la desintegración catalítica son *n*-parafinas, *i*-parafinas; *n*-olefinas; *i*-olefinas; mono-, di-, tri- y tetra- anillos naftenos, aromáticos, olefinas aromáticas, y mono-, di-, tri- y anillos nafténico-aromáticos, considerando moléculas de hasta 40 átomos de carbono. Los mismos autores comentan que el efecto de la formación de coque se puede expresar en términos del contenido de coque en el catalizador más que en el tiempo de contacto, como se suele hacer (p.ej. Corella, 2004); por lo que es indispensable una ecuación cinética de la formación de coque, en la cual se incluye la concentración de sus precursores. Como conclusión de su trabajo, Moustafa y Froment (2003) proponen tres funciones de desactivación para el mismo número de grupos de familias de reacciones en desintegración catalítica:

- La primera se asignó a reacciones bimoleculares debido a la participación de una molécula y un ion carbenio (protonación, transferencia de hidruro o escisión protolítica).
- La segunda función de desactivación se refiere a la reacción de alquilación, que también es bimolecular e involucra, por ejemplo, una molécula aromática y un ion carbenio cíclico; y que es la etapa determinante en la formación de coque.
- La tercera función de desactivación se refiere a reacciones mono-moleculares de iones carbenio como la isomerización del tipo PCP ó reposicionamiento de metilo, la desprotonación, escisión- β y ciclización.

Incluyendo estas funciones en un modelo cinético del reactor industrial de la FCC, los autores simularon un reactor comercial, encontrando que obtenían rendimientos a producto a la salida del riser similares a los observados a nivel industrial. De lo anterior, se toma como antecedente, que el considerar una desactivación selectiva en la simulación del modelo cinético de la desintegración selectiva es factible.

Por otro lado, Corella (2004) también menciona que la desactivación de un catalizador sólido no sólo afecta la conversión de los reactivos, sino también puede afectar la distribución de productos debido a que, básicamente, la desactivación del catalizador puede afectar a cada una de las reacciones existentes en un sistema de reacciones de diferente manera. La cinética de variación de la actividad catalítica puede ser provista, en principio, por dos modelos diferentes: los modelos cinéticos de desactivación selectiva y la no selectiva. En el caso del modelo de desactivación no selectiva los símbolos a_j , k_j , y r_j se utilizan para la actividad del catalizador, la constante cinética y la velocidad, respectivamente, de la j -ésima reacción en un sistema de ecuaciones. Para un modelo que incluya desactivación no selectiva, todas las constantes cinéticas (k_j) o las velocidades de reacción (r_j) se multiplican por una misma actividad o función de desactivación, es decir, $a_1 = a_2 = \dots = a_j = a$. Por otra parte, en un modelo cinético que incluya desactivación selectiva, cada k_j o r_j se multiplica por una actividad diferente (a_j), por tanto, $a_1 \neq a_2 \neq \dots \neq a_j$.

Posteriormente, para un sistema de reacción con desactivación catalítica, la velocidad de cada reacción fue propuesta por Corella (2004) como:

$$(r_j)_t = r_j a_j \quad (2.8)$$

Aquí $(r_j)_t$ y r_j son las velocidades de la j -ésima reacción en el tiempo $t > 0$ y en $t = 0$, respectivamente; a_j es la actividad del catalizador con respecto de la j -ésima reacción en el tiempo $t > 0$, esta a_j se refiere a cada una de las reacciones en la red y no a un determinado componente, reactivo, especie, o aglomerado, porque la velocidad global de aparición o desaparición del componente está determinado por diferentes reacciones elementales, cada una de las cuales se ve afectada de manera diferente por la desactivación del catalizador.

En algunas situaciones, tales como cuando el reactor opera en modo diferencial, cuando la desactivación es paralela o cuando la composición de la mezcla reactiva en el catalizador es constante con el tiempo, la ecuación 2.8 puede simplificarse:

$$(k_j)_t = a_j k_j \quad (2.9)$$

De acuerdo con esta ecuación, la actividad catalítica con respecto a la j -ésima reacción está dada por la relación entre la constante de velocidad de cada reacción en el tiempo $t > 0$ y en el tiempo cero $t = 0$.

Utilizando (2.8-2.9) con una ecuación cinética que relaciona a_j con las variables del proceso (p_i, T) y con el tiempo, se obtiene:

$$-\frac{da_{j,q}}{dt} = \psi_{j,q}(p_i, T, a_{j,q}) \quad (2.10)$$

Aquí $a_{j,q}$ es la actividad del catalizador para la j -ésima reacción en los sitios activos de fuerza q -ésima y $\psi_{j,q}$ es la llamada "función de desactivación".

Debido a que la ecuación (2.10) puede volverse demasiado compleja, se suele usar en forma simplificada, suponiendo, por ejemplo, que todos los sitios activos tienen la misma fuerza (superficie homogénea). Para el caso particular de desactivación por coque en serie-paralelo que tiene lugar en el proceso de desintegración catalítica (FCC), la ecuación (2.10) puede ser simplificada (incluso en el caso de un reactor integral o no diferencial):

$$-\frac{da_j}{dt} = \psi_j(T) a_j^{d_j} \quad (2.11)$$

Esta última expresión, si $d_j = 1$ y $(a_j)_{t=0} = 1$, se convierte en otra forma de la expresión de Voorhies:

$$a_j = \exp(-\psi_j t) \quad (2.12)$$

Y, para $d_j \neq 1$, se obtiene:

$$a_j = [1 + (d_j - 1)\psi_j t]^{-\frac{1}{d_j-1}} \quad (2.13)$$

Para un conjunto determinado de catalizador, carga y temperatura, estas ecuaciones tienen dos parámetros de desactivación: d_j que es el orden de desactivación del catalizador con respecto a la j -ésima reacción y ψ_j . Para facilitar los mecanismos de desactivación, d_j está dada por:

$$d_j = \frac{m_j + h_j - 1}{m_j} \quad (2.14)$$

Aquí, m_j y h_j están relacionadas con el número de sitios activos involucrados en los pasos del mecanismo de la j -ésima reacción y la desactivación catalítica observada, respectivamente. Debido a que m_j y h_j pueden ser diferentes para cada reacción en el sistema de reacciones, d_j puede ser diferente de una reacción a otra. Así, una desactivación selectiva aparece como una probable conclusión.

Por tanto, un modelo cinético que considere desactivación selectiva sería lo más conveniente para ser utilizado en un sistema de reacciones catalíticas; sin embargo esto no sucede en la práctica.

Corella (2004), explica que la desactivación selectiva es poco utilizada en la realidad debido a dos razones. La primera es que estos modelos por lo general no se conocen del todo, a menudo, son difíciles de aplicar debido a que es necesario saber, como punto de partida, la variación de las k_j en función del tiempo, lo cual algunas veces no ocurre. La segunda es la "sobre-parametrización" que se introduce. Con respecto a esto último, un esquema que presente 6 aglomerados, por ejemplo, contiene 12 k_j a las cuales es necesario adicionar 24 diferentes parámetros de actividad; lo cual conduce a una "sobre-parametrización" que tiene que ser "racionalizada". Dos de las simplificaciones frecuentemente utilizadas en el modelo del reactor FCC, es que todas las ecuaciones cinéticas de desintegración y desactivación son consideradas como de primer orden, lo cual no es completamente correcto cuando se usan aglomerados, y que sólo hay una función de desactivación para todo el sistema de ecuaciones. Estas dos

suposiciones generan un modelo macro-cinético relativamente manejable y fácil de resolver; por ello se utiliza en la mayoría de los modelos actuales, que por lo general ofrecen una aceptable descripción de la distribución de productos (Corella, 2004).

Aunque las dos aproximaciones para modelar la desactivación del catalizador descritas anteriormente, resultan satisfactorias no son selectivos para cada reacción y; por tanto, no describen fenomenológicamente lo que ocurre dentro del catalizador, por lo que sería conveniente un modelo de actividad catalítica selectiva en función de la disminución de la difusividad efectiva debido al bloqueo de poros por coque. Este seguimiento de la actividad del catalizador incorpora, de manera implícita, las tasas de reacción y los fenómenos de transporte que tienen lugar en los poros del catalizador (Jiménez-García y col., 2010).

2.3 Catalizador de Desintegración Catalítica

2.3.1 Descripción del catalizador

El catalizador comercial utilizado durante el proceso de desintegración catalítica es un sólido poroso, micro-esférico, formado por zeolita faujasita tipo Y cuyos principales componentes son sílice y alúmina. Esta zeolita se soporta sobre una matriz de γ -alúmina, la cual le otorga resistencia mecánica e incluso cierta actividad catalítica. La relación en peso zeolita/soporte es alrededor de 30%. Ambos materiales se encuentran unidos por un agente aglutinante, por lo general caolín natural.

Las zeolitas son sólidos cristalinos que pueden ser considerados como polímeros inorgánicos que incluye una estructura aniónica de AlO_4 y SiO_4 ligados por grupos de forma tetraédrica compartiendo iones oxígeno (Figura 2.1).

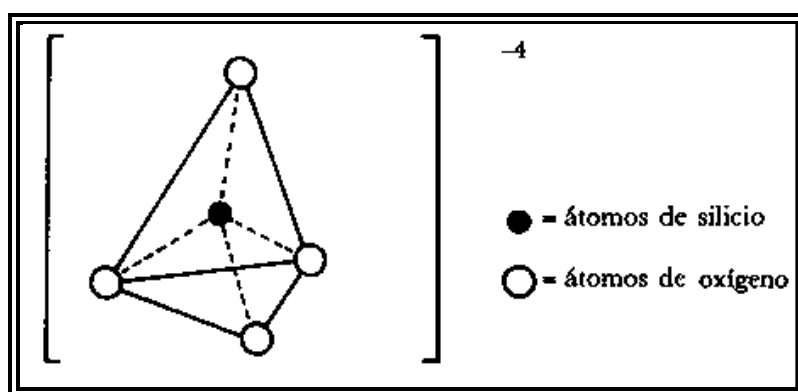


Figura 2.1. Grupo tetraédrico compartiendo ión oxígeno.

Un cubo-octaedro o cavidad sodalita, Figura 2.2a, (24 Al, iones Si, 36 aniones oxígeno, 8 hexagonal, y 6 caras cuadradas) representa el más simple elemento estructural. Cuando las unidades sodalita se unen de modo tetraédrico con puentes de oxígeno por las caras hexagonales, se genera una red rígida o malla tridimensional de estructura faujasita (Figura 2.3). Esta estructura en deshidratación provee de un sistema de canales uniformes de los poros y se dispone de una alta superficie interna entre 600 - 700 m²/g.

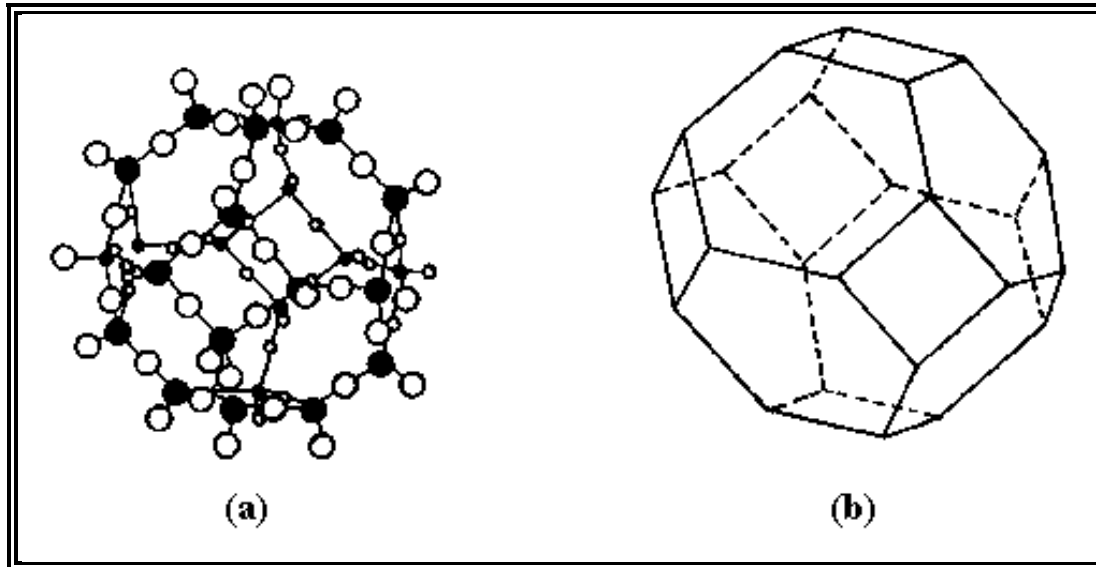


Figura 2.2. (a) Representación geométrica de una cavidad sodalita. (b) Representación simplificada del cubo-octaedro.

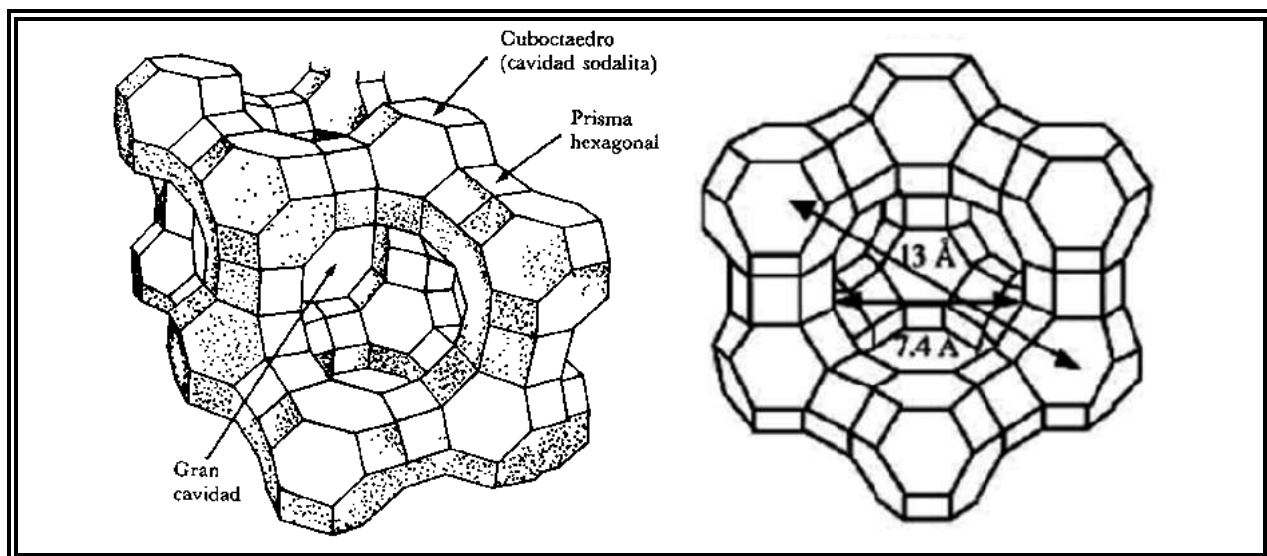


Figura 2.3. Representación de cubos y octaedros unidos formando estructuras de zeolita tipo faujasita.

Una consecuencia de la configuración atómica de las zeolitas tipo faujasita es la existencia de un patrón periódico tetraédricamente orientado a sistemas de poros grandes y medianos (Figura 2.3). Estos sistemas comprenden una gran cavidad esférica (12 Å), a la que se accede vía 4 cavidades idénticas de 7.4 Å de diámetro.

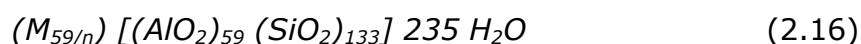
Las zeolitas sintéticas se suelen designar con una letra o un grupo de letras, por ejemplo: A, X, Y, L, ZSM. Así, los tipos X y Y están estructural y topológicamente relacionados con una zeolita mineral y se les menciona a menudo como zeolitas del tipo faujasita.

La estructura de las faujasitas X y Y son similares: estructura cúbica constituida por celdas elementales de cerca de 192 tetraedros (Si, Al)O₄. La estructura es sorprendentemente estable y rígida. De hecho, son las zeolitas más "huecas" de todas pues cerca del 50% del volumen de los cristales deshidratados de las zeolitas faujasitas es espacio vacío.

La composición química de las faujasitas está dada por:



Aquí M es un catión de valencia n, o lo que es lo mismo:



En esta última fórmula se ponen de relieve los tetraedros AlO_2 y SiO_2 . Aquí hay 59 átomos de Al para 133 de Si. El número x de tetraedros con un aluminio en su centro, en las zeolitas X, varía de 96 a 77. En la zeolita Y, x es de alrededor de 76 a 48.

En la Figura 2.4 se muestran varios tipos de cavidades (gran cavidad, cavidad sodalita y prisma hexagonal) en las cuales se pueden encontrar los sodios. En esta figura, además de la representación convencional de la zeolita, incluye una esquematización de la red, en dos dimensiones, para señalar las posiciones conocidas como sitios.

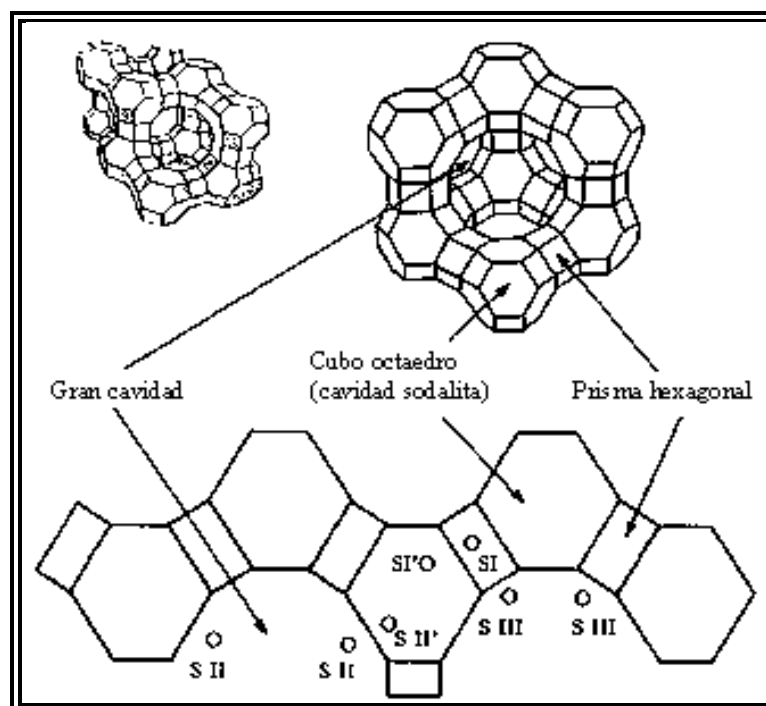


Figura 2.4. Localización de los sitios I, II y III en la red de una zeolita faujasita.

Cristalográficamente se ha visto (Huger y col., 1993) que los sodios se suelen colocar en los sitios I, II y III. Además, los cationes, con la deshidratación, se ven obligados a abandonar posiciones en las que estaban vinculados (coordinados) con moléculas de agua cercanas a los oxígenos de la red. En promedio, por celda unitaria, 7.5 iones Na^+ se suelen encontrar en el sitio I, 30 Na^+ en sitios SII y alrededor de 20 Na^+ en sitios SI. Además, hay que imaginarse una cierta cantidad de cationes que, con el agua, se comportan como una solución fuerte y flotan libremente en la red.

En monocristales de faujasitas tratadas con sales acuosas de calcio Ca^{+2} (nótese que las cargas positivas de los iones metálicos corresponden a las valencias metálicas) y luego deshidratados, se ha demostrado que los iones calcio prefieren los sitios I a los sitios II. En esos sitios las cargas positivas de los iones metálicos quedan balanceadas por un número igual de cargas negativas.

Los iones La^{3+} no pueden sustituir fácilmente 16 iones Na^+ /unidad celular de zeolitas "X" y "Y" a 25° C, lo que refleja la capacidad de hidratación de iones La^{3+} ($d = 7,92 \text{ \AA}$) para el intercambio con grandes cavidades de iones sodio, y su incapacidad para penetrar el portal de 6 anillos ($d = 2,5 \text{ \AA}$) de la cavidad sodalita. Tras la extracción de agua de hidratación (como con el intercambio de iones a

altas temperaturas, calcinación, o deshidratación de vacío), los cationes La^{3+} ($d = 2,3 \text{ \AA}$) podrían pasar a través de la ventana entre las grandes y pequeñas cavidades.

Anteriormente, se ha demostrado que cada catión de tierra rara podría coordinar con 3 estructuras y, hasta 3 átomos de oxígeno de agua en aproximadamente una coordinación octaédrica para formar un complejo estable para un catión de alta densidad dentro de la cavidad sodalita (Figura 2.2B), dejando la gran cavidad vacía de cationes metálicos. Observaciones similares fueron hechas por Smith y col, (1971). En un posterior examen de análisis de rayos X sobre zeolita X intercambiada con cerio (Ce) deshidratado, Hunter y Scherzer (1971) demostraron que la estructura de zeolita fue claramente alterada en la oxidación de Ce^{3+} a Ce^{4+} .

La naturaleza de la acidez en zeolitas ha sido objeto de intensa investigación. La acidez se asocia a sitios del tipo Brönsted y Lewis. Dichos sitios se originan debido por el defecto de los sitios relacionados intrínsecamente con la red cristalina, el campo del catión, o incluso los sitios generados a partir del "residuo" polimérico quimisorbido.

2.3.2 Propiedades fisicoquímicas del catalizador

Las propiedades fisicoquímicas del catalizador que se utilizará en el desarrollo experimental se mencionan a continuación (Tabla 2.1), aunque se comparan el catalizador fresco (sin haber sido utilizado) y el catalizador de equilibrio obtenido del regenerador de una unidad industrial durante la operación. En los experimentos referidos en este trabajo, se utilizó solo catalizador de equilibrio.

Tabla 2.1. *Propiedades del catalizador para desintegración catalítica.*

	Calcinado	de Equilibrio
Contenido de carbón, % peso	-----	0.01
Densidad aparente, g/cm ³	2.3364	2.3364
Área superficial específica total (BET), m ² /g	226.0088	284.9550
Área superficial específica microporosa, m ² /g	152.3262	188.1669
Área de superficie externa de la matriz, m ² /g	73.6826	96.7882
Volumen de poro, cm ³ /g	0.1385	0.1519
Volumen de microporo, cm ³ /g	0.0668	0.0824
Diámetro promedio de poro (BET), Å	24.8610	27.8532
Contenido de metales		
Cobre, ppm		10.39
Fierro, ppm		4090
Sodio, ppm		866
Níquel, ppm		153
Vanadio, ppm		669

2.4 Un compuesto modelo

En estudios previos (Al-Khattaf y col., 2001, 2002), se ha utilizado 1,3,5-triisopropil benceno (TIPB) como molécula modelo para realizar experimentos de difusión-reacción en catalizadores de desintegración catalítica. La justificación de emplear esta molécula es porque, debido a su estructura robusta y a su diámetro crítico (0.95 nm), se ha utilizado para evaluar las restricciones difusionales que se esperan en la desintegración catalítica de gasóleos; además experimenta reacciones de desalquilación y, más importante aún, reacciones de formación de coque (Al-Khattaf y col., 2002). Las características físicoquímicas del TIPB se pueden consultar en el Apéndice A6.

2.4.1 Posibles reacciones de desintegración catalítica

Se ha reportado que las reacciones de desintegración catalítica que utilizan TIPB como molécula modelo son función de temperatura y tiempo de reacción. Al-Khattaf y col. (2001, 2002) han propuesto, para un intervalo de temperatura de 450° C a 550° C, y para 3, 5, y 7 segundos de reacción, el siguiente mecanismo de reacción, basado en reacciones desalquilación (Figura 2.5).

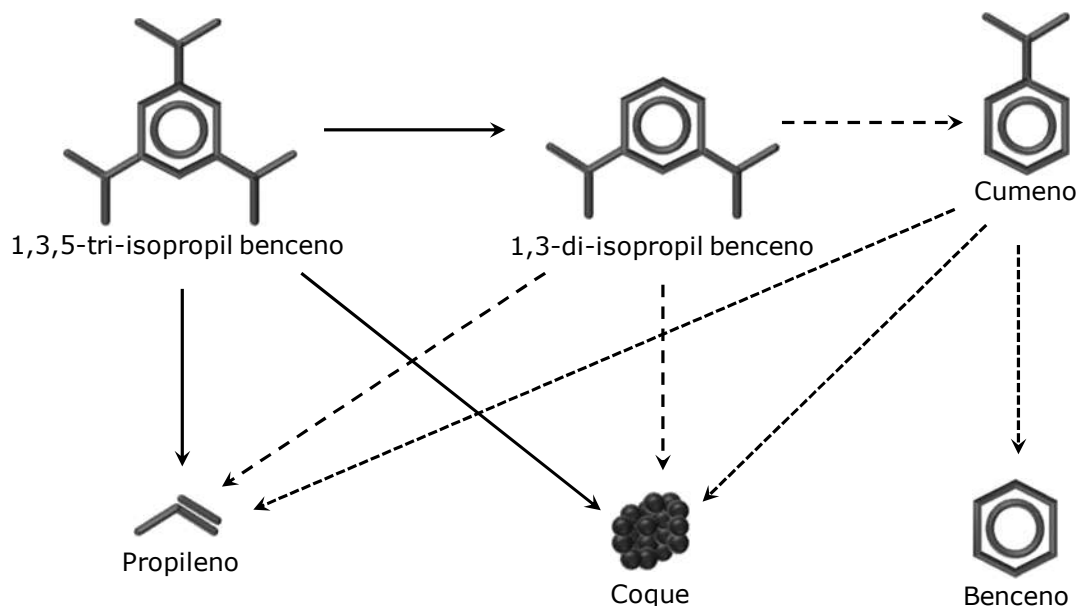


Figura 2.5. Reacciones probables del TIPB (Al-Khattaf et al., 2002).

2.5 Sumario

El proceso de desintegración catalítica es utilizado para producir combustibles líquidos de alto valor agregado como gasolina y gas LP a partir de mezclas de gasóleo de bajo valor comercial. A fin de estudiar la cinética del proceso, que servirá para rediseñar, operar y optimizar procesos comerciales, se utilizan reactores a escala piloto o laboratorio. Entre los reactores a escala laboratorio, se encuentran las pruebas de microactividad (MAT) las cuales se llevan a fin de tener una idea semi-cuantitativa del comportamiento industrial de la unidad, además los datos obtenidos por estas pruebas (MAT) 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). Además del reactor MAT, el CREC Riser Simulator es otro reactor a escala laboratorio que emula las condiciones hidrodinámicas de un reactor industrial continuo de lecho transportado (riser). En los reactores de laboratorio la reacción se efectúa bajo condiciones controladas de presión, temperatura, y tiempo de reacción, además del atractivo de la rapidez de obtención de información, los costos de operación son bajos, la cantidad de reactivos/catalizadores requeridos es relativamente baja y el alto grado de precisión en el experimento.

Los fenómenos que ocurren en desintegración catalítica han sido ampliamente estudiados. Algunos autores han estudiado el cambio en los coeficientes de transferencia a lo largo del riser, encontrando que el coeficiente de transferencia de masa disminuye a lo largo del riser, lo cual disminuye tanto la velocidad relativa en la interfase gas-sólido, como a la transferencia de masa entre las fases, aparte de los efectos de transporte y la desactivación del catalizador (Villafuerte-Macías y col., 2003). Bajo este argumento y optando por simplificar el complejo sistema de ecuaciones que involucra la desintegración catalítica, se ha sugerido considerar que todas las ecuaciones cinéticas de desintegración y desactivación sean consideradas como de primer orden. Tomando en cuenta la porosidad del catalizador y que las moléculas involucradas en las reacciones de desintegración tienen diferentes tamaños moleculares, independientemente de su naturaleza química, y por lo tanto no se van difundir de la misma forma a través de los poros del catalizador, se espera que las difusividades efectivas de éstas sean distintas conforme la reacción avanza, y que el diámetro de poro se vea disminuido debido al depósito de coque en el catalizador provocando el bloqueo de poros y, en consecuencia, la desactivación gradual del catalizador. Esta desactivación afecta de forma diferente cada una de las reacciones que ocurren

en desintegración catalítica, es decir, cuando una molécula de coque cubre un sitio activo o bloquea la entrada de los poros del catalizador, tendrá mayor efecto sobre la reacción de la desintegración de la carga que sobre la reacción de desintegración de la gasolina.

La desactivación selectiva en el proceso de desintegración catalítica se debe en gran parte al bloqueo de poros del catalizador por el coque formado durante la reacción (Moustafa y Froment, 2003). Debido al tamaño diferente de las moléculas que participan en la desintegración catalítica, es probable que se observen diferentes tasas de pérdida de actividad, en función de la familia de hidrocarburos a la que pertenezcan.

A fin de explicar la actividad catalítica selectiva, algunos autores (Corella, 2004; Moustafa y Froment, 2003), han sugerido la posibilidad de que se pueda utilizar una desactivación diferente para cada familia de reactivos, durante las reacciones de desintegración catalítica. La desactivación selectiva de un sistema de reacciones debería ser más realista y precisa que un modelo no selectivo, ya que considera el hecho de que la desactivación de catalizador puede tener un efecto diferente en cada reacción del sistema. Aún cuando los modelos cinéticos de desactivación selectiva sean poco utilizados porque frecuentemente son complejos y difíciles de manejar, además de introducir más parámetros cinéticos de desactivación que los modelos no selectivos, los modelos cinéticos de desactivación selectiva son un perfeccionamiento y un paso adelante en el modelado de la cinética de desactivación. Usando estos modelos se ha demostrado que la cinética de desintegración de la carga en el proceso de desintegración catalítica es afectada de manera más severa por la desactivación del catalizador que la desintegración de la gasolina. Sin embargo, a la fecha no se han publicado resultados que respalden en términos de fenómenos de transporte estas observaciones, por ejemplo cambios en la efectividad global de cada reacción a consecuencia de los diferentes valores de difusividad efectiva de los reactivos participantes en cada una de las reacciones.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1. Desarrollo Teórico

El depósito de coque sobre el catalizador bloquea los poros, situación que afecta a las velocidades observadas de reacción. Esto se debe a que están presentes fenómenos difusión/reacción simultáneamente, y el bloqueo de poros provoca disminución de la difusividad efectiva de los compuestos. Las velocidades intrínsecas de reacción y de difusividad efectiva son diferentes para cada aglomerado, por lo que su factor de efectividad y el cambio del mismo en función de la disminución del valor de difusividad efectiva exhiben diferente comportamiento. Como esta desactivación física afecta a la velocidad global (observada) de reacción, es posible modelar la disminución de la actividad de catalizador en términos de parámetros transporte, caso de la difusividad efectiva. Por lo tanto, un modelo de desactivación selectiva que considere los efectos de difusión de cada aglomerado reactivo debe predecir rendimiento y selectividad hacia productos. Considerando que la efectividad de la j -ésima reacción como medida de actividad (Jiménez-García y col., 2009) refleja la selectividad deseada y no introduce parámetros semi-empíricos, se propone la ecuación (3.1) para estimar la actividad catalítica de la j -ésima reacción:

$$a_j = a_{0j} \eta_{G,j} \quad (3.1)$$

Aquí:

a_j : es la actividad catalítica observada de la j -ésima reacción;

a_{0j} : es el valor de la actividad inicial ($t=0$) para el reactor a escala laboratorio o a la entrada ($z=0$) del reactor industrial o de la planta piloto.

La metodología que se sigue para calcular la actividad catalítica de cada reacción se efectuó en varias etapas. Inicialmente, se realizó una revisión bibliográfica con el objetivo de recopilar datos utilizables para implementar, en los simuladores ya reportados para el reactor MAT (Maya-Yescas y col., 2004) y el industrial (León-Becerril y col., 2004), la expresión para la actividad catalítica (3.1). También, partiendo de bibliografía y de datos reportados sobre el catalizador utilizado en el proceso de desintegración catalítica, se estimó el radio promedio de poro, con el fin de tener un diámetro de poro inicial (3.2) y partir de éste para evaluar la difusividad efectiva.

$$\bar{a} = \frac{2V_g}{S_g} \quad (3.2)$$

Aquí:

\bar{a} : radio medio de poro, m;

V_g : volumen de poro, m³/kg_{cat};

S_g : área superficial específica total, m²/kg_{cat}.

Ya que la actividad catalítica selectiva (ecuación 3.1) se encuentra en términos del factor de efectividad global, fue necesario anexar una subrutina, al programa que simula los reactores (de laboratorio e industrial), la cual permitiera calcular algunos parámetros necesarios para la evaluación de este factor, como son la velocidad molecular y la difusividad molecular del *i-ésimo* compuesto, el área transversal del reactor, los coeficientes estequiométricos (ver Apéndices A3 y A5). La difusividad efectiva (ecuación A3.8) se evaluó considerando las difusividades moleculares y de Knudsen (Apéndice A3) del *i-ésimo* compuesto aglomerado, considerando pesos moleculares, trayectoria libre media y velocidad promedio molecular (Bird y col., 1962).

En lo que se refiere a los esquemas cinéticos seleccionados para ser simulados, primero se consideró el esquema de 5 compuestos aglomerados (Figura 1.4b) propuesto por Ancheyta-Juárez y col. (1997). Enseguida se evaluó el cambio del módulo de Thiele (ϕ) en función del avance de cada reacción, así como el factor de efectividad global (η_G). Por tanto, el factor de efectividad global, se adicionó al simulador de ambos reactores (MAT y riser). En este caso también se consideró el esquema de 5 compuestos aglomerados (Figura 1.4b). En ambos simuladores es posible obtener los factores de frecuencia, los cuales se varían para que los rendimientos a productos sean iguales a los ya reportados para ambos reactores.

Al corroborar que los perfiles de actividad obtenidos con la propuesta en éste trabajo de tesis eran similares a los reportados anteriormente por otros autores, se desarrolló un análisis isotérmico a nivel partícula, para confirmar la isothermicidad de una microesfera de catalizador. Para demostrar que el catalizador del proceso FCC efectivamente se comporta de manera isotérmica, se analizó el módulo de Prater (ver apéndice A4).

Teniendo como antecedente los resultados obtenidos, de bibliografía se analizaron y se seleccionaron otros esquemas cinéticos que contaran con datos experimentales, con el fin de comparar los resultados al simular nuestra propuesta de actividad catalítica selectiva. Siguiendo la propuesta por Ancheyta-Juárez y col. (1997), se efectuó la siguiente metodología para obtener las constantes cinéticas de los esquemas seleccionados.

1. Se seleccionó un esquema cinético de 3 compuestos aglomerados (Figura 3.1) y tres posibles reacciones, en el cual se considera como primer compuesto a la carga, el segundo es el aglomerado de aceite cíclico ligero, gasolina, gas LP y gas seco [ACL + gasolina + gas LP + gas seco], finalmente el tercero es el coque que se deposita sobre el catalizador.

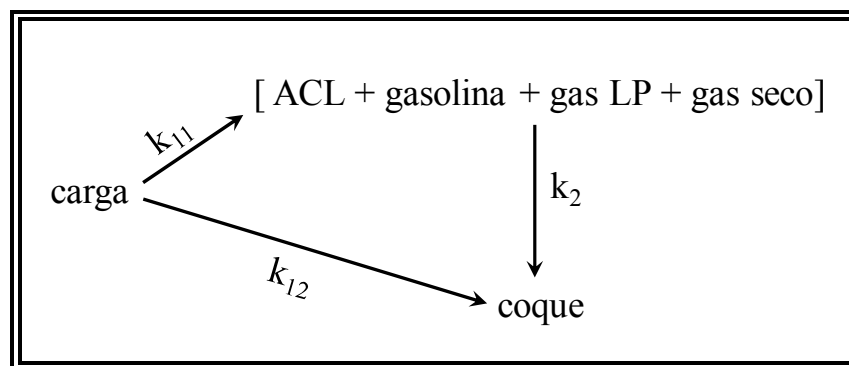


Figura 3.1. Esquema cinético de 3 compuestos aglomerados.

Este modelo cinético se implementa en el simulador de la unidad MAT y se calculan las tres constantes cinéticas, k_{11} , k_{12} y k_2 (Apéndice A5).

2. Partiendo del esquema de 3 compuestos aglomerados y debido a que el gas seco es el compuesto más ligero, se separa el aglomerado del gas seco y ahora se tiene un esquema de 4 compuestos aglomerados con 5 posibles reacciones (Figura 3.2).

Es importante destacar que se considera que el gas seco no reacciona para producir coque ya que es una reacción poco probable, por lo tanto la constante cinética de la reacción (k_2) del aglomerado compuesto por aceites cíclicos ligeros, gasolina y gas LP [ACL + gasolina + gas LP] será la misma a la calculada en el esquema de 3 aglomerados, lo mismo ocurre con la constante de la reacción de carga a coque (k_{12}), además se está considerando que la constante k_{11} es igual a

la suma de $k_{111}+k_{112}$. De esta forma sólo se tienen que calcular 3 constantes cinéticas, k_{111} , k_{112} y k_3 .

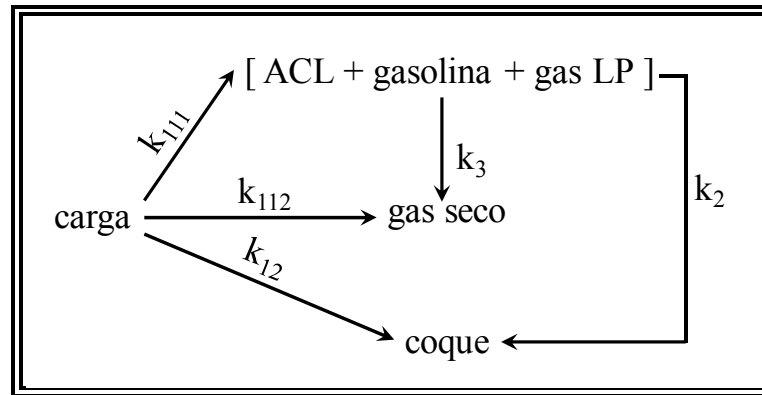


Figura 3.2. Esquema cinético de 4 compuestos aglomerados.

3. De igual manera, tomando el esquema de 4 compuestos aglomerados, se separa el aglomerado del gas LP, por lo que ahora se tienen 5 compuestos aglomerados y 7 posibles reacciones (Figura 3.3), éste esquema es similar al propuesto por Quintana-Solórzano y col. (2009).

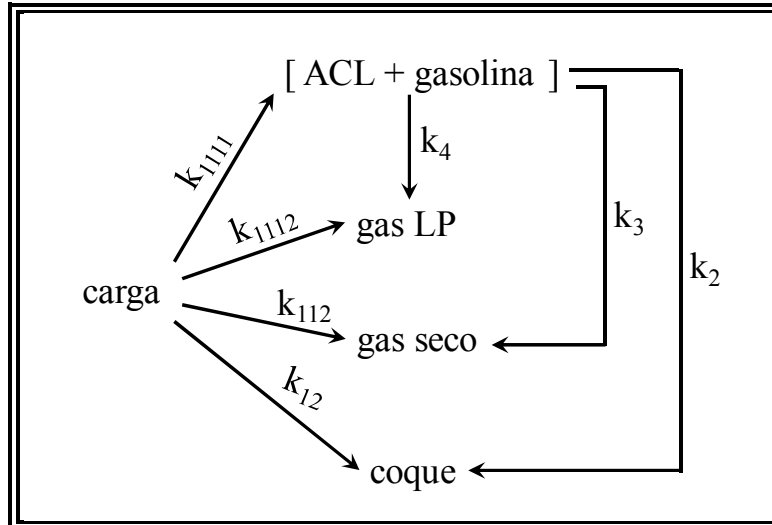


Figura 3.3. Esquema cinético de 5 compuestos aglomerados (Quintana-Solórzano y col., 2009).

Tomando el mismo procedimiento del esquema de 4 aglomerados las constantes k_{12} , k_{112} , k_2 y k_3 son iguales por lo que sólo es necesario calcular 3 constantes más (k_{1111} , k_{1112} y k_4 .) y la constante k_{111} será igual a la suma de $k_{1111}+k_{1112}$.

4. Finalmente se separa el aglomerado de aceites cíclicos ligeros [ACL] y gasolina, por tanto se tiene un esquema de 6 compuestos aglomerados (Figura 3.4).

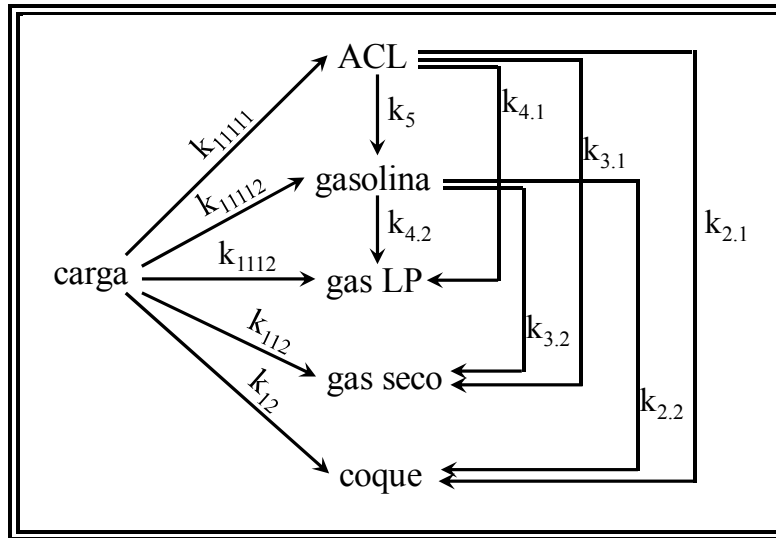


Figura 3.4. Esquema cinético de 6 compuestos aglomerados y 12 posibles reacciones.

En este caso tanto el ACL como la gasolina pueden reaccionar para producir gas LP, gas seco y coque por lo que las constantes ya calculadas para estos tres aglomerados serán la suma de las reacciones de ACL y gasolina, es decir:

$$k_2 = k_{21} + k_{22}, \quad k_3 = k_{31} + k_{32} \quad \text{y} \quad k_4 = k_{41} + k_{42}$$

Además, $k_{1111} = k_{11111} + k_{11112}$

La metodología anteriormente descrita para la evaluación de las constantes cinéticas se agregó al simulador del MAT y el acumulador transitorio, este desarrollo se describe en el apéndice A5.

3.2. Desarrollo Experimental

3.2.1. Protocolos de reacción

A fin de evaluar el cambio de la conversión de la molécula modelo (1,3,5 tri-*iso*-propilbenceno) utilizada como carga en función de la cantidad acumulada de coque, se procedió a hacer dos series de protocolos de reacción:

- Una inyección de carga a condiciones controladas de temperatura y tiempo de residencia en el reactor, sobre el catalizador de equilibrio.
- En algunos puntos representativos del primer protocolo, realizar una segunda inyección de carga, a condiciones controladas de temperatura y tiempo de residencia en el reactor, sobre la muestra de catalizador usado sin eliminar el coque depositado durante el primer protocolo.

Considerando que la formación de productos se ve influenciada, principalmente, por dos variables de operación, temperatura y tiempo de reacción, para el primer protocolo de reacción se realizó un diseño de experimentos eligiendo tres niveles de temperatura y dos niveles de tiempo de residencia (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. *Diseño de experimentos, primer protocolo de reacción.*

Factor	Niveles
Temperatura de reacción /° C	520, 550, 580
Tiempo de reacción / s	3, 7

Para el segundo protocolo de reacción se realizaron dos inyecciones de carga a dos niveles de temperatura, eligiendo solo un tiempo de residencia de 7 segundos (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. *Segundo protocolo de reacción.*

Factor	Niveles	
	Primer inyección	Segunda inyección
Temperatura de reacción /° C	550	550
Temperatura de reacción /° C	580	520

3.2.2. Caracterización de carga y catalizador

Las técnicas de caracterización utilizadas, con el fin de obtener datos acerca de conversión de carga y estructura del catalizador se describen en el Apéndice 2. En el caso de la carga (1,3,5 TIPB), se analizó con cromatografía de gases; los

productos gaseosos de reacción también se analizaron por cromatografía para evaluar la conversión. La cantidad de coque contenida en el catalizador se analizó mediante la técnica de Carbón Total Orgánico (TOC). El catalizador de equilibrio se caracterizó antes y después de reacción (este último con el contenido de coque formado durante la reacción) mediante el método Burnauer-Emmett-Teller (BET) y la Teoría de Funcionales de Densidad Electrónica (DFT por sus siglas en inglés), con la finalidad de conocer el área superficial específica, volumen y distribución de poros.

3.2.3. Reacciones de Desintegración Catalítica

La formación de coque se realizó en el *CREC-Riser Simulator* (Figura 3.5), utilizando catalizador industrial de equilibrio. Se eligió 1,3,5-tri-isopropil benceno como molécula modelo de carga para realizar las reacciones, siguiendo los protocolos de reacción anteriormente mencionados. Es importante notar que, en todos los casos, la relación C/O se mantuvo en 5 g catalizador/g de carga, utilizando una muestra de 0.165 g 1,3,5-tri-isopropil benceno.

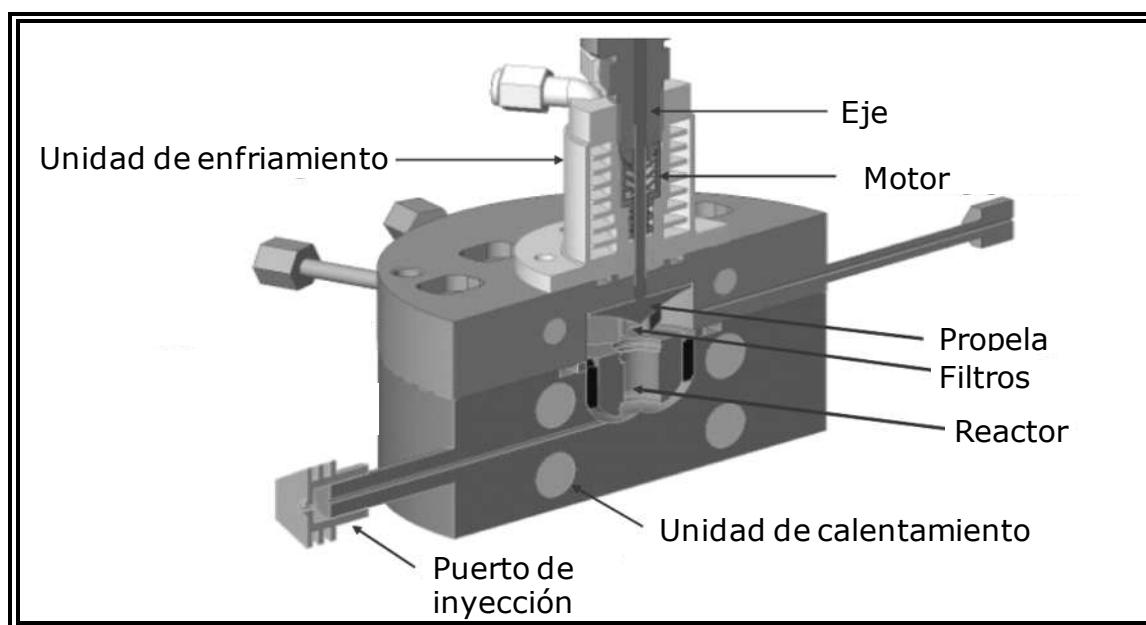


Figura 3.5. Diagrama del *CREC-Riser Simulator* mostrando las partes más importantes (Rabiu y Al-Khattaf, 2008).

El protocolo seguido en los experimentos fue el siguiente:

1. Pesado del catalizador, 0.825 g (C/O=5).
2. Preparación del *CREC-Riser Simulator*: Se cargó el catalizador de equilibrio en el reactor, seguido del calentamiento hasta la temperatura

correspondiente al experimento a realizar. Una vez alcanzada la temperatura especificada, se pesó la carga (0.165 g) para iniciar el procedimiento de presurización del reactor antes de reacción.

3. Encendido del motor de agitación hasta alcanzar 5400 rpm en la propela.
4. Inyección de la carga e inicio de la reacción para las condiciones de tiempo dadas.
5. Análisis de los productos de reacción mediante cromatografía de gases.
6. Cálculo de la conversión de carga utilizando datos obtenidos de cromatografía de gases.
7. Enfriamiento del reactor para retirar el catalizador coquizado después de reacción.
8. Caracterización del catalizador coquizado por BET, DFT y TOC.

Los resultados de conversión, rendimiento fraccional a coque y cambio de volumen de poros y área superficial se agruparon de acuerdo a los protocolos de reacción. Debido a que no se conoce la proporción en masa de cada molécula en el gas de producto de la reacción, incluyendo el TIPB que no reaccionó, la conversión de TIPB y el rendimiento fraccional a coque, ambos con respecto al peso de carga, se obtuvieron mediante el siguiente procedimiento:

- i. Con el fin de conocer la cantidad de coque contenido en el catalizador de equilibrio antes de la reacción, se caracterizó el catalizador mediante TOC, obteniendo el % peso de coque con respecto al peso de catalizador.

$$W_{\text{coque}}^{\text{EQ-ini}} = \left(\frac{\% \text{ peso coque}^{\text{ini}}}{100} \right) W_{\text{catalizador}} \quad (3.3)$$

- ii. Se calculó el peso total de coque en el catalizador de equilibrio después de la reacción.

$$W_{\text{coque}}^{\text{Total}} = \left(\frac{\% \text{ peso coque}^{\text{fin}}}{100} \right) W_{\text{catalizador}} \quad (3.4)$$

- iii. Obtención del peso del coque formado por la reacción (Ec. 3.5) y cálculo del peso del gas producido (Ec. 3.6) después de reacción, utilizando como base el peso de carga inyectado al reactor.

$$W_{\text{coque}}^{\text{Rxn}} = W_{\text{coque}}^{\text{Total}} - W_{\text{coque}}^{\text{EQ-ini}} \quad (3.5)$$

$$W_{GProd} = W_{TIPB}^{ini} - W_{coque}^{Rxn} \quad (3.6)$$

- iv. Mediante cromatografía de gases, se obtuvo el área ocupada por el gas producto, la cual se definió como, $A_{GProd}^{Total} = A_{prop} + A_{Ben} + A_{Cum} + A_{DIPB} + A_{TIPB}$.
- v. En el esquema de reacción para el TIPB (Figura 2.5) considerado en este trabajo, es posible observar que al formarse una molécula de 1,3-di-isopropil benceno (DIPB) se forma también una molécula de propileno, para una molécula de cumeno se forman dos de propileno y para una molécula de benceno se forman 3 de propileno; por tanto, se propuso la obtención del área que ocuparía cada propileno (A_{prop}^{molec}) formado en la reacción mediante la siguiente expresión,

$$A_{prop}^{molec} = \frac{A_{prop}}{N_{prop}^{Total}} = \frac{A_{prop}}{6} \quad (3.6)$$

- vi. Se consideró como área de cada tipo de molécula aromática (A_i^{mez}), a la suma del área de la molécula aromática y su respectiva cantidad de propileno formado (N_{prop}^i).

$$A_{arom,i}^{mez} = A_{arom,i} + N_{prop}^i * A_{prop} \quad (3.7)$$

- vii. Se redefiniendo el área ocupada por el gas producto, en base a la suma del área obtenida para los aromáticos mediante la ecuación 3.7, por tanto, se obtuvo la fracción de área ocupada por cada molécula aromática mezclada con propileno (Ec. 3.9).

$$A_{GProd}^{Total} = A_{Ben}^{mez} + A_{Cum}^{mez} + A_{DIPB}^{mez} + A_{TIPB}^{mez} \quad (3.8)$$

$$X_{\text{área},i}^{mez} = \frac{A_{arom,i}^{mez}}{A_{GProd}^{Total}} \quad (3.9)$$

- viii. Los moles de cada molécula aromática mezclada (Ec. 3.10), se obtuvieron con la fracción de área (Ec. 3.9) y los moles del gas producto (η_{GProd}^{Total}). Por lo que fue posible obtener los moles totales de propileno en el gas producto (Ec. 3.11) y los moles de cada molécula aromática (Ec. 3.12).

$$\eta_{arom,i}^{mez} = X_{\text{área},i}^{mez} * \eta_{GProd}^{Total} \quad (3.10)$$

$$\eta_{\text{prop}} = \sum_{i=1} \eta_{\text{arom},i}^{\text{mez}} * X_{\text{prop},i}^{\text{mez}} \quad (3.11)$$

$$\eta_{\text{arom},i} = \eta_{\text{arom},i}^{\text{mez}} * X_{\text{arom},i}^{\text{mez}} \quad (3.12)$$

- ix. Conociendo los moles de cada producto de la reacción y del TIPB que no reaccionó, se obtuvo su cantidad en peso (Ec. 3.13).

$$W_{\text{arom},i}^{\text{fin}} = \eta_{\text{arom},i} * M_{w_{\text{arom},i}} \quad (3.13)$$

- x. La conversión se calculó mediante la siguiente expresión,

$$\chi_{\text{TIPB}} = \frac{W_{\text{TIPB}}^{\text{ini}} - W_{\text{TIPB}}^{\text{fin}}}{W_{\text{TIPB}}^{\text{ini}}} * 100 \quad (3.14)$$

- xi. Finalmente, el rendimiento fraccional a coque (Υ_{coque}), con respecto a la carga, se obtuvo a partir de $W_{\text{coque}}^{\text{Rxn}}$:

$$\Upsilon_{\text{coque}} = \frac{W_{\text{coque}}^{\text{Rxn}}}{W_{\text{TIPB}}^{\text{ini}} - W_{\text{TIPB}}^{\text{fin}}} * 100 \quad (3.15)$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Y

DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados divididos en las siguientes secciones: En la sección 4.1, se encuentran los resultados de la metodología teórica, en la que se explica mediante simulación el cambio de difusividad efectiva de las moléculas reactivas y su efecto en el factor de efectividad global. Se hace uso del formato de datos de refinería, los que representan al coque mediante su rendimiento bruto. En la sección 4.2, se muestran los resultados obtenidos durante los experimentos realizados en el *CREC-Riser Simulator*, en los cuales se observa el depósito de coque, el bloqueo de poros y la disminución del factor de efectividad global. La producción de coque se reporta como rendimiento fraccional, según lo establecido en la ecuación 3.15.

4.1. Modelado del sistema cinética-desactivación de desintegración catalítica

La simulación parte de considerar que la cantidad de coque depositada en el catalizador afecta, en distinta medida, a la velocidad de reacción de desintegración de carga y gasolina, y la formación de coque. La disminución de difusividad efectiva de los aglomerados se torna más difícil debido al bloqueo de poros. En este trabajo se propone que la actividad catalítica (ecuación 3.1) sea selectiva para cada reacción, basada en fenómenos de transporte.

Al graficar la Ecuación (3.1), sustituyendo el valor del factor de efectividad global dado por la ecuación (1.35), es posible observar (Figura 4.1) que desde el inicio de la reacción y hasta cierta cantidad de coque formada la actividad catalítica permanece prácticamente constante. Al incrementarse el depósito de coque sobre el catalizador, se alcanza un valor para el cual la actividad catalítica decrece bruscamente, debido a que los poros del catalizador han sido (parcialmente) ocluidos por depósito del coque formado, impidiendo la difusión de reactivos (graficado para carga) hacia los sitios catalíticos; esto se observará como un decremento de la velocidad global de reacción.

En el caso de la gasolina, constituida por moléculas de peso molecular menor a las de la carga, se nota también una disminución en la actividad catalítica (Figura 4.2) aunque mucho menos drástica que la observada para las reacciones asociadas a la carga (Figura 4.1). De hecho la gasolina puede seguir reaccionando aún en presencia de mayores rendimientos a coque.

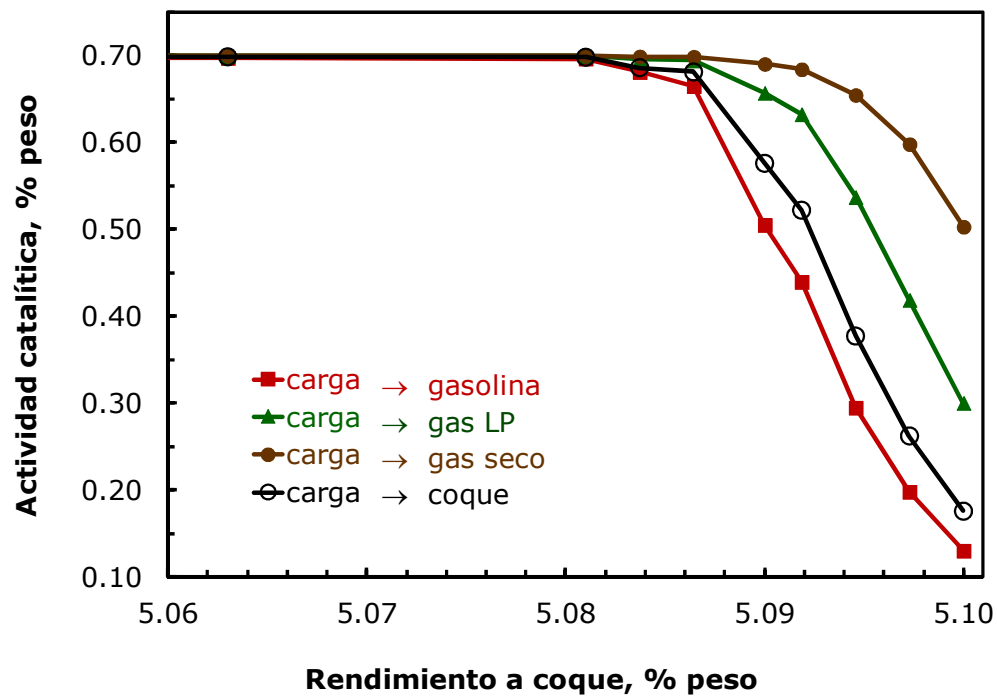


Figura 4.1. Actividad catalítica para las reacciones asociadas a la carga como función del rendimiento a coque.

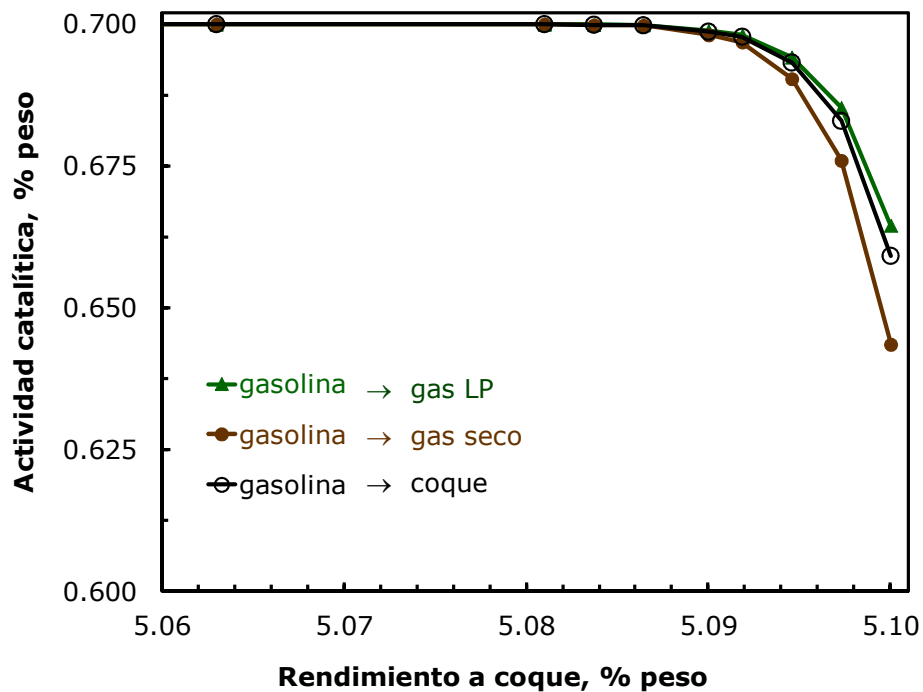


Figura 4.2. Actividad catalítica para las reacciones asociadas a la gasolina como función del rendimiento a coque.

Al comparar los perfiles en las Figuras (4.1 y 4.2) se nota que, la generación del perfil a través de la solución del modelo de difusión/reacción contiene gran cantidad de información:

- a) La desactivación es selectiva en cuanto al pseudo-componente reactivo que participa en la reacción.- Cada factor de efectividad pertenece a una reacción asociada a la transformación de la carga (Figura 4.1) o la gasolina (Figura 4.2).
- b) La reacción es selectiva en cuanto a la velocidad aparente de reacción.- Esto porque cada factor de efectividad se refiere a un módulo de Thiele, definido para cada constante de reacción y cada difusividad efectiva.
- c) La evolución de la actividad catalítica se puede monitorear a lo largo del tiempo de contacto o como función de la cantidad de coque producido, sin importar el tipo de reactor en el que la reacción se lleve a cabo.- Debido a que el modelo describe este cambio a nivel de la partícula de catalizador y no como un promedio ya sea en el tiempo de reacción en laboratorio (*e.g.* Corella, 2004) o en la longitud del reactor tipo riser industrial (*e.g.* Moustafa y Froment, 2004).

Es interesante notar que los tres puntos anteriores son aplicables para diferentes reacciones utilizando diferentes reactivos; reacciones más rápidas deben experimentar una pérdida aparente de actividad más severa que reacciones más lentas que utilicen el mismo reactivo. Por otro lado, al utilizar un reactivo más pequeño (peso molecular menor), como el caso de la gasolina con respecto a la carga, la primera deberá de exhibir una menor desactivación catalítica comparada con la segunda, ya que sus moléculas requieren de diámetros de poro libres menores para difundirse y alcanzar los sitios activos al interior de la partícula catalítica. Además, es importante mencionar que en las Figuras (4.1) y (4.2), se observa como las moléculas reactivas son capaces de difundirse en los poros de la partícula catalítica hasta que llega una determinada formación de coque que termina por ocluir totalmente a los poros y, por tanto, las moléculas dejan de difundirse provocando una caída drástica de la actividad catalítica.

4.1.1. Factores de frecuencia y constantes cinéticas

Basándose en datos experimentales ya reportados (Maya-Yescas y col., 2004; Salazar-Sotelo y col., 2004) el reactor MAT de lecho fijo fue simulado, considerando la actividad selectiva (4.3), tres temperaturas y tres diferentes relaciones C/O. Utilizando los esquemas cinéticos propuestos en este trabajo y siguiendo la metodología de estimación secuencial de constantes de reacción, descrita en el capítulo anterior (Ancheyta-Juárez y col., 1997), los datos cinéticos fueron ajustados hasta obtener el rendimiento a productos reportado. En la Tabla 4.1, se encuentran los valores para las constantes cinéticas.

Se evaluaron las constantes cinéticas para cada reacción comparando estos valores con los reportados en trabajos anteriores y se observa que los valores obtenidos para las constantes cinéticas son similares a los reportados por Quintana-Solórzano y col. (2009).

Tabla 4.1. Factores de frecuencia obtenidos para los esquemas cinéticos propuestos.

Esquema cinético	Reacción	Constante cinética	Valor / s ⁻¹
3 compuestos aglomerados	carga → [ACL+gasolina+ gas LP + gas seco]	k₁₁	9.31x10 ⁻¹
	carga → coque	k₁₂	6.38x10 ⁻⁴
	[ACL+gasolina+ gas LP + gas seco] → coque	k₂	1.20x10 ⁻³
4 compuestos aglomerados	carga → [ACL+gasolina+ gas LP]	k₁₁₁	9.26x10 ⁻¹
	carga → gas seco	k₁₁₂	5.00x10 ⁻³
	carga → coque	k₁₂	6.38x10 ⁻⁴
	[ACL+gasolina+ gas LP] → coque	k₂	1.21x10 ⁻³
	[ACL+gasolina+ gas LP] → gas seco	k₃	2.50x10 ⁻⁴
5 compuestos aglomerados	carga → [ACL+gasolina]	k₁₁₁₁	6.13x10 ⁻¹
	carga → gas LP	k₁₁₁₂	2.50x10 ⁻²
	carga → gas seco	k₁₁₂	4.99x10 ⁻³
	carga → coque	k₁₂	6.38x10 ⁻⁴
	[ACL+gasolina] → coque	k₂	1.22x10 ⁻³
	[ACL+gasolina] → gas seco	k₃	2.50x10 ⁻⁴
	[ACL+gasolina] → gas LP	k₄	9.00x10 ⁻⁴

Tabla 4.1. Factores de frecuencia obtenidos para los esquemas cinéticos propuestos. (Continuación)

Esquema cinético	Reacción	Constante cinética	Valor / s ⁻¹
6 compuestos aglomerados	carga → ACL	k₁₁₁₁₁	1.00×10 ⁻¹
	carga → gasolina	k₁₁₁₁₂	2.29×10 ⁻¹
	carga → gas LP	k₁₁₁₂	6.20×10 ⁻²
	carga → gas seco	k₁₁₂	5.89×10 ⁻³
	carga → coque	k₁₂	6.38×10 ⁻⁴
	ACL → coque	k₂₁	9.00×10 ⁻⁴
	gasolina → coque	k₂₂	9.50×10 ⁻⁴
	ACL → gas seco	k₃₁	2.01×10 ⁻⁵
	gasolina → gas seco	k₃₂	2.49×10 ⁻⁴
	ACL → gas LP	k₄₁	3.01×10 ⁻⁴
gasolina → gas LP	k₄₂	5.80×10 ⁻⁴	
ACL → gasolina	k₅	1.00×10 ⁻⁷	

Los perfiles de actividad a lo largo del reactor exhiben diferentes valores para cada reacción de carga en los diferentes tiempos de inyección. Para las reacciones más rápidas como la de formación de gasolina, la actividad catalítica presenta un decaimiento más drástico que el que exhiben las reacciones más lentas (carga → gas seco) como se observa en la Figura 4.3.

En el caso de las reacciones de gasolina (Figura 4.4) ocurre algo similar, las reacciones más rápidas, como gasolina → gas LP, exhiben decaimiento más rápido de actividad. En ambos casos, los perfiles de los productos a lo largo del tiempo de reacción muestran cambios transitorios debido a la acumulación de coque en la superficie de la partícula catalítica.

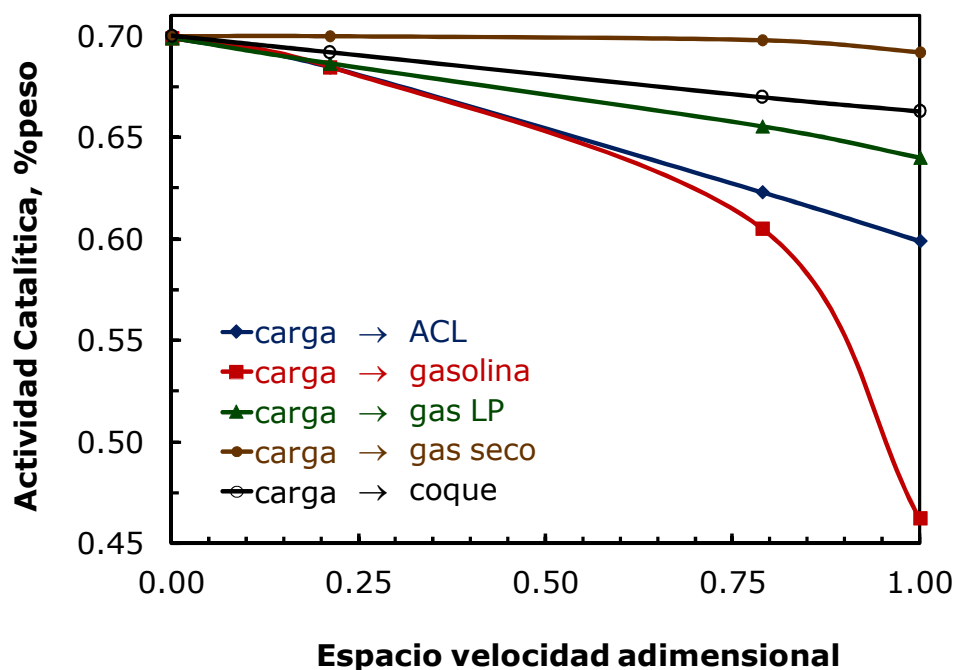


Figura 4.3. Actividad catalítica como una función del espacio velocidad adimensional para las reacciones de carga.

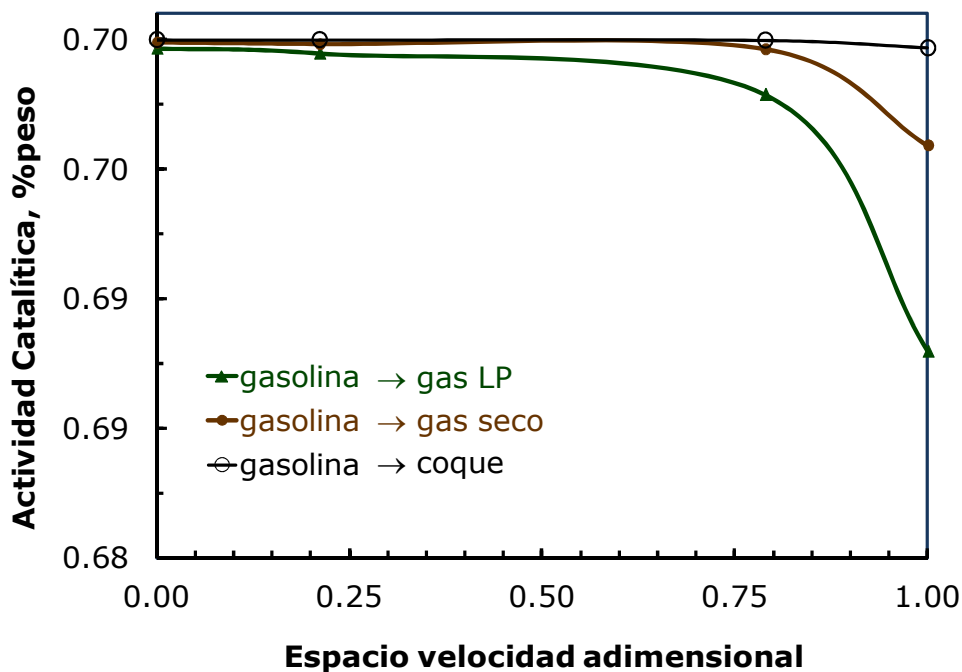


Figura 4.4. Actividad catalítica como una función del espacio velocidad adimensional para las reacciones de gasolina.

Debido a que el coque se está acumulando en la superficie catalítica, el volumen de poros disponibles en el catalizador disminuye (Figura 4.5), provocando que la difusividad de las moléculas reactivas bajen, y en consecuencia los módulos de Thiele aumentan, disminuyendo así los factores de efectividad global ($\eta_{GS,j}$). Al aumentar el tiempo de reacción, el coque se acumula en las partículas que se encuentran cerca de la entrada del reactor, y después continúa acumulándose en partículas localizadas hacia la salida del reactor. Es importante notar que el perfil de acumulación del coque no alcanza el estado estacionario; y por otro lado, la cantidad de coque afecta a cada reacción química de manera diferente (Bollas y col., 2007).

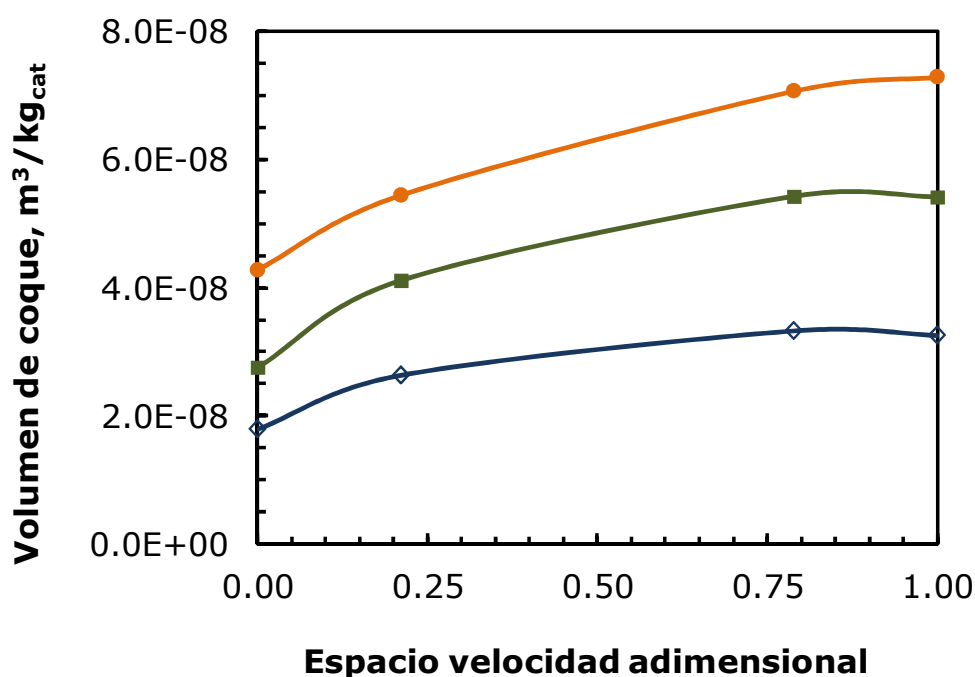


Figura 4.5 Volumen de coque acumulado a lo largo del reactor MAT como una función del espacio velocidad adimensional a diferentes tiempos de inyección de

carga: \diamond 37 s; \blacksquare 57 s; \bullet 75 s

Se realizó la simulación descrita en el Capítulo 3 para la unidad MAT, en la cual se considera el modelo para el reactor más el acumulador transitorio, y tomando en cuenta las tres diferentes relaciones de catalizador/aceite (C/O) utilizadas en la operación industrial. Se observa que los perfiles para el experimento de la relación $C/O = 6$ (Figura 4.6) siguen la tendencia esperada.

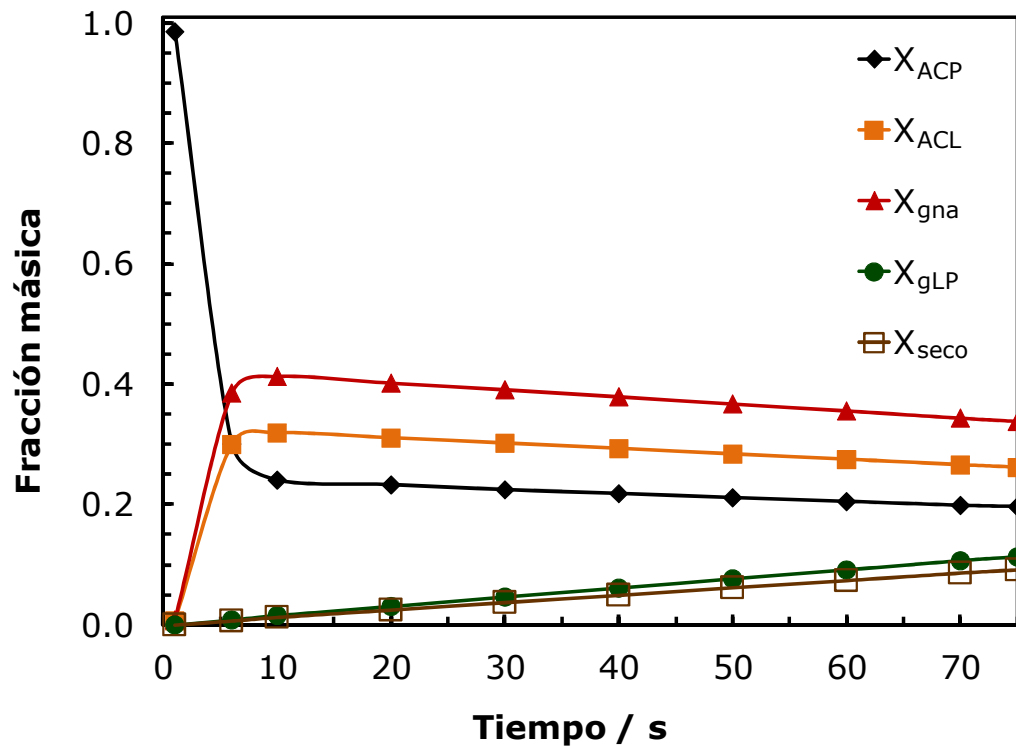


Figura 4.6. Producción instantánea basada en la simulación de la unidad MAT (reactor MAT + Acumulador transitorio).

Los factores de frecuencia obtenidos al simular el reactor MAT fueron comparados con los utilizados en la simulación del reactor industrial, y se encontró que la relación entre los factores de frecuencia calculados en el simulador MAT y los usados en el simulador del reactor industrial es cercana a la unidad (Tabla 4.2), a diferencia de los resultados obtenidos en trabajos previos (Ancheyta-Juárez y col., 1997; Jiménez-García y col., 2007).

Tabla 4.2. Comparación de los factores de frecuencia obtenidos en la unidad MAT vs los valores usados en el modelo industrial para el esquema de 6 compuestos aglomerados.

j	11111	11112	1112	112	12	21	22	31	32	41	42	5
$\frac{k_{j,IND}}{k_{j,MAT}}$	0.964	0.962	0.921	0.908	0.899	0.937	0.982	0.900	0.928	0.897	0.991	0.900

Por lo tanto, la aproximación para la actividad catalítica selectiva del presente trabajo, basada en fenómenos de transporte, mejora la estimación de los factores de frecuencia, a nivel laboratorio, esto a través de la representación del fenómeno de decaimientos de la actividad del catalizador, sin la necesidad de introducir funciones de desactivación empíricas como las utilizadas en trabajos ya publicados (por ejemplo, Corella, 2004; Moustafa y Froment, 2003).

4.2. Validación experimental del modelo de actividad catalítica

Con el fin de comparar la velocidad de las reacciones sobre catalizador con diferentes contenidos de coque, se introdujo 1,3,5 tri-iso-propil benceno (TIPB) como compuesto modelo capaz de producir coque. Siguiendo el protocolo experimental descrito en la metodología, se analizaron conversión de reactivo y rendimiento fraccional a coque en los diferentes experimentos.

La conversión a productos se analizó mediante cromatografía de gases para cada experimento de reacción; en la Figura 4.7 se observan los picos característicos de productos para la reacción de TIPB, y en las Tablas 4.3 y 4.4 se muestran las conversiones y los rendimientos fraccionales a coque, obtenidos.

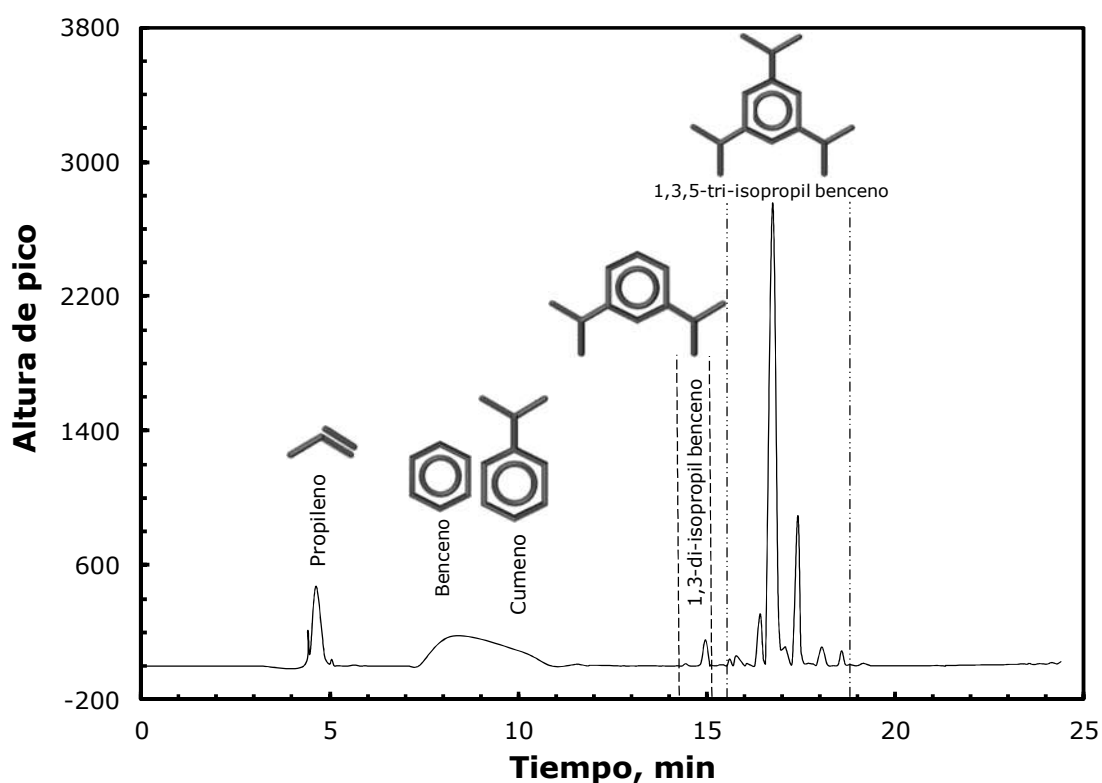


Figura 4.7. Cromatograma de la reacción con una inyección a 580° C y 7 segundos de tiempo de residencia.

La conversión se obtuvo, mediante la sumatoria (en peso) de productos y la carga alimentada (en peso). Se observó para los experimentos a 3 segundos de tiempo de residencia, que la conversión aumenta en función de la temperatura de reacción, así como también aumenta la cantidad de coque depositada en la superficie catalítica.

Tabla 4.3. *Conversión y rendimiento fraccional a coque con respecto a la carga, para 3 segundos de reacción.*

Condiciones de reacción	Conversión / % peso	Rendimiento fraccional a coque /% peso
1 inyección a 520° C	10.87 ± 0.332	74.58 ± 1.442
1 inyección a 550° C	11.36 ± 0.368	76.40 ± 0.9192
1 inyección a 580° C	13.99 ± 0.495	80.58 ± 1.655

Al realizar la caracterización BET del catalizador coquizado para 3 segundos de tiempo de residencia (Figura 4.8), se observa que el volumen total de nitrógeno sorbido es menor para el catalizador utilizado en la reacción a 520° C que el observado en el catalizador antes de reacción (de equilibrio); análogamente para el catalizador utilizado en la reacción a 580° C se observa menor volumen total de nitrógeno que en los dos casos anteriores. De ahí se infiere que la disminución de volumen total de nitrógeno sorbido es proporcional a la disminución de volumen de poros del catalizador después de reacción, indicando que existe bloqueo de poros.

Considerando la proporcionalidad mencionada anteriormente, a 520° C la cantidad de microporos disminuye aproximadamente 14% comparada con la cantidad de microporos del catalizador antes de reacción; sin embargo, el volumen de mesoporos no disminuye con la misma magnitud. En la reacción a 580° C, existe la misma disminución del volumen en los microporos que la que sucedió a 520° C, además en este caso si hay disminución en la cantidad de mesoporos del catalizador antes de reacción. Cabe notar que después de la inyección a 580° C las isotermas de adsorción-desorción son paralelas a las del catalizador de equilibrio antes de reacción; lo que indica que la forma de los poros se conserva; en este caso corresponde a isotermas tipo IV que predice forma quasi-cilíndrica.

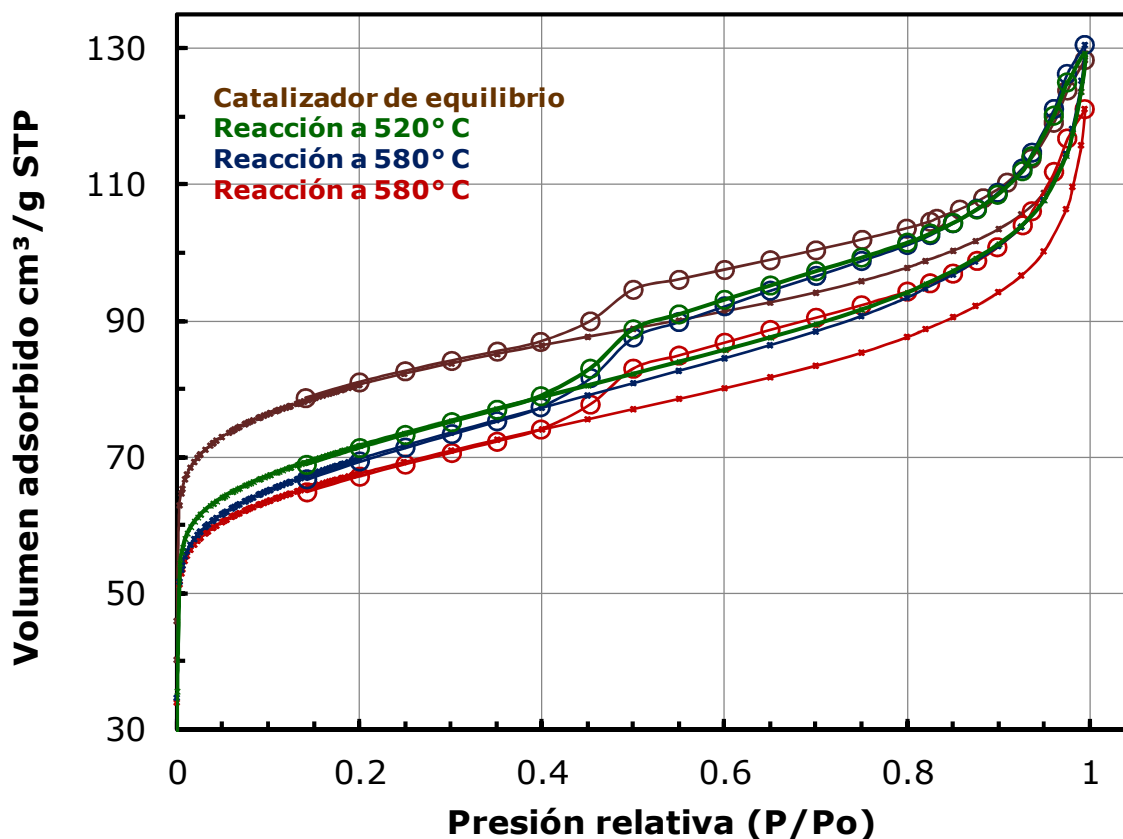


Figura 4.8. *Isotermas adsorción-desorción de nitrógeno para el catalizador de equilibrio y después de 3 segundos de reacción.*

De la caracterización por BET se obtuvo el área superficial específica, se observa que para las reacciones a las tres diferentes temperaturas y 3 segundos de residencia (Figura 4.9), al incrementarse el rendimiento fraccional a coque, el área superficial decrece, debido al bloqueo de poros por coque depositado. Por lo que al incrementarse la temperatura, el área disminuye.

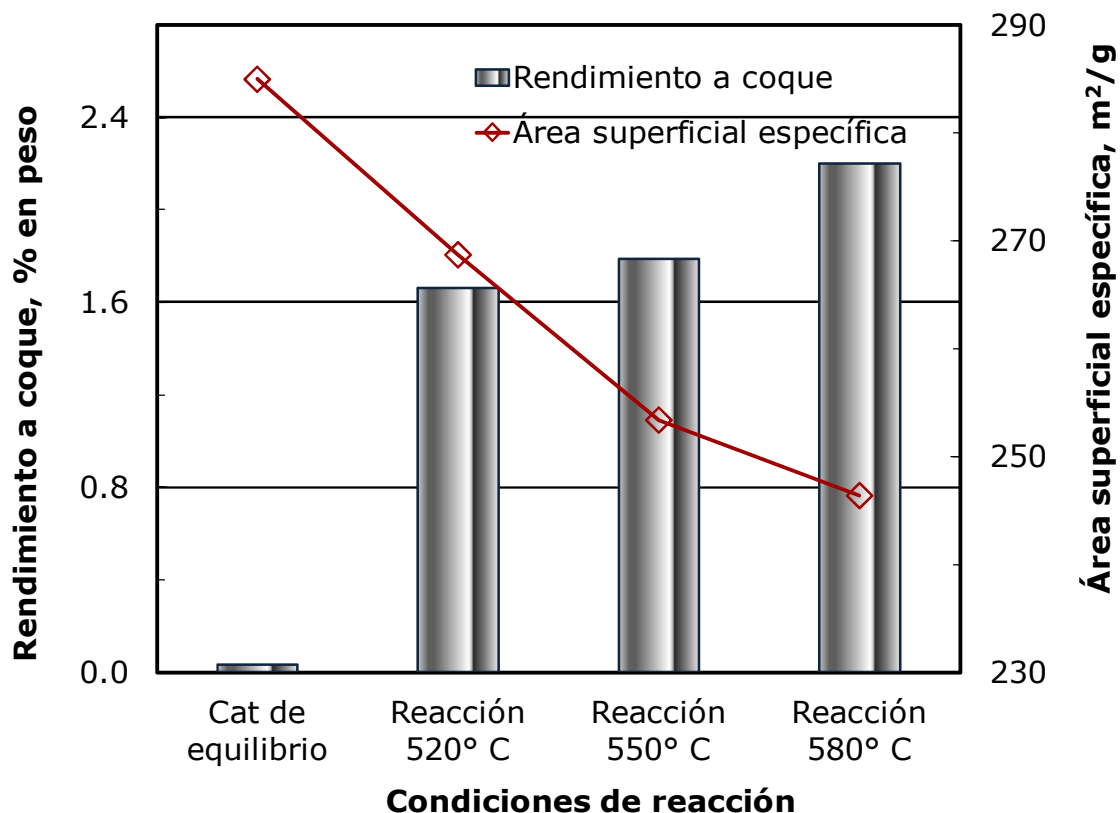


Figura 4.9. Comparación de área superficial con respecto del contenido de coque antes y después de reacción para 3 segundos de residencia.

Como se ha mencionado anteriormente, dentro del catalizador de equilibrio la parte de la zeolita tiene poros de aproximadamente 12 Å, y considerando este dato se muestra el cálculo del volumen de poros acumulado respecto al tamaño de poro, obtenidos mediante DFT. Se observa (Figura 4.10) que para las reacciones a las diferentes temperaturas y 3 segundos de tiempo de residencia, disminuye el volumen de microporos del catalizador; sin embargo el volumen de mesoporos disminuye respecto a su temperatura.

En el caso de las conversiones de los experimentos a 7 segundos de tiempo de residencia (Tabla 4.4), se observa de forma similar que al incrementarse la temperatura la conversión aumenta, y simultáneamente se incrementa la cantidad de coque formado, disminuyendo el volumen de poros para los catalizadores después de la reacción (Figura 4.11). Al realizar los experimentos con doble inyección de carga, es posible observar que la cantidad de coque formada durante la segunda inyección es menor a la formada para el

experimento de inyección simple a la misma temperatura; consecuencia de la cantidad de coque previamente depositada.

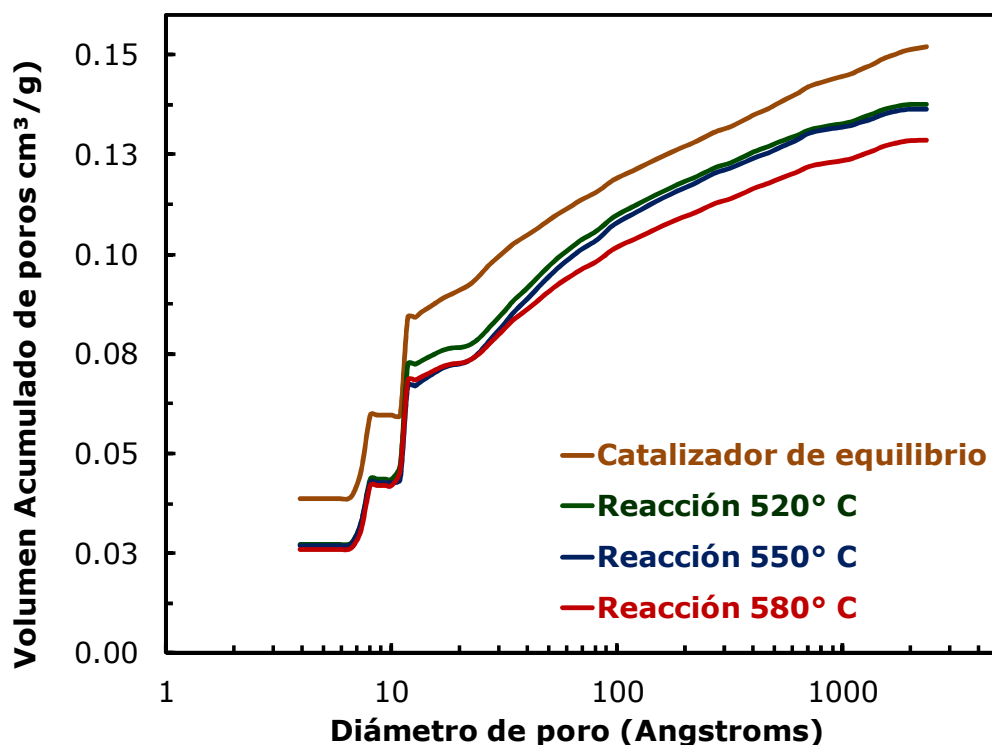


Figura 4.10. Volumen de poro acumulado antes y después de reacción. Experimentos con una inyección de carga a 3 segundos de tiempo de residencia.

Tabla 4.4. Conversión y rendimiento fraccional a coque para 7 segundos de reacción.

Condiciones de reacción	Conversión / % peso	Rendimiento fraccional a coque /% peso
1 inyección a 520° C	12.74 ± 0.658	67.70 ± 1.768
1 inyección a 550° C	14.79 ± 1.643	69.37 ± 3.77
1 inyección a 580° C	17.92 ± 0.516	71.84 ± 0.523
1 inyección a 580° C + 1 inyección a 520° C	24.62 ± 0.127 (Solo 2da. Inyección)	85.49 ± 3.027 (Solo 2da. Inyección)
1 inyección a 550° C + 1 inyección a 550° C	24.31 ± 0.827 (Solo 2da. Inyección)	79.87 ± 2.432 (Solo 2da. Inyección)

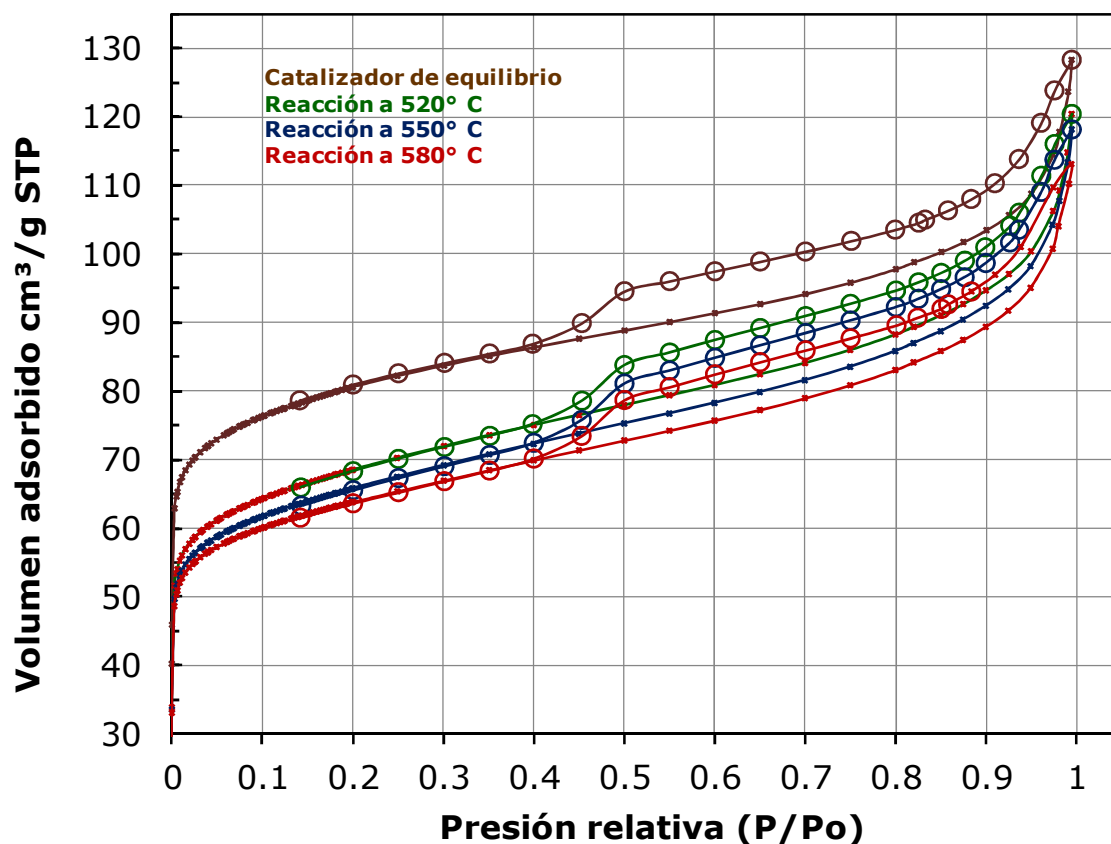


Figura 4.11. *Isotermas adsorción-desorción de nitrógeno para el catalizador de equilibrio y después de 7 segundos de reacción.*

Al realizar doble inyección de carga, es posible observar que el volumen de poros (micro y mesoporos) disminuye debido a la cantidad de coque depositada en la superficie catalítica (Figura 4.12). Al igual que en el caso anterior, la isoterma de adsorción-desorción disminuye de manera paralela al catalizador de equilibrio antes de reacción, por tanto, los poros conservan su forma quasi-cilíndrica, pero el volumen de poros disponible para difusión de los reactivos ha disminuido notablemente.

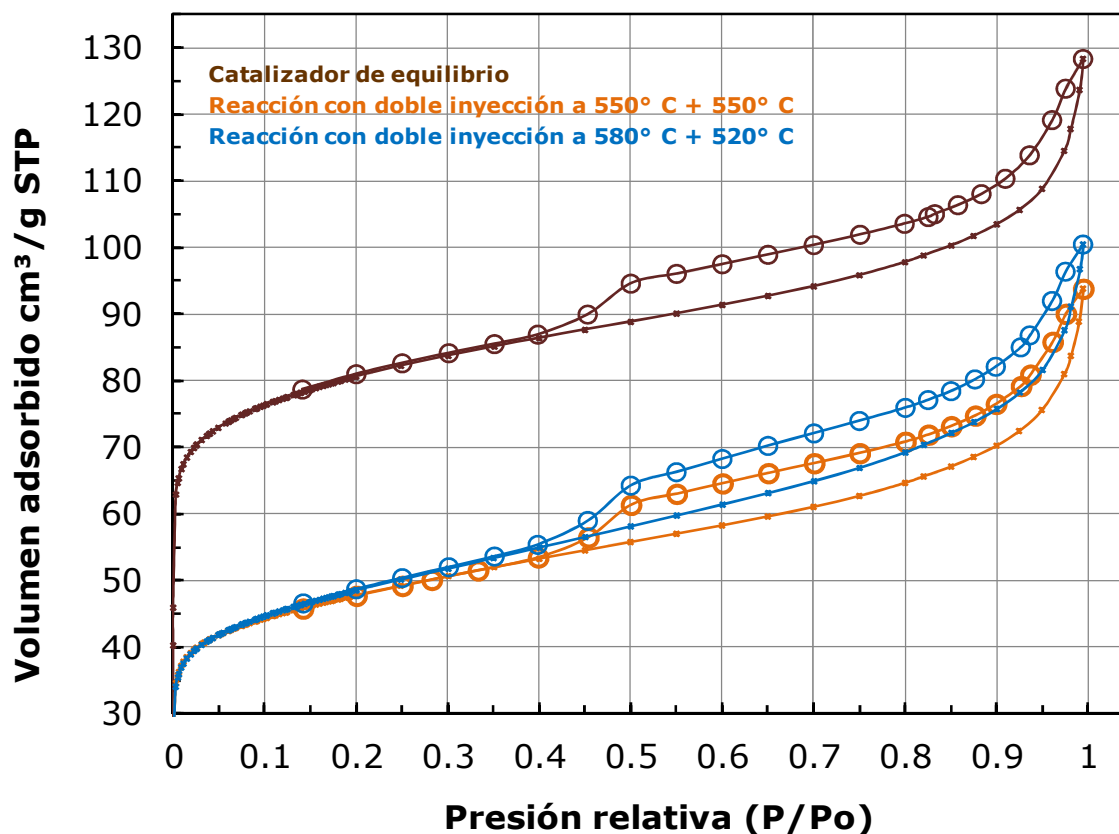


Figura 4.12. *Isotermas adsorción-desorción de nitrógeno para el catalizador de equilibrio y después de la segunda inyección a 7 segundos de reacción.*

Mediante caracterización por BET se obtuvo el área superficial específica, se observa que al incrementarse la temperatura de la reacción, el área superficial decrece (Figura 4.13a), y en este caso debido al incremento en el tiempo de residencia, también aumenta la cantidad de coque depositada, por lo que se observa mayor caída del área superficial comparada con la de 3 segundos. Para las reacciones con doble inyección de carga (Figura 4.13b), es posible observar que el rendimiento fraccional a coque es mayor por tanto el decremento del área superficial es más notorio.

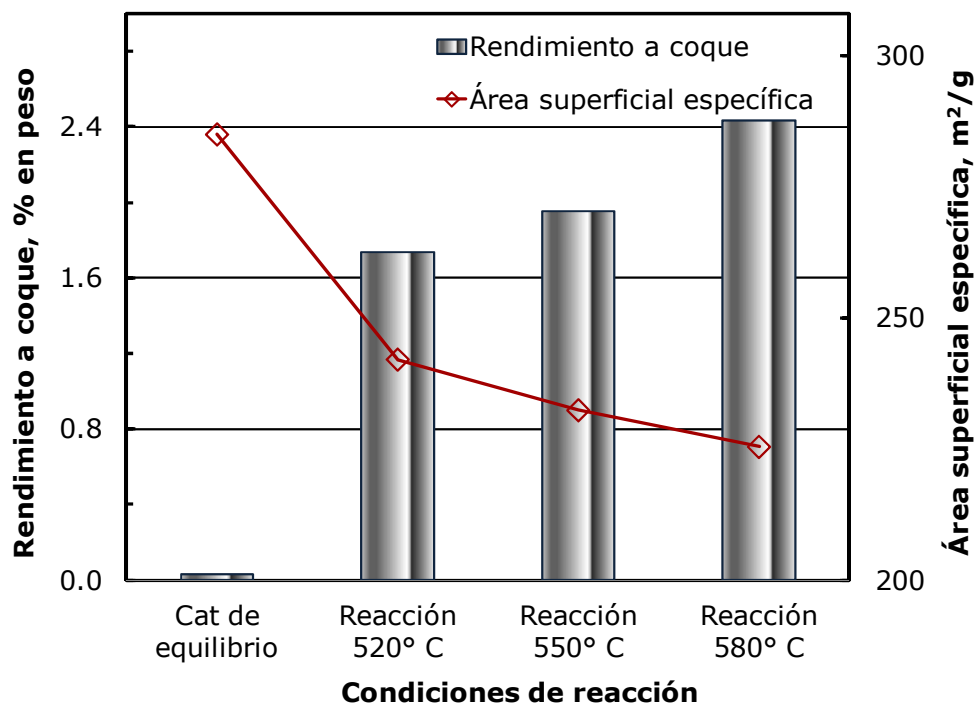
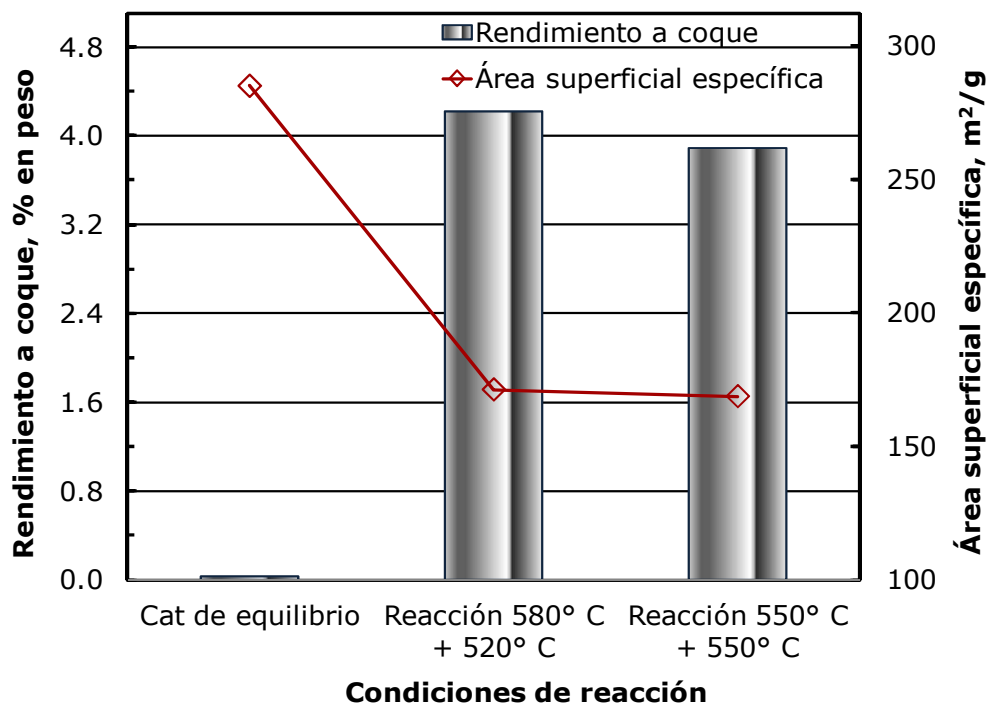


Figura 4.13a. Comparación de área superficial con respecto del contenido de coque antes y después de reacción para 7 segundos de residencia.



4.13b. Comparación de área superficial con respecto del contenido de coque antes y después de reacción para 7 segundos y doble inyección de carga.

Para las reacciones a 7 segundos de tiempo de residencia, el volumen de poro acumulado (Figura 4.14) tiene el mismo comportamiento que a 3 segundos para el volumen de microporos, es decir, para las tres temperaturas el volumen de microporos disminuye en similar magnitud; sin embargo, el volumen de mesoporos decrece en mayor medida que en las reacciones a 3 segundos, debido a que se tiene mayor formación de coque y por tanto hay menor volumen de poros.

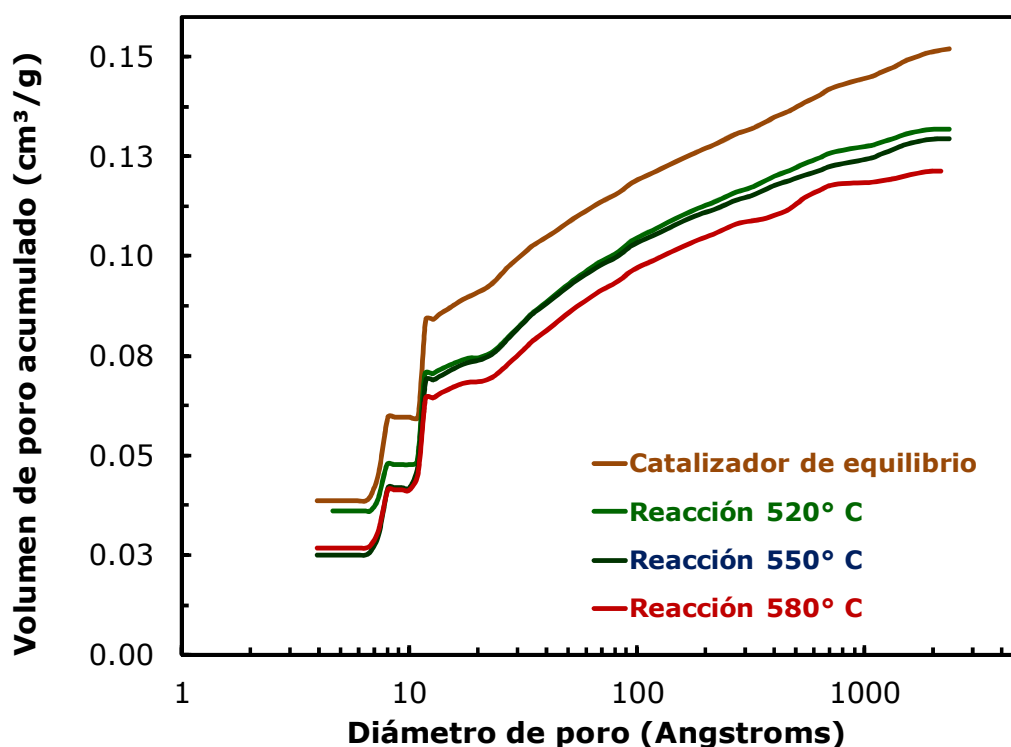


Figura 4.14. Volumen de poro acumulado antes y después de reacción. Experimentos con una inyección de carga a 7 segundos de tiempo de residencia

En los experimentos de 7 segundos y con doble inyección de carga, se puede observar (Figura 4.15) mayor disminución del volumen de poros, pero en ambos casos decrece el volumen de micro y meso poros, debido a que el catalizador presenta mayor bloqueo de poros porque la cantidad de coque depositada es mayor.

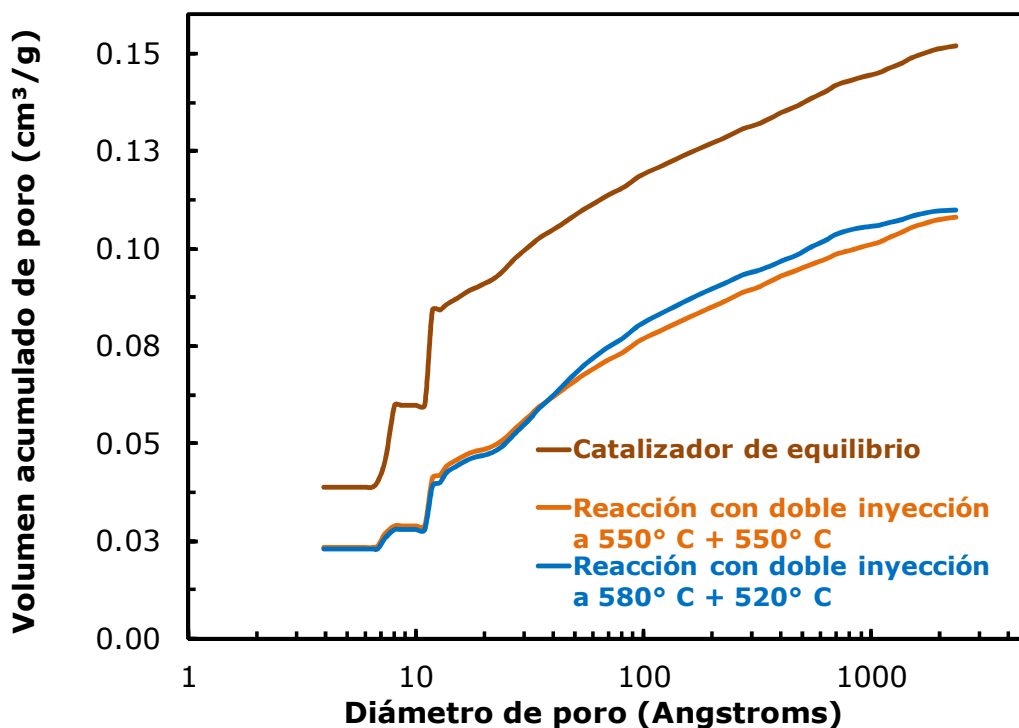


Figura 4.15. Volumen de poro acumulado. Experimentos con doble inyección de carga a 7 segundos de tiempo de residencia

4.3. Conjunción de los análisis teórico y experimental

Como ya se ha corroborado, al incrementarse la cantidad de coque formada y depositada en la superficie catalítica, el volumen de poros y el área superficial del catalizador de equilibrio decrecen, por lo que es necesario medir la actividad del catalizador para cada experimento. La velocidad de reacción observada, se estimó mediante la expresión 4.1 (ver Apéndice 7), que representa la velocidad de reacción observada después de reacción y la velocidad que se observaría si el catalizador de equilibrio no fuera bloqueado por depósito de coque.

$$\frac{r_{obs}^k}{r_{obs}^{EC}} = \eta_G \left(\frac{\varepsilon_p^k}{\varepsilon_p^{EC}} \right) \quad (4.1)$$

La Figura 4.16, muestra la relación de velocidades observadas respecto al contenido de coque depositado, es decir, la actividad del catalizador para las tres temperaturas propuestas. Se observa que al incrementar la cantidad de coque en el catalizador, la actividad decrece debido al bloqueo de poros.

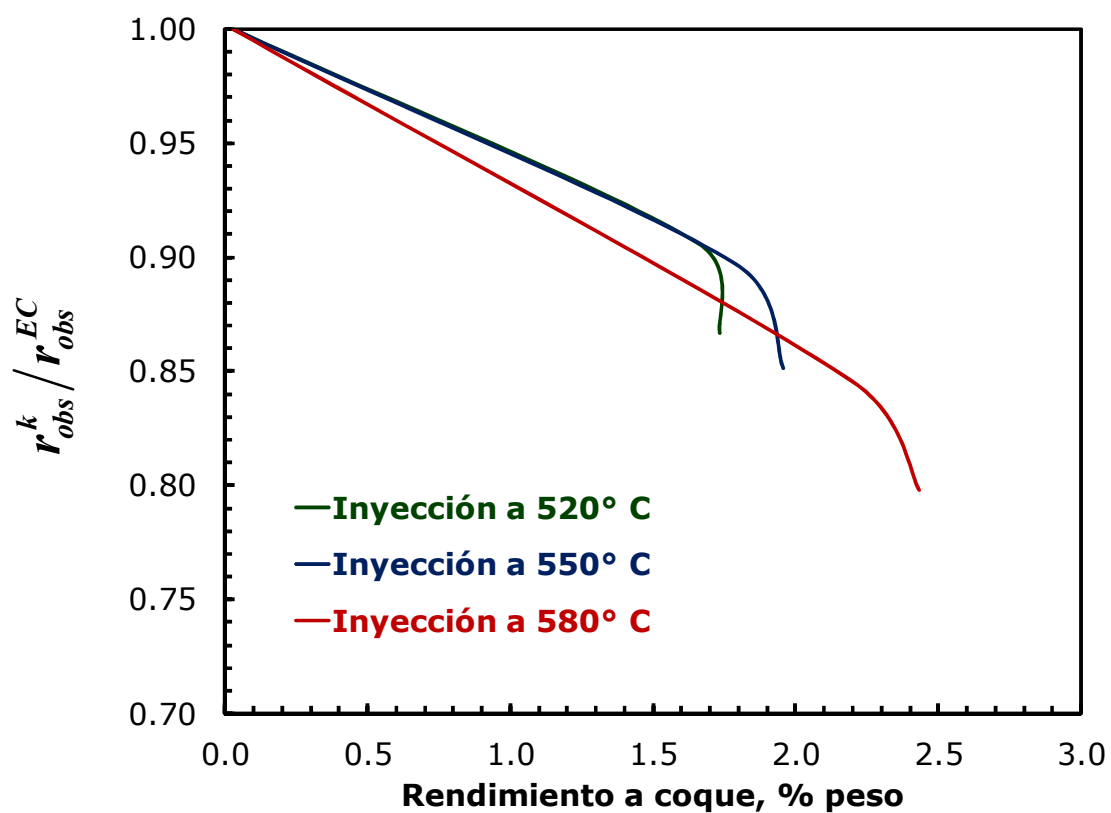


Figura 4.16. Actividad catalítica de las reacciones observadas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

5.1. Conclusiones: Parte Teórica

Se propuso que durante el transcurso de la reacción, el volumen de poro disminuye, debido a que los poros del catalizador están siendo obstruidos por la formación de coque; lo anterior se modeló en función de la disminución de la difusividad en el régimen de Knudsen, provocando el decremento de la difusividad efectiva de cada reactivo. Debido al decremento de la difusividad efectiva durante el transcurso de la reacción, el tiempo característico de difusión aumenta y por tanto el módulo de Thiele se incrementa. Globalmente, el factor de efectividad de cada reacción es proporcional al inverso del módulo de Thiele, por lo que la efectividad disminuye a consecuencia del bloqueo de poros; esta situación se manifiesta como disminución de la tasa de reacción aparente. Así, al considerar la actividad catalítica instantánea proporcional al factor de efectividad global para cada reacción, $\alpha_j = \alpha_{0,j} \eta_{G,j}$, se puede modelar la tendencia esperada de decremento de la velocidad global de reacción.

Basándose en datos experimentales y utilizando cinéticas basadas en aglomerados, reportados en literatura, se realizó la simulación para la unidad MAT. Fue posible emular los resultados, además, se evaluaron las constantes cinéticas para cada reacción. Los factores de frecuencia fueron comparados con los utilizados en la simulación del reactor industrial, y se encontró que la relación entre los factores de frecuencia calculados en el simulador MAT y los usados en el simulador del reactor industrial son muy similares, a diferencia de los resultados obtenidos en trabajos previos; esto se atribuyó a considerar explícitamente la influencia de los fenómenos de transporte de masa en la interfase gas-sólido.

Por tanto, esta metodología para estimar la actividad catalítica instantánea durante las reacciones de desintegración catalítica, considera cambios de tiempo característicos de difusión intrapartícula debido a la acumulación de coque, y de velocidad de transferencia de masa en la interfase gas-sólido, los cuales provocan el decremento del factor de efectividad global de cada reacción. Además se corroboró que el modelo propuesto para actividad selectiva es factible, ya que considera el fenómeno físico que está ocurriendo en el catalizador a diferencia de modelos propuestos en trabajos anteriores (en términos de funciones estadísticas tipo exponencial negativa).

5.2. Conclusiones: Parte Experimental

A partir de resultados experimentales se obtuvieron datos de formación de coque, a tres diferentes temperaturas y 2 tiempos de residencia, utilizando catalizador industrial de equilibrio. El reactor utilizado fue el *CREC Riser Simulator*, debido a que es un reactor a escala laboratorio, de lecho agitado, que permite realizar experimentos a tiempos de residencia cortos (3 y 7 segundos, en este caso). Se eligió como molécula modelo al 1,3,5-tri-*iso*-propil benceno ya que es un compuesto modelo que tiene la capacidad de formar coque al reaccionar sobre catalizadores de desintegración catalítica.

Al evaluar las propiedades texturales del catalizador de equilibrio (antes y después de reacción), se observó que al incrementarse la temperatura y tiempo de reacción, existe mayor formación de coque en el catalizador, lo cual reduce la actividad catalítica, ya que el coque se deposita en la superficie del catalizador bloqueando poros, tanto microporos de la fase activa (zeolita) como mesoporos del soporte, disminuyendo el área y volumen de poro disponibles para que se efectúen las reacciones de desintegración catalítica. Al incorporar el modelo matemático propuesto, se encontró que la relación de velocidades de reacción observadas sigue la tendencia de decremento esperado para la actividad.

Finalmente, se demostró que la actividad catalítica en reacciones de desintegración catalítica, medida según el modelo propuesto en función del factor de efectividad, es selectiva. Además, se observó que la actividad catalítica se explica por la disminución la difusividad efectiva como consecuencia del decremento del volumen de poro del catalizador disponible debido al bloqueo por la formación de coque en la superficie del catalizador.

5.3. Perspectivas

1. Realizar experimentos de desintegración catalítica, con catalizador de equilibrio, regenerando al catalizador, después de reacción, a diferentes temperaturas y tiempo para observar (mediante caracterización de propiedades texturales), el bloqueo de micro- y meso- poros del catalizador.
2. Caracterizar el coque formado, midiendo la relación C/H durante regeneración a diferentes temperaturas. Tales mediciones serviría para estimar qué tan refractarios son los diferentes tipos de coque.
3. Realizar experimentos comparativos utilizando catalizadores de equilibrio, calcinado para eliminar el coque remanente después de la regeneración y catalizador fresco; comparando los valores de actividad catalítica obtenidos para experimentos a condiciones de operación similares, pero utilizando estos tipos diferentes de catalizadores.
4. Envenenar de manera controlada muestras de catalizador fresco, con diferentes cantidades de metales (Níquel principalmente), y realizar experimentos similares a los de este trabajo. Con ello se podría cuantificar el efecto de estos metales en la desintegración catalítica.
5. Utilizar otros reactivos (naftenos sustituidos o parafinas lineales) y mezclas de éstos con los compuestos aromáticos modelo (tri-*iso*-propil benceno, orto-di-*iso*-propil benceno, cumeno y benceno), a fin de evaluar cuantitativamente, y no solo cualitativamente, el efecto de cada uno de estos grupos de hidrocarburos en la formación de coque y en la generación de productos de alto valor agregado.
6. Comparar la formación de coque en la matriz envenenada con metales, en la fase activa sin soportar y en combinaciones controladas de éstas, a fin de tratar de separar la influencia del soporte en la actividad del catalizador.
7. Utilizar cargas reales, una vez comprendido todo lo anterior.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

- Aguayo, A. T.; Gayubo, A. G.; Ereña, J.; Atutxa, A.; Bilbao, J. Coke aging and its incidence on catalyst regeneration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2003, 42, 3914-3921.
- Aguilar-López R., Maya-Yescas R., López-Pérez P.A. (2011), "Ingeniería de Reactores Químicos Catalíticos. Modelado, Simulación y Control", Editorial Académica Española, Saarbrücken.
- Al-Khattaf S., Atias J.A., Jarosch K., de Lasa H. (2002), "Diffusion and catalytic cracking of 1,3,5 tri-iso-propyl-benzene in FCC catalysts", *Chemical Engineering Science* 57, 4909 – 4920.
- 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, 5170-5174.
- Astarita G., Ocone R. (1988), "Lumping nonlinear kinetics", *AIChE J.* 24, 1299 - 1309.
- ASTM D-5154 - 05 (2005), "Standard Test Method for Determining Activity and Selectivity of 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* 5, 30-60.
- Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. (1963) *Transport Phenomena*. Longman Press, New York.
- Corella J. (2004), "On the Modeling of the Kinetics of the Selective Deactivation of Catalysts. Application to the Fluidized Catalytic Cracking Process", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43, 4080-4086.
- Corella, J.; Bilbao, J.; Molina, J. A.; Artigas, A.. Variation with time of the mechanism, observable order and activation energy of the catalyst deactivation by coke in the FCC process. *Industrial & Engineering Chemistry PDD*. 1985, 24, 625-636.
- Corella, J.; Méndez, M. The modelling of the kinetics of deactivation of monofunctional catalysts with an acid strength distribution in their non-homogeneous surface. Application to the deactivation of commercial catalysts in the FCC process. *Chemical Engineering Science*. 1986, 41, 1817-1826.
- Corella, J.; Monzón, A. Deactivation and coking kinetic reactions between activity, concentration of coke and time-on-stream for different mechanisms of

- formation and growth of the coke. *Anales de Química (Madrid)*. 1988, 84, 205-220.
- Finlayson B.A. (1980), "Nonlinear Analysis in Chemical Engineering", Primera edición, editorial McGraw W-Hill International.
- Fogler S.H. (2001), "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas", Tercera edición, editorial Prentice Hall.
- 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, 105-112.
- Froment G.F., Bischoff K.B. and De Wilde J. (2010), "Chemical Reactor Analysis and Design", (3rd ed.), John Wiley & Sons, New York.
- Ginsburg Jason M., Ahmet Pekediz, and Hugo Ignacio de Lasa (2003), "The CREC Fluidized Riser Simulator. Characterization of Mixing Patterns", *International Journal of Chemical Reactor Engineering* Vol. 1, Article A52.
- Green J.B., Zagula E.J., Reynolds J.W. Young L.L, McWilliams T.B., Green J.A. (1997), "Relating feedstock composition to product slate and composition in catalytic cracking. 3. Feedstocks derived from Maya, a Mexican crude", *Energy and Fuels*, 11, 46-60.
- Hunger M, Engelhardt G, Koller H, Weitkamp J. (1993), "Characterization of sodium cations in dehydrated faujasites and zeolite EMT by ²³Na DOR, 2D nutation, and MAS NMR", *Solid State Nucl Magn Reson* 2 (3),111-20.
- Hunter F.D., Scherzer J. (1971), "Cation positions in cerium X zeolites", *Journal of Catalysis* 20, Issue 2, 246-259.
- Jiménez-García G., Aguilar-López R., León-Becerril E., Maya-Yescas R. (2007), "Scaling of instantaneous data of complex kinetics", *FUEL* 86, 1278-1281.
- Jiménez-García G., Aguilar-López R., León-Becerril E., Maya-Yescas R., 2009, Tracking Catalyst Activity during Fluidized-bed Catalytic Cracking, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 48, 1220-1227.
- Jiménez-García G., Quintana-Solórzano R., Aguilar-López R., Maya-Yescas R. (2010), "Modelling Catalyst Deactivation by External Coke Deposition during Fluid Catalytic Cracking", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 8, Note S2.
- 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, 426-435.

- Kuo J. y Wei J. (1969), "A Lumping Analysis in Monomolecular Reaction Systems. Analysis of Approximately Lumpable Systems". *Ind. Eng. Chem. Fund.* 8, 124-133.
- León-Becerril E., Maya-Yescas R., Salazar-Sotelo D. (2004). "Effect of Modelling Pressure Gradient in the Simulation of Industrial FCC Risers", *Chemical Engineering J* 100, 181-186.
- Manual Autosorb 1 (2006), "Gas sorption system" Quantachrome Corporation.
- 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 Semicontinuos de Laboratorio", *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 3, 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, 777-780.
- Maya-Yescas, R.; Aguilar-López, R.; González-Ortíz, A.; Mariaca-Domínguez, E.; Rodríguez-Salomón, S.; Salazar-Sotelo, D. Impact of Production Objectives on Adiabatic FCC Regenerator Control. *Petroleum Science & Technology*. 2004, 22, 31-43.
- Moustafa T.M. y Froment G.F. (2003), "Kinetic Modeling of Coke Formation and Deactivation in the Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42, 14 - 25.
- Prawda W.J. (1987), "Métodos y modelos de investigación de operaciones", Tercera edición, editorial LIMUSA.
- Quintana-Solórzano R., Rodríguez-Hernández A., García de León R., (2009), "Study of the Performance of Catalysts for Catalytic Cracking by Applying a Lump-Based Kinetic Model", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 1163-1171.
- Rabiu S. and Al-Khattaf S (2008), "Kinetics of Toluene Methylation over ZSM-5 Catalyst in a Riser Simulator", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 39-47.
- Salazar-Sotelo D., Maya-Yescas R., Mariaca-Domínguez E., Rodríguez-Salomón S., Aguilera-López M. (2004), "Effect of Hydrotreating FCC Feedstock on Product Distribution", *Catal. Today*, Vol. 98, No. 1, 273-280.

- Tarek M. Moustafa y Gilbert F. Froment (2003), "Kinetic Modeling of Coke Formation and Deactivation in the Catalytic Ckacking of Vacuum Gas Oil", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42, 14 - 25.
- Venuto P.B. y Habib E.T. (1978), "Catalyst-Feedstock-Engineering Interactions in Fluid Catalytic Cracking", *Catalysis Reviews.- Science and Engineering* 18, 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, 63-68.
- Voorhies A. Jr. (1945), "Carbon formation in catalytic cracking", *Industrial & Engineering Chemistry PDD* 37, 318-322.
- Weekman (jr), V. W. Lumps, models and kinetics in practice. *AIChE Monograph Series*. 1979, 11, 75-222.
- Weekman (jr.), V. W.; Nace, D. M. (1970), "A model for catalytic cracking conversion in fixed, moving and fluid bed reactors", *AIChE J* 16 397.
- Wolf, E. E.; Alfani, F. (1982), "Catalyst deactivation by coking", *Catal. Rev.Sci. Eng.*, 24, 329-371.

APÉNDICES

APÉNDICE A1

Significado estadístico de la expresión $\Phi = a_0 \exp(-\alpha C_p)$ para la actividad catalítica

El catalizador utilizado durante el proceso de desintegración catalítica es un sólido poroso el cual está formado por zeolita-Y soportada en una matriz de sílice-alúmina. En el proceso de desintegración catalítica existen la carga y algunos productos como la gasolina pueden reacciones para producir coque, este coque puede depositarse en la superficie del catalizador o en la zeolita. Al depositarse el coque en la superficie del catalizador bloquea la entrada de los poros y por tanto, impide la difusión de los reactivos hacia los sitios activos del catalizador. Dentro de los poros del catalizador algunos de los reactivos pueden ser transformados en coque y depositarse dentro del poro bloqueándolo. Por lo tanto, es posible decir que los sitios activos están desactivados ya sea porque la boca del poro está bloqueada por la formación de coque en la superficie o porque el coque se deposita dentro del poro del catalizador. De este modo se entiende que la función de desactivación dependerá de aspectos estructurales de los poros, por ejemplo, su diámetro, y también de la densidad de sitios activos. Dicha función de desactivación se convierte en la probabilidad de que un sitio sea o no accesible por los reactivos. Considerando lo anterior, se puede interpretar la función de desactivación en términos de la función de Poisson.

La distribución de Poisson se presenta frecuentemente en situaciones donde un evento o el cambio del estado de un sistema ocurren aleatoriamente sobre el tiempo, sobre distancias, áreas o volúmenes. En particular, este tipo de distribución se ajusta a la descripción de eventos en el tiempo donde es imposible enumerar las veces que un evento no ocurrió. Si aplicamos esta interpretación para la función de desactivación decimos que esta es la probabilidad de que los sitios activos en los poros del catalizador estén ocupados. Los supuestos necesarios que sustentan el que una distribución de Poisson se aplique a una situación determinada son:

- a) La ocurrencia de los eventos de interés en un período de tiempo (o espacio) cualquiera, son independientes de la ocurrencia de estos eventos en otro periodo.

- b) La probabilidad del número de veces que ocurra un evento en un intervalo, es proporcional al tamaño o grueso del mismo, pero es independiente de la localización del intervalo.
- c) Un intervalo T (de tiempo, espacio) puede dividirse en t sub-intervalos de tamaño ΔT , tal que la probabilidad de que ocurra más de un evento en ΔT es casi nula.
- d) Si $P_i(\Delta T)$, denota la probabilidad de que ocurra un mismo evento i veces en un intervalo ΔT , entonces existe una constante Θ , tal que $P_1(\Delta T) = \Theta \Delta T$ y
- $$P_0(\Delta T) = 1 - \Theta \Delta T$$
- $$P_1(\Delta T) = \Theta \Delta T$$
- $$P_2(\Delta T) = 0.$$

A pesar de que la distribución de Poisson interpreta el fenómeno que se analiza, tiene la desventaja de ser una función discreta; lo que la hace más difícil de introducir en modelos matemáticos analógicos. Su equivalente en variables continuas, que tiene una aplicación amplia en la teoría de líneas de espera es la *distribución exponencial negativa*, también conocida como *distribución exponencial*. La relación entre la distribución exponencial (con frecuencia llamada exponencial negativa) y el proceso llamado de Poisson es bastante simple. La distribución de Poisson se desarrolló como una distribución de un solo parámetro λ , donde λ puede interpretarse como el número promedio de eventos por unidad de "tiempo". Considérese ahora la variable aleatoria descrita por el tiempo que se requiere para que ocurra el primer evento. Mediante la distribución de Poisson, se encuentra que la probabilidad de que no ocurran en el espacio hasta el tiempo t está dada por:

$$p(0, \lambda t) = \frac{\varepsilon^{-\lambda t} (\lambda t)^0}{0!} = \varepsilon^{-\lambda t} \quad \varepsilon = 2.718 \quad (\text{A1.1})$$

Ahora, al hacer que X sea el tiempo para el primer evento de Poisson. La probabilidad de que el período hasta que ocurre el primer evento de Poisson exceda x es la misma que la probabilidad de que no ocurra un evento de Poisson en x . Esto último por supuesto está dado por $\varepsilon^{-\lambda x}$. Como resultado,

$$P(X \geq x) = \varepsilon^{-\lambda x} \quad (\text{A1.2})$$

Entonces, la función de distribución acumulada para x es:

$$P(0 \leq X \leq x) = 1 - e^{-\lambda x} \quad (\text{A1.3})$$

Ahora, con objeto de que se reconozca la presencia de la distribución exponencial, puede derivarse la distribución acumulada anterior para obtener la función de densidad:

$$f(x) = \lambda e^{-\lambda x} \quad (\text{A1.4})$$

La cual es la función de densidad de la distribución exponencial con $\lambda = 1/\beta$.

Nótese que la media de la distribución exponencial es el parámetro β , el recíproco del parámetro en la distribución de Poisson. Se debe recordar que con frecuencia se dice que la distribución de Poisson no tiene memoria, lo cual implica que las ocurrencias en períodos de tiempo sucesivos son independientes. Aquí el parámetro importante β es el tiempo promedio entre eventos.

Todo lo que se refiere a duración está distribuido exponencialmente. Por tanto, esta definición se adapta a la expresión de desactivación catalítica (ecuación 1.21). Sin embargo, la ecuación para la actividad del catalizador (ecuación 1.21) tiene una notable diferencia con la función de densidad de la distribución exponencial (ecuación A1.4), si la función exponencial negativa es: $f(x) = \lambda e^{-\lambda x}$, esperamos que la expresión para la actividad catalítica sea: $\Phi = \alpha \exp(-\alpha C_p)$, lo cual es falso, ya que la ecuación 1.21 es: $\Phi = a_0 \exp(-\alpha C_p)$, por tanto, si sumamos las áreas bajo la curva de esta expresión no cumple con la función de distribución exponencial que dice que la suma de las áreas bajo la curva (Figura A1.I) obtenida por dicha función deben sumar 1.

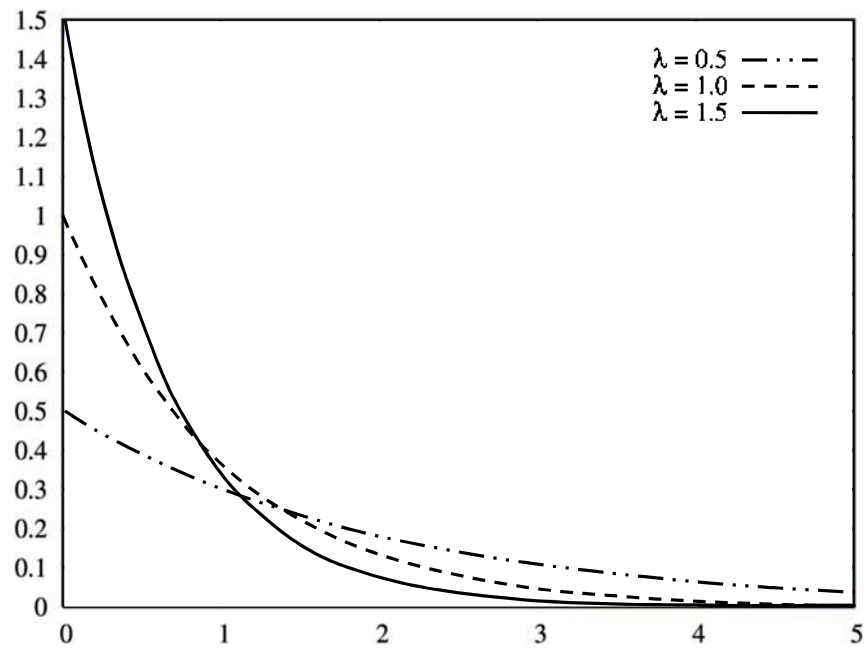


Figura A1.1. Distribución exponencial: función de densidad de probabilidad.

APÉNDICE A2

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

A2.1. Métodos para el estudio de las propiedades texturales de los catalizadores

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Por lo general, se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (77 K o -195.8° C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa mono-molecular. El método Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el procedimiento más utilizado para la determinación de área superficial específica de materiales sólidos e implica el uso de la ecuación BET (A2.1).

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{A2.1})$$

Aquí W es el peso del gas adsorbido a la presión relativa P_0 y W_m es el peso del adsorbato que constituye una monocapa de superficie cubierta. El término C , la constante C de BET, está relacionada con la energía de adsorción en la primera capa adsorbida y, en consecuencia, su valor es una indicación de la magnitud de las interacciones adsorbente/adsorbato.

La ecuación BET (A2.1) requiere un trazo lineal de $1/[W(P_0/P)-1]$ vs P/P_0 para la mayoría de los sólidos, utilizando nitrógeno como adsorbato, limitándolo a una pequeña región de la isoterma de adsorción, por lo general P/P_0 en el intervalo [0.05, 0.35]. Esta región lineal está desplazada para la disminución de la presión relativa de los materiales microporosos. Una gráfica típica BET se muestra en la Figura A2.1.

El nitrógeno es el gas más utilizado para determinar el área superficial, ya que presenta valores intermedios para la constante C (50-250) en la mayoría de las superficies sólidas lo que impide la adsorción localizada o el comportamiento como gas bidimensional. Dado que se ha establecido que la constante C influye en el valor del área de la sección transversal de un adsorbato, el intervalo

aceptable de las constantes C para el nitrógeno hace posible calcular el área de la sección transversal para las propiedades del líquido en el bulto. Para el empacado hexagonal de la monocapa de nitrógeno a 77 K, el área de sección transversal A_{∞} para el nitrógeno es 16.2 \AA^2 .

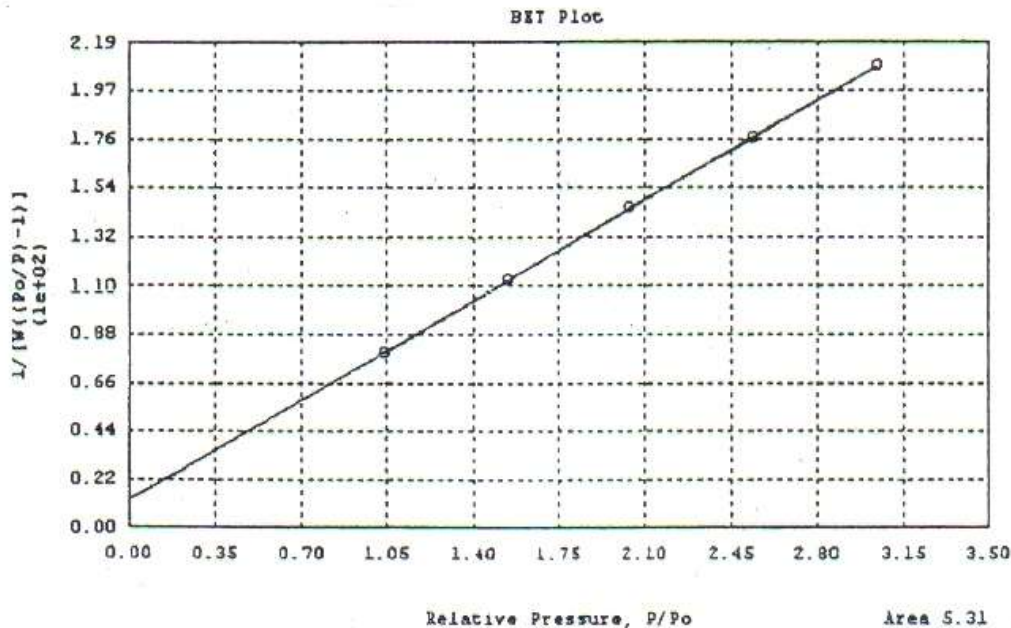


Figura A2.1. Gráfica típica del método BET.

Existen dos formas de utilizar el método BET, el primero es el método multipunto y el segundo es el método para un único punto. Estas dos variaciones del método BET se describen a continuación:

1. Método BET multipunto

El procedimiento estándar multipunto BET requiere un mínimo de tres puntos en la parte correspondiente al intervalo de la presión relativa. El peso de una monocapa de adsorbato W_m puede ser obtenido a partir de la pendiente " s " y la ordenada al origen " i " de la gráfica BET. Para la ecuación (A2.1), se tiene:

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (\text{A2.2})$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (\text{A2.3})$$

De este modo, el peso de una monocapa W_m puede obtenerse mediante la combinación de las ecuaciones (A2.2) y (A2.3):

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (\text{A2.4})$$

El segundo paso en la aplicación del método BET es el cálculo del área superficial específica. Esto requiere del conocimiento del área molecular de la sección transversal A_{cs} de la molécula del adsorbato. El área total superficial S_t de la muestra se puede expresar como:

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (\text{A2.5})$$

Aquí N es el número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol) y M es el peso molecular del adsorbato.

El área de superficial específica S del sólido puede calcularse a partir del área de la superficie total S_t y del peso de la muestra w , de acuerdo con la ecuación (A2.6):

$$S = \frac{S_t}{w} \quad (\text{A2.6})$$

2. Método BET para un único punto

Para las mediciones rutinarias de la superficie el procedimiento puede ser simplificado, utilizando un único punto de la isoterma de adsorción en la región lineal de la gráfica BET. Para el nitrógeno el valor de C suele ser lo suficientemente grande como para justificar la suposición de que la intercepción de la ecuación BET es igual a cero. Por lo tanto, la ecuación BET (A2.1) reduce a

$$W_m = W(1 - (P/P_0)) \quad (\text{A2.7})$$

Al medir la cantidad de nitrógeno adsorbido a una presión relativa (preferiblemente cerca de $P/P_0 = 0,3$) el peso de la monocapa W_m se puede calcular mediante la ecuación (A2.7) y la ecuación del gas ideal. Es decir,

$$W_m = \frac{PVM}{RT}(1 - (P/P_0)) \quad (\text{A2.8})$$

Además, el área superficial total, se puede obtener a partir de la ecuación (A2.5).

Es decir,

$$S_i = \frac{PVNA_{cs}}{RT} (1 - (P/P_0)) \quad (\text{A2.9})$$

Existe un error relativo introducido por el método para un único punto versus el método multipunto para determinar la superficie, este error es una función de la constante C de BET y de la presión relativa utilizada. La magnitud del error en el método del punto único puede ser determinada a partir de una comparación del peso de la monocapa obtenido a partir de la ecuación BET (A2.1) y de la ecuación del único punto (A2.7). La solución de la ecuación (A2.1) para W_m está dada por:

$$W_m = W \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right) \left[\frac{1}{C} + \frac{C-1}{C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (\text{A2.10})$$

Reescribiendo la ecuación del punto único (A2.7), se tiene

$$W^l = W \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{A2.11})$$

El error relativo inherente del método del punto único, es entonces

$$\frac{W_m - W_m^l}{W_m} = \frac{1 - (P/P_0)}{1 + [(P/P_0)(C-1)]} \quad (\text{A2.12})$$

La ecuación (A2.12) indica que para un determinado valor de C , el error relativo disminuye al aumentar la presión relativa. Por lo tanto, una presión relativa lo más alta posible, aún en la región lineal de la gráfica BET, se debe elegir para determinar el área superficial para un único punto. Para todas las muestras excepto las microporosas una P/P_0 alrededor de 0.3 es preferible. Para determinar un único punto en muestras microporosas se debe elegir una presión relativa lo más alta posible de la gráfica lineal BET.

Antes de utilizar el método del punto único para la determinación del área superficial, la constante C se puede evaluar para una gráfica multipunto BET. Es decir,

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad (\text{A2.13})$$

Aquí " s " e " i " son la pendiente y el intercepto, respectivamente, de la gráfica BET. Posteriormente, el método del punto único puede ser usado en materiales que tengan la misma composición. Para mayor exactitud, si la constante C es conocida, el resultado del método para un único punto puede ser corregido utilizando la ecuación (A2.12).

A.2.1.1. Isotermas e histéresis

Es importante notar que la mejor manera de comprender el área de superficie y la porosidad de un adsorbente se logra mediante la construcción de una isoterma de adsorción. Cuando la cantidad de adsorbato sobre una superficie se mide en un amplio intervalo de presiones relativas a temperatura constante, el resultado es una isoterma de adsorción. Del mismo modo, las isotermas de desorción se pueden obtener midiendo la cantidad de gas retirado de la muestra, así como la presión relativa reducida. Todas las isotermas de adsorción pueden agruparse en uno de los cinco tipos que se muestran en la Figura A2.2.

Las isotermas tipo I o isotermas de Langmuir son cóncavas para el eje P/P_0 y la cantidad de adsorbato se aproxima a un valor límite conforme P/P_0 se aproxima a 1. Las isotermas de fisisorción de tipo I se exhiben por sólidos microporos con superficies externas relativamente pequeñas, un ejemplo, el carbón activado y las zeolitas de tamiz molecular. El límite de adsorbato absorbido se rige por el volumen de microporo accesible en lugar de regirse por el área de superficie interior.

Las isotermas tipo II, son isotermas de forma normal para una isoterma obtenida con un adsorbente no poroso ó macroporoso. Este tipo de isoterma se representa sin restricciones en adsorción de monocapa-multicapa.

Las isotermas tipo III, son convexas para el eje P/P_0 en todo su intervalo. Estas isotermas raramente se observan. Un ejemplo común es la adsorción de vapor de agua en carbón no poroso.

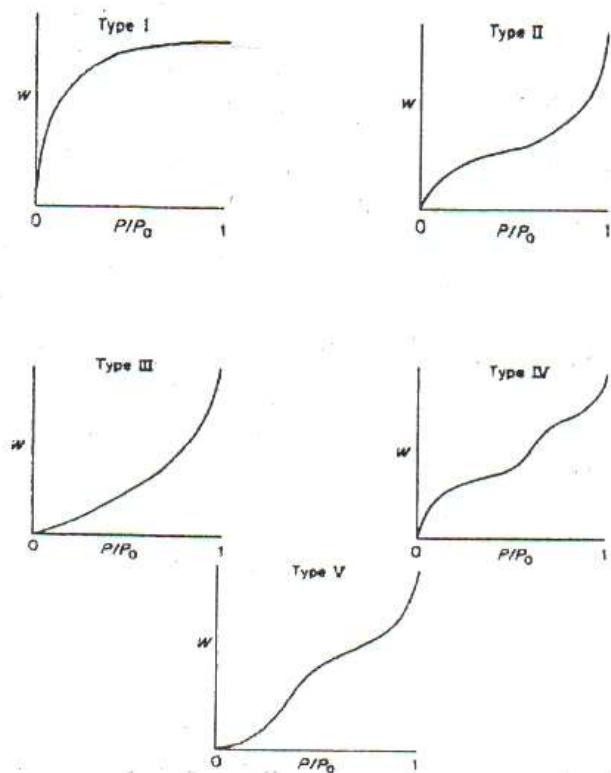


Figura A2.2. Tipos de isothermas.

Las isothermas tipo IV están asociadas con la condensación capilar en mesoporos, indicada por la excesiva inclinación de las altas presiones relativas. La parte inicial de la isoterma tipo IV sigue el mismo camino que la del tipo II.

Las isothermas tipo V son poco frecuentes, corresponden al tipo III, excepto que los poros en el intervalo mesoporo están presentes.

La histéresis tipo A se atribuye a los poros cilíndricos, la tipo B se asocia con la forma de abertura de poros; la histéresis tipo C se produce por la forma de cuña de poros con extremos abiertos; el ciclo tipo D resulta de la forma de cuña de los poros con cuellos estrechos de uno o ambos extremos abiertos de los poros. El ciclo de histéresis tipo E se ha atribuido a la forma de tintero de los poros. Característicamente, los ciclos de histéresis en todas las isothermas son estrechos antes de llegar a una presión relativa de 0.3 en el proceso de desorción excepto cuando la microposidad está presente.

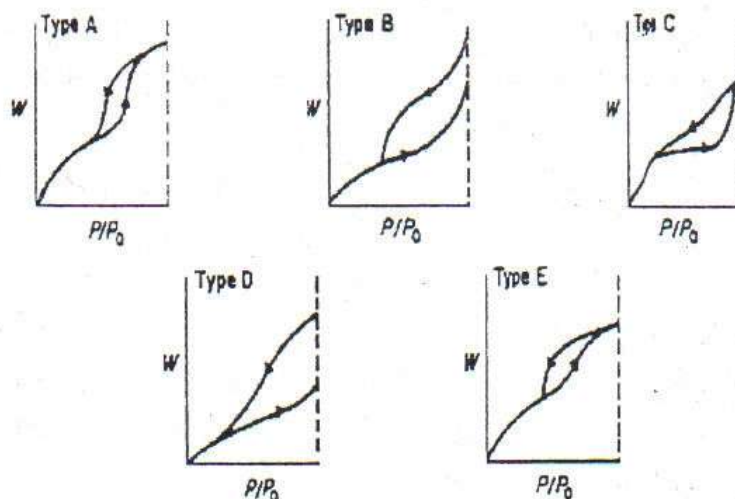


Figura A2.3. 5 tipos de histéresis.

Los tipos I, II y III isothermas de adsorción son generalmente reversibles, pero los materiales microporosos que tengan isothermas tipo I pueden presentar histéresis (Figura A2.3). Los tipos IV y V, asociados con mesoporosidad, por lo general exhiben histéresis entre las isothermas de adsorción y desorción.

A.2.1.2. Distribución de poros

Otra característica morfológica importante es la porosidad del catalizador, por lo que es preciso definir los poros en función de sus tamaños.

- a) Los poros con abertura de diámetro superior a 500 Å se llaman "macroporos".
- b) Los poros de tamaño intermedio que se denominan "mesoporos" ubicándose entre 20 y 500 Å.
- c) El término "microporos" describe los poros con diámetro no superior a 20 Å.

La porosidad de polvos y otros sólidos porosos pueden ser convenientemente caracterizados por los estudios de adsorción de gas. Dos técnicas comunes para describir la porosidad son la determinación del volumen total de poro y la distribución del tamaño de poro. Para la evaluación de la porosidad de la mayoría de los materiales sólidos, el nitrógeno a 77 K es el adsorbato más adecuado.

El volumen total de poros se obtiene a partir de la cantidad de vapor adsorbido a una presión relativa cercana a la unidad, suponiendo que los poros se llenan con el adsorbato líquido. Si el sólido no contiene macroporos la isoterma seguirá siendo casi horizontal bajo un intervalo de P/P_0 cercano a la unidad y el volumen

de poros está bien definido. Sin embargo, en presencia de macroporos la isoterma aumenta rápidamente cerca de $P/P_0=1$ y en el límite de grandes macroporos pueden presentar un aumento esencialmente vertical. En este caso, el límite de adsorción se puede identificar fidedignamente con el volumen total de poro suponiendo un cuidadoso control de la temperatura de la muestra. El volumen de nitrógeno adsorbido (V_{ads}) se pueden convertir para el volumen de nitrógeno líquido (V_{liq}) contenido en los poros mediante la ecuación (A2.14).

La cual es,

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad (A2.14)$$

Donde P_a y T son la presión y la temperatura ambiente, respectivamente, y V_m es el volumen molar del adsorbato líquido ($34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para el nitrógeno).

Ya que los poros no se llenarían bajo la presión relativa de 1 tienen una contribución despreciable al volumen total de poros y al área de superficie de la muestra, el tamaño promedio de poro se puede estimar por el volumen de poro. Por ejemplo, suponiendo que la geometría de poro es cilíndrica (histéresis tipo A), el radio promedio de poro r_p puede expresarse como:

$$r_p = \frac{2V_{liq}}{S} \quad (A2.15)$$

Aquí, V_{liq} se obtiene a partir de la ecuación (A2.14) y S es el área superficial BET. Para otras geometrías del poro es necesario el conocimiento de la forma de la histéresis en la isoterma adsorción/desorción.

La distribución del volumen de poros con respecto al tamaño de poro es llamada distribución de tamaño de poro. Esto acepta en general que la isoterma de desorción es más apropiada que la isoterma de adsorción para evaluar la distribución del tamaño de poro de un adsorbente. La sección de desorción de la isoterma, para el mismo volumen de gas, presenta una menor presión relativa, lo que resulta un estado menor de energía libre. Por lo tanto, la isoterma de desorción está más cerca de una verdadera estabilidad termodinámica. En algunos casos, por ejemplo, sólidos que exhiben histéresis tipo E, la isoterma de adsorción es recomendada para determinar la distribución del tamaño de poro. El

nitrógeno se ha utilizado ampliamente en estudios de adsorción de gas, se ha caracterizado bien y sirve como el adsorbato más común para las mediciones de la distribución del tamaño de poro. Por lo tanto, la siguiente discusión se aplicará a la utilización de nitrógeno como la adsorbato.

Los cálculos para el tamaño mesoporo se realizan suponiendo que la geometría de los poros es cilíndrica, utilizando la ecuación de Kelvin (A2.16) de la siguiente forma

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (\text{A2.16})$$

Aquí:

γ = la tensión superficial del nitrógeno en su punto de ebullición (8.85 ergs/cm² a 77 K).

V_m = es el volumen molar del nitrógeno líquido (34.7 cm³/mol).

R = constante de los gases (8.314 × 10⁷ ergs/deg/mol).

T = temperatura en el punto de ebullición normal del nitrógeno (77 K).

P/P_0 = presión relativa del nitrógeno.

r_k = el radio Kelvin del poro.

Usando las constantes apropiadas para el nitrógeno, la ecuación (A2.16) reduce a

$$r_k (\text{Å}) = \frac{4.15}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right)} \quad (\text{A2.17})$$

El radio Kelvin r_k es el radio del poro en el cual la condensación se produce a una presión relativa de P/P_0 . Dado que, antes de la condensación, existe algo de adsorción en las paredes de los poros, r_k no representa el radio real del poro. Por el contrario, durante la desorción una capa adsorbida permanece en las paredes cuando se produce la evaporación. El radio de poro r_p real está dado por

$$r_p = r_k + t \quad (\text{A2.18})$$

Aquí, t es el espesor de la capa adsorbida. Esta t estadística puede ser considerada como $3.54 (V_{ads}/V_m)$, donde 3.54 \AA es el grosor de una capa molecular de nitrógeno y V_{ads}/V_m es la proporción del volumen de nitrógeno adsorbido a una determinada presión relativa con el volumen adsorbido cuando la monocapa está completa para un sólido no poroso de la misma composición que la muestra porosa. Un método más conveniente para estimar t fue propuesto por de Boer (ecuación A2.19)

$$t(\text{\AA}) = \left[\frac{13.99}{\log(P_0/P) + 0.034} \right]^{1/2} \quad (\text{A2.19})$$

Otro método para determinar la distribución del tamaño de poro, es el Método BJH. Suponiendo que la presión relativa inicial $(P/P_0)_1$ está cerca de la unidad, todos los poros están llenos de líquido. El mayor radio de poro r_{p1} tiene físicamente una capa adsorbida de moléculas de nitrógeno de espesor t_1 . Dentro de este grosor está un capilar interno con radio r_K para el cual la evaporación tiene lugar cuando P/P_0 baja. La relación entre el volumen de poro V_{p1} y el volumen del capilar interno (Kelvin) V_K (A2.20).

$$V_{p1} = V_{K1} \left(\frac{r_{p1}^2}{r_{K1}^2} \right) \quad (\text{A2.20})$$

Cuando la presión relativa se reduce de $(P/P_0)_1$ a $(P/P_0)_2$ un volumen V_1 se desorbe de la superficie. Este volumen líquido V_1 representa no sólo el vacío de los poros más grandes de su condensado, sino también una reducción en el espesor de su capa adsorbida físicamente por una cantidad Δt_1 . Sobre este decremento de presión relativa el cambio promedio en el espesor es $\Delta t_1/2$. El volumen de poro del poro más grande puede ser expresado como:

$$V_{p1} = V_1 \left(\frac{r_{p1}}{r_{K1} + \Delta t_1/2} \right)^2 \quad (\text{A2.21})$$

Cuando la presión relativa se reduce de nuevo a $(P/P_0)_3$ el volumen líquido desorbido incluye no sólo el condensado a partir del siguiente poro de mayor

tamaño, sino también el volumen de un segundo adelgazamiento de la capa adsorbida físicamente dejado en los poros de mayor tamaño. El volumen V_{p2} desorbido de los poros de menor tamaño está dado por:

$$V_{p2} = V_1 \left(\frac{r_{p2}}{r_{K2} + \Delta t_2/2} \right)^2 (V_2 - V_{\Delta_2}) \quad (\text{A2.22})$$

Una expresión para V_{Δ_2} es:

$$V_{\Delta_2} = \Delta t_2 A c_1 \quad (\text{A2.23})$$

Aquí $A c_1$ es el área expuesta por los poros previamente vaciados a partir de los cuales el gas físicamente adsorbido se ha desorbido.

La ecuación (A2.23) puede generalizarse para representar cualquier paso de una desorción gradual, de la siguiente forma:

$$V_{\Delta_n} = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \quad (\text{A2.24})$$

La sumatoria de la ecuación (A2.24) es la suma del área promedio de los poros vacíos, pero sin incluir, los poros que están vacíos en la desorción. Sustituyendo el valor general de V_{Δ_2} en la ecuación (A2.22) da lugar a una expresión exacta para el cálculo de volúmenes de poro para diversas presiones relativas.

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{Kn} + \Delta t_n/2} \right)^2 \left(\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \right) \quad (\text{A2.25})$$

Ya que el área ($A c$) para cualquier tamaño de poro vacío no es una constante, este término debe ser evaluado ya que varía con cada decremento de P/P_0 .

El área de cada poro A_p es una constante y puede calcularse a partir del volumen de poro, suponiendo una geometría de poro cilíndrica. Es decir,

$$A_p = \frac{2V_p}{r_p} \quad (\text{A2.26})$$

Entonces el área de los poros puede ser acumulativa para cualquier paso en el proceso de desorción.

Se supone que todos los poros se vaciaron de su condensado durante un decremento de la presión relativa tienen un radio promedio \bar{r}_p calculado a partir los radios de la ecuación de Kelvin (A2.16) los valores de P/P_0 en la parte superior e inferior en el paso de desorción. El radio capilar promedio (centro) se expresa como:

$$\bar{r}_c = \bar{r}_p - t_r \quad (\text{A2.27})$$

Aquí t_r es el espesor de la capa adsorbida del radio promedio en el intervalo en los decrementos de la presión actual y se calcula a partir de la ecuación (A2.19)

El término "c" en la ecuación (A2.24) está dado por

$$c = \frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_p} = \frac{\bar{r}_p - t_r}{\bar{r}_p} \quad (\text{A2.28})$$

La ecuación (A2.25) ahora se puede utilizar con la ecuación (A2.28) como una expresión exacta para el cálculo de las distribuciones de tamaño de poro.

Otra aproximación computacional más sencilla para la evaluación de las distribuciones de tamaño de mesoporo fue desarrollada por Dollimore y Heal. El Método DH difiere del método BJH en que el término $V_{\Delta t_n}$ de la ecuación (A2.24) se calcula a partir de

$$V_{\Delta t_n} = \Delta t_n \sum A_p - 2\pi t_n \Delta t_n \sum L_p \quad (\text{A2.29})$$

Donde las sumatorias $\sum A_p$ y $\sum L_p$ representan las áreas y longitudes, respectivamente, de todos los poros de vacíos del condensado en los pasos anteriores de desorción. Suponiendo que la geometría de los poros es cilíndrica, las áreas y longitudes de poro acumuladas puede estimarse para cada paso de desorción sumando las expresiones

$$A_p = \frac{2 V_p}{r_p} \quad (\text{A2.26})$$

y

$$L_p = \frac{A_p}{2\pi r_p} \quad (\text{A2.30})$$

respectivamente.

A.2.1.3. Área superficial de microporos por el método de Langmuir. A falta de mesoporos y/o macroporos, una muestra que contiene microporos exhibe una de isoterma tipo I o isoterma de Langmuir. La ecuación de Langmuir (A2.31) es un caso limitado de la ecuación BET (A2.1) para la adsorción de una sola capa molecular de adsorbato.

$$\frac{W}{W_m} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0} \right)}{1 + C \left(\frac{P}{P_0} \right)} \quad (\text{A2.31})$$

W y W_m son el peso de adsorbato para algún P/P_0 y el peso en una monocapa, respectivamente. C es una constante asociada con la energía de adsorción. La ecuación (A2.31), puede reescribirse para una línea recta

$$\frac{P/P_0}{W} = \frac{1}{C W_m} + \frac{P/P_0}{W_m} \quad (\text{A2.32})$$

Lo que permite la determinación de la pendiente ($1/W_m$) de la gráfica $(P/P_0)/W$ vs. P/P_0 .

El peso de una monocapa W_m puede utilizarse para calcular la superficie total de la muestra para la ecuación (A2.5). Este método no es aplicable para materiales compuestos que contienen tanto microporos como mesoporos y/o macroporos.

A.2.1.4. Análisis de microporo. El método CB (Carbón Negro) es un método para la determinación del volumen microporo en presencia de mesoporos. Esta técnica implica la medición de nitrógeno adsorbido por la muestra para distintos valores de presión baja. El procedimiento es el mismo que el empleado en las mediciones de superficie del método BET, sólo que el método CB amplía el intervalo de presión para presiones más altas permitiendo el cálculo de la matriz o la superficie externa, es decir, la parte no microporosa del material. Una gráfica- t es una gráfica del volumen de gas adsorbido versus t , el espesor

estadístico de una película adsorbida. Los valores para t se calculan como una función de la presión relativa, ya sea utilizando la ecuación de Boer,

$$t(\text{Å}) = \left[\frac{13.99}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right) + 0.034} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A2.19})$$

la ecuación del carbono negro,

$$t_{CB}(\text{Å}) = 0.88\left(\frac{P}{P_0}\right)^2 + 6.45\left(\frac{P}{P_0}\right) + 2.98 \quad (\text{A2.33})$$

o la ecuación de Halsey que, por adsorción de nitrógeno a 77 K puede expresarse como

$$t(\text{Å}) = 3.54 \left[\frac{5}{2.303 \log\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A2.34})$$

o en una forma generalizada (comprobado que son útiles para otras adsorbatos y/o temperaturas) como

$$t(\text{Å}) = a \left[\frac{1}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{\frac{1}{b}} \quad (\text{A2.35})$$

Donde el término preexponencial, a , y el término exponencial, b , son 6.0533 y 3.0 para la adsorción de nitrógeno a 77 K, respectivamente.

A2.2. Teoría del funcional de la densidad electrónica

Dentro de la caracterización BET, se incluye otra caracterización que permite determinar la distribución del tamaño de poro dentro de la partícula catalítica. Este método es conocido como Teoría del Funcional de la Densidad, incluida en el equipo para adsorción de nitrógeno, ASAP 2010 automatic adsorption analyzer (de Micromeritics). A continuación se anexa una breve descripción de ésta técnica de caracterización.

A.2.2.1. Fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT en sus siglas en inglés) es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, en el que el parámetro a optimizar es el funcional que relaciona la distribución de densidad electrónica con la energía del sistema. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica.

Los orígenes de la teoría del funcional de la densidad electrónica se encuentran en un modelo desarrollado por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi a final de los años 1920. Sin embargo, no fue hasta mediados de los años 1960 cuando las contribuciones de Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham establecieron el formalismo teórico en el que se basa el método usado actualmente. En 1998 Walter Kohn recibió el premio Nobel de Química por sus aportes al desarrollo de esta teoría.¹

Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular la teoría de Hartree-Fock y los derivados de este formalismo, se basan en una función de ondas multielectrónica. Si bien esta resolución de la ecuación de Schrödinger permite describir de forma exacta el comportamiento de los sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente o menos aún analíticamente. La DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de con la función de ondas. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de ondas y por lo tanto más fácil de calcular y en la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos: la función de ondas de un sistema de N electrones depende de $3N$ variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables. Una desventaja es que, salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales que se han comprobado que dan buenos resultados.

Originalmente, la DFT se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista (ecuación de Schrödinger independiente del tiempo) y de la aproximación de Born-Oppenheimer. La teoría fue extendida posteriormente al dominio de la mecánica cuántica dependiente del tiempo, y se habla de la TD-DFT o Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo y del dominio relativista. Entre otras cosas, esto permite calcular estados excitados.

Este método es uno de los exponentes máximos de la interpretación probabilística de la mecánica cuántica.

A2.3. Cromatografía de Gases

La cromatografía engloba a un conjunto de técnicas basadas en el principio de adsorción selectiva cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla y en algunos casos identificar estos si es que no se conoce su composición.

Las técnicas cromatográficas son muy variadas, pero en todas ellas hay una fase móvil que consiste en un fluido (gas, líquido) que arrastra a la muestra a través de una fase estacionaria que se trata de un sólido o un líquido fijado en un sólido.

Los componentes de la mezcla interactúan en distinta forma con la fase estacionaria y con la fase móvil. De este modo, los componentes atraviesan la fase estacionaria a distintas velocidades y se van separando.

Después de haber pasado los componentes por la fase estacionaria y haberse separado pasan por un detector que genera una señal que puede depender de la concentración y del tipo de compuesto. La ventaja de esta técnica es que es una técnica muy sensible y detecta cantidades muy pequeñas.

La cromatografía en columna consta de un inyector por el cual la muestra se introduce y llega a la columna de cromatografía, una vez fijada la muestra a la fase fija la bomba de alta presión se pone en marcha y expulsa de manera constante el eluyente que pasa por la columna arrastrando las partículas de cada sustancia según el tipo de cromatografía y el mecanismo que seguirá. La muestra que se va arrastrando de la columna pasa a un detector por donde se va eliminando y que manda los datos a un ordenador que va dibujando la gráfica de la técnica.

La concentración de las sustancias se obtiene en gráficas representadas mediante picos (curvas) y se compara con un patrón de referencia. La cuantificación se podría hacer directamente mediante el área de las curvas (lo más utilizado).

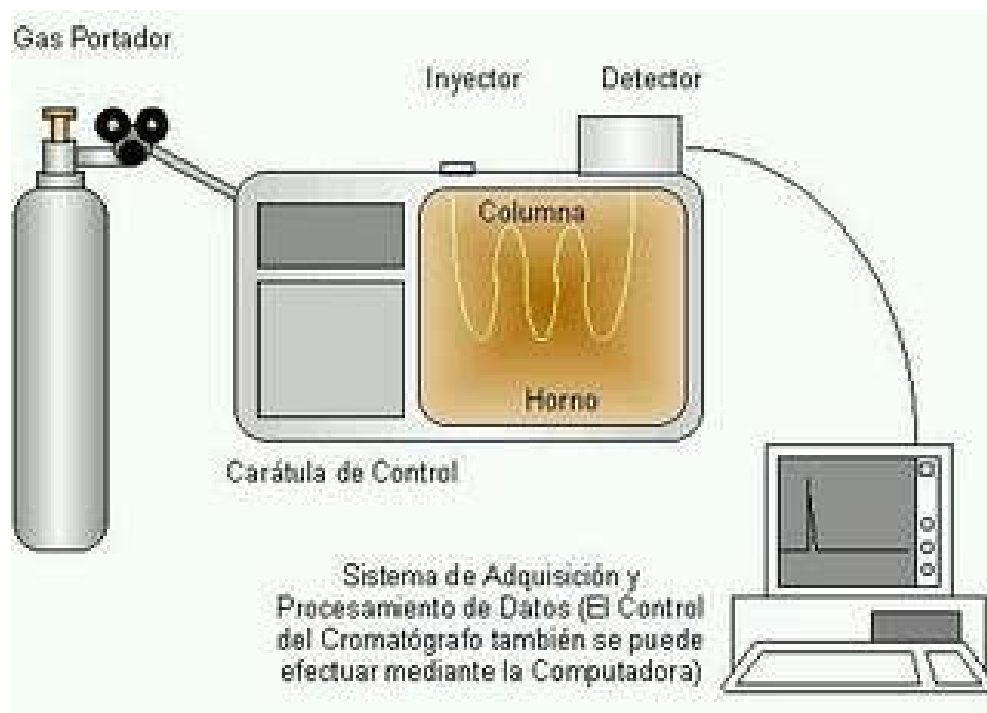


Figura A2.4. Esquema representativo de cromatografía de gases.

APÉNDICE A3

Desarrollo de parámetros utilizados en la simulación de los reactores MAT e Industrial.

Para determinar los valores del factor de efectividad global, es necesario evaluar algunos parámetros como son las difusividades efectivas, moleculares y de Knudsen, así como los módulos de Thiele, y números de Biot, entre otros. A continuación se detalla el cálculo de estos.

Debido a que el depósito de coque ocluye los poros del catalizador impidiendo la difusión de reactivos y productos dentro de estos, primero se evaluará el volumen de coque máximo que se espera al término de la reacción, es decir, el volumen de coque que se formará y depositará en la boca de los poros de la partícula catalítica. Este volumen de coque máximo está dado por la ecuación (A3.1), y se evalúa mediante el rendimiento máximo de coque, la densidad de coque y la relación catalizador/aceite utilizada para el estudio del proceso.

$$V_{cok\ max} = \frac{Y_{cok\ max}}{\rho_{cok} \left(\frac{c}{o}\right)} \quad (A3.1)$$

Es necesario obtener el número de poros contenido en el catalizador, esto se realiza mediante el volumen necesario en la boca de los poros del catalizador antes de que sean ocluidos por depósito de coque, por lo que se obtiene el número de poros contenidos en un kilogramo de catalizador.

$$N_p = \frac{8 \left(V_{bporo} - V_{cok\ max} \right)}{\pi D_p d_{pi}^2} \quad (A3.2)$$

$$d_{pi} = \left[\frac{8 \left(V_{Tporo} - V_{cok} \right)}{\pi N_p D_p} \right]^{1/2}$$

Para evaluar la difusividad efectiva de cada pseudo-compuesto aglomerado, se requiere determinar las difusividades de Knudsen y moleculares. El cálculo tanto de la difusividad molecular como de la difusividad de Knudsen, requiere de algunos parámetros los cuales se describen a continuación:

Es necesario evaluar la velocidad molecular de los pseudo-compuestos, ecuación (A3.3), la cual involucra el peso molecular de cada pseudo-compuesto.

$$v_i = \left(\frac{8 RT}{\pi M_i} \right)^{1/2} \quad (\text{A3.3})$$

Ahora es posible evaluar la difusividad molecular, ecuación (A3.4).

$$D_{a,i} = \frac{1}{3} v_i \lambda \quad (\text{A3.4})$$

Considerando que el coque formado ocluye la boca de los poros, se evalúa el volumen de coque (A3.5) correspondiente al rendimiento de coque a lo largo de la reacción.

$$V_{cok} = \frac{Y_{cok}}{\rho_{cok} (\%)} \quad (\text{A3.5})$$

Al incrementarse el volumen de coque, la boca de los poros es bloqueada por lo que se evalúa el diámetro de poro ya que éste va disminuyendo con la formación de coque, para lo cual se requiere del número de poros, diámetro de partícula, volumen de la boca de los poros y por supuesto el volumen de coque que va cambiando a lo largo del proceso.

$$d_{pl} = \left[\frac{8 (V_{bporo} - V_{cok})}{\pi N_p D_p} \right]^{1/2} \quad (\text{A3.6})$$

Al ser ocluidos los poros del catalizador la difusividad de los pseudo-compuestos disminuye, por tanto, la difusividad de Knudsen (A3.7) estará en función del diámetro de poro involucrando también el peso molecular de cada pseudo-compuesto (Tabla A3.1) y la temperatura del punto en el que se desea medir la difusividad.

$$D_{K,i} = 9.7 \times 10^3 \left(\frac{d_{pl}}{2} \right) \left(\frac{T}{M_i} \right)^{1/2} \quad (\text{A3.7})$$

Tabla A3.1. Pesos moleculares de los aglomerados (Green y col., 1997)

Aglomerado	Intervalo de caracterización	Masa molecular promedio / Da
Gas seco	H ₂ , H ₂ S, C ₁ -C ₂	21.4
Gas LP	C ₃ -C ₄	51.5
Gasolina	C ₅ -punto de ebullición 221° C	98.6
Aceite cíclico ligero (ACL)	Punto de ebullición (221° C)	224.7
Carga	Punto de ebullición (280° C-545° C)	302.5
Coque	-----	1111.1

Y la difusividad efectiva estará en términos de la difusividad molecular y la difusividad de Knudsen.

$$D_{ef,i} = \frac{1}{\frac{1}{D_{a,i}} + \frac{1}{D_{K,i}}} \quad (\text{A3.8})$$

El factor de efectividad global se encuentra en función del módulo de Thiele y del número de Biot modificado, a continuación se describe la evaluación de estos dos parámetros.

Para el cálculo del número de Biot modificado para transferencia de masa se requiere de los coeficientes de transferencia de masa. De bibliografía es posible obtener el coeficiente para la carga, y con este valor podemos calcular el coeficiente para la gasolina utilizando los pesos moleculares de ambos compuestos.

$$k_{g,2} = k_{g,1} \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{1/2} \quad (\text{A3.9})$$

El número de Biot modificado de cada compuesto estará en términos de los coeficientes de transferencia de masa, de la difusividad efectiva, y del volumen y área superficial de la partícula catalítica:

$$Bi'_{m,i} = R_p \frac{k_{g,i}}{D_{ef,i}} \quad (A3.10)$$

Si consideramos que el catalizador es una pastilla plana, el módulo de Thiele se define por la ecuación (A3.11):

$$\phi_{p,j} = R_p \left(\frac{k_{r,j}}{D_{ef,i}} \right)^{1/2} \quad (A3.11)$$

$$\text{Aquí: } R_p = \frac{V_{cat}}{A_{sup}}$$

Ahora si consideramos al catalizador como una partícula esférica, el módulo de Thiele se define por la ecuación (A3.12):

$$\phi_{s,j} = \frac{d_{pl}}{6} \left(\frac{k_{r,j}}{D_{ef,i}} \right)^{1/2} \quad (A3.12)$$

$$\text{Aquí: } d_{pl} = R_s/2$$

En ambos casos, $k_{r,j}$ estará dado por la ecuación (A3.13).

$$k_{r,j} = k_{0,j} \exp\left(-\frac{E_{A,j}}{R_g T}\right) \quad (A3.13)$$

Finalmente el factor de efectividad global estará dado por las siguientes ecuaciones:

Si el catalizador es una partícula plana:

$$\eta_{Gp,j} = \frac{\tanh(\phi_{p,j})}{\frac{\phi_{p,j}^2}{Bi'_{m,i}} \tanh(\phi_{p,j}) + \phi_{p,j}} \quad (A3.14)$$

Cuando el catalizador es esférico:

$$\eta_{Gs,j} = \frac{Bi'_{m,i}}{3\phi_{s,j}^2 [3\phi_{s,j} \coth(3\phi_{s,j}) - (1 - Bi'_{m,i})]} [3\phi_{s,j} \coth(3\phi_{s,j}) - 1] \quad (A3.15)$$

Donde:

$\eta_{G,j}$: es el factor de efectividad global de la j -ésima reacción, adimensional

APÉNDICE A4

Analisis de Prater en la partícula catalítica.

Comunmente, durante el analisis de la cinética en el proceso de desintegración catalítica, se considera que la partícula catalítica se comporta isotermicamente, por lo que se evaluó el numero de Prater. El número de Prater dado por la ecuación (A4.1) (e.g. Froment and Bischoff, 1990) nos permitirá corroborar si es posible considerar a la partícula catalítica como isotermica. Durante el desarrollo de este trabajo, se ha considerado que el catalizador analizado consiste en partículas microesféricas las cuales están compuestas por el 70% de alumina y 30% de zeolita. Por tanto el numero de Prater será:

$$\beta_j = \frac{D_{ef,i} C_{ib} (-\Delta H_{r,j})}{k_T T_b} = \frac{(\Delta T)_{m\acute{a}x}}{T_b} \quad (A4.1)$$

Aquí: Los valores para la difusividad efectiva de las reacciones de carga, ACL y gasolina son: $D_{ef, carga} = 4.254E-08 \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{ef, ACL} = 8.50803E-08 \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{ef, gasolina} = 8.508E-08 \text{ m}^2/\text{s}$. Las concentraciones de ambos compuestos aglomerados será: $C_{i,carga} = 9.95E-03 \text{ mol}/\text{m}^3$, $C_{i,ACL} = 2.0313E-03 \text{ mol}/\text{m}^3$, $C_{i,gasolina} = 7.862E-03 \text{ mol}/\text{m}^3$; la conductividad termica del catalizador es $k_{T, cat} = 21.111 \text{ W}/\text{m}^*K$, y la temperatura a condiciones del bulk es: $T_b = 793.15 \text{ K}$). Resolviendo (A4.1), se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla A4.1.

Tabla A4.1. Número de Prater para reacciones de carga y gasolina.

Reacción	Entalpía de reacción, $\Delta H_{r,j}$	Número de Prater, β_j	$(\Delta T)_{max}/^\circ \text{C}$
carga → gasolina	1.2738×10^5	-3.22003×10^{-09}	-1.67442×10^{-06}
carga → gas LP	1.5025×10^5	-3.79804×10^{-09}	-1.97498×10^{-06}
carga → gas seco	1.6332×10^5	-4.12855×10^{-09}	-2.14685×10^{-06}
gasolina → gas LP	8.1445×10^5	-3.25373×10^{-09}	-1.69194×10^{-06}
gasolina → gas seco	1.2802×10^5	-5.11429×10^{-09}	-2.65943×10^{-06}
ACL → gasolina	6.3690×10^4	-6.57368×10^{-09}	-3.41831×10^{-07}
ACL → gas LP	7.5123×10^4	-7.75367×10^{-09}	-4.03191×10^{-07}
ACL → gas seco	8.1660×10^4	-8.42841×10^{-09}	-4.3828×10^{-07}

Basandonos en los resultados para el gradiente maximo de temperatura $(\Delta T)_{max}$ entre la superficie y el centro de la partícula catalítica, es posible confirmar que la partícula catalítica es prácticamente isotérmica.

APÉNDICE A5

A5.1. Modelo matemático para el Simulador del Reactor MAT y el Acumulador Transitorio.

La simulación del reactor MAT y el acumulador transitorio (Figura A5.1) se realizó utilizando el programa FORTRAN, en ésta sección se presenta un diagrama de bloques representativo seguido de una descripción más detallada del simulador.

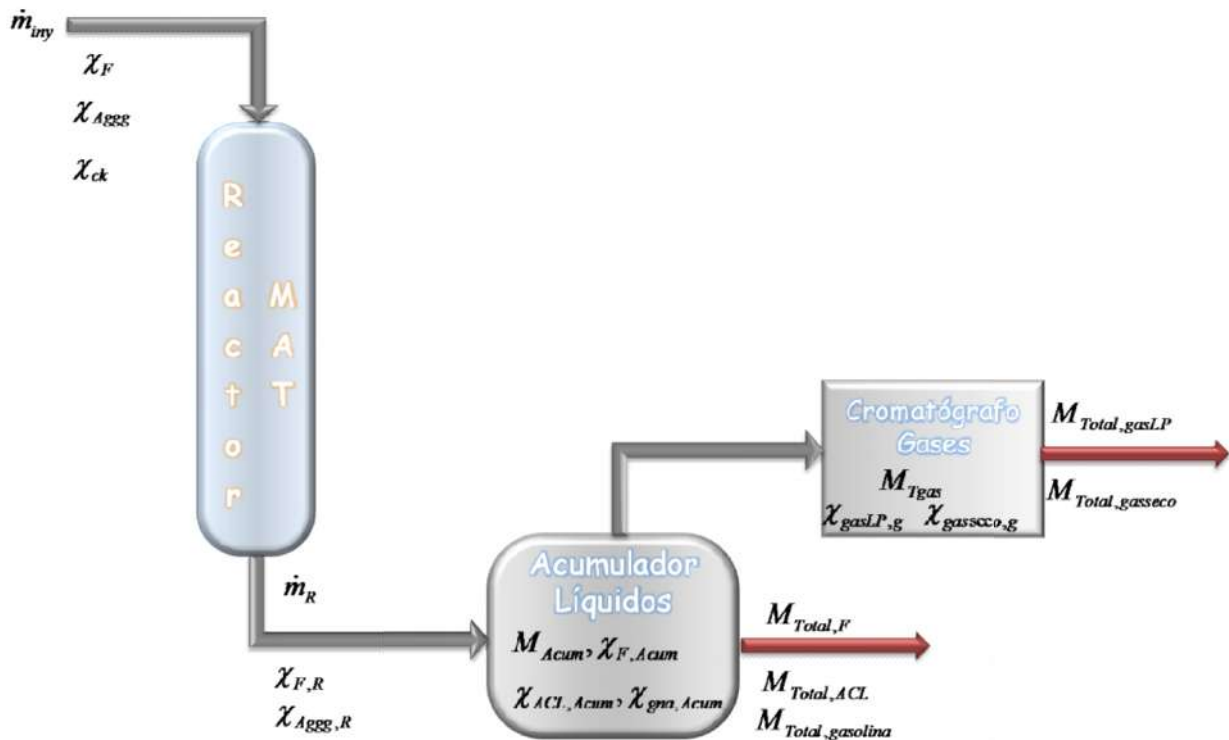


Figura A5.1. Esquema representativo del balance de masa en la unidad MAT.

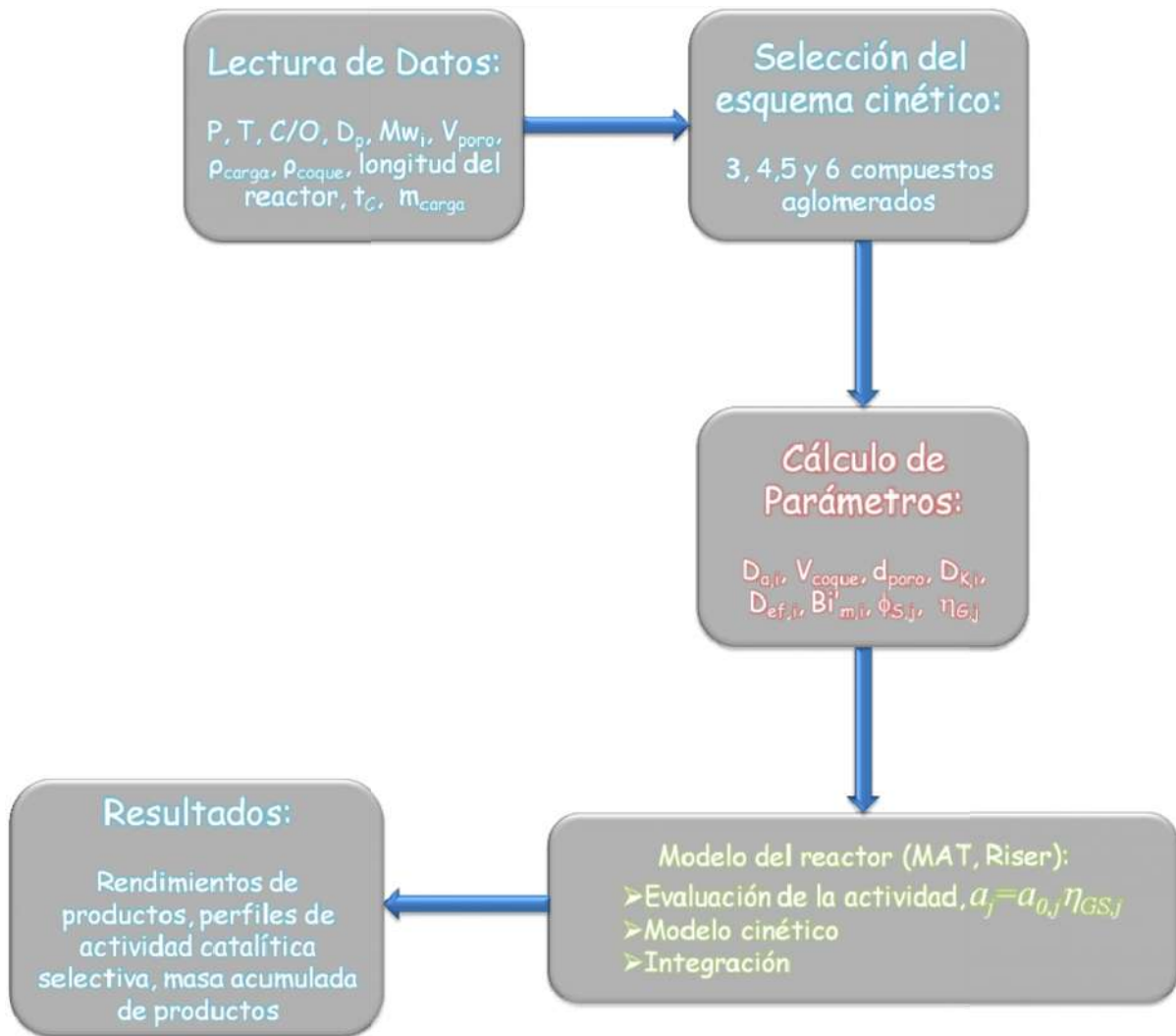


Figura A5.2. Diagrama de bloques del simulador de la unidad MAT.

A5.2. Descripción del modelo matemático de la unidad MAT.

Partiendo de un simulador MAT ya reportado por Maya-Yescas y col. (2004), y considerando la propuesta en este trabajo, se evaluó la actividad catalítica. Es importante mencionar que se agregó al simulador del reactor MAT el modelo del acumulador transitorio de productos líquidos y que el simulador considera los cuatro esquemas cinéticos propuestos en el presente trabajo. Además a diferencia de simuladores ya reportados, en este trabajo se considera, que la carga se inyecta y reacciona a lo largo del reactor y durante todo el tiempo de inyección, por lo que vamos a simular el avance de la reacción en la posición del reactor (Δz) para cada tiempo transcurrido (Δt).

A5.2.1. Modelo matemático para el esquema de 3 compuestos aglomerados.

Reactor:

$$\frac{dC_F}{dt} + U_z \frac{dC_F}{dz} + a_0 (k_{11}\eta_{11} + k_{12}\eta_{12}) C_F = 0 \quad (\text{A5.1})$$

$$\frac{dC_{Aggg}}{dt} + U_z \frac{dC_{Aggg}}{dz} - a_0 (k_{11}\eta_{11}\alpha_{11} C_F + k_2\eta_2\alpha_2 C_{Aggg}) = 0 \quad (\text{A5.2})$$

$$\frac{dC_{ck}}{dt} - a_0 (k_{12}\eta_{12}\alpha_{12} C_F + k_2\eta_2\alpha_2 C_{Aggg}) = 0 \quad (\text{A5.3})$$

Adimensionalizado los balances, con las siguientes variables, se tiene:

$$\Gamma_i = \frac{C_i}{C_{ref}} \quad \xi = \frac{z}{L} \quad \tau = \frac{t}{t_{ref}} \quad \psi_z = \frac{U_z}{U_{ref}}$$

$$\frac{d\Gamma_F}{d\tau} + \psi_z \frac{d\Gamma_F}{d\xi} + a_0 t_{ref} (k_{11}\eta_{11} + k_{12}\eta_{12}) \Gamma_F = 0 \quad (\text{A5.4})$$

$$\frac{d\Gamma_{Aggg}}{d\tau} + \psi_z \frac{d\Gamma_{Aggg}}{d\xi} - a_0 t_{ref} (k_{11}\eta_{11}\alpha_{11} \Gamma_F - k_2\eta_2\alpha_2 \Gamma_{Aggg}) = 0 \quad (\text{A5.5})$$

$$\frac{d\Gamma_{ck}}{d\tau} - a_0 t_{ref} (k_{12}\eta_{12}\alpha_{12} \Gamma_F + k_2\eta_2\alpha_2 \Gamma_{Aggg}) = 0 \quad (\text{A5.6})$$

Donde:

$$C_{ref} = \frac{P_{ref}}{R_g T_{ref}} \quad t_{ref} = \frac{L}{U_{ref}} \quad U_z = \frac{m_F}{A_t C_{ref} M_{w,i} \varepsilon}$$

Resolviendo el modelo cinético por el método de Colocación Ortogonal (Finlayson, 1980). La matriz de polinomios es la siguiente:

$$-A = \begin{pmatrix} -7 & 8.196 & -2.196 & 1 \\ -2.732 & 1.732 & 1.732 & -0.7321 \\ 0.7321 & -1.732 & -1.732 & 2.732 \\ -1 & 2.196 & -8.196 & 7 \end{pmatrix}$$

Considerando las siguientes condiciones inicial y de frontera:

$$\begin{array}{llll} \tau = 0 & \Gamma_{F1} = 1.0 & \Gamma_{Aggg1} = 0.0 & \Gamma_{ck1} = 0.0 \\ \xi = 0 & \Gamma_{F1} = 1.0 & \Gamma_{Aggg1} = 0.0 & \Gamma_{ck1} = \Gamma_{ck}(\tau) \end{array}$$

A continuación se presenta el desarrollo del modelo matemático aplicando colocación ortogonal para la carga (Γ_F), [ACL+gasolina+gas LP+ gas seco] (Γ_{Aggg}) y coque (Γ_{ck}):

$$\Gamma_{F1} = 1.0$$

$$\frac{d\Gamma_{F2}}{d\tau} + \psi_{Z,2}(-2.732 \Gamma_{F1} + 1.732 \Gamma_{F2} + 1.732 \Gamma_{F3} - 0.7321 \Gamma_{F4}) + a_0 t_{ref} (k_{11}\eta_{11,2} + k_{12}\eta_{12,2}) \Gamma_{F2} = 0$$

$$\frac{d\Gamma_{F3}}{d\tau} + \psi_{Z,3}(0.7321 \Gamma_{F1} - 1.732 \Gamma_{F2} - 1.732 \Gamma_{F3} + 2.732 \Gamma_{F4}) + a_0 t_{ref} (k_{11}\eta_{11,3} + k_{12}\eta_{12,3}) \Gamma_{F3} = 0$$

$$\frac{d\Gamma_{F4}}{d\tau} + \psi_{Z,4}(-1 \Gamma_{F1} + 2.196 \Gamma_{F2} - 8.196 \Gamma_{F3} + 7 \Gamma_{F4}) + a_0 t_{ref} (k_{11}\eta_{11,4} + k_{12}\eta_{12,4}) \Gamma_{F4} = 0$$

$$\Gamma_{Aggg1} = 0.0$$

$$\frac{d\Gamma_{Aggg2}}{d\tau} + \psi_{Z,2}(-2.732 \Gamma_{Aggg1} + 1.732 \Gamma_{Aggg2} + 1.732 \Gamma_{Aggg3} - 0.7321 \Gamma_{Aggg4}) -$$

$$a_0 t_{ref} (k_{11}\eta_{11,2}\alpha_{11}\Gamma_{F2} - k_{2}\eta_{2,2}\alpha_{2}\Gamma_{Aggg2}) = 0$$

$$\frac{d\Gamma_{Aggg3}}{d\tau} + \psi_{Z,3}(0.7321 \Gamma_{Aggg1} - 1.732 \Gamma_{Aggg2} - 1.732 \Gamma_{Aggg3} + 2.732 \Gamma_{Aggg4}) -$$

$$a_0 t_{ref} (k_{11}\eta_{11,3}\alpha_{11}\Gamma_{F3} - k_{2}\eta_{2,3}\alpha_{2}\Gamma_{Aggg3}) = 0$$

$$\frac{d\Gamma_{Aggg4}}{d\tau} + \psi_{Z,4}(-1 \Gamma_{Aggg1} + 2.196 \Gamma_{Aggg2} - 8.196 \Gamma_{Aggg3} + 7 \Gamma_{Aggg4}) -$$

$$a_0 t_{ref} (k_{11}\eta_{11,4}\alpha_{11}\Gamma_{F4} - k_{2}\eta_{2,4}\alpha_{2}\Gamma_{Aggg4}) = 0$$

$$\frac{d\Gamma_{ck1}}{d\tau} - a_0 t_{ref} (k_{12}\eta_{12,1}\alpha_{12}\Gamma_{F1} + k_{2}\eta_{2,1}\alpha_{2}\Gamma_{Aggg1}) = 0$$

$$\frac{d\Gamma_{ck2}}{d\tau} - a_0 t_{ref} (k_{12}\eta_{12,2}\alpha_{12}\Gamma_{F2} + k_{2}\eta_{2,2}\alpha_{2}\Gamma_{Aggg2}) = 0$$

$$\frac{d\Gamma_{ck3}}{d\tau} - a_0 t_{ref} (k_{12}\eta_{12,3}\alpha_{12}\Gamma_{F3} + k_{2}\eta_{2,3}\alpha_{2}\Gamma_{Aggg3}) = 0$$

$$\frac{d\Gamma_{ck4}}{d\tau} - a_0 t_{ref} (k_{12}\eta_{12,4}\alpha_{12}\Gamma_{F4} + k_{2}\eta_{2,4}\alpha_{2}\Gamma_{Aggg4}) = 0$$

El modelo anterior se resuelve aplicando un método de integración, en este caso se utilizó el método de Runge Kutta de 4to. Orden. El desarrollo para evaluar la actividad catalítica de cada reacción y los parámetros necesarios se presenta en los apéndices 4 y 5. Seguido del reactor se resuelve el modelo para el acumulador transitorio de líquidos también para el esquema de 3 compuestos aglomerados.

Acumulador transitorio: Primero se realiza un balance masa transitorio para los líquidos acumulados (Maya-yescas y col., 2004), en este caso se considera que la carga que no reacciona y todo al aglomerado de [Aggg] van al acumulador de líquidos y aún no hay gases que vayan hacia cromatografía.

$$\frac{dM_{i,Acum}}{dt} = \chi_{i,R} \dot{m}_R \quad (A5.7)$$

Donde: $\dot{m}_R = \dot{m}_{iny} - \dot{m}_{ck}$

Adimensionalizando la ecuación (A5.7) con las siguientes variables:

$$\tau = \frac{t}{t_{ref}} \quad \mu_R = \frac{\dot{m}_R}{\dot{m}_{iny}} \quad \chi_{i,Acum} = \frac{M_{i,Acum}}{M_{Acum}}$$

$$\frac{d\chi_{i,Acum}}{d\tau} \left(\frac{M_{Acum}}{t_{ref}} \right) = \chi_{i,R} \mu_R \dot{m}_{iny} \quad \Rightarrow \quad \frac{d\chi_{i,Acum}}{d\tau} = \frac{\chi_{i,R} \mu_R \dot{m}_{iny} t_{ref}}{M_{Acum}}$$

El balance para cada compuesto aglomerado líquido es:

$$\frac{d\chi_{F,Acum}}{d\tau} = \frac{\chi_{F,R} \mu_R \dot{m}_{iny} t_{ref}}{M_{Acum}} \quad (A5.8)$$

$$\frac{d\chi_{Aggg,Acum}}{d\tau} = \frac{\chi_{Aggg,R} \mu_R \dot{m}_{iny} t_{ref}}{M_{Acum}} \quad (A5.9)$$

Aquí: $M_{Acum} = M_{F,Acum} + M_{Aggg,Acum} = m_F - M_{ck} - M_{Tgas}$

El modelo del acumulador se resuelve por el método de Runge Kutta y el simulador termina cuando la masa de los productos es igual a la masa ya reportada para la unidad MAT.

A5.2.2. Modelo matemático para el esquema de 4 compuestos aglomerados.

Reactor:

$$\frac{d\Gamma_F}{d\tau} + \psi_z \frac{d\Gamma_F}{d\xi} + a_0 t_{ref} (k_{111}\eta_{111} + k_{112}\eta_{112} + k_{12}\eta_{12})\Gamma_F = 0 \quad (A5.10)$$

$$\frac{d\Gamma_{Agg}}{d\tau} + \psi_z \frac{d\Gamma_{Agg}}{d\xi} - a_0 t_{ref} (k_{111}\eta_{111}\alpha_{111}\Gamma_F - k_2\eta_2\alpha_2\Gamma_{Agg} - k_3\eta_3\alpha_3\Gamma_{Agg}) = 0 \quad (A5.11)$$

$$\frac{d\Gamma_{gs}}{d\tau} + \psi_z \frac{d\Gamma_{gs}}{d\xi} - a_0 t_{ref} (k_{112}\eta_{112}\alpha_{112}\Gamma_F + k_3\eta_3\alpha_3\Gamma_{Agg}) = 0 \quad (A5.12)$$

$$\frac{d\Gamma_{ck}}{d\tau} - a_0 t_{ref} (k_{12}\eta_{12}\alpha_{12}\Gamma_F + k_2\eta_2\alpha_2\Gamma_{Agg}) = 0 \quad (A5.13)$$

Acumulador transitorio: Se realiza el balance masa transitorio para los líquidos acumulados (Maya-yescas y col., 2004), pero ahora se considera que el compuesto aglomerado de gas seco va a cromatografía y, la carga que no reacciona y todo el aglomerado de [Agg] van al acumulador de líquidos.

La fracción de productos que sale del reactor es

$$\chi_{Total,R} = \chi_{F,MAT} + \chi_{Agg,MAT} + \chi_{gas\ seco,MAT}$$

$$\chi_{F,R} = \frac{\chi_{F,MAT}}{\chi_{Total,R}} \quad \chi_{Agg,R} = \frac{\chi_{Agg,MAT}}{\chi_{Total,R}} \quad \chi_{gas\ seco,R} = \frac{\chi_{gas\ seco,MAT}}{\chi_{Total,R}}$$

De la ecuación (A5.7) y adimensionalizando:

$$\frac{d\chi_{F,Acum}}{d\tau} = \frac{\chi_{F,R} \mu_R \dot{m}_{iny} t_{ref}}{M_{Acum}} \quad (A5.14)$$

$$\frac{d\chi_{Agg,Acum}}{d\tau} = \frac{\chi_{Agg,R} \mu_R \dot{m}_{iny} t_{ref}}{M_{Acum}} \quad (A5.15)$$

$$\text{Aquí: } M_{Acum} = M_{F,Acum} + M_{Agg,Acum} = m_F - M_{ck} - M_{Tgas}$$

Las fracciones de productos que van al acumulador de líquidos son:

$$\chi_{Total,Acum} = \chi_{F,R} + \chi_{Agg,R}$$

$$\chi_{F,Acum} = \frac{\chi_{F,R}}{\chi_{Total,Acum}} \quad \chi_{Agg,Acum} = \frac{\chi_{Agg,R}}{\chi_{Total,Acum}}$$

Y la masa total de gases es:

$$M_{Tgas} = \chi_{gas\ seco,R} M_R$$

A5.2.3. Modelo matemático para el esquema de 5 compuestos aglomerados.

Reactor:

$$\frac{d\Gamma_F}{d\tau} + \psi_z \frac{d\Gamma_F}{d\xi} + a_0 t_{ref} (k_{1111}\eta_{1111} + k_{1112}\eta_{1112} + k_{112}\eta_{112} + k_{12}\eta_{12}) \Gamma_F = 0 \quad (A5.16)$$

$$\frac{d\Gamma_{Ag}}{d\tau} + \psi_z \frac{d\Gamma_{Ag}}{d\xi} - a_0 t_{ref} (k_{1111}\eta_{1111}\alpha_{1111}\Gamma_F - k_2\eta_2\alpha_2\Gamma_{Ag} - k_3\eta_3\alpha_3\Gamma_{Ag} - k_4\eta_4\alpha_4\Gamma_{Ag}) = 0 \quad (A5.18)$$

$$\frac{d\Gamma_{gLP}}{d\tau} + \psi_z \frac{d\Gamma_{gLP}}{d\xi} - a_0 t_{ref} (k_{1112}\eta_{1112}\alpha_{1112}\Gamma_F + k_4\eta_4\alpha_4\Gamma_{Ag}) = 0 \quad (A5.19)$$

$$\frac{d\Gamma_{gs}}{d\tau} + \psi_z \frac{d\Gamma_{gs}}{d\xi} - a_0 t_{ref} (k_{112}\eta_{112}\alpha_{112}\Gamma_F + k_3\eta_3\alpha_3\Gamma_{Ag}) = 0 \quad (A5.20)$$

$$\frac{d\Gamma_{ck}}{d\tau} - a_0 t_{ref} (k_{12}\eta_{12}\alpha_{12}\Gamma_F + k_2\eta_2\alpha_2\Gamma_{Ag}) = 0 \quad (A5.21)$$

Acumulador transitorio: Realizamos el balance masa transitorio para los líquidos acumulados (Maya-yescas y col., 2004), en este caso se considera que los compuestos aglomerados de gas LP y gas seco van a cromatografía y, la carga que no reacciona y el aglomerado de [Ag] van al acumulador de líquidos.

La fracción de productos que sale del reactor es

$$\chi_{Total,R} = \chi_{F,MAT} + \chi_{Ag,MAT} + \chi_{gas\ seco,MAT} + \chi_{gasLP,MAT}$$

$$\chi_{F,R} = \frac{\chi_{F,MAT}}{\chi_{Total,R}} \quad \chi_{Ag,R} = \frac{\chi_{Ag,MAT}}{\chi_{Total,R}}$$

$$\chi_{gas\ seco,R} = \frac{\chi_{gas\ seco,MAT}}{\chi_{Total,R}} \quad \chi_{gasLP,R} = \frac{\chi_{gasLP,MAT}}{\chi_{Total,R}}$$

De la ecuación (A5.7) y adimensionalizando:

$$\frac{d\chi_{F,Acum}}{d\tau} = \frac{\chi_{F,R} \mu_R \dot{m}_{iny} t_{ref}}{M_{Acum}} \quad (A5.22)$$

$$\frac{d\chi_{Ag,Acum}}{d\tau} = \frac{\chi_{Ag,R} \mu_R \dot{m}_{iny} t_{ref}}{M_{Acum}} \quad (A5.23)$$

Aquí: $M_{Acum} = M_{F,Acum} + M_{Ag,Acum} = m_F - M_{ck} - M_{Tgas}$

Las fracciones de productos que van al acumulador de líquidos son:

$$\chi_{Total,Acum} = \chi_{F,R} + \chi_{Ag,R}$$

$$\chi_{F,Acum} = \frac{\chi_{F,R}}{\chi_{Total,Acum}} \quad \chi_{Ag,Acum} = \frac{\chi_{Ag,R}}{\chi_{Total,Acum}}$$

Y la masa total de gases es:

$$M_{Tgas} = \chi_{gasLP,R} M_R + \chi_{gasseco,R} M_R$$

A5.2.4. Modelo matemático para el esquema de 6 compuestos aglomerados.

Reactor:

$$\frac{d\Gamma_F}{d\tau} + \psi_z \frac{d\Gamma_F}{d\xi} + a_0 t_{ref} \left(\frac{k_{1111}\eta_{1111} + k_{1112}\eta_{1112} + k_{112}\eta_{12}}{k_{112}\eta_{112} + k_{12}\eta_{12}} \Gamma_F \right) = 0 \quad (A5.24)$$

$$\frac{d\Gamma_{ACL}}{d\tau} + \psi_z \frac{d\Gamma_{ACL}}{d\xi} - a_0 t_{ref} \left(\frac{k_{1111}\eta_{1111}\alpha_{1111}\Gamma_F - k_{21}\eta_{21}\alpha_{21}\Gamma_{ACL} - k_{31}\eta_{31}\alpha_{31}\Gamma_{ACL} - k_{41}\eta_{41}\alpha_{41}\Gamma_{ACL} - k_5\eta_5\alpha_5\Gamma_{ACL}}{k_{31}\eta_{31}\alpha_{31}\Gamma_{ACL} - k_{41}\eta_{41}\alpha_{41}\Gamma_{ACL} - k_5\eta_5\alpha_5\Gamma_{ACL}} \right) = 0 \quad (A5.25)$$

$$\frac{d\Gamma_{gna}}{d\tau} + \psi_z \frac{d\Gamma_{gna}}{d\xi} - a_0 t_{ref} \left(\frac{k_{1112}\eta_{1112}\alpha_{1112}\Gamma_F - k_{22}\eta_{22}\alpha_{22}\Gamma_{gna} - k_{32}\eta_{32}\alpha_{32}\Gamma_{gna} - k_{42}\eta_{42}\alpha_{42}\Gamma_{gna} + k_5\eta_5\alpha_5\Gamma_{ACL}}{k_{32}\eta_{32}\alpha_{32}\Gamma_{gna} - k_{42}\eta_{42}\alpha_{42}\Gamma_{gna} + k_5\eta_5\alpha_5\Gamma_{ACL}} \right) = 0 \quad (A5.26)$$

$$\frac{d\Gamma_{gLP}}{d\tau} + \psi_z \frac{d\Gamma_{gLP}}{d\xi} - a_0 t_{ref} \left(k_{112}\eta_{112}\alpha_{112}\Gamma_F + k_{41}\eta_{41}\alpha_{41}\Gamma_{ACL} + k_{42}\eta_{42}\alpha_{42}\Gamma_{gna} \right) = 0 \quad (A5.27)$$

$$\frac{d\Gamma_{gs}}{d\tau} + \psi_z \frac{d\Gamma_{gs}}{d\xi} - a_0 t_{ref} \left(k_{112}\eta_{112}\alpha_{112}\Gamma_F + k_{31}\eta_{31}\alpha_{31}\Gamma_{ACL} + k_{32}\eta_{32}\alpha_{32}\Gamma_{gna} \right) = 0 \quad (A5.28)$$

$$\frac{d\Gamma_{ck}}{d\tau} - a_0 t_{ref} (k_{12}\eta_{12}\alpha_{12}\Gamma_F + k_{21}\eta_{21}\alpha_{21}\Gamma_{ACL} + k_{22}\eta_{22}\alpha_{22}\Gamma_{gna}) = 0 \quad (A5.29)$$

Acumulador transitorio: ahora que ya se tienen los 6 compuestos aglomerados separados se considera que el gas LP y gas seco van a cromatografía y, la carga que no reacciona, el aceite cíclico ligero[ACL] y la gasolina van al acumulador de líquidos.

La fracción de productos que sale del reactor es

$$\chi_{Total,R} = \chi_{F,MAT} + \chi_{ACL,MAT} + \chi_{gna,MAT} + \chi_{gas\ seco,MAT} + \chi_{gasLP,MAT}$$

$$\chi_{F,R} = \frac{\chi_{F,MAT}}{\chi_{Total,R}} \quad \chi_{ACL,R} = \frac{\chi_{ACL,MAT}}{\chi_{Total,R}} \quad \chi_{gna,R} = \frac{\chi_{gna,MAT}}{\chi_{Total,R}}$$

$$\chi_{gas\ seco,R} = \frac{\chi_{gas\ seco,MAT}}{\chi_{Total,R}} \quad \chi_{gasLP,R} = \frac{\chi_{gasLP,MAT}}{\chi_{Total,R}}$$

De la ecuación (A5.7) y adimensionalizando:

$$\frac{d\chi_{F,Acum}}{d\tau} = \frac{\chi_{F,R} \mu_R \dot{m}_{iny} t_{ref}}{M_{Acum}} \quad (A5.30)$$

$$\frac{d\chi_{ACL,Acum}}{d\tau} = \frac{\chi_{ACL,R} \mu_R \dot{m}_{iny} t_{ref}}{M_{Acum}} \quad (A5.31)$$

$$\frac{d\chi_{gna,Acum}}{d\tau} = \frac{\chi_{gna,R} \mu_R \dot{m}_{iny} t_{ref}}{M_{Acum}} \quad (A5.32)$$

Aquí: $M_{Acum} = M_{F,Acum} + M_{ACL,Acum} + M_{gna,Acum} = m_F - M_{ck} - M_{Tgas}$

Las fracciones de productos que van al acumulador de líquidos son:

$$\chi_{Total,Acum} = \chi_{F,R} + \chi_{ACL,R} + \chi_{gna,R}$$

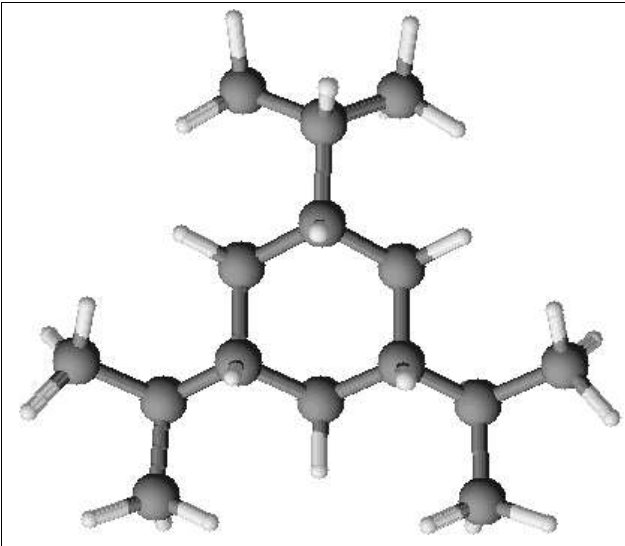
$$\chi_{F,Acum} = \frac{\chi_{F,R}}{\chi_{Total,Acum}} \quad \chi_{ACL,Acum} = \frac{\chi_{ACL,R}}{\chi_{Total,Acum}} \quad \chi_{gna,Acum} = \frac{\chi_{gna,R}}{\chi_{Total,Acum}}$$

Y la masa total de gases es:

$$M_{Tgas} = \chi_{gasLP,R} M_R + \chi_{gas\ seco,R} M_R$$

APÉNDICE A6

Características fisicoquímicas de la carga (TIPB) y productos**Tabla A6.1.** Características fisicoquímicas del 1,3,5-tri-isopropil benceno

Sinónimos:	
Formula empírica:	
C ₁₅ H ₂₄	
Peso molecular:	
204.357 Da	
Diámetro molecular:	
9.4 Å	
Punto de ebullición:	
232 – 236 ° C	
Densidad:	
0.845 g/cm ³ @ 25 °C	

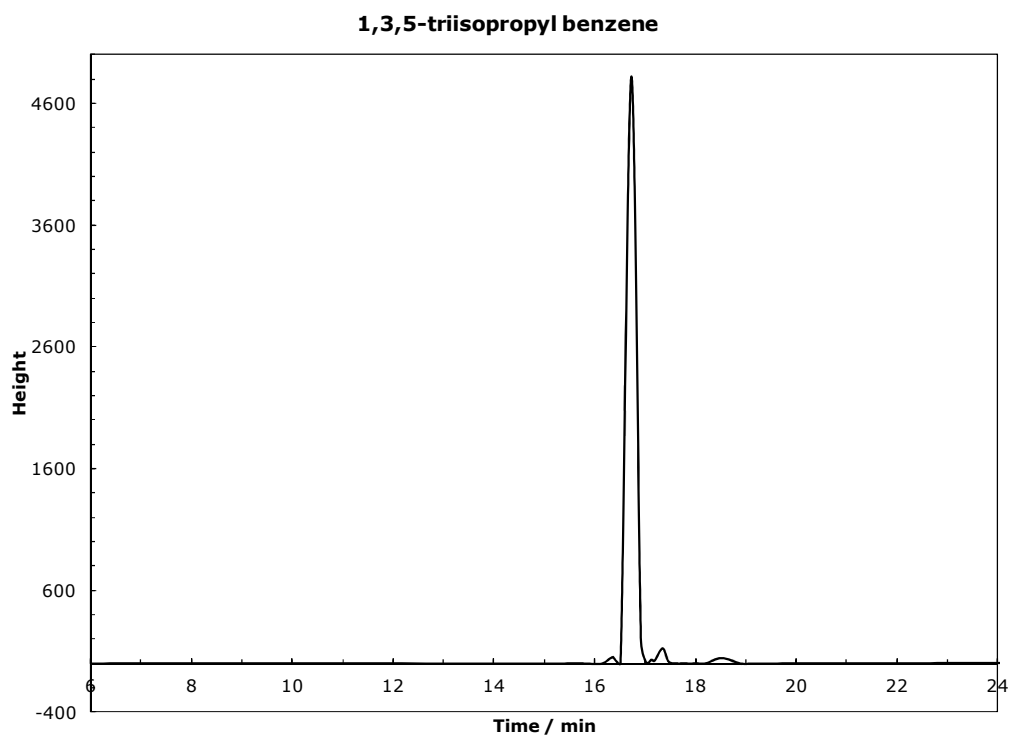
**Figura A6.1.** Análisis por cromatografía de gases del 1,3,5, tri-isopropil benceno.

Tabla A6.2. Características fisicoquímicas del 1,3-di-isopropil benceno

Sinónimos:	
3-Isopropylcumene	
Formula empírica:	
$C_{12}H_{18}$	
Peso molecular:	
162.271 Da	
Diámetro molecular:	
8.4 Å	
Punto de ebullición:	
203° C	
Densidad:	
0.856 g/cm ³ @ 25 °C	

Tabla A6.3. Características fisicoquímicas del Cumeno

Sinónimos:	
Isopropil benceno	
Formula empírica:	
C_9H_{12}	
Peso molecular:	
120.19 Da	
Diámetro molecular:	
6.8 Å	
Punto de ebullición:	
152 - 154° C	
Densidad:	
0.864 g/cm ³ @ 25 °C	

Tabla A6.4. Características fisicoquímicas del Benceno

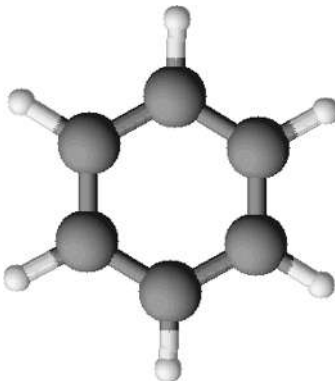
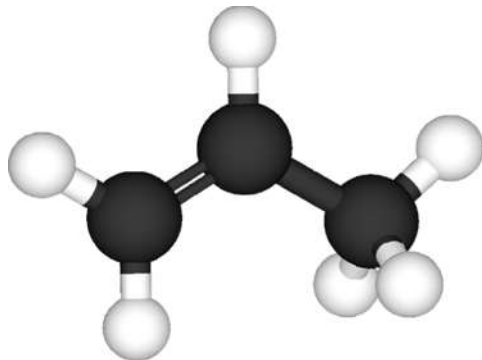
Sinónimos:	
Benzol	
Formula empírica:	
C_6H_6	
Peso molecular:	
78.1121 Da	
Diámetro molecular:	
4.96 Å	
Punto de ebullición:	
80.05° C	
Densidad:	
8765 g/cm ³ @ 20 °C	

Tabla A6.5. Características fisicoquímicas del Propileno

Sinónimos:	
Formula empírica:	
C_3H_6	
Peso molecular:	
42.1 Da	
Diámetro molecular:	
Å	
Punto de ebullición:	
-48 ° C	
Densidad:	
1.81 g/cm ³ @ 25 °C	

APÉNDICE A7

Determinación de la actividad catalítica.

Los poros del catalizador se bloquean por la formación y depósito de coque en su superficie; por tanto, se requiere determinar la actividad catalítica después de reacción, para lo cual son necesarios datos cinéticos. Debido a que no contamos con los datos cinéticos de cada reacción, proponemos que las reacciones sigan pseudo-primer orden, por lo que la evaluación del modulo de Thiele (Ec. A7.1) para la reacción de formación de coque, estará en función de la difusividad efectiva de la molécula reactiva.

$$\phi_{S,j}^2 = \frac{R_S}{9} \left(\frac{k_{TIPB \rightarrow Coque}}{D_{ef,TIPB}} \right) \quad (A7.1)$$

Partiendo de la expresión para la difusividad efectiva (1.43), se tiene que para el catalizador de equilibrio antes de reacción, la difusividad efectiva está dada por la siguiente ecuación (A7.2).

$$D_{ef,TIPB}^{EC} = \frac{\varepsilon_p^{EC}}{\tau^{EC}} D_{TIPB} \quad (A7.2)$$

Aquí:

τ^{EC} : tortuosidad en el catalizador de equilibrio antes de reacción.

ε_p^{EC} : fracción volumétrica ocupada por los poros del catalizador de equilibrio (antes de reacción).

D_{TIPB} : coeficiente de difusividad molecular para el TIPB.

Si suponemos que τ^{EC} y $k_{g,TIPB}$ se conservan, es posible obtener la fracción volumétrica para cada reacción y proponiendo las siguientes relaciones para la difusividad efectiva considerando la temperatura de cada reacción (T_j) y su tiempo de residencia.

$$\frac{D_{ef,TIPB}^{Tj}}{D_{ef,TIPB}^{EC}} = \frac{\varepsilon_p^{Tj}}{\varepsilon_p^{EC}} \quad (A7.3)$$

Por tanto la relación para el modulo de Thiele en cada temperatura.

$$\frac{(\phi_S^2)^{Tj}}{(\phi_S^2)^{EC}} = \frac{\varepsilon_p^{EC}}{\varepsilon_p^{Tj}} \quad (A7.4)$$

Ahora, para la velocidad de reacción observada, se tiene para el catalizador de equilibrio considerando que mantiene su volumen de poros

$$r_{obs}^{EC} = a^{EC} k C_{TIPB} \quad (A7.5)$$

Si se considera que la actividad catalítica de catalizador antes de reacción es igual a la actividad inicial (a_0), se deduce que $a_0 \equiv \eta_G^{EC}$, por lo que la velocidad observada es:

$$r_{obs}^{EC} = \eta_G^{EC} k C_{TIPB} \quad (A7.6)$$

En el caso de las velocidades de reacción observadas para los experimentos, tenemos que:

$$r_{obs}^{Tj} = a^{Tj} k C_{TIPB} \quad (A7.7)$$

Partiendo la actividad catalítica propuesto en éste proyecto, $a^{Tj} = a_0 \eta_G^{Tj}$, y tomando $a_0 \equiv \eta_G^{EC}$ para la actividad inicial, la velocidad de reacción observada será:

$$r_{obs}^{Tj} = \eta_G^{EC} \eta_G^{Tj} k C_{TIPB} \quad (A7.8)$$

Por tanto, la relación de las velocidades observadas.

$$\frac{r_{obs}^{Tj}}{r_{obs}^{EC}} = \frac{\eta_G^{EC} \eta_G^{Tj} kC_{TIPB}}{\eta_G^{EC} kC_{TIPB}} \quad (A7.9)$$

$$\frac{r_{obs}^{Tj}}{r_{obs}^{EC}} = \eta_G^{EC} \left(\frac{\varepsilon_p^{Tj}}{\varepsilon_p^{EC}} \right) \quad (A7.10)$$

APÉNDICE A8

Artículos publicados basados en el presente trabajo de tesis.

Tracking Catalyst Activity during Fluidized-bed Catalytic Cracking

Gladys Jiménez-García,[†] Ricardo Aguilar-López,[‡] Elizabeth León-Becerril,[†] and Rafael Maya-Yescas^{*†}

Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo Edificio M, Ciudad Universitaria, 58060 Morelia, Michoacán, México, and Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Av San Pablo No 180, Reynosa-Tamaulipas, 02200 México, D.F., México

Fluidized-bed catalytic cracking (FCC) of vacuum gas oils, which produces aggregated value liquid fuels such as gasoline and liquid petroleum gas, is an important process in petroleum refining. Cracking reactions take place in risers, which are transported solid bed devices. In order to model risers it is necessary to develop kinetic schemes; however, complex catalyst deactivation, reaction paths, and nonisothermal behavior of these adiabatic units make it difficult to propose accurate schemes. The main mechanism of catalyst deactivation has been under research for more than 60 years, being related to coke formation during FCC reactions and the consequent active sites coverage and catalyst's pore blockage. Although it is usual to model these phenomena as a function of "time-on-stream", it is possible to explain it in terms of effectiveness factors. If pore blockage is noticeable, then different activity related to each reactant is reflected by the relative magnitude of individual effective diffusion coefficients; unfortunately, these transport parameters are difficult to measure. In this work, a theoretical methodology based on the comparison of yield to products from different feed stocks is proposed to track catalyst activity dynamics; estimation functions are based on fundamental transport parameters, mainly effective diffusion, inside the catalyst particle. Experimental results obtained in microactivity tests and industrial reactors are used to adjust values of catalytic activity and probe the approach proposed; simulation results for an industrial riser reactor confirm the satisfactory description of the activity profiles.

Introduction

Fluidized-bed catalytic cracking (FCC) of vacuum gas oils, which produces aggregated value liquid fuels (mainly gasoline and liquid petroleum gas), is an important process in petroleum refining. In order to model cracking in risers it is necessary to develop kinetic schemes; the complex reaction pathways, the unavoidable catalyst deactivation¹ by coke deposition, and the nonisothermal behavior of the reactor make it difficult to propose accurate schemes.² During cracking reactions, the main mechanism of catalyst deactivation is related to the coke formation which in a first stage leads to an active sites coverage by coke molecules adsorption and, in a later stage, to pore blockage due to the growth of coke layers. There are two possible paths for catalytic coke formation: the first is related to dehydrogenation reactions catalyzed by nickel deposited on the external surface of the catalyst, and the second is due to the reaction of feedstock and some products on zeolite catalytic sites. Both mechanisms are sequential and/or parallel.¹

It has been pointed out that retention of coke molecules is due to trapping in the cavities (or at channel intersections); the coking rate is all the faster when the spaces available near the acid sites are large and when the coke precursors desorb slowly. There is no site poisoning by coke; deactivation occurs through the three following modes: (i) limitation of the access to the active sites, (ii) blockage of the access to the sites, and (iii) blockage of the access to the sites (pores' mouth) in which there are no coke molecules.³

Although it is usual to model these phenomena in empirical ways,⁴ there are fundamental studies that help to understand them.^{5,6} If the pores' mouth blockage is noticeable, then different

activity related to each reactant is reflected by the relative magnitude of individual diffusion coefficients;⁷ unfortunately, these transport parameters are difficult to measure.

During catalytic cracking, as a consequence of the formation of coke that can grow to a size able to block a pore's mouth, sites located after a pore's mouth blockage or between two blocked places are not accessible, so they have to be considered as disabled. Because there are not preferential locations for site coverage and the subsequent pore blockage, Froment and Bischoff⁷ have used a stochastic approach to measure the catalytic activity decay. In these terms the function of deactivation turns into the probability that a site is accessible for a hydrocarbon reactant; therefore, the deactivation function depends on structural aspects of the pores, for example, mouth diameter and the distribution of the acid sites. Besides, authors also assumed that, even when the size of coke and its influence depends on pore topology, during operation it depends on operating conditions (mainly temperature and cat-to-oil ratio) and cannot exceed the average pore diameter.⁷ The blockage of pores is caused by coke, even when there are no gradients of concentration inside the pore, i.e., when there are not diffusion limitations. This interpretation of the loss in the catalytic activity is very difficult to apply in industrial practice.

In order to avoid these difficulties, Corella and co-workers^{8–10} have proposed to use different deactivation functions, in terms of "time-on-stream", depending on the chemical nature of the reactant in a kinetic scheme, such as the one developed by Guisnet et al.³ It is important to emphasize that their experimental results are well correlated after consideration of different deactivation rates for the three lumped compounds considered (gas oil, gasoline and coke + gases). Although this is the expected result, the fitting of parameters of catalyst activity functions was performed after several simplifications of the kinetic mechanism; for instance assuming the effectiveness factor to be 1.0 for every reaction along the reaction time. As

* To whom correspondence should be addressed. Tel.: (+52-443) 3223500 × 3011. Fax: (+52-443) 3167176. E-mail: rmayay@umich.mx.

[†] Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

[‡] Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco.

it has been shown,² this situation is not very probable; after evaluating the apparent activation energy for whole conversion of industrial feedstock, the obtained value was about $E/R_g = (17.153 \pm 1.327)$ K, which is typical of mass transfer control of the kinetic mechanism. If mass transfer rate, either at the fluid–solid interphase or because of intraparticle diffusion, is the controlling step, the apparent activation energy will be the same for all the reactions in which a molecule is taking place.

It is important to address some areas of interest that are still up in the air, for example, what is the value of the observed catalyst activity just at the riser outlet? If there are many different reactants, why is an oversimplified model (such as $a = a_0 \exp(-\alpha C_C^7)$) able to “represent” the so-called “catalyst deactivation”? Is it really representing something as complex as catalyst activity? This model has been accepted for more than 60 years and is still used in refineries, mainly because the use of this kind of “black-box model” is comfortable. Therefore it is necessary to improve this interpretation of the catalyst activity by taking into account transport phenomena, currently based only in the qualitative observation that the catalyst, when sampled from the riser outlet or at the end of a microactivity test (MAT) experiment, is completely black, which should mean that it is covered by coke.

Another important fact is that coke production and, consequently, catalyst activity are feedstock dependent,^{7,11} for instance, hydrotreated gas oils exhibit lower tendency to produce coke compared to so-called conventional feedstock at the same operating conditions for a given catalyst.¹¹ Therefore, for equal “time-on-stream” and the same operating conditions, the catalyst in contact with the hydrotreated feedstock would exhibit lower deactivation.¹¹

Many works^{1,3–6,8–13} are focused on coke production during the cracking reactions taking place on zeolites. This phenomenon, referred in this work as “chemical deactivation”, is very important; however, during industrial FCC processes the catalyst used consists, mainly, of a matrix made of alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) that supports the active zeolite. Commercial catalysts usually, exhibit negligible matrix activity when fresh. This catalyst moves from riser to regenerator, performing many cycles, contacting and reacting with feedstock, and being “regenerated” by burning-off the coke from its surface. The catalyst that comes from the regenerator to the riser, called “equilibrium catalyst”, consists of a mixture of particles that exhibits disperse residence time distribution. After the state of “equilibrium catalyst” has been reached, the matrix is not the fresh one. Additionally, feedstock contains some metallic particles, among them Ni, V, Fe, Na, and K that deposit on the catalyst surface following different deposition mechanisms. Nickel, in particular, deposits close to the catalyst surface.¹³ At FCC operating conditions, this metal actuates as dehydrogenating catalyst;^{13,14} therefore, the aged matrix is exhibiting some activity. It has been pointed out that coke formation on the catalyst could be provoked by dehydrogenation of naphthenic molecules, or dehydrogenation plus cyclization of paraffins that, finally, will lie on the alumina surface. In this case, a new bifunctional catalyst has been generated during the normal operating cycle; large feedstock molecules could react on the catalyst surface generating coke precursors that could deposit very close to the pores’ mouth. In this case, pores are blocked and reactant molecules cannot enter through the active sites, located in the zeolite that is inside the matrix. Moreover, this situation happens in industrial systems: the probe is that fresh catalyst exhibits a bright color (similar to cream) and spent catalyst is completely black. If the chemical phenomenon would be the only one happening, it would not be

possible to “watch” this severe change of color. This phenomenon, related to the formation of an external layer of coke that blocks the pores and had never touched the zeolite, is called “physical deactivation” in this work.

Finally, kinetic parameters are inferred from yield to products obtained in laboratory or bench scale reactors such as the MAT.¹⁵ In this reactor that operates under isothermal conditions it is possible to adjust injection time and/or weight hourly space velocity; liquid products are received in a semibatch accumulator and gases are monitored continuously in a gas chromatographer, for example. This feature makes difficult the interpretation of results in order to model the continuous industrial units, a topic that has been under discussion for a while.² Nevertheless, it is important to note that prediction of yield to products obtained during experimentation in MAT reactors is useful for operation of industrial riser reactors, despite the different times-on-stream and hydrodynamics of both reactors; this situation has been explained as mass transfer control of the whole kinetic process.¹⁶ This observation is in agreement with some studies carried out along riser reactors.¹⁷ Experimental evaluation of activation energies¹⁸ and values of instantaneous kinetics² are used, then the value of frequency factors are assessed simulating the MAT unit and modeling the dynamic change of concentration of liquid products in order to obtain experimental yields.¹⁶

Therefore, in this work a theoretical methodology based on the comparison of yield to products from different feed stocks is proposed to track catalyst activity dynamics. Estimation functions are based on fundamental transport parameters inside the catalyst particle. This work is considering coke precursors only; catalytic coke is not considered. Experimental results obtained in MAT and industrial reactors are used to adjust activity functions and probe the approach proposed.

Theoretical Strategy

Due to the small diameter of FCC catalyst particles ($55 \mu\text{m} \leq d_p \leq 70 \mu\text{m}$), it is expected that the whole reaction process is to be controlled by interphase mass transfer;¹⁷ also, the thermal profile inside the catalyst and in the boundary layer is considered small. Along this study, activity decay observations have been interpreted as a combination of controlling steps, from control by diffusion inside the catalyst particle to control by mass transfer at the gas–solid interphase. Both physical situations are not in conflict, because it is possible to see that effective (observable) reaction rate is similar in the two cases. Also, isotropic particles are assumed; so this description proportionates average results. Topics such as actual pore distribution and/or acidity strength or distribution in the zeolite are out of the scope of this study.

First, considering the case of a fluid in contact with a solid catalyst and observing (for simplicity) an effective first-order reaction, it is possible to define the j -th reaction rate as follows:

$$V_p r_{\text{sup},j} = V_p k_{r,j} C_{\text{sup},i} \quad (1)$$

Here, V_p is the particle volume, $r_{\text{sup},j}$ is the rate of reaction, $k_{r,j}$ is the j -th rate constant, and $C_{\text{sup},i}$ is the concentration of the i th reactant evaluated at the catalyst surface.

The reactant is supplied by mass transfer from the bulk of the fluid to the catalyst surface (eq 2).

$$A_s N_i = k_g A_s (C_{\text{bulk},i} - C_{\text{sup},i}) \quad (2)$$

Here, A_s is the external surface area of the particle, N_i is the mass flow at the gas–solid interphase, k_g is the mass transfer coefficient, and $C_{\text{bulk},i}$ is the concentration of the i th reactant evaluated in the bulk.

In steady state both rates, transfer and surface reaction, are the same;⁷ therefore, it is possible to eliminate the unknown $C_{\text{sup},i}$ (eq 3) from the reaction rate (eq 1) and to obtain a representation of the effective reaction rate as a ‘resistances-in-series’ model (eq 4).

$$V_P(r_j)_{\text{obs}} = V_P r_{\text{sup},j} = A_S N_i \Rightarrow C_{\text{sup},i} = \frac{k_g a_V}{k_{r,j} + k_g a_V} C_{\text{bulk},i} \quad (3)$$

$$(r_j)_{\text{obs}} = k_{r,j} \left(\frac{k_g a_V}{k_{r,j} + k_g a_V} \right) C_{\text{bulk},i} = \left(\frac{1}{k_g a_V} + \frac{1}{k_r} \right)^{-1} C_{\text{bulk},i} \equiv k_{\text{app},j} C_{\text{bulk},i} \quad (4)$$

Here, $a_V = A_S/V_P$ is the specific external surface area of the particle, and $k_{\text{app},j}$ is the j -th ‘apparent’ reaction coefficient.

In the case when the whole reaction process is controlled by interphase mass transfer ($k_r \gg k_g$ ¹⁷), the observable reaction rate is given by (eq 5). The same result is obtained for more complicated expressions of the reaction rate.⁷

$$(r_j)_{\text{obs}} \approx k_g a_V C_{\text{bulk},i} \quad (5)$$

Second, it has been observed that feedstock (large) molecules are hindered by pore blockage after coke production, whereas gasoline (small) molecules do experiment this phenomenon later.^{6,9} This situation is related, mainly, to a severe decrease of effective diffusion coefficients (eq 6) for each kind of molecule.⁷ Now, it is possible to model the effective change of individual diffusion coefficients as a function of the decrease of diffusion area after the pore’s mouth blockage due to coke production; in consequence there are different Thiele moduli for each reaction, which increase proportionally to the yield to coke. This situation will decrease the observable reaction rate of each reaction, which means that the catalyst is exhibiting deactivation. Moreover, because diffusion coefficient is different for each reacting molecule, then deactivation for each reaction will be different, or “selective”, as is the expected situation.^{6,9}

$$\frac{1}{D_{\text{eff},i}} = \frac{\tau}{\varepsilon D_i} + \frac{1}{D_{K,i}} \quad (6)$$

Here, $D_i = 0.0018583 \{ [T^{3/2} / (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}] / P_r \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB} \}$ is the molecular diffusion coefficient and $D_{K,i} = 4/3 r_p [(2/\pi)(R_g T / M_A)]^{1/2}$ is the Knudsen diffusion coefficient for the i th lump, ε is the internal void fraction of the catalyst, and τ is the tortuosity factor.⁷

Once D_{eff} has been calculated for each lump, it is possible to evaluate the Thiele modulus for the j th reaction in which the i -th lump participates as reactant (eq 7).

$$\phi_j = \frac{V_P}{A_S} \left(\frac{k_{0,j} \exp\left(-\frac{E_j}{R_g T}\right)}{D_{\text{eff},i}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

For first-order reactions (for simplicity) inside an isothermal pellet (z -coordinate), mass balance for the i th reactant follows (eq 8).

$$D_{\text{eff},i} \frac{d^2 C_i}{dz^2} - C_i \sum_j k_j = 0 \quad (8)$$

If there are interphase resistances for mass transfer, then boundary conditions are as shown in eqs 8a and 8b.

$$\frac{dC_i}{dz} \Big|_{\text{center}} = 0 \quad (8a)$$

$$k_g (C_{\text{bulk},i} - C_{\text{sup},i}) = D_{\text{eff},i} \left(\frac{dC_i}{dz} \right)_{\text{sup}} \quad (8b)$$

Here C_i is the concentration of the i th reactant inside the catalyst particle.

Solution of the differential mass balance (eq 8) yields eq 9.

$$\frac{C_i}{C_{\text{bulk},i}} = \frac{\cosh(\phi_j z / (V_P/A_S))}{\cosh \phi_j + [D_{\text{eff},i} \phi_j / (V_P k_g / A_S)] \sinh \phi_j} \quad (9)$$

By substituting the concentration profile given by eq 9 into the definition of the effectiveness factor for the j th reaction (eq 10), it is possible to obtain eq 11.

$$\eta_{G,j} = \frac{\int_{V_P} r_j(C_i) dV_P}{V_P r_j(C_{b,i})} \quad (10)$$

$$\frac{1}{\eta_{G,j}} = \frac{1}{\eta_j} + \frac{\phi_j^2}{Bi'_m} \quad (11)$$

Here $Bi'_m = k_g(V_P/A_S)/D_{\text{eff},i}$ is the modified Biot number for mass transfer^{7,19} and $\eta_j = (\tanh \phi_j)/\phi_j$ is the effectiveness factor for the case when there is not resistance to mass transfer at the interphase.

As the Thiele modulus increases, $\lim_{\phi_j \rightarrow \infty} \eta_j \approx 1/\phi_j$; therefore $\lim_{\phi_j \rightarrow \infty} \eta_{G,j} \approx \phi_j^2/Bi'_m$. Now, evaluating the observed reaction rate (eq 12), it is possible to find several interesting points:

$$(r_j)_{\text{obs}} = \eta_{G,j} (r_j)_b = \frac{Bi'_m}{\phi_j^2} (r_j)_b = \frac{k_g}{(V_P/A_S) \cdot \sum_j k_j} \cdot C_{\text{bulk},i} \sum_j k_j = k_g a_V C_{\text{bulk},i} \quad (12)$$

(a) Observed reaction rate is proportional to the concentration of the reactant in the gas–solid interphase, which is exactly the same result obtained in (eq 5) and justifies the fact that reactions can be considered as first-order ones.

(b) Internal resistance to mass transfer can lead to a situation similar to the one exhibited by mass transfer control at the interphase, because the catalyst particle is not being completely used.¹⁶ It means that coke formation close to the pores’ mouth is provoking the reaction to take place close to the catalyst surface.

(c) By performing laboratory experiments at different temperatures, it is possible to calculate the apparent activation energies; if their value tends to be very small then control by interphase mass transfer can be assessed, else if their values tend to be smaller than the ones expected for intrinsic chemical reaction (about one-half⁷), then possible control by intraparticle diffusion is taking place. It is common to see small values for activation energies, varying in the range from control by diffusion inside the catalyst particle to control by mass transfer at the gas–solid interphase.^{2,18}

(d) Because the observed effectiveness factor is different for each reactant, as consequence of the different effective diffusivities, the decay of kinetic rate (catalyst deactivation) is observed as selective.

As it has been shown,^{6,10} coke deposition on catalyst affects the rates of cracking reactions of feedstock and gasoline to a different extent. Larger size molecules contained in the feed exhibit a faster decrease of effective diffusivity; therefore, access to pores of the catalyst becomes more difficult.⁷ In contrast, lighter lumps, such as of gasoline, and those of smaller size diffuse faster into pores and react inside the particle. This different behavior between feedstock and gasoline implies that the cracking rate on active sites is different; therefore, cracking

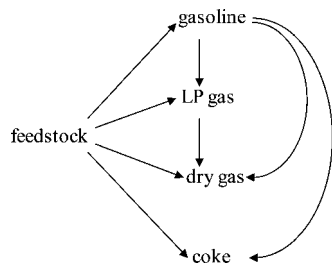
Figure 1. Five-lump kinetic scheme.¹⁸

Table 1. Equilibrium Catalyst Properties

property	CAT1	CAT2
average bulk density, g/cm ³	1.053	0.985
total specific surface area (BET), m ² /g	88	152
average micropore surface area, m ² /g	44	120
average particle size, μm	65	53
average pore volume, cm ³ /g	0.153	0.125
average micropore diameter, nm	6.92	3.28
equilibrium MAT activity, ¹⁵ wt %	55.6	67.1
total carbon, wt %	0.091	0.078

kinetics of feedstock and gasoline is affected by catalyst deactivation under different rates.^{6,8} Assuming that this physical deactivation is affecting reaction rates faster than the chemical deposition of coke inside the zeolite, it is possible to model the decrease of catalyst activity in terms of transport (effective diffusion, in this case) parameters. Therefore, a selective deactivation model that considers different diffusion effects over each reactant in the reaction network would be more accurate to predict product distribution and selectivity than semiempirical models that take into consideration a uniform deactivation of the catalyst; this phenomenon is called physical deactivation. Considering the effectivity for the *j*th reaction as the measure of activity (eq 13) reflects the desired selectivity and does not introduce semiempirical parameters.

$$a_j = a_{0,j} \eta_{G,j} \quad (13)$$

Here a_j is the catalyst activity observed by the *j*th reaction and $a_{0,j}$ is the value of the activity at $t = 0$ for the bench-scale MAT reactor or at riser inlet for the industrial reactor.

The five-lump kinetic scheme (Figure 1) proposed by Ancheyta-Juárez et al.,¹⁸ which consists of five observable products (feedstock, gasoline, LP gas, dry gas, and coke) and eight reactions, is used to model both the bench-scale MAT reactor and the industrial riser. Frequency factors were evaluated following the methodology suggested by Jiménez-García et al.¹⁶

Results and Discussion

Two commercial equilibrium catalysts, labeled CAT1 and CAT2 (Table 1), were used in a bench-scale MAT reactor¹² and in an industrial riser.^{20,21} It is important to note that physical and structural properties are far from those expected for fresh catalyst because of the particular operating conditions to which both catalysts were exposed. Further details are proprietary.

Evaluation of effective diffusivities (eq 1) for gasoline and feedstock was performed at three temperatures (793, 808, and 823 K) and for two different types of feedstock, called “untreated” (straight vacuum gas oil) and “hydrotreated” (mild hydrotreated vacuum gas oil) (Table 2).

From the results presented for CAT1 (Table 3) and CAT2 (Table 4), it is possible to conclude that Thiele moduli are essentially conversion dependent rather than feed and catalyst dependent. It is important to consider that effective diffusivity

Table 2. Feedstock Properties

property/feedstock	untreated	hydrotreated
density (g/cm ³ at 20 °C), ASTM D-1298-99 ²²	0.9071	0.8887
viscosity (cSt at 40 °C), ASTM D-455-97 ²³	37.57	58.46
RI (at 20 °C), ASTM D-1218-99 ²⁴	1.505	1.496
Conradson carbon (wt %), ASTM D-524-00 ²⁵	0.14	0.05
sulfur (wt %), ASTM D-4294-98 ²⁶	1.452	0.14
basic nitrogen (wt ppm), ASTM D-4629-96 ²⁷	233	67
composition (P/N/A), ASTM D 3238-95 ²⁸	62/20/18	65/21/15
H ₂ content (wt %)	13.07	13.83
distillation data, ASTM D-1160-02 ²⁹		
10% vol. (°C)	367	366
50% vol. (°C)	449	463
90% vol. (°C)	528	541

Table 3. Frequency Factors and Initial Thiele Modulus (Eq 7), CAT1

reaction	untreated		hydrotreated	
	k_0, s^{-1}	ϕ	k_0, s^{-1}	ϕ
feedstock → gasoline	699.0	0.0042	728.0	0.0043
feedstock → LPG	46.7	0.0018	59.3	0.0020
feedstock → dry gas	1.1	0.0004	1.8	0.0003
feedstock → coke	1.000	0.0011	0.999	0.0006
gasoline → LPG	339.6	0.0007	430.0	0.0008
gasoline → dry gas	7.5	0.0010	15.9	0.0008
gasoline → coke	95.2	0.0005	105.5	0.0005
LPG → dry gas	0.01	0.0003	0.01	0.0003

Table 4. Frequency Factors and Initial Thiele Modulus (Eq 7), CAT2

reaction	untreated		hydrotreated	
	k_0, s^{-1}	ϕ	k_0, s^{-1}	ϕ
feedstock → gasoline	960.0	0.0049	1250.0	0.0056
feedstock → LPG	109.10	0.0024	175.00	0.0031
feedstock → dry gas	3.50	0.0005	4.30	0.0009
feedstock → coke	2.25	0.0016	1.00	0.0011
gasoline → LPG	415.0	0.0006	800.0	0.0009
gasoline → dry gas	3.00	0.0004	3.00	0.0004
gasoline → coke	136.0	0.0006	136.0	0.0006
LPG → dry gas	0.014	0.0003	0.012	0.0003

for gasoline is more than double that for the feedstock at the beginning of the reaction. The same evaluation was performed for CAT2 at three temperatures (793, 808, and 823 K) and for the two different types of feedstock, “untreated” and “hydrotreated” (Table 4). It is possible to notice that, again, even when the adjusted frequency factors are slightly different for each feedstock, initial Thiele modulus are very similar. In both cases, control by chemical reaction is observed at the beginning of the experiment, which means that $\eta_{G,j} = 1$ for every reaction.

During the cracking reactions, conversion increases and, as consequence of pore blockage by coke deposition, feedstock could tend from a Knudsen diffusion regime to a configurational diffusion phenomenon when the catalyst pore decreases its diameter to one-third of the original size; in contrast, gasoline diffusivity is close to its initial value. This pore decrease is attributed to coke deposition, generating a sensitive decrease in the effectiveness factor for the feedstock; consequently feedstock reactions are reflecting deactivation. Meanwhile, because gasoline has not reached the Knudsen regime, its reactions would not exhibit severe deactivation, coinciding with experimental observations.^{5,10}

Evaluating the effective diffusivity (eq 6) at different reaction conditions, which imply different average pore radii of the catalyst (Figure 2), it is possible to see a drastic decrease of these values as the catalyst pores are blocked by coke. Nevertheless, due to the different size of each lump, reflected

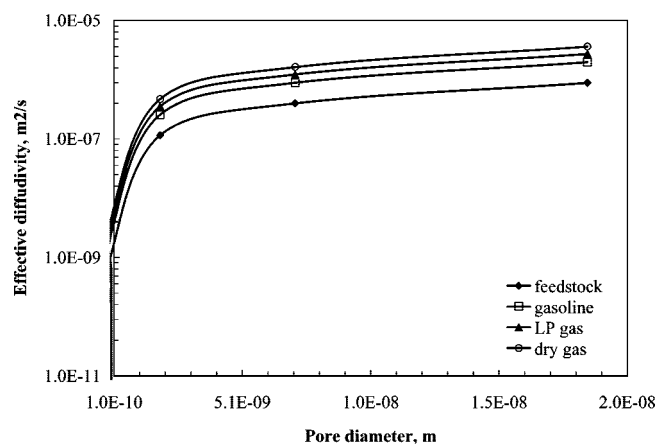


Figure 2. Effective diffusivity decay as a function of pore diameter.

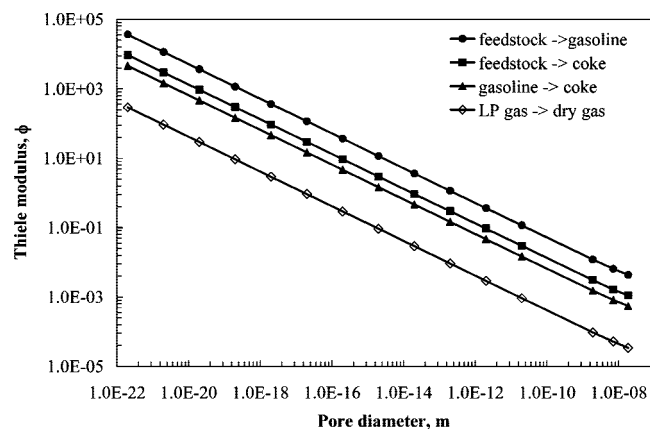


Figure 3. Change of the Thiele modulus as a function of pore diameter.

mainly by their molecular weights, lighter lumps exhibit higher diffusivities in the constrained diffusion region.

On the basis of values obtained for the effective diffusivity (eq 6), it is possible to evaluate the Thiele modulus (eq 7) for each reaction proposed (Figure 3). As the reaction progresses in time, the average pore diameter decreases due to coke deposition, suggesting that the Thiele modulus increases and showing that the reactant is consumed near the surface of the particle. Therefore the reactions are controlled by mass transfer, and their effective rates decrease. Consequently, this control does exhibit different values for each reaction.

Integrating the concentration profiles obtained inside the catalyst particle for each Thiele modulus in Figure 3, it is possible to evaluate the effectiveness factors (eq 10) for the same reactions (Figure 4). The value of the effectiveness factor is only assumed to be equal to one until the catalyst pores start to be blocked by coke. As the pore diameter decreases, due to the coke blockage, the value of the effectiveness factor decreases very fast. It should be noted that this decrease is observed at different average pore sizes, equivalent to different times-on-stream, for each reaction. Therefore, each reaction will exhibit different activity decay, which means selective catalyst deactivation, because of the different size of the molecules that participate in those reactions. This proposal is different from the one that assumes an effectiveness factor equal to 1 during the whole reaction time.^{8,9}

As an application example, data from Salazar-Sotelo et al.¹² are analyzed. They performed MAT experiments in the range of common operating conditions ($T \in \{520, 535, 550\}$ °C, C/O

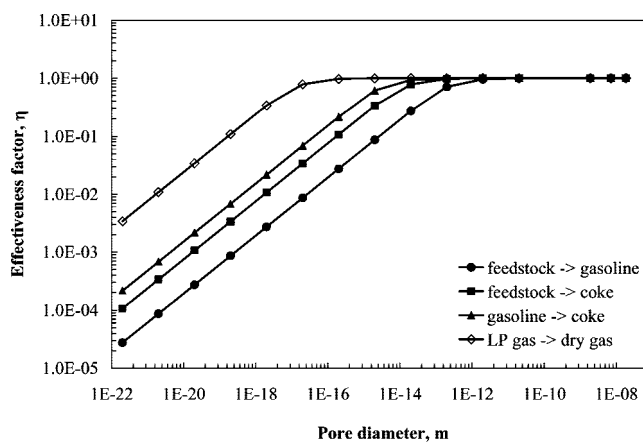


Figure 4. Decay of the effectiveness factor for some reactions, as a function of pore diameter.

Table 5. Catalytic Activity for the Cracking in a MAT Reactor (mass fraction)²

C/O	T_{rx} (°C)		
	520	535	550
6	0.649	0.497	0.381
4	0.441	0.259	0.216
3	0.235	0.176	0.169

(catalyst to oil ratio) $\in \{3, 4, 6\}$) and also simulated the unit using commercial software. Activity values for different conversions were calculated previously for the typical feedstock;² as an illustration, some values of the activity are shown in Table 5. It is possible to notice that catalytic coke deposited on the catalyst surface¹² can be correlated to observed catalyst activity for CAT1 (Figure 5), data for typical feedstock at 520 °C and C/O = 6. The same procedure was applied to CAT2, and the results (Figure 6) are very similar with the difference of the initial catalyst activity and the final activity reached.

Considering MAT data from Salazar-Sotelo et al.,¹² it is possible to notice that coke generated and deposited on the catalyst surface can be correlated to observed catalyst activity of CAT1 (Figure 5) for both kinds of feedstock; results are shown for three catalyst/oil ratios: 3, 4, 6. The same procedure was applied to CAT2, and results (Figure 6) are very similar with the difference of the initial catalyst activity only and also the final conversion reached. Profiles are in agreement with those proposed by Moustafa and Froment,⁶ who explained them in terms of single-event kinetics.

Here, some interesting observations can be assessed:

(a) In both catalysts, the effectiveness factor curves follow very similar trajectories.

(b) Deactivation exhibited by reactions in which feedstock participates as reactant is faster than the deactivation exhibited by reactions in which gasoline is the reactant.

(c) There is a very good correlation between yield to coke and decay of the effectiveness factors, which means that actual reaction rate is observed as it is taking place on deactivated catalyst.

Needless to say that at the end of the MAT standard reaction, yield to coke is about 5 wt % for both catalysts. At these coke levels, catalyst activity exhibited by feedstock reactions is less than 30% of the initial activity, which is an expected result from the average activity observed experimentally.² In contrast, gasoline reaction exhibits catalyst activity higher than 45% of the initial value, which means that the catalyst is still very active for gasoline overcracking. This result is also expected because

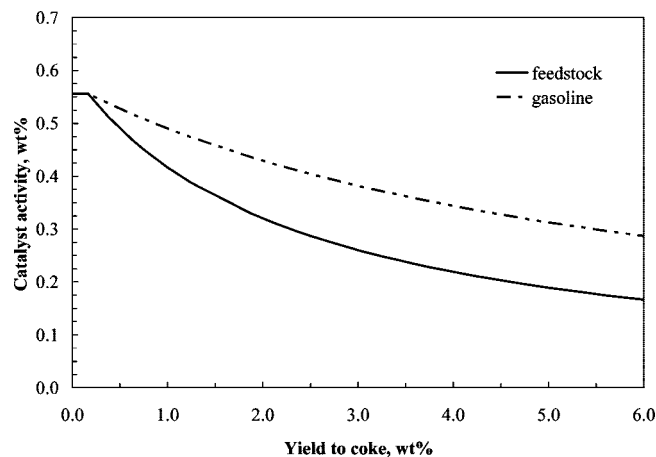


Figure 5. Catalyst activity as function of yield to coke, CAT1.

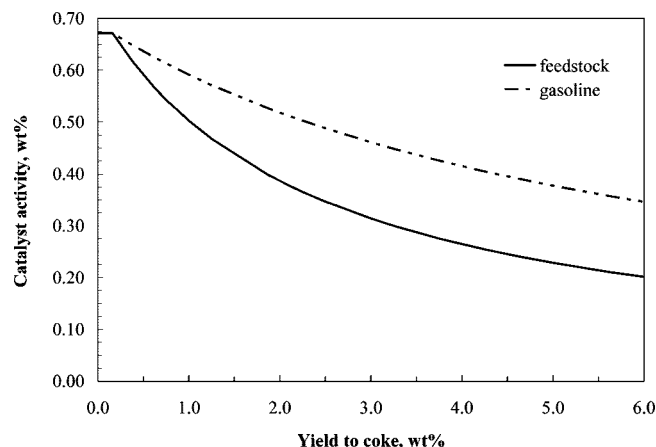


Figure 6. Catalyst activity as function of yield to coke, CAT2.

of the usual overcracking of gasoline observed if the reaction takes longer at laboratory reactors. Furthermore, both results exhibit selective deactivation depending on the reaction type, as has been observed.^{6,8,10} It is important to see that there is an initial plane activity profile, which means that for certain coke content catalyst deactivation would not be observed, but later its decay will be very obvious. This situation has been observed experimentally.²

Additionally, it is usual to model catalyst deactivation following exponential curves (e.g. $da/dt = -k_d a^n$)¹⁰ for time-on-stream^{1,4,8,10,18} or for yield to coke transformed into coke concentration.^{9,31} As can be observed, activity function evaluated from eq 13) follows a shape very similar to exponential decay, without the artificial introduction of such a function. The result is only due to blockage of the pores' mouth because of coke deposition during catalytic cracking. This phenomenon originates resistance to mass diffusion across the pore mouth, limiting the reaction rate, and is reflected as catalyst deactivation. Once a molecule that is diffusing very slowly across this pore mouth reaches the following free active site, it will react generating gaseous products and solid coke. This phenomenon would be reflected as a more constrained pore for reactants diffusion, hence mass transfer continues to be the controlling step and deactivation phenomenon proceeds.

In order to explore the behavior of the effectiveness as an activity factor, the yield to gasoline for different feedstock conversions was evaluated. The four experimental MAT data sets from Salazar-Sotelo et al.¹² and simulation of the industrial riser, using the model reported by León-Becerril et al.,²⁰ were

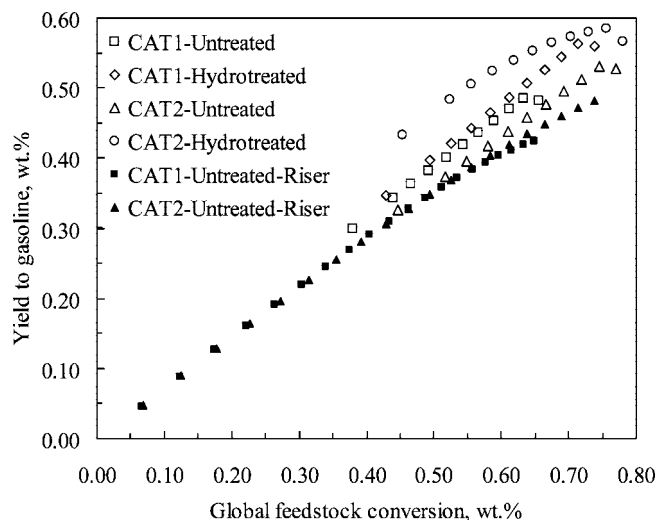


Figure 7. Yield to gasoline versus global feedstock conversion: laboratory results (void markers), simulation of industrial riser (full markers).

analyzed (Figure 7). The riser simulation considers that the feedstock arrives at about 200 °C and contacts catalyst from the regenerator at about 690 °C; then instant vaporization forces the temperature of the reacting mixture to descend to about 580 °C, for a C/O of about 8. Later, endothermal cracking reactions take place along the riser, consuming some of the energy mixture but, mainly, generating new molecules. The whole simulation considers catalyst and feedstock entering at the riser bottom, instant vaporization of the feedstock, upward movement of the reacting mixture, and finishes at the riser outlet, assuming that separation of catalyst and products is instantaneous at about 520 °C.

It is possible to notice MAT results follow the expected trend. Because of the possibility to increase contact time, it is possible to see gasoline overcracking for the highest conversion points. In contrast, simulation results for the industrial riser predict that there is not overcracking of gasoline for both catalysts; because of the lack of measures inside the riser, this result is only probable. Both trends, at the laboratory reactor and at the industrial riser reactor, are similar. This situation is a consequence of the consideration of physicochemical phenomena related to activity decay rather than empirical "time-on-stream" that does not consider all the different factors surrounding the cracking reaction, such as operating conditions, feedstock properties, catalyst age, and so on. Therefore, the model proposed avoids the use of nonfundamental activity correlations.

Concentration profiles predicted for the riser (Figure 8) are similar to those usually reported.^{6,7,13,30} Also, predicted versus observed yields to products agree satisfactorily (Figure 9). It is important to notice that the riser model²⁰ involves explicit consideration of the hydrostatic pressure gradient provoked by catalyst hold-up in the riser, axial temperature profile, plus the five-lump kinetic scheme. All these factors influence coke rate production and therefore influence catalyst activity. These influences cannot be modeled using "time-on-stream" approaches.

The most important fact to be seen is that, despite the different hydrodynamics of the bench-scale (MAT, in this case) reactor and industrial risers, the representation of the catalyst activity and its decay as the effectiveness factor changing due to pores' mouth blockage by coke is able to model yield to gasoline versus feedstock conversion. Furthermore, this result is reached without the introduction of artificial deactivation functions, such as those related to "time-on-stream". Therefore, results in this manuscript are in agreement with those previously observed.^{8,10,16,17} Since

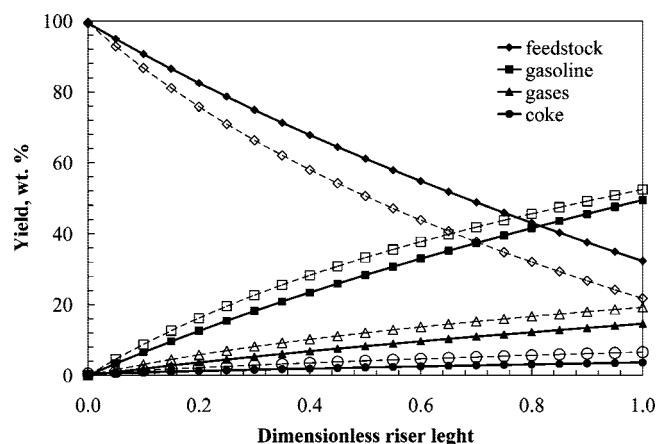


Figure 8. Concentration profiles inside the industrial riser for untreated feedstock: CAT1 (void markers), CAT2 (full markers).

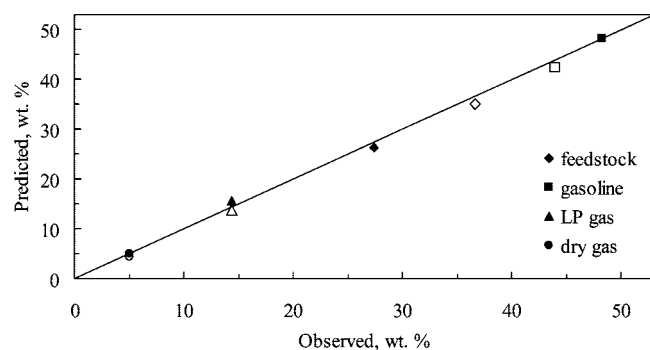


Figure 9. Predicted versus observed results at the industrial riser outlet: CAT1 (void markers), CAT2 (full markers).

this work was based on experimental measurements for MAT and industrial riser reactors, it is useful as a guide to look for a fundamental description of the catalyst activity decay during catalytic cracking of hydrocarbons. Catalyst surface characterization is under way to evaluate, experimentally, the parameters of the model proposed.

Conclusions

On the basis of a simple five-lump plus eight-reaction scheme for catalytic cracking of hydrocarbons and evaluating the Thiele modulus for each reaction, it was possible to predict the expected catalyst deactivation as the reaction process changes from control by kinetic reaction through control by mass transfer. On the other hand, since each molecule exhibits a different rate of decrease of the effective diffusivity, it is expected that the interpretation of the catalytic activity as a change of the individual effectiveness of each reaction will be able to explain the selective catalytic deactivation observed in this system. Simulation of two industrial results obtained in a riser agrees with results obtained in bench-scale MAT reactors, supporting this interpretation of catalyst activity. Although results presented are based, mainly, on simulation of the catalyst particle as a whole entity, they can be considered as a guide to evaluate catalyst activity and its decay during catalytic cracking. Experimental characterization of the catalyst at different reaction conditions is under way.

Acknowledgment

The authors thank the economic support of project 20.20 from CIC (UMSNH) and PTC-111 from PROMEP (SEP) during the

realization of these studies. Also, useful discussions with Professor José Corella and contributions by reviewers of the manuscript are greatly acknowledged.

Nomenclature

Latin Variables

a = catalyst activity, dimensionless
 a_0 = initial catalyst activity, dimensionless
 C = surface of the catalyst particle, m^2
 Bi'_m = number of Biot-modified, dimensionless
 A_S = concentration, $kmol/m^3$
 D = molecular diffusivity coefficient, m^2/s
 D_{eff} = effective diffusivity coefficient, m^2/s
 D_K = Knudsen diffusivity coefficient, m^2/s
 d_p = pore diameter, m
 E = activation energy, kJ/mol
 k_0 = frequency factor, s^{-1}
 k_d = deactivation rate constant, s^{-1}
 k_g = mass transfer coefficient, m/s
 k_r = reaction rate constant, s^{-1}
 M_i = average molecular mass of the i th lump, Da
 r = rate of reaction, $kmol/s \cdot m^3$
 R_g = universal constant of gases, $kJ/kmol \cdot K$
 T = temperature, K
 V_p = volume of the catalyst particle, m^3
 z = coordinate in the catalyst particle, m

Greek Variables

α = crackability factor, $m^3/kmol$
 ϵ = volumetric void fraction of the catalyst, dimensionless
 η = effectiveness factor, dimensionless
 η_G = global effectiveness factor, dimensionless
 σ_{AB} = Lennard-Jones potential constant, Å
 τ = tortuosity factor, dimensionless
 ϕ = Thiele modulus, dimensionless
 Ω_{AB} = collision integral, dimensionless

Sub-indices

b = evaluated at bulk conditions
 C = coke concentration
 i = related to the i th lump
 j = related to the j -th reaction
 P = evaluated for the catalyst particle
 S = evaluated at the catalyst surface

Literature Cited

- (1) Voorhies, A. Carbon Formation in Catalytic Cracking. *Ind. Eng. Chem.* **1945**, *37*, 318–322.
- (2) 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*, 777–780.
- (3) Guisnet, M.; Magnoux, P. Coking and deactivation of zeolites: Influence of the Pore Structure. *Appl. Catal.* **1989**, *54* (1), 1–27.
- (4) Weekman, V. W., Jr.; Nace, D. M. A model for catalytic cracking conversion in fixed, moving and fluid bed reactors. *AIChE J.* **1970**, *16*, 397.
- (5) Aguayo, A. T.; Gayubo, A. G.; Ereña, J.; Atutxa, A.; Bilbao, J. Coke aging and its incidence on catalyst regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 3914–3921.
- (6) Moustafa, T. M.; Froment, G. F. Kinetic modelling of coke formation and deactivation in the catalytic cracking of vacuum gas oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 14–25.
- (7) Froment, G. F.; Bischoff, K. B. *Chemical reactor analysis and design*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Singapore, 1990.

- (8) Corella, J.; Bilbao, R.; Molina, J. A.; Artigas, A. Variation with time of the mechanism, observable order and activation energy of the catalyst deactivation by coke in the FCC process. *Ind. Eng. Chem.* **1985**, *24*, 625–636.
- (9) Corella, J.; Méndez, M. The modelling of the kinetics of deactivation of monofunctional catalysts with an acid strength distribution in their non-homogeneous surface. Application to the deactivation of commercial catalysts in the FCC process. *Chem. Eng. Sci.* **1986**, *41*, 1817–1826.
- (10) Corella, J. On the modelling of the kinetics of the selective deactivation of catalysts. Application to the fluidized catalytic cracking process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 4080–4086.
- (11) Weekman, V. W., Jr. Lumps, models and kinetics in practice. *AIChE Monogr. Ser.* **1979**, *11*, 75–222.
- (12) Salazar-Sotelo, D.; Maya-Yescas, R.; Mariaca-Domínguez, E.; Rodríguez-Salomón, S.; Aguilera-López, M. Effect of hydrotreating FCC feedstock on product distribution. *Catal. Today* **2004**, *98*, 273–280.
- (13) Venuto, P. B.; Habib, E. T. Catalyst-feedstock-engineering interactions in fluid catalytic cracking. *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **1978**, *18*, 1–150.
- (14) Guide to the fluid catalytic cracking, part I; Grace-Davison, 1993.
- (15) Standard test method for testing fluid catalytic cracking (FCC) catalyst by microactivity test, ASTM-5154-92, 1992.
- (16) Jiménez-García, G.; Aguilar-López, R.; León-Becerril, E.; Maya-Yescas, R. Scaling-up of instantaneous data of complex kinetics. *Fuel* **2007**, *86*, 1278–1281.
- (17) Villafuerte-Macías, E. F.; Aguilar-López, R.; Maya-Yescas, R. Transfer coefficients variation in catalytic cracking reactors. *Rev. Mex. Ing. Quím.* **2003**, *2*, 63–68.
- (18) Ancheyta-Juárez, J.; López-Isunza, F.; Aguilar-Rodríguez, E.; Moreno-Mayorga, J. C. A Strategy for Kinetic Parameters Estimation in the Fluid Catalytic Cracking Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 5170–5174.
- (19) Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, N. E. *Transport Phenomena*; Longman Press: New York, 1962.
- (20) 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*, 181–186.
- (21) Maya-Yescas, R.; Aguilar-López, R.; González-Ortíz, A.; Mariaca-Domínguez, E.; Rodríguez-Salomón, S.; Salazar-Sotelo, D. Impact of Production Objectives on Adiabatic FCC Regenerator Control. *Pet. Sci. Technol.* **2004**, *22*, 31–43.
- (22) Standard test method for density, relative density (specific gravity) or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method, ASTM D-1298-99, 1999.
- (23) Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (the calculation of dynamic viscosity), ASTM D-455-97, 1997.
- (24) Standard test method for refractive index of viscous materials, ASTM D-1218-99, 1999.
- (25) Standard test method for Ramsbottom carbon residue of petroleum products, ASTM D-524-00, 2000.
- (26) Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, ASTM D-4294-98, 1998.
- (27) Standard test method for trace nitrogen in liquid petroleum hydrocarbons by syringe/inlet oxidative combustion and chemiluminescence detection. ASTM D-4629-96, 1996.
- (28) Standard Test Method for Calculation of Carbon Distribution and Structural Group Analysis of Petroleum Oils by the n-d-M Method, ASTM D-3238-95, 1995.
- (29) Standard test method for distillation of petroleum products at reduced pressure, ASTM D-1160-02, 2002.
- (30) Villafuerte-Macías, E. F.; Aguilar, R.; Maya-Yescas, R. Towards modelling production of clean fuels: Sour gas formation in catalytic cracking. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2004**, *79*, 1113–1118.
- (31) Corella, J.; Monzón, A. Deactivation and coking kinetic relations between activity, concentration of coke and time-on-stream for different mechanisms of formation and growth of the coke. *An. Química (Madrid)* **1988**, *84*, 205–220.

Received for review April 21, 2008

Revised manuscript received June 27, 2008

Accepted August 27, 2008

IE800650Y

INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING

Volume 8

2010

Note S2

Modelling Catalyst Deactivation by External Coke Deposition during Fluid Catalytic Cracking

Gladys Jiménez-García*

Roberto Quintana-Solórzano†

Ricardo Aguilar-López‡

Rafael Maya-Yescas**

*Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, gladiolagyf@yahoo.com.mx

†Instituto Mexicano del Petróleo, rquintana@imp.mx

‡CINVESTAV-IPN, raguilar@cinvestav.mx

**Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, rmayay@zeus.umich.mx

ISSN 1542-6580

Copyright ©2010 The Berkeley Electronic Press. All rights reserved.

Modelling Catalyst Deactivation by External Coke Deposition during Fluid Catalytic Cracking*

Gladys Jiménez-García, Roberto Quintana-Solórzano, Ricardo Aguilar-López,
and Rafael Maya-Yescas

Abstract

Although the Fluid Catalytic Cracking (FCC) is an economic important process, simulation of its kinetics is rather empirical—mainly it is a consequence of the complex interactions among operating variables and the complex kinetics that take place. A crucial issue is the inevitable catalyst reversible deactivation, consequence of both, coke (by-product) deposition on the catalyst surface (external) and inside the catalytic zeolite (internal). In order to tackle this problem, two main proposals to evaluate deactivation rate by coking have been extensively applied, both use a probability distribution function called “the negative exponential function”—one of them uses the time that catalyst has been in the reacting stream (named Time-on-Stream), and the other is related to the coke amount on/inside the catalyst (denoted as Coke-on-Catalyst). These two deactivation models can be unified by tracking catalyst activity as function of the decrease on effective diffusivity due to pore occlusion (external) by coke—this situation leads to an increase of Thiele modules and consequently a decrease of the effectiveness factor of each reaction. This tracking of catalyst activity incorporates, implicitly, rates of reaction and transport phenomena taking place in the catalyst pores and is therefore phenomenological rather than statistical. In this work, the activity profiles predicted previously are reproduced at MAT laboratory reactor. The same approach is used to model an industrial riser and the results are in agreement with previous reports.

KEYWORDS: catalytic cracking, effective diffusivity, effectiveness factor, external coke deposition, reversible catalyst deactivation, Thiele module, transport phenomena

* Authors thank financial support from the Coordinación de la Investigación Científica (CIC-UMSNH). GJG also thanks CIC-UMSNH because of the PhD grant received to support this study.

1. INTRODUCTION

1.1 INDUSTRIAL PROCESS

Fluid catalytic cracking (FCC) of heavy petroleum distillates is one of the most important processes in petroleum refining as it produces, in the presence of a zeolite-supported catalyst, relatively high volume of gasoline, middle distillates and light products for petrochemical processes. The feedstock consists of thousands hydrocarbon compounds as well as some heteroatoms as sulphur, oxygen, nitrogen and metals. During cracking, metals such as nickel, iron, sodium, vanadium and others deposit on catalyst's surfaces, external and internal. At FCC operating conditions nickel, which deposits mainly on the external catalyst surface, promotes dehydrogenation reactions of heavy hydrocarbons; this situation provokes formation of extra amounts of coke (*e.g.* León-Becerril and Maya-Yescas, 2007). Although coke formed during the cracking reactions deactivates the catalyst and negatively modifies its selectivity producing lower amount of high value products, it provides the necessary heat to keep the whole unit under thermal balance.

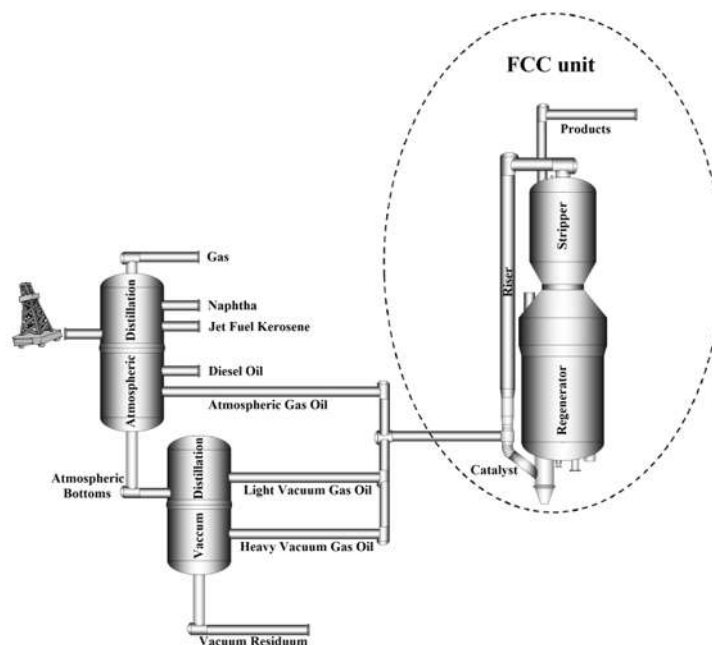


Figure 1. Schematic representation of a typical Fluid Catalytic Cracking unit.

The heart of a FCC unit consists of interconnected cracking and regenerator reactors and the catalyst stripper unit (Figure 1). The feedstock, in general composed of a blend of atmospheric and/or vacuum gas oils in the (315,

650)° C boiling point range, is preheated to (165, 230)° C before its injection at the bottom of the riser; it is liquid sprayed by middle pressure steam and instantaneous evaporation occurs when it contacts the hot (685, 700)° C catalyst particles coming from the regenerator. The reacting mixture of catalyst particles and vaporised hydrocarbons flows upward in plug flow displacement during a residence time of about (3, 5) seconds.

The heavy hydrocarbons contained in the feedstock crack to yield lighter compounds, traditionally classified according to the boiling point range in gasoline, liquefied petroleum gas, dry gas and diesel; meanwhile the solid coke is settled on the catalyst surface. Density of the reacting mixture decreases and the velocities of gas and catalyst increase, as consequence of moles production the cracking reactions (Figure 2). The riser outlet temperature is usually set in the range (515, 540)° C, depending on desired conversion and yields. Cracking products are disengaging from catalyst particles in cyclones located at the top of the riser. In order to recover most of the activity, coked catalyst is stripped with steam and then sent to a regenerator to burn-off the coke settled on its surface by direct contact with air. To finish the cycle, the regenerated catalyst, named “equilibrium catalyst”, is carried-back to the bottom of the riser where the feedstock is injected (Venuto and Habib, 1978). Some typical characteristics of the industrial unit analysed in this work are listed in Table 1.

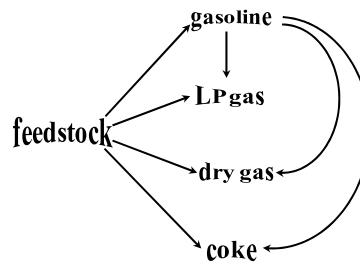


Figure 2. Lumped reaction scheme considering 5 lumps and 7 reactions for catalytic cracking (Quintana-Solórzano *et al.*, 2009).

Table 1. Characteristics of the FCC unit (Salazar-Sotelo *et al.*, 2004).

Type	Riser reactor / Fluid regenerator
Technology	Side-by-side, revamped
Operating mode	Complete combustion
Feedstock capacity, BPD	25,000
Feedstock type	Gas oils blend
Average coke production, ton/D	160
Microspherical catalyst type	Synthetic Y-zeolite / Al ₂ O ₃
Particle diameter (average), μm	60
Average air flow rate, SCM/H	75,000

1.2 EMPIRICAL MODELLING OF CATALYST DEACTIVATION

Coke, solid by-product formed during the cracking, causes a reversible catalyst deactivation, which is characterised by decreasing reaction rates. In fact, reversible deactivation phenomena have been under research for more than 60 years (e.g. Voorhies, 1945). As coke is deposited there are two main phenomena that cause reversible catalyst deactivation (Froment and Bischoff, 1990). Firstly, as consequence of coke formation by cracking reactions in the zeolite some (internal) active sites are covered and are not suitable for further reaction. Secondly, coke is formed also by side-reactions occurring on the (external) catalyst surface (e.g. Quintana-Solórzano *et al.*, 2009); this coke could be able to block pores' mouths obstructing the flux of reactants to the catalytic zeolite. In the latter case, because of the high specific surface area (about 300 m²/g-350 m²/g) several active sites are disabled and, consequently, drop of catalyst activity is observed. The description of activity decay has been modelled (1), either as a kind of negative exponential function of time-on-stream (T-o-S), which is very intuitive and easy to follow (Corella, 2004) despite the fact that T-o-S is not the appropriate variable to be followed (Froment and Bischoff, 1990); or by a negative exponential of the amount of coke-on-catalyst (C-o-C) (e.g. Froment and Bischoff, 1962; 1990); although this trend is also intuitive and uses the variable directly related to activity decay, it is also empirical and does not represent intrinsic phenomena happening in the catalyst. The two deactivation functions described have to be fitted experimentally, without any concern about temperature, feedstock and/or gaseous products concentrations, operating pressure and so on. In both approaches the empirical parameter ' α_j ', known as the crackability factor, is adjusted from experimental data; it is assumed that it is related to "feedstock heaviness".

$$a_j = a_{0,j} \exp(-\alpha_j R); \quad R = \text{T-o-S (Corella, 2004) or } R = \text{C-o-C (Froment and Bischoff, 1990)} \quad (1)$$

Froment and Bischoff (1962) introduced this estimation as one of two possible descriptions, identifying that in case of parallel deactivation, the form $k = k^0 \phi(C-o-C)$ has to be considered for the kinetic coefficient. Following it, authors assigned the negative exponential function (Equation 1, $R = \text{C-o-C}$) as useful example. This function can be seen as continuous representation of another statistic function called Poisson's distribution, which is discrete and consequently more difficult to be used with modelling purposes. Both functions describe the probability distribution of the number of occurrences of an event that happens rarely but has very many opportunities to happen; this is the case of many active

zeolite sites, distributed on large specific surface areas, being externally blocked by some coke molecules at the pore's mouth. Being a probability function, it is able to describe, from a statistic point of view, the lost of activity. It is interesting to note that the approach has been successful up to date. It has been noticed, also, that it is possible to describe the same statistic distribution using the T-o-S instead of C-o-C (e.g. Corella, 2004). However both approaches are committing a statistic mistake because the integral of any probability function should be 'one', *i.e.* the probability of the whole Universe, which is not the case for any of them (2).

$$\int_0^{\infty} a_{0,j} \exp(-\alpha_j R) dR = -\frac{a_{0,j}}{\alpha_j} \exp(-\alpha_j R) = \frac{a_{0,j}}{\alpha_j} \neq 1 \quad (2)$$

It is important to notice, also, that Corella (2004) and Moustafa and Froment (2004) found that rate of deactivation decay is, experimentally, different for each reacting molecule, namely, it is a selective phenomenon. Moreover, authors propose that deactivation rate is proportional to molecular weight of the reactant.

1.3 MODELLING OF CATALYST DEACTIVATION BASED ON TRANSPORT PHENOMENA

1.3.1 Proposition of this work. As described above, the complexity of reversible catalyst deactivation by coking during catalytic cracking makes the problem very difficult to analyse from fundamental points of view. In this work the approach considered is that the pore blockage (external coke deposition) disables higher number of active sites than the site coverage (internal coke deposition) and, hence, the former could be considered as the main cause of reversible catalyst deactivation due to coke formation. This pore blockage is caused by coke growth at the external surface of the catalyst, promoted mainly by nickel deposited on the catalyst matrix. As reaction proceeds coke grows at the pores' mouth, decreasing the diameter available for diffusion of reactants into the catalyst. This shrinking of space is reflected by a decrease of effective diffusivity of the reactants, increasing the characteristic time of diffusion. Finally, as consequence of lower diffusive flux, the effective rate of reaction measured via the global effectiveness factor ($\eta_{GS,j}$) will decrease. Parameters of this model are evaluated as described in APPENDIX I. Therefore, remaining catalyst activity could be modelled considering an initial value ($a_{0,j}$ evaluated at minimum content of coke conditions), multiplied by the value of the effectiveness factor for the *j-th* reaction (3).

$$a_j = a_{0,j} \cdot \eta_{GS,j} \quad (3)$$

Notice that since the catalyst particles are microspheres and catalytic cracking reactions are mild endothermic, therefore it is reasonable to ignore temperature gradients inside them (see APPENDIX II). On the other hand, temperature gradient along the industrial riser in the order of 70° C should be taken into account (e.g. León-Becerril and Maya-Yescas, 2007).

1.3.2 Evaluation of transport resistances to mass transfer. In order to evaluate mass transfer rates and resistances, it is necessary to choose a model for the effective diffusivity at the catalyst particle; it should consider the change from ‘molecular’ to ‘Knudsen’ and to ‘configurational’ diffusion, such as the Bosanquet formula (4) (Froment and Bischoff, 1990).

$$\frac{1}{D_{eff,i}} = \frac{1}{D_{K,i}} + \frac{\tau}{\epsilon D_i} \quad (4)$$

Secondly, mass balances for each (*i*-th) reactant are performed inside the spherical catalyst (5), taking as boundary conditions the flux at the catalyst surface (5a) and that concentration in the centre of the particle should be finite (Fogler, 1992). These mass balances are considering that observable reactions follow irreversible first order kinetics (see APPENDIX III); this is consequence of mass transfer limitations (e.g. Jiménez-García *et al.*, 2007).

$$0 = D_{eff,i} \left(\frac{d^2 C_i}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_i}{dr} \right) - k_j C_i \quad (5)$$

Boundary Condition at catalyst surface:

$$-D_{eff,i} \left(\frac{dC_i}{dr} \right) \Big|_{r=R_s} = -k_{g,i} (C_i|_{r=R_s} - C_{i,b}) \quad (5a)$$

By solving balances the global effectiveness factor (6) can be obtained; now it is possible to evaluate the activity change (3) along the reaction time (Jiménez-García *et al.*, 2009), in terms of the Thiele modules for the *j*-th reaction (7) and the modified Biot number for mass transfer (8); both numbers are related to the *i*-th reactant that will exhibit the limitation to mass transfer.

$$\eta_{GS,j} = \frac{Bi'_{m,i}}{\phi_{S,j}^2 [3\phi_{S,j} \operatorname{ctgh}(3\phi_{S,j}) - (3Bi'_{m,i}) - 1]} [3\phi_{S,j} \operatorname{ctgh}(3\phi_{S,j}) - 1] \quad (6)$$

$$\phi_{S,j} = \frac{R_S}{3} \sqrt{\frac{k_j}{D_{eff,i}}} \quad (7)$$

$$Bi'_{m,i} = \frac{R_S}{3} \frac{k_{g,i}}{D_{eff,i}} \quad (8)$$

As coke production reaction proceeds, it is possible to note that effective diffusivity should decrease, provoking the Thiele Modules to increase (see APPENDIX III). This situation causes the effectiveness factor to decrease, which will be reflected as a drop in reaction rate (deactivation). Although modified Biot number will increase too, its effect is smaller than the one provoked by the Thiele modules on the effectiveness factor.

In order to validate model predictions for catalyst activity, experimental data already published were compared. In their paper, authors evaluated instantaneous catalyst activity by considering a MAT reactor as traditional fixed-bed reactor. It is possible to notice (Figure 3) that Model (Equation 3) reproduces the experimental trend satisfactorily.

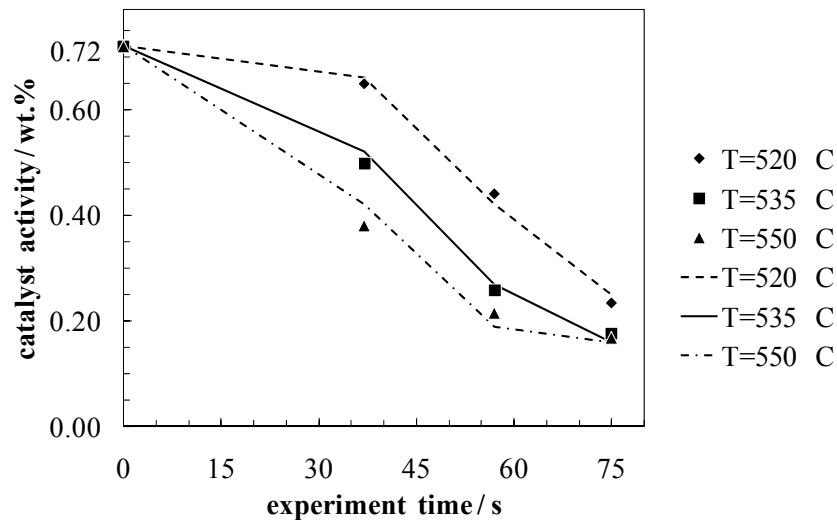


Figure 3. Comparison of catalyst activity prediction (Equation 3, lines) with experimental data (Maya-Yescas *et al.*, 2004; markers) using a fixed-bed model for a MAT reactor.

Activity function proposed (Equation 3) was added to a mathematical model of the industrial riser (León-Becerril *et al.*, 2004). This model is based on classic pressure (P) balance (Equations 9 and 9a), mass balances for species in continuous (C_{ig}) (Equations 10 and 10a) and dispersed (C_{ip}) (Equations 11 and

11a) phases and energy balances for both phases (T_g and T_p) (Equations 12 and 12a and 13 and 13a) in a steady plug-flow transported bed reactor. The basic equations of the model are reproduced here in sake of clearness, only.

$$\frac{dP}{dz} = -\rho_p g(1 - \varepsilon) \quad (9)$$

$$P(z=0) = P_o \quad (9a)$$

$$u_g \frac{dC_{ig}}{dz} + k_g a_v [C_{ig} - C_{ip}] = 0 \quad (10)$$

$$C_{ig}(z=0) = C_{igo} \quad (10a)$$

$$u_p \frac{dC_{ip}}{dz} - k_g a_v [C_{ig} - C_{ip}] = \varepsilon \rho_g C/O \Phi \mathcal{R}_j \quad (11)$$

$$C_{ip}(z=0) = 0 \quad (11a)$$

$$u_g \frac{dT_g}{dz} - \frac{h_g a_v}{Cp_g \rho_g} [T_p - T_g] = 0 \quad (12)$$

$$T_g(z=0) = T_{go} \quad (12a)$$

$$u_p \frac{dT_p}{dz} + \frac{h_g a_v}{Cp_p \rho_p} [T_p - T_g] = \frac{\varepsilon \rho_g C/O \Phi \mathcal{R}_j}{Cp_p \rho_p} \sum_j (-\Delta H_{rxn,j}) \quad (13)$$

$$T_p(z=0) = T_{po} \quad (13a)$$

2. RESULTS AND DISCUSSION

Modelling of catalyst deactivation is based upon the shrinking of pores' mouths phenomenon as consequence of external coke deposition, which decreases the effective diffusivity of reactants in proportion to their average molecular mass (see APPENDIX I). Because of the inverse dependence of the Thiele modules with diffusivity, they exhibit a fast increase when the pore mouth diameter decreases resulting in a drop in the effectiveness factor whether (Bi'_m finite) or not ($Bi'_m = \infty$) control by mass transfer resistance at the interphase is important. The expected trend of the effectiveness factor for the reaction *feedstock* \rightarrow *gasoline* is shown as example (Figure 4). It is important to notice that, due to the small relative velocity between gases and solid in industrial risers, there is control by interphase mass transfer (Jiménez-García *et al.*, 2007).

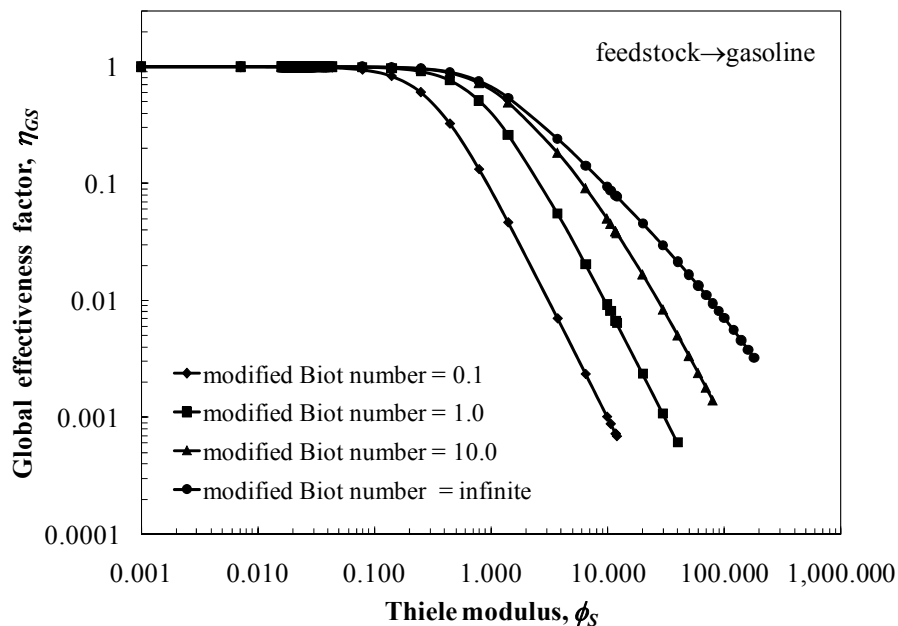


Figure 4. Decrease of global effectiveness factor for the feedstock → gasoline reaction at different values of mass transfer resistance at the interphase.

Following the evolution of effectiveness factor for reactions that involve different reactants, it is possible to see that pore occlusion affects more drastically diffusion of heavier molecules, *i.e.* those contained in the feedstock, and in less extent those contained in gasoline (Figure 5). Additionally, effectiveness factor of faster reactions exhibits faster decrease than ones of the slower reactions. At the end of the experimental time, catalyst exhibit about 20 wt.% (fastest reaction) to 80 wt.% (slowest reaction) of its original activity (effectiveness factor) in feedstock reactions and more than 90 wt% in gasoline reactions. This phenomenon justifies the fact that gasoline is susceptible to over-cracking as reaction time takes longer (Jiménez-García *et al.*, 2009), although there are not sensitive increase in feedstock conversion. Furthermore, selective apparent deactivation is obtained as consequence of the differences among effective diffusivities, which is the expected result (Corella, 2004; Moustafa and Froment, 2004).

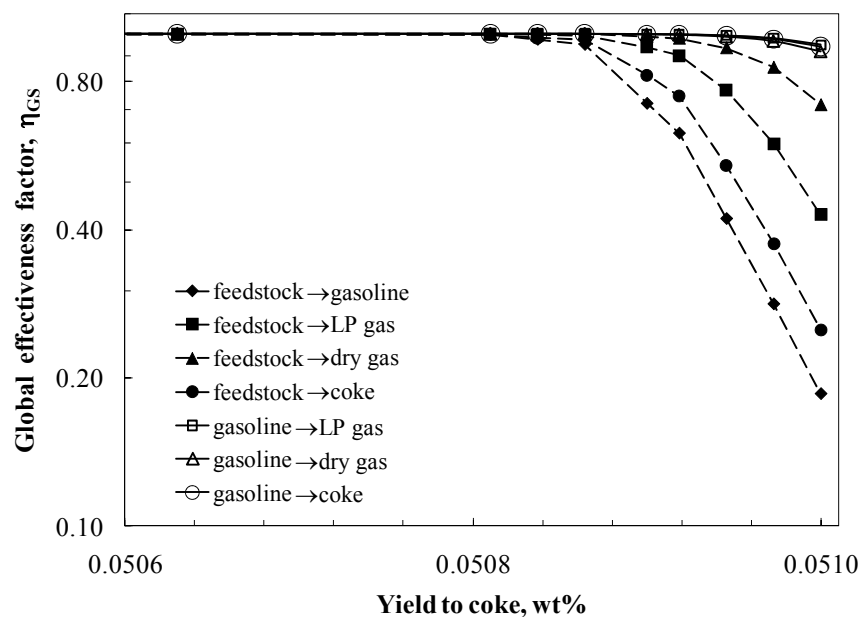


Figure 5. Effectiveness factor for several reactions as function of yield to coke (large Bi'_m numbers).

It has been pointed out (*e.g.* Froment and Bischoff, 1962; 1990) that coke production is the variable to be followed to model catalyst deactivation. Nevertheless, the obvious behaviour is that activity decays as function of gas-solid contact time (*e.g.* Corella, 2004) or, in the case of a continuous reactor, as function of space-velocity. Evaluating the yield to coke (Figure 6) along an industrial riser, using the model proposed by León-Becerril *et al.* (2004), and incorporating Equation (3) as activity function, the expected exponential decay is observed for feedstock at about 30% of the space-velocity. This is in agreement with observed results (*e.g.* Villafuerte-Macías *et al.*, 2004) that describe that the main feedstock cracking occurs within the first third of the length of the riser. Because gasoline reactions have not lost their activity, *i.e.* pore blockage is not sufficient to decrease the effectiveness factor of these reactions, the gasoline is able to continue reacting; this situation agrees with the observation that most of the final yield to gasoline (about 90%) is obtained within the first half of the riser, and yields to LPG and dry gases increase continuously. Therefore, this activity decay is selective because of the selective change of effective diffusivity of each reactant; which is reflected satisfactorily by the decreasing of the effectiveness factor. In order to validate predictions, final yields to products predicted using this model are compared to industrial ones reported by Villafuerte-Macías *et al.* (2004) (Figure 7).

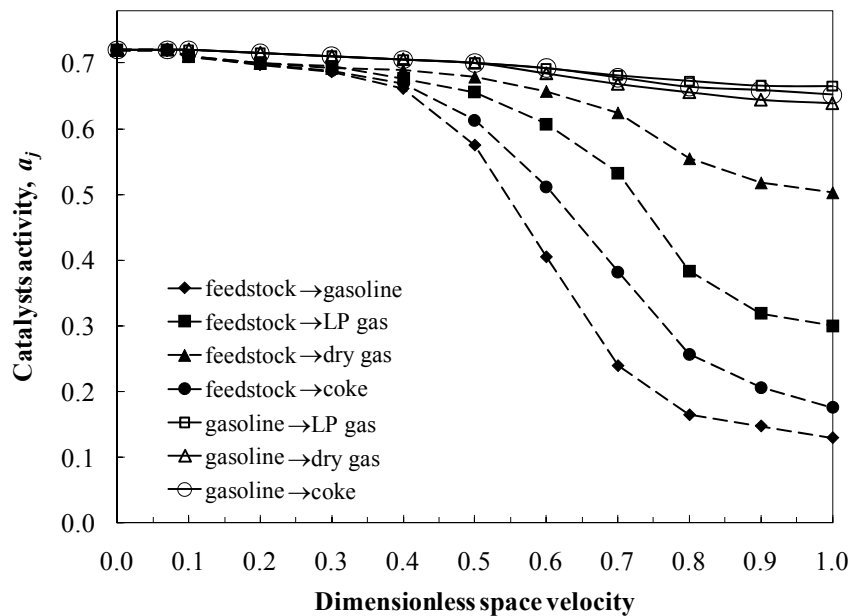


Figure 6. Catalyst activity for feedstock and gasoline conversion along the riser position.

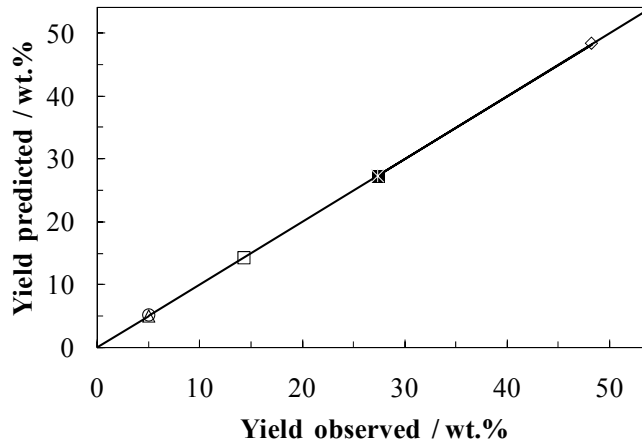


Figure 7. Comparison of yield to products predicted evaluating activity as in (Equation 3) versus industrial values in Villafuerte-Macías *et al.*, (2004). (■ feedstock, ◇ gasoline, □ LP gas, △ dry gas, ○ coke).

As it has been noticed, decrease on catalyst activity is consequence of many factors, being the most important the coke production rate and its deposition on the external catalyst surface. This coke provokes shrinking of pores' mouths,

dropping the value of effective diffusion coefficients; once this phenomenon happens, because of the dependence of effectiveness factor with Thiele modules, observed reaction rates drop also. This evident decrease of reaction rates has been defined as “catalyst deactivation”; phenomenon that could be described by considering the change of mass transfer rates from the bulk of reacting vapours towards the centre of the catalyst particle. The model presented is able to predict observed activity in laboratory reactors as function of C-o-C, and to predict yield to products in industrial risers exhibiting apparent exponential decay of activity as function of space velocity. Furthermore, this model is able to predict selective activity decay for cracking reactions, considering that it depends on molecular mass of the reactants.

3. CONCLUSIONS

In order to interpret reversible catalyst deactivation by coke in terms of transport phenomena, evaluation of the global effectiveness factor was performed for a catalytic cracking lumped kinetic scheme. This factor shows the expected trend after consideration that pores' mouth diameter is shrinking due to coke deposition on the catalyst's external surface during catalytic cracking. This model was incorporated to the simulation of a MAT reactor and an industrial FCC riser obtaining two notable results: (a) catalyst activity *versus* yield to coke profiles, *i.e.* as function of C-o-C, exhibit a drastic drop after a critical content of coke, such a drop being more evident for heavier lumps; and (b) for catalyst activity along the riser, *i.e.* as function of T-o-S, the expected exponential decay is observed. It was noticed that instead of look at this activity decay as consequence of explicit statistic evaluations, it can be modelled as consequence of pores blockage, phenomenon that disables many active sites inside each blocked pore. Therefore, this model approach unifies statistic approaches commonly used, the one as function of C-o-C and the other as function of T-o-S. The approach presented for the catalyst activity can be extended to other reaction schemes and other systems where the catalyst is exhibiting decay of activity due to changes in structural properties that, in turn, increase the value of Thiele modules and consequently decrease global effectiveness factors.

NOTATION

Latin letters

a	catalyst activity, dimensionless
a_0	initial catalyst activity, dimensionless
a_V	specific surface area of catalyst, m^{-1}

Bi'_m	number of Biot-modified, dimensionless
C	reactant concentration, kmol/m ³
C/O	is the ratio catalyst / oil
D	molecular diffusivity coefficient, m ² /s
D_{eff}	effective diffusivity coefficient, m ² /s
D_K	Knudsen diffusivity coefficient, m ² /s
d_{pi}	initial pore diameter, m
d_{pl}	pore diameter, m
ΔH_r	heat of reaction, J/mol
k_0	frequency factor, s ⁻¹
K	reaction rate constant, s ⁻¹
k_g	mass transfer coefficient, m/s
k_T	particle's thermal conductivity, W/m*K
M	molecular weight, daltons
N_p	number of pores, dimensionless
R	particle's radius, m
R_g	Gas constant, bar*m ³ /K*mol
r_{obs}	observable reaction, m ³ /mol*s
T	temperature, K
$(\Delta T)_{max}$	maximum temperature gradient from the centre through particle surface, °C
V_{cok}	coke volume, m ³ _{cok} /kg _{cat}
V_{cokmax}	maximum coke volume, m ³ _{cok} /kg _{cat}
V_{Tpore}	total volume of pores, m ³ _{pore} /kg _{cat}
Y_{cok}	yield to coke, kg _{cok} /kg _{feedstock}
Y_{cokmax}	maximum yield to coke, kg _{cok} /kg _{feedstock}

Greek Letters

τ	tortuosity factor, dimensionless
α	crackability factor, m ³ /mol
β	Prater number, dimensionless
ε	volumetric void fraction of the catalyst, dimensionless
η_G	global effectiveness factor, dimensionless
λ	mean free path, m
ρ_{cok}	Density of coke, kg/m ³
v_i	mean molecular speed of <i>i</i> -lump, m/s
ϕ	Thiele module, dimensionless

Subscripts

b	evaluated at bulk conditions
g	evaluated at the gaseous phase
i	related to the i -th lump
j	related to the j -th reaction
p	relative to the catalyst particle
S	related to spherical catalyst particles

APPENDIX I. – Development of parameters used to estimate the effectiveness factor

Because coke deposition occludes the pores of catalyst, impeding diffusion of reactants and products, the maximum volume of coke expected (V_{cokmax}) is evaluated (AI.1).

$$V_{cokmax} = \frac{Y_{cokmax}}{\rho_{cok} (\%)} \quad (AI.1)$$

Here Y_{cokmax} is the maximum yield to coke and ρ_{cok} is the coke density.

Instantaneous coke volume (V_{cok}) is evaluated with respect to yield to coke as function of space-velocity (AI.2).

$$V_{cok} = \frac{Y_{cok}}{\rho_{cok} (\%)} \quad (AI.2)$$

Here Y_{cok} is the yield to coke.

Another parameter necessary are the number of pores contained per unitary volume of catalyst (AI.4), to evaluate this parameter is required to determine the total volume of pores (V_{Tpore}). To calculate the total volume of pores (AI.3) is necessary to obtain the void fraction (ε) which is equal to ratio ($\varepsilon = V_{pores}/V_{particle}$).

$$V_{Tpore} = \frac{\varepsilon}{\rho_{particle}} \quad (AI.3)$$

$$N_p = \frac{8 (V_{Tpore} - V_{cokmax})}{\pi D_p d_{p,ini}^2} \quad (AI.4)$$

Here the initial pore diameter ($d_{p,ini}$) is taking of experimental data and is an average pore diameter and D_p is the catalyst particle diameter.

Now, it is possible to determine instantaneous pore diameter (AI.5) as function of volume of coke deposited at pores' mouths; $d_{p,l}$ is used to evaluate the Knudsen diffusivity coefficient.

$$d_{p,l} = \left[\frac{8 (V_{cok\ max} - V_{cok})}{\pi N_p D_p} \right]^{1/2} \quad (AI.5)$$

To evaluate the effective diffusivity (4) of the i -th lump, Knudsen and molecular diffusivities are determined. The calculation of molecular diffusivity coefficient (AI.7) requires of parameters such as the mean molecular speed (AI.6) and the mean free path (λ_i) for each lump.

$$v_i = \left(\frac{8 RT}{\pi M_i} \right)^{1/2} \quad (AI.6)$$

$$D_i = \frac{1}{3} v_i \lambda_i \quad (AI.7)$$

As catalyst pores are occluded diffusivity decreases, therefore the Knudsen diffusivity (AI.8) will depend on the pore diameter, molecular weight of each lump and temperature.

$$D_{K,i} = 9.7 \times 10^3 \left(\frac{d_{pl}}{2} \right) \left(\frac{T}{M_i} \right)^{1/2} \quad (AI.8)$$

Finally, in order to obtain the global effectiveness factor is necessary to evaluate the modified Biot number and the Thiele modulus; both dimensionless numbers are function of effective diffusivity. For the evaluation of Thiele modulus (7) and the number of Biot-modified (8) requires some parameters as the reaction rate constant ($k_{r,j}$), mass transfer coefficient ($k_{g,i}$), activation energy ($E_{A,j}$) and particle's radius (R_s).

APPENDIX II. - Prater analysis in the catalyst particle

A common simplification during the analysis of FCC kinetics is considering the catalyst particle as isothermal. For the special case of the catalyst studied in this work, considering that the particle consists of, mainly, microspheres containing

about 70 wt% allumina and 30 wt% zeolite, the following results are obtained. Prater number is given by equation (A.1) (e.g. Froment and Bischoff, 1990).

$$\beta_j = \frac{D_{eff,i} C_{i,b} (-\Delta H_{r,j})}{k_T T_b} = \frac{(\Delta T)_{max}}{T_b} \quad (\text{AII.1})$$

Evaluating (A.1) for feedstock reactions ($D_{eff, feedstock} = 4.254\text{E-}08 \text{ m}^2/\text{s}$, $C_{i,b} = 9.95\text{E-}03 \text{ mol/m}^3$), for gasoline reactions ($D_{eff, gasoline} = 8.508\text{E-}08 \text{ m}^2/\text{s}$, $C_{i,b} = 7.862\text{E-}03 \text{ mol/m}^3$), and considering for catalyst ($k_T = 21.111 \text{ W/m}^2\text{K}$, $T_b = 793.15 \text{ K}$), results in Table A.1 are obtained.

Table A.1. Prater number for feedstock reactions.

Reaction	Enthalpy of reaction, $\Delta H_{r,j}$	Prater number, β_j	$(\Delta T)_{max}/^\circ \text{C}$
feedstock \rightarrow gasoline	1.2738E+05	-3.22003E-09	-1.67442E-06
feedstock \rightarrow LP gas	1.5025E+05	-3.79804E-09	-1.97498E-06
feedstock \rightarrow dry gas	1.6332E+05	-4.12855E-09	-2.14685E-06
gasoline \rightarrow LP gas	8.1445E+04	-3.25373E-09	-1.69194E-06
gasoline \rightarrow dry gas	1.2802E+05	-5.11429E-09	-2.65943E-06

Because $(\Delta T)_{max}$ estimates the maximum temperature gradient between the surface and the center of the catalytic particle, it is possible to consider that the catalyst particle is isothermal.

APPENDIX III. – Effect of mass transfer resistances on the apparent (observable) kinetics

The global effectiveness factor for the (j -th) reaction, considering a spherical particle, is given by equation (6).

$$\eta_{GS,j} = \frac{Bi'_{m,i}}{\phi_{S,j}^2 [3\phi_{S,j} \text{ctgh}(3\phi_{S,j}) - (3Bi'_{m,i}) - 1]} [3\phi_{S,j} \text{ctgh}(3\phi_{S,j}) - 1] \quad (6)$$

If there are inter-phase and intra-particle resistances for mass transfer, the Thiele modulus increases and the modified Biot number is $Bi'_{m,i} \ll 1$, therefore the global effectiveness factor is $\eta_{GS,j} = Bi'_{m,i} / \phi_{S,j}^2$, and the observable reaction is $r_{obs,j} = (\eta_{GS,j})(r_j|_b) = (Bi'_{m,i} / \phi_{S,j}^2)(k_j C_{i,b})$. Substituting equations (7) and (8) for

Thiele and Biot, the final result is $r_{obs,j} = k_{g,i} a_V C_{i,b}$. Therefore the observable reactions exhibit irreversible first order kinetics as consequence of mass transfer limitations (Jiménez-García et al., 2007).

REFERENCES

Corella J., “On the Modeling of the Kinetics of the Selective Deactivation of Catalysts. Application to the Fluidized Catalytic Cracking Process”, *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 43, No. 15, 4080-4086 (2004).

Fogler H.S., “Elements of Chemical Reaction Engineering” (2nd ed.), Prentice Hall, Inc. New Jersey (Ch. 11) (1992).

Froment G.F., Bischoff K.B., “Kinetic data and product distributions from fixed bed catalytic reactors subject to catalyst fouling”, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 17, No. 2, 105-114 (1962).

Froment G.F., Bischoff K.B., “Chemical Reactor Analysis and Design”, 2nd ed., John Wiley & Sons, Singapore. (Ch. 3) (1990).

Jiménez-García G., Aguilar-López R., León-Becerril E., Maya-Yescas R., “Scaling-up of instantaneous data of complex kinetics”, *FUEL*, Vol. 86, No. 9, 1278-1281. (DOI: 10.1016/j.fuel.2006.11.007) (2007).

Jiménez-García G., Aguilar-López R., León-Becerril E., Maya-Yescas R., “Tracking Catalyst Activity during Fluidized-bed Catalytic Cracking”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48, No. 3, 1220–1227 (DOI: 10.1021/ie800650y) (2009).

León-Becerril E., Maya-Yescas R., Salazar-Sotelo D., “Effect of Modelling Pressure Gradient in the Simulation of Industrial FCC Risers”, *Chemical Engineering J.*, Vol. 100, 181-186 (2004).

León-Becerril E., Maya-Yescas R., “Open loop response to changes of coke-precursors during fluidised-bed catalytic cracking”, *FUEL*, Vol. 86, No. 9, 1282-1289 (2007).

Moustafa T.M., Froment G.F., “Kinetic modelling of coke formation and deactivation in the catalytic cracking of vacuum gas oil”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 42, No. 1, 14-25 (2003).

Quintana-Solórzano R., Rodríguez-Hernández A., García de León R., “Study of the Performance of Catalysts for Catalytic Cracking by Applying a Lump-Based Kinetic Model”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48, No. 3, 1163-1171 (2009).

Maya-Yescas R., León-Becerril E., Salazar-Sotelo D., “Translation of MAT Kinetic Data to Model Industrial Catalytic Cracking Units”, *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 27, No. 7, 777-780 (2004).

Salazar-Sotelo D., Maya-Yescas R., Mariaca-Domínguez E., Rodríguez-Salomón S., Aguilera-López M., “Effect of Hydrotreating FCC Feedstock on Product Distribution”, *Catal. Today*, Vol. 98, No. 1, 273-280 (2004).

Venuto P.B., Habib E.T., “Catalyst-Feedstock-Engineering Interactions in Fluid Catalytic Cracking”, *Catal. Revs.- Sci. Eng.*, Vol. 18, 1-150 (1978).

Villafuerte-Macías E.F., Aguilar R., Maya-Yescas R. “Towards modelling production of clean fuels: Sour gas formation in catalytic cracking”. *J. Chem. Tech. Biotech.* Vol. 79, 1113-1118 (2004).

Voorhies A., “Carbon Formation in Catalytic Cracking”, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 37, No. 4, 318-322 (1945).

Wikipedia, the free encyclopedia. Poisson probability distribution, (http://en.wikipedia.org/wiki/Poisson_distribution) (accessed September 02, 2009).

Improving Accuracy in the Estimation of Kinetic Frequency Factors from Laboratory Data To Model Industrial Catalytic Cracking Risers

Gladys Jiménez-García,[†] Roberto Quintana-Solórzano,[‡] and Rafael Maya-Yescas^{†,*}

[†]Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edificio V1, Ciudad Universitaria, 58060, Morelia Michoacán, México

[‡]Programa de Investigación en Procesos de Transformación, Instituto Mexicano del Petróleo Lázaro Cárdenas 152, 07730, México, Distrito Federal, México

ABSTRACT: Fluidized-bed catalytic cracking of heavy petroleum distillates is one of the most important processes in petroleum refining; because of its large scale, estimation of the kinetic rate constants is performed at the laboratory level. Several experimental devices are commonly used, including fixed-bed reactors, fluidized-bed reactors, and riser emulator reactors. Despite the different hydrodynamics of the reactors mentioned, when compared to the industrial unit, the production of the main products (gasoline, gases, and coke) can be predicted and emulated accurately in the laboratory. Taking advantage of this fact, prediction of the kinetic rate constants and catalyst activity parameters has been performed at the laboratory level; however, frequency factors are larger than those necessary to simulate the industrial unit. This situation could arise because of the lack of fundamental modeling of transport phenomena and catalyst activity decay due to coke deposition; these phenomena have been modeled using side functions associated with “time-on-stream”, “coke-on-catalyst”, or “feedstock conversion”. The objective of this work is to improve accuracy during estimation of the frequency factors at the laboratory level, via the estimation of catalyst activity, based on the effectiveness factor; which has been included in the mathematical model of a fixed-bed laboratory bench-scale reactor. It is shown that following activity evolution along the experiment time helps to calculate frequency factors that are very similar to those needed to simulate industrial units; moreover, this model estimates different catalyst activity for each reactant and each reaction, and, therefore, it is selective. Frequency factors for a lumped kinetic scheme obtained at the laboratory level are used to simulate an industrial unit, showing good agreement during prediction of the product yields.

INTRODUCTION

Fluidized-bed catalytic cracking (FCC) of heavy petroleum distillates is one of the most important processes in petroleum refining, because it produces, in the presence of a microspherical (average particle diameter of $\sim 55 \mu\text{m}$) zeolite-supported catalyst, a relatively high volume of gasoline, liquefied petroleum gas, and light products for petrochemical processes. During catalytic cracking, catalyst becomes polluted by some metals from feedstock, such as nickel, which is deposited, mainly, on the external catalyst surface. Under FCC reaction conditions, nickel acts as a dehydrogenation catalyst, which is a situation that could provoke the formation of extra amounts of coke,¹ which can block the pore mouths of the support; consequently, the catalyst is deactivated. In addition, during FCC reactions at the zeolite catalytic sites, coke is formed as a byproduct, covering some active surface of the zeolite; this phenomenon also contributes to deactivate the catalyst.¹ Pore blockage might disable a large number of active sites, more than site coverage, and, hence, could be considered to be the main cause of reversible catalyst deactivation due to coke deposition. The combination of both phenomena, observed in laboratory and industrial reactors, has been modeled using statistical functions,² based on “time-on-stream”,^{3,4} “coke-on-catalyst”,^{5,6} or “feedstock conversion”.⁷

To obtain kinetic parameters for this process at the laboratory scale, some different experimental devices have been used, such as the Micro-Activity Test (MAT) reactor,⁸ which consists of a

small fixed-bed reactor, where feedstock is injected during a finite period of time. Also, there are fluidized microreactors, such as the Advanced Catalyst Evaluation (ACE) reactor,⁹ and riser emulators, such as the one from the Chemical Reactor Engineering Centre (CREC)¹⁰ at the University of Western Ontario. Although fluidized-bed laboratory reactors exhibit hydrodynamics that is more similar to that of industrial risers, traditionally, experimental data are obtained from MAT reactors; therefore, kinetic parameters, such as frequency factors, are not usable directly to model the reaction kinetics in industrial risers. Also, note that the relative product yields are similar to those obtained industrially;^{11,12} consequently, it was found that it is possible to scale up frequency factors obtained in MAT reactors to a mathematical model for an industrial catalytic cracking riser reactor, preserving their relative values.¹³ This simple approach does not imply anything about the kinetics of the reaction not being the same in the two reactors, since molecules on the chemical reaction level do not know the type of system in which they exist; however, it reflects that there is a common step, in

Special Issue: IMCCRE 2010

Received: June 12, 2010

Accepted: November 16, 2010

Revised: October 7, 2010

Published: January 10, 2011

laboratory and industrial reactors, that controls the observed (apparent) kinetics. Moreover, linear extrapolation of frequency factors suggests that this step is related to first-order processes, such as mass-transfer phenomena at the catalyst/gas interface and intraparticle mass transfer.

Although it is almost impossible to separate interfacial and intraparticle phenomena, evaluation of dimensionless parameters that reflect ratios of characteristic times could give a clue about average control of the apparent kinetics via mass transfer; in this case, the Biot number (Bi_m) was considered to measure the resistance to intraparticle mass transfer (diffusive), with respect to resistance to transfer at the interface, and the Thiele modulus (ϕ_s) was used to measure the characteristic time of intraparticle mass transfer (diffusive) with respect to the characteristic time of reaction.¹⁴ Catalyst particles are considered to be microspheres (with an average diameter of $\sim 55 \mu\text{m}$), the temperature gradient inside particles is neglected² (see Appendix A), and first-order kinetics is assumed.¹³ Experiments performed in a laboratory MAT reactor^{12,15} are simulated using a transient model for an isothermal plug flow reactor. The transient accumulation of coke on the catalyst surface at different locations in the reactor is calculated, relative to reaction time; as a consequence, the catalyst pores are considered to be blocked simultaneously, decreasing the effective diffusivity of the reactants. Activation energy values that were obtained previously^{11,16} were used.

THEORETICAL STRATEGY

The complexity of gas oil mixtures, which are the typical FCC feeds, makes it very difficult to characterize and describe the inherent kinetics at the molecular level. Moreover, the products obtained also are complex mixtures of hydrocarbons;¹ hence, one is committed to examine generalities rather than details. One way to simplify the modeling of cracking kinetics is to consider lumped entities.^{17–19} Several methodologies have been proposed to fit these kinetic schemes to experimental data, with one of the most efficient being that reported by Ancheyta et al.¹¹ Taking a 3-lump kinetic scheme as a departing point, which considers the first main product as the mixture of [light cycle oil (LCO) + gasoline + LP gas + dry gas] and the second product is coke, which deactivates the catalyst (Figure 1a), the first three frequency factors (k_{11} , k_{12} , and k_2) are estimated based on the experimental data.^{12,15}

Later, the lump [LCO + gasoline + LP gas + dry gas] is separated into [LCO + gasoline + LP gas] and dry gas (see Figure 1b); now, frequency factors that appear as new are estimated. The reaction rates of some reactions that were not considered to be important to take place were not considered. For example, when dividing the 3-lump scheme into the 4-lump kinetic scheme, kinetic constant k_2 remains the same; this is due to the fact that dry gas is not likely to produce a significant amount of coke, when compared to that produced by gasoline and LCO.²⁰

Factor k_2 preserves its value when the 4-lump kinetic scheme is divided into 5 lumps (see Figure 1c); also k_{32} remains the same, because the production of dry gas from LP gas is not significant.²⁰ In contrast, when the 3-lump scheme is divided into 4 lumps, the feedstock reaction characterized by k_{11} is divided into two reactions, which, here, are characterized by k_{111} and k_{112} , such that [$k_{11} = k_{111} + k_{112}$]. The methodology is extended to separate LP gas (Figure 1c) and, finally, gasoline. By considering these assumptions and following the methodology reported by

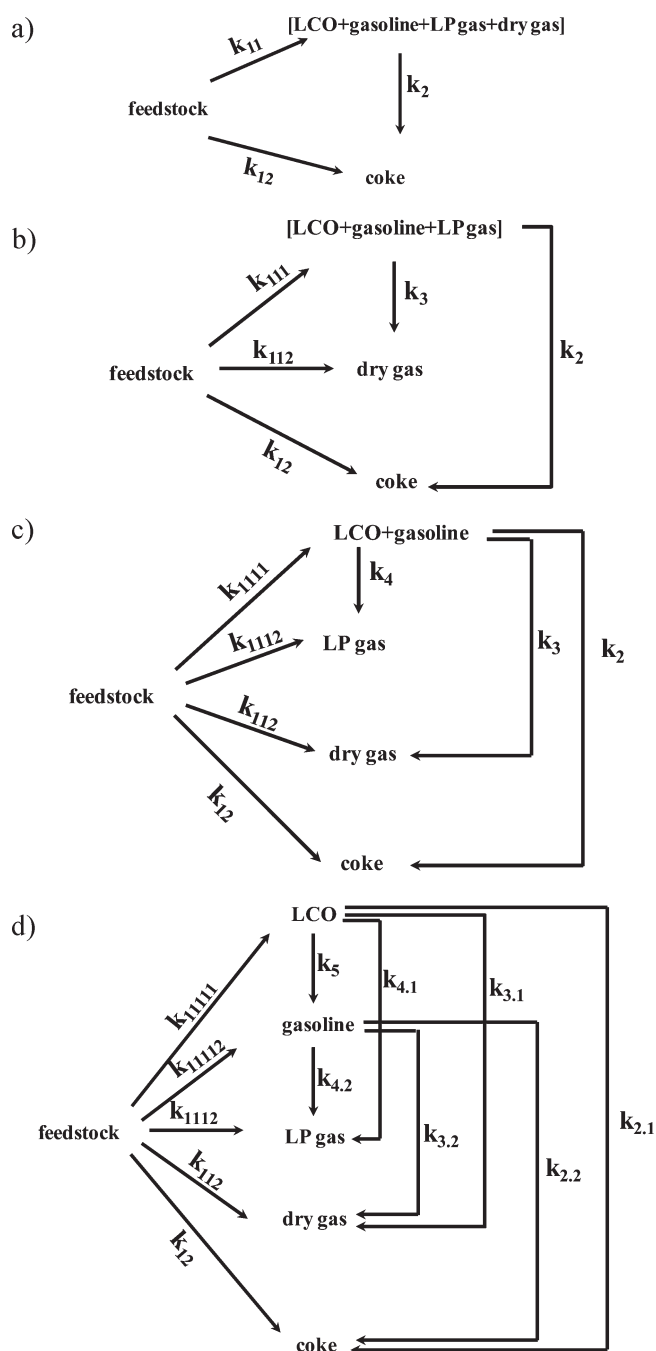


Figure 1. Schematic diagrams of (a) a 3-lump kinetic scheme, (b) a 4-lump kinetic scheme, (c) a 5-lump kinetic scheme, and (d) a 6-lump kinetic scheme.

Ancheyta et al.¹¹ to estimate all frequency factors, values for the 6-lump scheme (see Figure 1d) can be fitted.

Depending on the relative values of kinetic rate constants (i.e., reaction selectivity), comparisons of different propositions for kinetic schemes have been performed. In most work regarding catalytic cracking kinetics, coke is considered to be produced, mainly, by the feedstock. However, Quintana-Solórzano et al.²⁰ proposed, based on a 5-lump kinetic scheme, that coke could be a secondary product that is produced by gasoline; these authors also proposed values similar to those in the literature for selectivity to LP and dry gases.

Catalyst activity decay, or *deactivation*, has been commonly modeled using empirically or statistically independent functions,² based on “time-on-stream”,⁴ “coke-on-catalyst”,^{5,6} or “feedstock conversion”.⁷ In addition, it is common to consider that deactivation is the same for all the reactions taking place. It is important to notice that catalyst activity may affect each one of the reactions in different ways; each reaction should behave differently, because of its relative characteristic times of diffusion and intrinsic chemical reaction. This feature is an additional reason for different variations with the time-on-stream of the yield of each product.²¹ Based on the “time-on-stream” approach, Corella⁴ proposed some selective deactivation mechanisms; on the other hand, Moustafa and Froment⁶ and Bollas et al.²¹ proposed the use of different exponential deactivation functions for each reaction, based on the “coke-on-catalyst” approach. Although catalyst activity is selective in the last two approaches, its evaluation is complicated and still statistical.

To take mass-transfer mechanisms into account, coke is considered to be growing at the catalyst pores, decreasing the diameter available for diffusion of reactants toward the center of catalyst; effective diffusivity of the reactants then is decreasing over the reaction time (see Appendix B). As a consequence of lower diffusive flux, the effective rate of the *j*th reaction measured via the global effectiveness factor ($\eta_{G,j}$) should decrease. This situation would be observed as catalyst deactivation; moreover, since each different reactant (feedstock, LCO, and gasoline, in this analysis) exhibits different values of diffusion coefficients, and each reaction exhibits different kinetic parameters, evaluation of the activity via the change of ($\eta_{G,j}$) is selective.

In this work, the remaining catalyst activity is modeled considering an initial value ($a_{0,j}$, evaluated at the smallest level of coke content), multiplied by the value of the effectiveness factor for the *j*th reaction,¹ as proposed by Jiménez-García et al.²²

$$a_j = a_{0,j} \eta_{G,j} \quad (1)$$

The global effectiveness factor is obtained through classic mass balances for each reactant *i*, considering a spherical catalyst and assuming that observable reactions follow first-order kinetics, as a consequence of mass-transfer limitations.¹³ Boundary conditions for the balances are that (1) the concentration is finite at the catalytic particle center and (2) there is resistance to mass transfer at the gas/solid interface. Balances of the coke-on-catalyst at each point of the reactor are solved simultaneously with balances for flowing entities; as coke accumulates, it is possible to observe a decrease of the value of the effective diffusivity, and then global effectiveness factors for each reaction are calculated at each instant of time,² making it possible to evaluate activity changes¹ along the reaction time,²² in terms of the Thiele modulus⁵ and the modified Biot number for mass transfer.⁵ It is important to notice that the Thiele modulus (ϕ_S) is related to the kinetic coefficient (k_j) of the *j*th reaction and to the effective diffusivity ($D_{\text{eff},i}$) for each reactant *i*; $D_{\text{eff},i}$ decreases as the pores are blocked by the transient accumulation of coke on the catalyst. Therefore, the approach suggested is useful to evaluate different activities at each moment as a sequence of changes in flow regime inside the catalyst pores.

$$\eta_{G,j} = \frac{Bi'_{m,i} [3\phi_{S,j} \coth(3\phi_{S,j}) - 1]}{3\phi_{S,j}^2} [3\phi_{S,j} \coth(3\phi_{S,j}) + Bi'_{m,i}] \quad (2)$$

Table 1. Main Characteristics of the Catalyst and Feedstock Used in This Work¹⁵

(a) Main Characteristics of the Catalyst Used in This Work	
density	0.9852 g/cm ³
specific area (BET)	128 m ² /g
average particle size	53 μm
equilibrium MAT activity (ASTM-D5304-05)	69.1 wt %
metals content (AA, IMP-QA-031)	
Cu	23.23 ppm
Fe	0.56 wt %
Na	0.74 wt %
Ni	473.28 ppm
V	0.26 wt %
(b) Main Characteristics of the Feedstock Used in This Work	
density (@20 °C, ASTM D-1298)	0.8887 g/cm ³
viscosity (@40 °C, ASTM D-88)	58.46 cSt
refractive index, RI (@20 °C, ASTM D-1218)	1.496
Conradson carbon content (ASTM D-524)	0.05 wt %
sulfur content (ASTM D-2622)	0.14 wt %
basic nitrogen content (ASTM D-4629)	67 ppm
composition (P/N/A)	65/21/15
H ₂ content	13.83 wt %
distillation data (ASTM D-2887)	
10 vol %	366 °C
50 vol %	463 °C
90 vol %	541 °C

where

$$\phi_{S,j} = \frac{R_S}{3} \sqrt{\frac{k_j}{D_{\text{eff},i}}} \quad (3)$$

and

$$Bi'_{m,i} = \frac{R_S}{3} \left(\frac{k_{g,i}}{D_{\text{eff},i}} \right) \quad (4)$$

Here, R_S is the particle radius (microsphere) and $k_{g,i}$ is the mass-transfer coefficient for each reactant *i*.

Now, following the evolution of feedstock conversion and production of each product including coke, it is possible to fit experimental observed¹² product yields. In addition, note that the apparent activation energy measured in the MAT reactor preserves its value, when extrapolated to models for the industrial riser.^{12,15}

Once the kinetic frequency factors have been fitted to laboratory data, they were implemented in a published model for industrial risers²³ that considers gradients of composition, temperature, and pressure along the reactor; the product yields at the riser outlet are compared (as predicted versus observed). Finally, a light tuning was performed on the frequency factors obtained, as suggested by Jimenez-Garcia et al.,¹³ and corrected kinetic frequency factors are compared to those obtained at the MAT reactor.

Catalyst and feedstock characteristic were reported by Salazar-Sotelo et al.¹⁵ A typical gas oil blend used in a commercial unit was injected into a MAT reactor; a commercial equilibrium catalyst sampled from an industrial catalytic cracking unit was

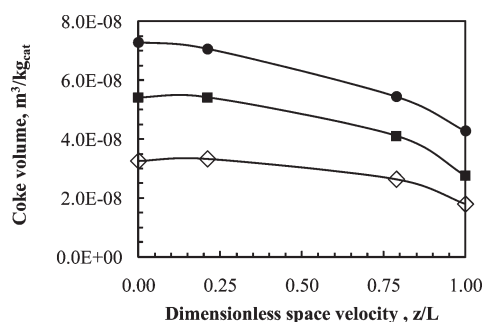


Figure 2. Transient coke accumulation along the MAT reactor ((\diamond) 37 s, (\blacksquare) 57 s, and (\bullet) 75 s).

used. The main characteristics of the catalyst and feedstock are shown in Tables 1a and 1b, respectively.

RESULTS

Transport Phenomena Effects on Catalyst Activity. Catalyst activity is influenced by transport phenomena at two levels: intraparticle diffusion and mass transfer at the gas/solid interface. Both are noticed by the decrease in effective diffusivity: the first one affects the Thiele modulus (eq 3) and the second one affects the Biot number (eq 4). Both phenomena are difficult to separate and should be considered together.

As previously noted, coke accumulates on the catalyst, over the operation time, at each point of the reactor. At the beginning, every catalyst particle exhibits the same effectiveness factor, because the entire catalyst is assumed to be uniform. At $t = 0$, feedstock injection starts, because the catalyst exhibits its maximum activity at this moment, conversion is fast, and every product, even coke, is produced rapidly; as a consequence, coke accumulates very fast on the catalyst close to the reactor inlet. As time proceeds, the conversion to products at the beginning of the reactor decreases (the catalyst is more deactivated in this zone) and coke starts to accumulate downstream. At the end of the experiment, there is a profile of coke accumulated on the catalyst (see Figure 2). The coke accumulation behavior is different from the production of the remaining lumped entities, mainly because this lumped compound is accumulating at each point, rather than flowing along the reactor. It is important to note that the coke accumulation profile does not reach the steady state, because it is commonly assumed during kinetics estimation at MAT reactors. Transient accumulation of coke is easily noticeable; therefore, the coke yield is a very useful measure to estimate instantaneous catalyst activity at each point of the reactor. Moreover, this coke amount affects each chemical reaction in different ways.^{21,22}

As coke accumulates on the catalyst surface, the volume available as pores for diffusion decreases, provoking a decrease in diffusivity and, consequently, there are instantaneous profiles of effective diffusivity (Figure 3) along the reactor; this diffusivity is proportional to the average pore diameter (see eq B4 in Appendix B), so it decreases faster close to the reactor inlet. It is important to note that feedstock diffusivity decays faster than gasoline diffusivity; moreover, at the end of the experiment, catalyst material close to the reactor outlet has not experienced a sensitive decay of gasoline's diffusive coefficient, which has been observed as an active catalyst for gasoline "over-cracking" reactions.^{2,22}

The Thiele modulus is inversely dependent on the change observed by the effective diffusivity (eq 3). Since feedstock

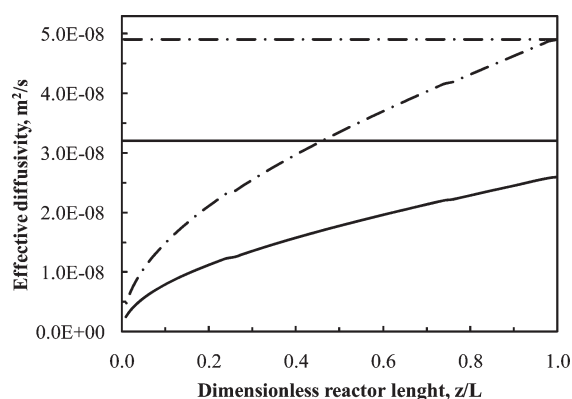


Figure 3. Estimated effective diffusivity values. (Values at the initial time are plotted as horizontal lines and curves are values after 75 s of feedstock injection; solid lines represent feedstock data and discontinuous lines represent gasoline data.)

exhibits smaller diffusion coefficients, after 75 s, its faster reactions (the conversion to gasoline and light cycle oil) exhibit control via intraparticle diffusion (i.e., $\phi_{s,j} > 1.5$) along the reactor length. In contrast, slower reactions exhibit smaller values of Thiele modulus, which indicates that they are not under a diffusion control regime (see Figure 4a). The only point of the reactor where all of the reactions exhibit high Thiele modulus values is close to the reactor inlet, because of the accumulation of coke observed during the operation time.

On the other hand, gasoline exhibits a higher diffusivity coefficient; therefore, after 75 s of operation, its reactions are controlled by an internal diffusion regime only close to the reactor inlet (see Figure 4b). This fact could explain gasoline overcracking, because the production of gasoline exhibits catalyst deactivation and gasoline consumption does not; this fact has been reported by Jiménez-García et al.² Hence, it is important to consider the selective deactivation that the catalyst is exhibiting along the operation time, because a general deactivation function for all the reactions is not able to represent this phenomenon.

The second fact affecting the global effectiveness factor is transport at the gas/solid interface, which is reflected by the modified Biot number for mass transfer (see Figure 5). The Biot number changes along the reactor because of two facts: (i) the effective diffusivity decreases as a consequence of coke deposition (main), and (ii) the velocity increases because of the mole generation as a consequence of cracking (secondary). Although initial estimation is important, Biot increases very fast due to the decrease of diffusion coefficient, reaching the intraparticle diffusion control regime.

It is not easy to know the moments at which transport phenomena is the controlling mechanism. Therefore, it is necessary to take into account both mechanisms: the one at the gas/solid interface and the other being intraparticle. At steady state, both transport rates should be the same;²⁴ hence, simultaneous evaluation of both phenomena via the global effectiveness factor¹⁴ helps to reveal how the effective time of reaction is changing, relative to changes in the transport phenomena rate, as proposed by Jiménez-García et al.^{2,22} In addition, feedstock reaction rates are affected in different ways (see Figure 6); the activities of fast reactions, such as the production of gasoline, are severely affected, because the effectiveness is measuring a relative change of intrinsic reaction rate versus the observed rate; therefore, catalyst in front of this reaction seems to be more deactivated.

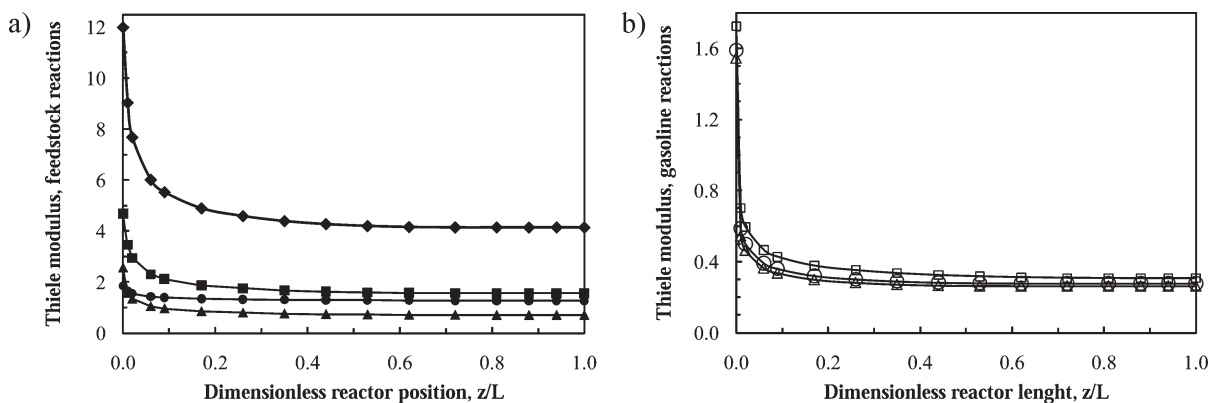


Figure 4. (a) Thiele modulus exhibited by feedstock reactions at $t = 75$ s ((\blacklozenge) feedstock \rightarrow LCO, (\square) feedstock \rightarrow gasoline, (\blacktriangle) feedstock \rightarrow LP gas, and (\bullet) feedstock \rightarrow coke). (b) Thiele modulus exhibited by gasoline reactions at $t = 75$ s ((\triangle) gasoline \rightarrow LP gas, (\square) gasoline \rightarrow dry gas, and (\circ) gasoline \rightarrow coke).

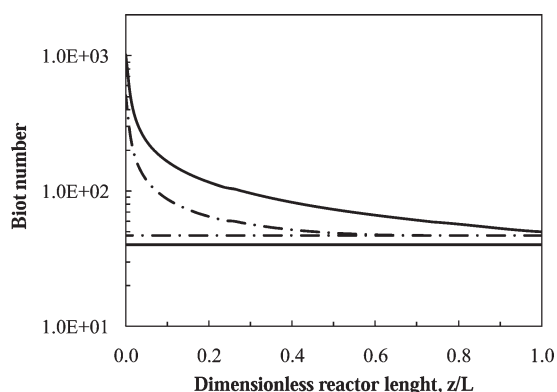


Figure 5. Estimated values of modified Biot number for mass transfer. Values at the initial time are plotted as horizontal lines and curves represent values after 75 s of feedstock injection; solid lines represent feedstock data and discontinuous lines represent gasoline data.

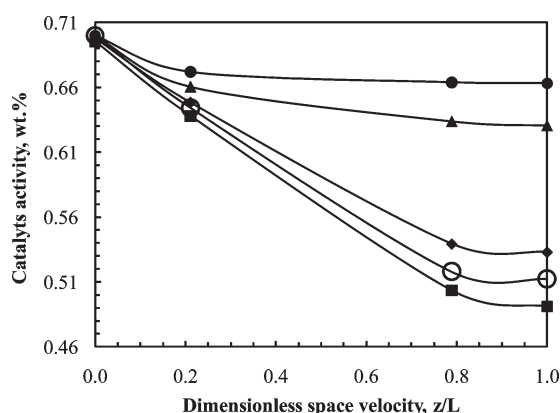


Figure 6. Activity exhibited by the catalyst for feedstock reactions at $t = 75$ s ((\blacklozenge) feedstock \rightarrow LCO, (\blacksquare) feedstock \rightarrow gasoline, (\blacktriangle) feedstock \rightarrow LP gas, (\bullet) feedstock \rightarrow dry gas, and (\circ) feedstock \rightarrow coke).

Coke production by feedstock is also fast, but slower than gasoline production; hence, its deactivation is smaller than that for gasoline. Finally, dry gas production is the slowest reaction, and then its deactivation is not as severe as that for the other reactions.

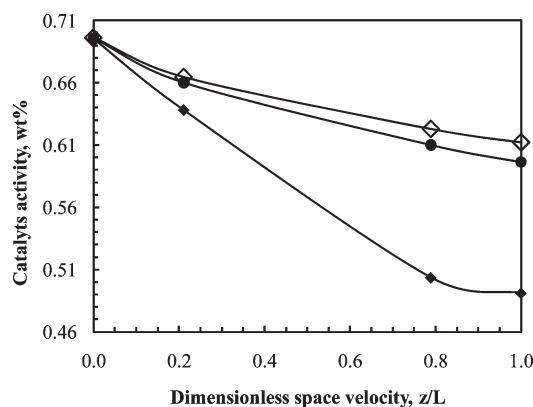


Figure 7. Transient changes of activity for the reaction feedstock to gasoline ((\diamond) 37 s, (\bullet) 57 s, and (\blacklozenge) 75 s).

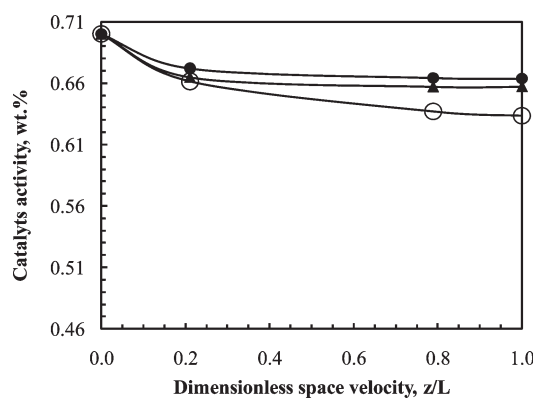


Figure 8. Activity exhibited by the catalyst for gasoline reactions at $t = 75$ s ((\blacktriangle) gasoline \rightarrow LP gas, (\bullet) gasoline \rightarrow dry gas, and (\circ) gasoline \rightarrow coke).

Along the reaction time, the catalyst exhibits different activity profiles. For example, for gasoline production from feedstock (Figure 7), catalyst activity starts at 69.5 wt %, and 37 s later, a small decrease can be detected after a distance of 75% of the reactor length; however, the catalyst continues to be deactivated until the end of the experiment, at 75 s, when catalyst activity for this reaction exhibits a value of ~ 50 wt %. Physically, this means

Table 2. Frequency Factors Estimated for the Kinetic Schemes Proposed

reaction	frequency factor	value (s ⁻¹)
3-Lump Kinetic Scheme		
feedstock → [LCO + gasoline + LP gas + dry gas]	k_{11}	9.31×10^{-1}
feedstock → coke	k_{12}	6.38×10^{-4}
[LCO + gasoline + LP gas + dry gas] → coke	k_2	1.20×10^{-3}
4-Lump Kinetic Scheme		
feedstock → [LCO + gasoline + LP gas]	k_{111}	9.26×10^{-1}
feedstock → dry gas	k_{112}	5.00×10^{-3}
feedstock → coke	k_{12}	6.38×10^{-4}
[LCO + gasoline + LP gas] → coke	k_2	1.21×10^{-3}
[LCO + gasoline + LP gas] → dry gas	k_3	2.50×10^{-4}
5-Lump Kinetic Scheme		
feedstock → [LCO + gasoline]	k_{1111}	6.13×10^{-1}
feedstock → LP gas	k_{1112}	2.50×10^{-2}
feedstock → dry gas	k_{112}	4.99×10^{-3}
feedstock → coke	k_{12}	6.38×10^{-4}
[LCO + gasoline] → coke	k_2	1.22×10^{-3}
[LCO + gasoline] → dry gas	k_3	2.50×10^{-4}
[LCO + gasoline] → LP gas	k_4	9.00×10^{-4}
6-Lump Kinetic Scheme		
feedstock → LCO	k_{11111}	1.00×10^{-1}
feedstock → gasoline	k_{11112}	2.29×10^{-1}
feedstock → LP gas	k_{1112}	6.20×10^{-2}
feedstock → dry gas	k_{112}	5.89×10^{-3}
feedstock → coke	k_{12}	6.38×10^{-4}
LCO → coke	k_{21}	9.00×10^{-4}
gasoline → coke	k_{22}	9.50×10^{-4}
LCO → dry gas	k_{31}	2.01×10^{-5}
gasoline → dry gas	k_{32}	2.49×10^{-4}
LCO → LP gas	k_{41}	3.01×10^{-4}
gasoline → LP gas	k_{42}	5.80×10^{-4}
LCO → gasoline	k_5	1.00×10^{-7}

that feedstock injected at the beginning of the experiment finds active catalyst at every point along the reactor, but, as time advances, the catalyst exhibits a decrease in activity; this decrease is inversely proportional to coke accumulation (see Figure 2).

Gasoline, which consists of a mixture of compounds lighter than those in feedstock, exhibits higher diffusivity coefficient values;^{2,22} therefore, the Thiele modulus observed for gasoline reactions is smaller than those for feedstock reactions (see Figures 4a and 4b) and the effectiveness factors should not show the severe drop exhibited for feedstock reactions. As expected, activity profiles for gasoline reactions (Figure 8) decrease along the reactor, with the most sensitive being the production of coke, because it is the fastest. However, the final catalyst activity is always higher than 64 wt %, i.e., overcracking reactions run on an active catalyst; this is in contrast with the feedstock reaction, which experiences deactivation up to ~50 wt %. Similarly, for the case of feedstock reactions, profiles of the catalyst activity for gasoline reactions evolve from an initial value of ~69.5 wt % at the beginning of the experiment to different values located at each axial point of the MAT reactor.

As it has been possible to see, catalyst activity cannot be considered to be a single or average value. It is a transient catalyst

property; it changes differently at each point of the MAT reactor, because of the different amounts of coke accumulated. In addition, its value mainly is a relative measure between the intrinsic reaction time and the diffusion time of each reactant from the surface through the center of the catalyst particle; the influence of mass transfer at the gas/solid interface is taken into account by considering the modified Biot number. Hence, each reactant has different values of catalyst activity, making this catalyst property selective to the reactant and to the reactions performed by this reactant. This catalyst activity evaluation is expected to be more accurate and improve estimation of the kinetic frequency factors in MAT reactors, so that those factors may be used to simulate industrial units and predict product yield at a large scale.

Kinetic Frequency Factors. The MAT reactor was simulated based on experimental data,^{12,15} considering three different residence times; using the model of selective activity,^{2,22} kinetic data were adjusted to obtain the reported product yield. Proposed kinetic schemes were fitted sequentially, by estimating the frequency factors by following the methodology by Anchevta et al.;¹¹ the frequency factors obtained are shown in Table 2.

Table 3. Comparison of Relative Values of Kinetic Constants

selectivity	Kinetic Constants			
	this work	Corella ⁴ and/or Ancheyta-Juárez et al. ¹¹	Quintana-Solórzano et al. ²⁰	Bollas et al. ²¹
[feedstock + LCO] to gasoline	0.576	0.75–0.80	0.22–0.38	0.67–0.73
[feedstock + LCO] to [LP gas + dry gas]	0.062	0.14–0.16	0.063–0.078	0.25–0.32
[feedstock + LCO] to coke	0.039	0.05–0.06	n.a. ^a	0.010–0.030
gasoline to coke	0.621	0.20–0.40	0.50–0.74	

^a Not available.

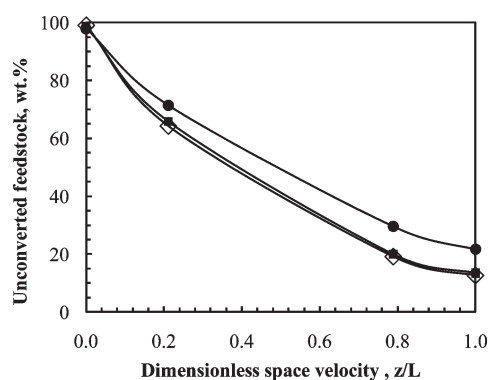


Figure 9. Axial profiles of unconverted feedstock ((◇) 37 s, (■) 57 s, and (●) 75 s).

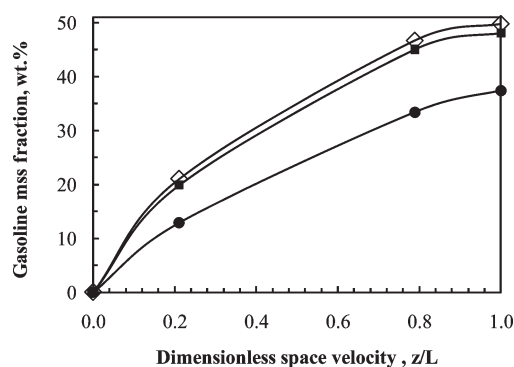


Figure 10. Axial profiles of yield to gasoline ((◇) 37 s, (■) 57 s, and (●) 75 s).

Using activation energies that have been proposed in previous literature works,^{11,16} the kinetic constants for each reaction were evaluated and their relative values were compared with those obtained in other works (see Table 3). As can be observed, relative values of kinetic constants are similar to those reported by Quintana-Solórzano et al.,²⁰ which means that, for this particular set of data, coke seems to behave as a secondary product.

Over the reaction time, axial profiles of the product yield inside the MAT reactor were obtained. These profiles exhibit transient changes, because of coke accumulation at the surface of catalyst particles. Feedstock profiles exhibit small transient changes, being similar during the experiment times of 37 and 57 s (see Figure 9). Therefore, if conversion is the only variable to be followed, no information is available to predict instantaneous values of catalyst activity. After 75 s, there is a sensitive change in feedstock conversion; hence, only at this moment could it be possible to estimate catalyst activity decay using conversion data.

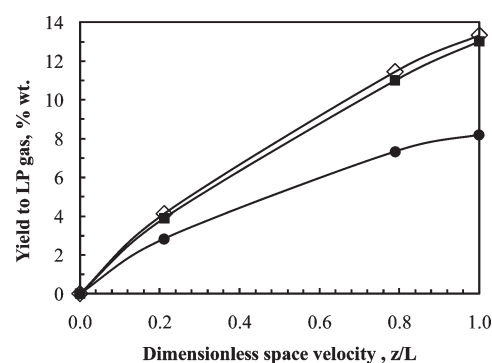


Figure 11. Axial profiles of the LP gas yield ((◇) 37 s, (■) 57 s, and (●) 75 s).

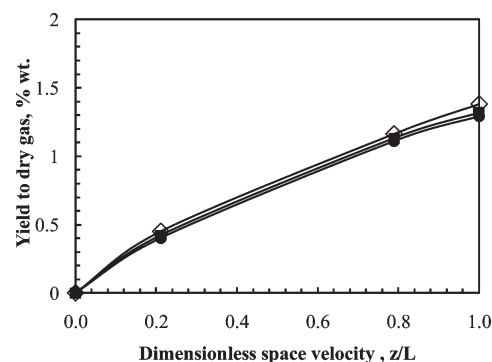


Figure 12. Axial profiles of dry gas yield ((◇) 37 s, (■) 57 s, and (●) 75 s).

Table 4. Comparison of Predicted Yield versus Observed Yield to Products

product	Yield (mass fraction)		
	observed ^a	predicted using laboratory frequency factors	predicted using adjusted laboratory frequency factors ^b
feedstock + LCO	0.268	0.259	0.261
gasoline	0.482	0.464	0.482
LP gas	0.110	0.120	0.112
dry gas	0.093	0.105	0.094
coke	0.047	0.052	0.051

^a Data obtained using ref 15. ^b Data obtained using ref 13.

Axial profiles of the gasoline yield (Figure 10) are a combination of production from feedstock and consumption by further

Table 5. Comparison of Laboratory Frequency Factors versus Industrial Reactor Frequency Factors

j	11111	11112	1112	112	12	21	22	31	32	41	42	5
$k_{j\text{IND}}/k_{j\text{MAT}}$	0.964	0.962	0.921	0.908	0.899	0.937	0.982	0.900	0.928	0.897	0.991	0.900

Table A1. Prater Number for Feedstock, LCO, and Gasoline Reactions

reaction	enthalpy of reaction, $\Delta H_{r,j}$	Prater number, β_j	$(\Delta T)_{\text{max}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
feedstock \rightarrow gasoline	1.2738×10^5	-3.22003×10^{-9}	-1.67442×10^{-6}
feedstock \rightarrow LP gas	1.5025×10^5	-3.79804×10^{-9}	-1.97498×10^{-6}
feedstock \rightarrow dry gas	1.6332×10^5	-4.12855×10^{-9}	-2.14685×10^{-6}
LCO \rightarrow gasoline	6.3690×10^4	-6.57368×10^{-10}	-3.41831×10^{-7}
LCO \rightarrow LP gas	7.5123×10^4	-7.75367×10^{-10}	-4.03191×10^{-7}
LCO \rightarrow dry gas	8.1660×10^4	-8.42841×10^{-10}	-4.38277×10^{-7}
gasoline \rightarrow LP gas	8.1445×10^4	-3.25373×10^{-9}	-1.69194×10^{-6}
gasoline \rightarrow dry gas	1.2802×10^5	-5.11429×10^{-9}	-2.65943×10^{-6}

reactions, because it is an intermediate product. These profiles also exhibit noticeable changes for the longest operation time, when the production of gasoline is decreasing, as a consequence of catalyst deactivation for feedstock reaction (Figure 4a), and, meanwhile, gasoline overcracking reactions are not exhibiting large catalyst deactivation (Figure 4b). One cannot expect that the evaluation of changes of gasoline yield only will not be useful to estimate transient catalyst activity profiles.

Axial profiles of the production of liquefied petroleum (LP) gas (Figure 11) and dry gases (Figure 12) exhibit similar trends; both are end products in the 6-lump kinetic scheme and do not follow further reactions. The production from feedstock has exhibited catalyst activity decay (Figure 4a); transient changes in the production rate of LP gas reflect this change, because they are formed from moderately rapid reactions. In contrast, profiles for dry gas production are not very sensitive to it; this situation arises because dry gas is produced by slow reactions, which still experience large catalyst activity (Figure 4b).

Prediction of Yield to Products. The industrial riser reactor was simulated using the model proposed by León-Becerril et al.,²³ after the inclusion of frequency factors shown in Table 2 for the 6-lump scheme; experimental data from Salazar-Sotelo et al.¹⁵ were used for comparison. Although reactions are predicted to be faster, yields predicted at the riser outlet are not very different from those observed (see Table 4); the maximum error in gasoline yield is $\sim 2\%$. Therefore, the inclusion of the model for catalyst activity, in terms of the effectiveness factor for each reaction, which is the only difference introduced by this work, improves prediction of the frequency factors at the laboratory scale; hence, these factors are useful to simulate industrial risers.

As a second stage, frequency factors obtained in the MAT reactor were adjusted following the procedure proposed by Jiménez-García et al.;¹³ as expected, the prediction of the product yields at the riser outlet is improved (see the last column of Table 4). Nevertheless, the most important fact to be noted is that frequency factors estimated at the MAT reactor are very similar to those observed at industrial risers (Table 5); therefore, estimation of the kinetic frequency factors is more accurate using the methodology proposed in this work.

Because they could be observed, the frequency factors of MAT and industrial reactors are not so different (maximum differences of $\sim 11\%$), in contrast to the results obtained in previous papers,¹³ which exhibited differences of several orders of

magnitude. Therefore, this approach, based on transport phenomena, seems to be more accurate than the statistic deactivation functions previously used.^{2,4,6,7,13}

CONCLUSIONS

A model to evaluate changes in catalyst activity, as a consequence of coke deposition, based on changes in the rate of mass transfer at the gas/solid interface and intraparticle mass transfer, measured via the effectiveness factor, was introduced to estimate frequency factors of catalytic cracking reactions, using a laboratory Micro-Activity Test (MAT) reactor. Although this reactor exhibits very different hydrodynamics, with respect to the industrial riser (fixed bed versus transported bed), kinetic frequency factors are estimated with acceptable certainty. These factors were used to simulate an industrial riser; prediction of the product yields at the reactor outlet was more accurate than in the case of using statistic deactivation functions. The relative difference between frequency factors estimated at the MAT reactor and those necessary to accurately predict the yields to products at the industrial riser was $<2\%$. Therefore, the approach proposed in this work improves accuracy in the estimation of kinetic frequency factors from laboratory data; these factors can be used to model industrial catalytic cracking risers successfully.

APPENDIX I: PRATER ANALYSIS OF THE CATALYST PARTICLE

The Prater number (eq A1)¹⁴ was evaluated to confirm that the catalyst is isothermal, considering that the particle mainly consists of microspheres that contain ~ 70 wt % alumina and 30 wt % zeolite.

$$\beta_j = \frac{D_{\text{eff},i} C_{i,b} (-\Delta H_{r,j})}{k_T T_b} = \frac{(\Delta T)_{\text{max}}}{T_b} \quad (\text{A1})$$

Evaluating eq A1 for the maximum bulk concentration yields the following: for feedstock, $D_{\text{eff}, \text{feedstock}} = 4.254 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $C_{i,b} = 9.95 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{m}^3$; for LCO, $D_{\text{eff}, \text{LCO}} = 8.51 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $C_{i,b} = 2.0313 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{m}^3$; for gasoline, $D_{\text{eff}, \text{gasoline}} = 8.508 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $C_{i,b} = 7.862 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{m}^3$ (considering that, for the catalyst, $k_T = 21.111 \text{ W}/(\text{m K})$, $T_b = 793.15 \text{ K}$). The results obtained are given in Table A1.

Because $(\Delta T)_{\text{max}}$ estimates the maximum temperature gradient between the surface and the center of the catalytic particle, it

is possible to confirm that catalytic particles are practically isothermal.

APPENDIX B: PORE DIAMETER ANALYSIS

Pore diameter is affected by coke deposition; it starts at an average experimental value and changes with respect to the volume of coke deposited at the pore mouths (see eq B1); this diameter is used to evaluate the Knudsen diffusivity coefficient.

$$d_p(t) = \left\{ \frac{8 (V_{\text{cok max}} - V_{\text{cok}}(t))}{\pi N_p D_p} \right\}^{1/2} \quad (\text{B1})$$

To evaluate the effective diffusivity of the *i*th lump, the Knudsen and molecular diffusivities are determined. Calculation of the molecular diffusivity coefficient (eq B3) requires parameters such as the mean molecular speed (eq B2) of each lump and the mean free path (λ).^{14,25}

$$v_i = \left[\frac{8 (R_g T)}{\pi M_i} \right]^{1/2} \quad (\text{B2})$$

$$D_i = \left(\frac{1}{3} \right) v_i \lambda_i \quad (\text{B3})$$

Since the catalyst pores are occluded, the diffusivity decreases; therefore, the Knudsen diffusivity (eq B4) will be dependent on the pore diameter, molecular weight of each lump, and temperature.

$$D_{K,i}(t) = 9.7 \times 10^3 \left(\frac{d_p(t)}{2} \right) \left(\frac{T}{M_i} \right)^{1/2} \quad (\text{B4})$$

This value is inserted into the evaluation of the effective diffusivity, which is used to calculate the instantaneous value of this coefficient (eq B5).

$$\frac{1}{D_{\text{eff},i}(t)} = \frac{1}{D_{K,i}(t)} + \frac{\tau}{\varepsilon} D_i(t) \quad (\text{B5})$$

Finally, mass-transfer coefficients at the interphase were evaluated using correlations for flow around submerged objects.²⁶ Because of the nonideality of the reacting mixture, it is not easy to show punctual values; however, their influence on the evaluation of the effectiveness factor is secondary.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel.: (+52-443) 3223500, ext 1209. Fax: (+52-443) 3167176. E-mail: rmayay@umich.mx.

ACKNOWLEDGMENT

Authors greatly thank financial support from the Coordinación de la Investigación Científica (Project 20.23, CIC-UMSNH). G.J.G. also thanks CONACYT for the Ph.D. grant (No. 49455) that was received to support this study. We also thank the useful suggestions by reviewers that helped to make this manuscript clearer.

Nomenclature

Latin Letters

a = catalyst activity, dimensionless
*a*₀ = initial catalyst activity, dimensionless

a_v = specific surface area of catalyst, m⁻¹
*Bi'*_m = modified Biot number, dimensionless
C/O = catalyst/oil mass ratio, kg_{cat}/kg_{oil}
 coke = carbonaceous solid that deposits on the catalyst surface
*D*_{eff} = effective diffusivity coefficient, m²/s
*D*_i = molecular diffusivity coefficient, m²/s
*D*_K = Knudsen diffusivity coefficient, m²/s
*d*_p = pore diameter, m
 dry gas = lump that consists of H₂, H₂S, CH₄, C₂H₆, and C₂H₄
*E*_A = activation energy, kJ/kmol
 feedstock = mainly vacuum gas oil; boils over 490 °C
 gasoline = blend that boils between 38.5 °C and 221 °C
k = frequency factor, s⁻¹
k_g = mass-transfer coefficient, m/s
k_r = reaction rate constant, s⁻¹
L = reactor length, m
 LCO = light cycle oil; boils between 221 °C and 490 °C
 LP gas = liquefied petroleum gas; consists of hydrocarbons with three and four carbons
M = molecular weight, Daltons
N_p = number of pores, dimensionless
R = particle radius, m
R_g = gas constant, bar m³/(K mol)
*r*_{obs} = observable reaction rate, m³/(mol s)
T = temperature of vapor phase, K
*V*_{cok} = coke volume, m³_{cok}/kg_{cat}
*V*_{cok max} = maximum coke volume, m³_{cok}/kg_{cat}
z = axial axis of a cylinder

Greek Letters

τ = tortuosity factor, dimensionless
 ε = volumetric void fraction of the catalyst, dimensionless
 η_G = global effectiveness factor, dimensionless
 λ = mean free path, m
 ϕ = Thiele modulus, dimensionless
v = mean molecular speed of the *i*th lump, m/s

Subscripts

i = related to the *i*th lump
j = related to the *j*th reaction
S = related to spherical catalyst particles

REFERENCES

- (1) Venuto, P. B.; Habib, E. T. Catalyst–Feedstock–Engineering Interactions in Fluid Catalytic Cracking. *Catal. Rev.—Sci. Eng.* **1978**, *18*, 1–150.
- (2) Jiménez-García, G.; Quintana-Solórzano, R.; Aguilar-López, R.; Maya-Yescas, R. Modelling Catalyst Deactivation by External Coke Deposition during Fluid Catalytic Cracking. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2010**, *8*, No. Article 2 (<http://www.bepress.com/ijcre/vol8/S2>).
- (3) Voorhies, A. Carbon formation in catalytic cracking. *Ind. Eng. Chem.* **1945**, *37*, 318–322.
- (4) Corella, J. On the Modelling of the Kinetics of the Selective Deactivation of Catalysts. Application to the Fluidized Catalytic Cracking Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 4080–4086.
- (5) Froment, G. F.; Bischoff, K. B. Kinetic Data and Product Distributions from Fixed Bed Catalytic Reactors Subject to Catalyst Fouling. *Chem. Eng. Sci.* **1962**, *17*, 105–114.
- (6) Moustafa, T. M.; Froment, G. F. Kinetic Modelling of Coke Formation and Deactivation in the Catalytic Cracking of Vacuum Gasoil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 14–25.
- (7) Arandes, J. M.; Azkoiti, M. J.; Bilbao, J.; de Lasa, H. I. Modelling FCC Units under Steady and Unsteady State Conditions. *Can. J. Chem. Eng.* **2000**, *78*, 111–123.

(8) ASTM D-5154-05, Standard Test Method for Determining Activity and Selectivity of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test. In *ASTM 2005 Annual Book of Standards*; ASTM: Philadelphia, PA, 2005.

(9) Kelkar, C. P.; Xu, M.; Madon, R. J. Laboratory Evaluation of Cracking Catalysts in a Fluid Bed: Effects of Bed Dynamics and Catalyst Deactivation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 426–433.

(10) Ginsburg, J. M.; Pekediz, A.; de Lasa, H. I. The CREC Fluidized Riser Simulator. Characterization of Mixing Patterns. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2003**, *1*, A52.

(11) Ancheyta-Juárez, J.; López-Isunza, F.; Aguilar-Rodríguez, E.; Moreno-Mayorga, J. C. A Strategy for Kinetic Parameters Estimation in the Fluid Catalytic Cracking Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 5170–5174.

(12) 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*, 777–780.

(13) Jiménez-García, G.; Aguilar-López, R.; León-Becerril, E.; Maya-Yescas, R. Scaling-up of Instantaneous Data of Complex Kinetics. *Fuel* **2007**, *86*, 1278–1281.

(14) Froment, G. F.; Bischoff, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Singapore, 1990.

(15) Salazar-Sotelo, D.; Maya-Yescas, R.; Mariaca-Domínguez, E.; Rodríguez-Salomón, S.; Aguilera-López, M. Effect of Hydrotreating FCC Feedstock on Product Distribution. *Catal. Today* **2004**, *98*, 273–280.

(16) Vieira, R. C.; Pinto, J. C.; Biscaia, E. C., Jr.; Baptista, C. M.; L, A.; Cerqueira, H. S. Simulation of Catalytic Cracking in a Fixed-Fluidized-bed Unit. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 6027–6034.

(17) Wei, J.; Kuo, J. A Lumping Analysis in Monomolecular Reaction Systems. Analysis of Exactly Lumpable Systems. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1969**, *8*, 114–123.

(18) Kuo, J.; Wei, J. A Lumping Analysis in Monomolecular Reaction Systems. Analysis of Approximately Lumpable Systems. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1969**, *8*, 124–133.

(19) Weekman, V. W., Jr.; Nace, D. M. Kinetics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed, Moving and Fluid Bed Reactors. *AIChE J.* **1970**, *16*, 397–404.

(20) Quintana-Solórzano, R.; Rodríguez-Hernández, A.; García de León, R. Study of the Performance of Catalysts for Catalytic Cracking by Applying a Lump-based Kinetic Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 1163–1171.

(21) Bollas, G. M.; Lappas, A. A.; Iatridis, D. K.; Vasalos, I. A. Five-lump Kinetic Model with Selective Catalyst Deactivation for the Prediction of the Product Selectivity in the Fluid Catalytic Cracking Process. *Catal. Today* **2007**, *127*, 31–43.

(22) Jiménez-García, G.; Aguilar-López, R.; León-Becerril, E.; Maya-Yescas, R. Tracking Catalyst Activity during Fluidized-bed Catalytic Cracking. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 1220–1227.

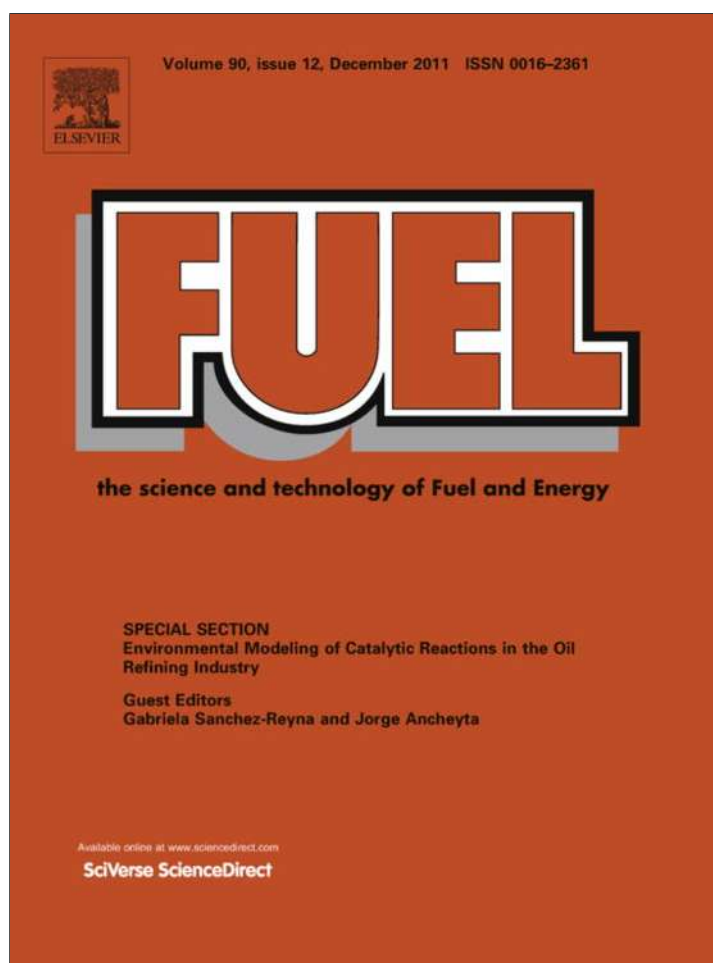
(23) León-Becerril, E.; Maya-Yescas, R.; Salazar-Sotelo, D. Effect of Modelling Pressure Gradient in the Simulation of Industrial FCC Risers. *Chem. Eng. J.* **2004**, *100*, 181–186.

(24) Petersen, E. E. *Chemical Reaction Analysis*; Prentice–Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1965.

(25) Fogler, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed.; Prentice–Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1992.

(26) Welty, J.; Wicks, C. E.; Rorrer, G. L.; Wilson, R. E. *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, 2007.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

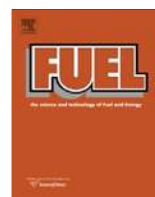
In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel

The fluidized-bed catalytic cracking unit building its future environment

Gladys Jiménez-García^a, Ricardo Aguilar-López^b, Rafael Maya-Yescas^{a,*}

^a Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edificio V1, Ciudad Universitaria, 58060 Morelia Michoacán, Mexico

^b Dpto. Biotecnología y Bioingeniería, Centro de Investigación y Estudios Avanzados, Instituto Politécnico Nacional, DF México, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 July 2010

Received in revised form 15 March 2011

Accepted 16 March 2011

Available online 11 April 2011

Keywords:

Alternative feedstock

Catalyst activity

Catalytic cracking

Effectiveness factor

Environmental concerns

ABSTRACT

Fluidized-bed catalytic cracking (FCC) has been considered as one of the largest catalytic process in the world. FCC is the name for a complex process unit that cracks long molecules from gas oils and residua into added value shorter fuel compounds; additionally, this process can be used to produce important petrochemical precursors, such as propylenes. Although historically FCC has been used to optimise production of light cycle oils, gasoline and olefins, nowadays is convenient to revisit its mission. In order to integrate FCC process inside current development and environment respect, it is necessary to see it as a very flexible process. This flexibility will require deeper knowledge about environmental impact of process operation and production objectives, transport phenomena and catalytic reactions taking place inside the riser, the main reactor of the FCC converter, and energy balance integrating energy recovered/generated in the regenerator. This work is devoted to briefly review some propositions about the use of FCC converters and how these aspects demand knowledge of riser reactors, change in the methodology to estimate effective reaction rates (consequence of variation of kinetic and transport phenomena, at catalyst scale and along the riser) and catalyst activity, as well as control actions and its effect on the energy balance of the converter; operation and environmental concerns surrounding this process are addressed. Finally, it tries to draw attention on some facts that need to be analysed in order to ensure the sustainable development of this important process in the short future.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Oil in its crude form has limited uses, therefore it has to be fractionated, converted, and refined into useful products such as gasoline, heating oil, jet fuel, and petrochemical feedstock. Refining operations apply both, high pressure and/or intense heat to crude oil, in order to break large molecules into smaller ones to produce added value fuels. Among basic oil refining processes, fluidized-bed catalytic cracking (FCC) units are central processes in many refineries (Fig. 1.1); they are huge units, managing about 200 tons–450 tons catalyst for commercial 25,000 barrels per day (BPD) to 165,000 BPD ones. Usually, FCC units are preceded by basic separation processes (atmospheric and vacuum distillation), catalytic reacting processes (mainly hydro-treatment), and minor additional units (pumps, stabilisation towers and so on). Downstream, FCC units supply products mainly to the gasoline pool, and also to other units that require olefins, methyl-*ter*-butyl-ether (MTBE) and *ter*-amyl-methyl ether (TAME) for example. Finally, in case of high level of sulphur in gasoline, FCC units supply feedstock to naphtha's hydro-

desulphurisation processes, provoking FCC units to interact with downstream and upstream processes.

The converter zone consists of two coupled reactors, called riser and regenerator; between them there is a catalyst stripper (inside it there are also chemical reactions) and pipes (Fig. 1.2). In order to reach average residence time of 3 s–5 s, common dimensions of the riser are diameter from 0.8 m to 1.3 m and length from 30 m to 40 m; in contrast, regenerator is about 10–15 m diameter in order to manage, in fluidized-bed form, about 270 ton–300 ton of catalyst in a 40,000 BPD unit, for example.

The main mission of the riser is to crack, in the vapour phase, large hydrocarbon molecules (C₃₀S–C₆₀S), boiling point from about 280 °C to 545 °C, coming from blends (called feedstock) of gas oils and residua, into added value shorter molecules separated by boiling point (atmospheric pressure). A usual product classification includes light cycle oil (LCO, hydrotreated downstream to produce diesel and fuel oil; b.p. > 221 °C), gasoline (C₅S–C₁₂S; 38.5 °C < b.p. < 221 °C) and liquefied petroleum gas (LPG, C₃S–C₄S); also some by-products such as dry gas (DG, used to generate thermal energy in the refinery, H₂–C₂'s), sour gas (H₂S, sent to Klaus-sulphur recovering processes), heavy cycle oil (HCO, considered as unconverted feedstock) and solid coke. After the converter (Fig. 1.3), there is a fractionating column followed by a vapours recovery unit; the main fractionator sends heavy products to a

* Corresponding author. Tel.: +52 4433223500x1209; fax: +52 4433167176.

E-mail address: rmayay@umich.mx (R. Maya-Yescas).

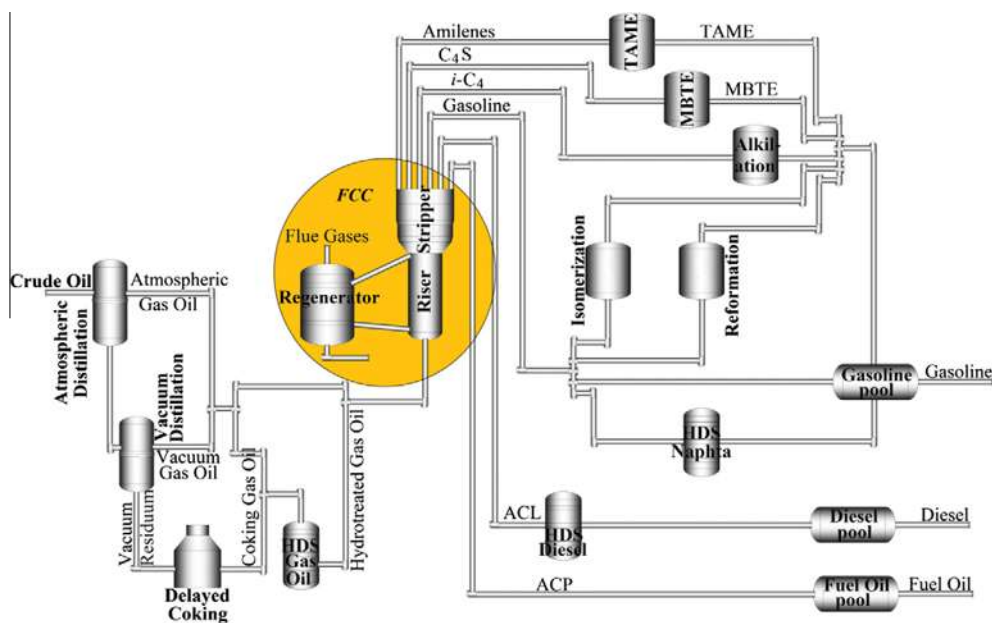


Fig. 1.1. Location of the FCC unit inside the refinery.

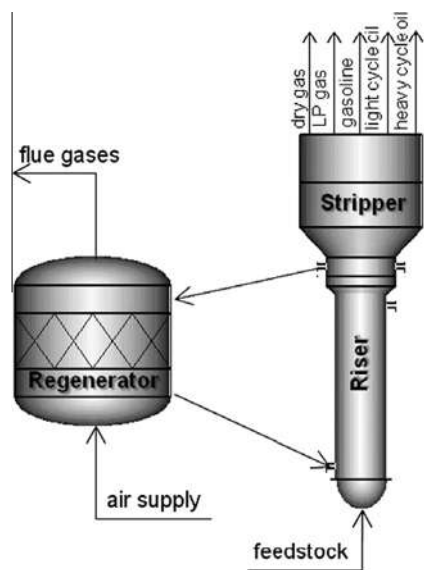


Fig. 1.2. Schematics of a typical FCC converter with single feed.

non-isothermal decanter, where cycle oils are separated into LCO and HCO. Top products are compressed and cooled down in order to separate condensable ones; this are stabilised (debutanised) in order to obtain gasoline and separate the gases, LPG, DG and SG; finally, DG and LPG are separated by condensation.

Operation of FCC units is not an easy task. After preheating (about 200 °C), partially evaporated feed is aspersed by steam at the bottom of the riser, where it contacts hot catalyst coming from the regenerator. The heat absorbed by the catalyst during regeneration provides the energy required to evaporate and heat the feed to its desired reaction temperature, about 560 °C–580 °C; additionally the average heat of reaction is endothermic. Riser outlet temperature (ROT) is controlled at about 510 °C–545 °C in order to maintain yields at the desired value, depending on production objectives. Catalyst circulation rate from the regenerator to the bottom of the riser, measured as catalyst-to-oil (C/O) mass ratio, is the manipulated variable. Catalyst that exits the riser goes to the stripper, where mid-pressure steam is supplied to desorb light

hydrocarbons from the catalyst surface; coke remains adsorbed to catalyst surface, blocking catalyst pores' mouths and decreasing effective reaction rates, phenomena known as "catalyst deactivation" (see Section 5). After stripping, catalyst moves back to the regenerator, where coke is burned, at about 680 °C–710 °C, in order to recover activity and to be heated and used to transport energy necessary in the riser. Regenerator control is performed manipulating airflow rate and controlling either operating temperature in the regenerator (T_{dp}) or excess of oxygen in flue gases (y_{O_2}) [46] depending on the operating policy, partial or full combustion, respectively (see Section 2). This energy integration makes the unit a self-sustained process, it is called "the energy balance between riser-regenerator" (see Section 4). This regenerator is a fluidized bed that consists of two main regions, the dense phase (that contains catalyst particles and combustion gases) at the bottom of the vessel and the dilute phase or "freeboard" (that contains very small amount of solids) on the top; it is important to note that properties of these two regions (density, heat capacity) are very different because of the different amount of solid particles in each one (e.g. [25]).

This work focuses on the description of the reacting section of the FCC unit (riser–stripper–regenerator), called converter: Section 2 reviews some concerns about emissions and pollutants in products and also the way they are being fixed in terms of process, operating variables in the riser, products and feedstock; Section 3 focuses on evaluation of feedstock conversion and yield to products; Section 4 visits briefly the description of kinetics of the catalytic cracking, feedstock crackability and modelling of the kinetics; Section 5 reviews some propositions commonly used to model catalyst activity, Section 6 revises some operating variables, control and operating conditions, and Section 7 summarises concerns on the environmental impact of FCC units.

2. Environmental concerns

2.1. Process concerns

As well as any other refining process, FCC units produce high volumes of hazardous wastes, such as hydrogen sulphide, solid particles, carbon monoxide, sulphur and nitrogen oxides and heat.

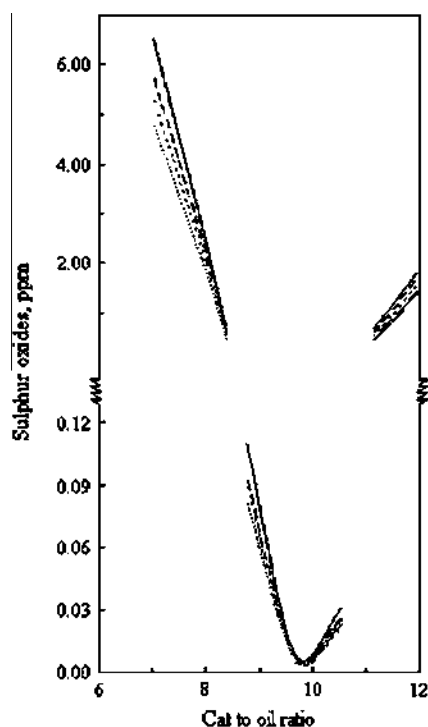


Fig. 2.1. SO_x emissions as function of C/O and airflow rate: — low, - - medium low, ••• medium high and - · - high airflow rates (adapted from [49]).

riser, which changes the C/O ratio. For normal operation of the converter, i.e. with ROT set constant, Maya-Yescas et al. [49] found that there is a narrow region of the C/O ratio that minimises sulphur oxides emission and simultaneously it is possible to obtain the best yields to gasoline (Fig. 2.1); this situation could be very important in terms of environmental impact during operation. Emissions decrease inversely proportional to catalyst-to-oil ratio from 7 to 10, moreover, the curve exhibits its minimum close to a catalyst-to-oil ratio of 9.5; in contrast, for higher catalyst-to-oil ratios, this trend reverses. This inversion in the trend is due to the high amount of coke that is burned; even when the relative sulphur level is small, the higher amount of total sulphur in the coke increases the sulphur oxides emissions. These results could be considered as constraints in order to accomplish environmental legislation and associated economic benefits; if the desired level of emissions is not accomplished, current options to control emission of sulphur oxides include catalytic traps, which associate sulphur in regenerator to a metal that release it at the riser in order to produce hydrogen sulphide and back-end treatment by scrubbing of flue gases. This last option helps to control particles emission and nitrogen oxides also, as mentioned above. Additionally pre-heating of the feedstock could be modified, however the response of this variable is slow and not used as manipulate variable for control purposes (e.g. [6]).

Similarly, nitrogen oxides (NO_x , $x = \frac{1}{2}, 1, 2$) are emitted from regenerator stack; this oxides are considered very pollutant [15] but its legislation has been less active than in the case of sulphur oxides [60]. It is important to note that about 50% of nitrogen in the feed appears in coke, from this nitrogen about 10% is released as NO_x and the other 90% produce N_2 following the reaction $2\text{C} + 2\text{NO} = 2\text{CO} + \text{N}_2$ [53]. Control of nitrogen oxides emission includes addition of solid reducing agents, which promote the formation of N_2 from NO ; and installing a tail-end process, such as flue gases scrubbing, helping to mitigate particles emission and sulphur oxides.

Table 2.1

Change of feedstock content of sulphur and nitrogen after hydrotreating (adapted from [61]).

	Straight gas oil	Hydrotreated feedstock
Conradson carbon (coke precursor) (wt.%)	0.14	0.05
Sulphur (wt.%)	1.45	0.14
Basic nitrogen (wppm)	233	67

The main source of sulphur and nitrogen oxides is the presence of large hydrocarbon molecules (in coke) containing S or N as heteroatoms, respectively. As any other element, sulphur and nitrogen should enter the converter within feedstock; if the feedstock has been hydrotreated previously, then amounts of these heteroatoms decreases drastically in comparison to straight vacuum gas oil (see Table 2.1). Therefore it is important to consider feedstock hydro-treatment as integral solution to many environmental concerns.

2.2. Riser pressure

The riser is considered as heterogeneous, adiabatic, transported bed reactor. Usually, it is modelled as a steady-state system, because the great difference in residence time between this reactor (3–5 s) and regenerator (6–11 min). It is common to neglect pressure gradient inside the riser, however León-Becerril et al. [43] proposed to include a simple 1D pressure balance (Eqs. (2.1) and (2.1a)), to the mass and energy balances for apseudo-homogeneous model.

$$\frac{dP}{dz} = -\rho_p g(1 - \varepsilon) \quad (2.1)$$

$$I.C. P(z = 0) = P_o \quad (2.1a)$$

Results of these authors show that there are great differences, up to 10%, in prediction of yield to products if pressure balance is included. These differences are possible due to the fact that 1D modelling is not accurate to predict the real effect on the yields; Das et al. [17] have proposed that only a 3D model could be accurate during the prediction of yield to products. The most important fact when modelling pressure gradient inside the riser is that reaction rates depend on partial pressures, which are consequence of the total pressure in the riser. Therefore, prediction of production of hydrogen sulphide changes, which provokes lack of accuracy during the estimation of sulphur in fuels and coke. Because generation of sulphur oxides depends on the sulphur concentration in fuels, the final consequence is the absence of a criterion for pressure control as function of environmental impact.

2.3. Riser outlet temperature

Fluid catalytic crackers are net energy users, due to the energy needed to preheat the feed stream. However, current FCC designs also produce steam and power (if power recovery turbines are installed) as by-products. The power recovery turbines can also be used to compress the air for the regenerator (Fig. 1.3); the recovery turbine is installed prior to the CO burner, if the FCC works at pressures higher than 1 atmosphere [27]. It is important to note that product quality demands and feeds of FCCs are changing over time; therefore process design should remain optimum for this change since the energetic point of view, mainly operating FCC converters as energy-integrated processes.

2.4. Product concerns – Sulphur balance

As it has been noticed, feedstock pretreatment is an integral solution for emissions and, additionally, a feed with less sulphur

and less nitrogen will produce fuels cleaner from these heteroatoms, compared to those obtained by processing of straight (virgin) gas oils. This subsection analyses the sulphur balance, in order to predict sulphur distribution in products.

FCC catalyst also cracks C–S bonds in heterocompounds coming within the feedstock; as consequence of this inherent “dehydrodesulphidation” during cracking reactions [40], sulphur distributes to cyclic oils (LCO and HCO), gasoline, SG and coke. Higher yield to sour gas (mainly H₂S) is preferable because it implies lower sulphur content in gasoline and coke; also, this by-product is able to be recovered and processed downstream. In order to take into account the amount of sulphur in these products, Villafuerte-Macias et al. [67] proposed a seven lump kinetic scheme (Fig. 2.2) that considers, explicitly, production of sour gas (H₂S). Although this scheme is not the state-of-the art, there are not many propositions to predict sour gas as an independent lump; in this case, authors considered that the sulphur fraction in feedstock, cycle oils and gasoline transforms into sour gas and sulphured fuels of lower molecular weight and, meanwhile, carbon fraction cracks into lighter carbon products.

The seven lumps are selected as follow: (a) for liquid products, according their boiling points: feedstock (343 °C–560 °C), cyclic oils (HCO + LCO, 223 °C–342 °C), gasolines (C₅ +, 38.5 °C–221 °C). (b) Light by-products are lumped according to environmental and trade requirements: LPG (C₃–C₄), dry gas (C₁–C₂, H₂), sour gas (H₂S). (c) As usual, all solid molecules adsorbed to the catalyst are lumped as coke. The main advantage of this approach is that sulphur distribution from feedstock to products is evaluated; additionally, authors present some trends of emissions of SO_x from regenerator as function of operating C/O at the riser finding that it is possible to minimise emissions maintaining process profitability (see [67,49]).

For fuels produced from straight gas oil blends, strategies to reduce sulphur in FCC gasoline include naphtha hydrofinishing and lowering gasoline end point. Additionally to the cost of product treatment, there are some other disadvantages. For example, hydrofinishing lowers the octane of FCC gasoline, which depends of the presence of unsaturated compounds; meanwhile lowering the gasoline end point can significantly diminish yield to gasoline. Therefore, it is very important to separate sulphur in catalytic cracking processes, as sour gas at riser outlet; that is the mission of the sulphur traps described above (e.g. [29]). Also, if light cycle oil will be added to diesel, it requires deep hydrodesulphurization, because most of the refractory sulphur molecules from the feedstock concentrate in it.

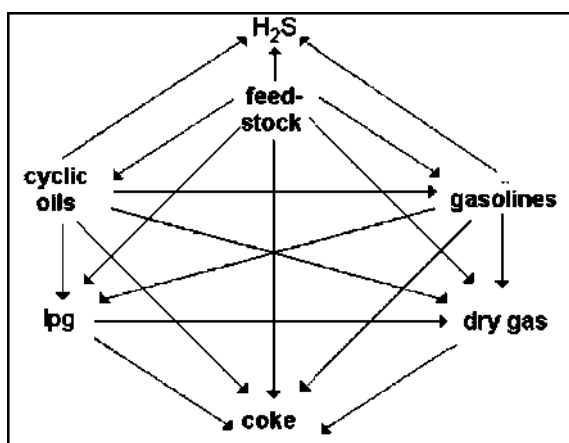


Fig. 2.2. 7-lump kinetic scheme [67].

2.5. Alternative feedstock

Another topic that is acquiring importance is the change of typical feedstock. For example, there are some efforts to use FCC units as plastic recycling devices, in order to contribute to the green chemistry principle: “Use feedstocks derived from annually renewable resources or from abundant waste” [20]. For example de la Puente et al. [54] considered the incorporation, into the feedstock, of polystyrene dissolved in benzene, obtaining acceptable yields to products in a CREC-Riser Simulator [39]. Taking advantage of the ability of FCC catalysts to crack large hydrocarbons, fuels obtained from blends with plastic exhibited good yields to products in the boiling point of gasoline and LPG; however authors mention that yield to coke was notable high, making the operation of the industrial converter difficult [54]. This situation arises because polystyrene contains aromatic rings, which are able to condense as coke precursors (e.g. [66,42]). Another set of experiments was proposed by Torre et al. [64], to selectively recovering raw materials usable to obtain fuels. Their recycling strategy consisted of upgrading waxes, obtained by flash pyrolysis of polypropylene at 500 °C and dissolving them (20 wt.% wax) in vacuum gasoil (VGO), this blend was the feed to a FCC converter. Experimental runs at laboratory scale have been carried out in a CREC-Riser Simulator Reactor (atmospheric pressure; 500 °C–550 °C; C/O = 5.5; contact times, 3 s–12 s); a commercial catalyst and a hybrid one (containing HZSM-5 zeolite) have been used. The cracking of the mixture leads to higher yield to gasoline than in the cracking of VGO, with higher content of olefins. The results of the effect of the operating conditions (temperature and contact time) are qualitatively similar to those corresponding to standard feed. Consequently, no difficulties inherent to the presence of waxes in the feed are expected in the treatment of mixtures at industrial conditions. The presence of HZSM-5 zeolite in the catalyst causes a significant increase in the amount of LPG (especially C₃–C₄ olefins), at the expense of a decrease in the gasoline fraction, whose RON is 1–2 points higher than that corresponding to the commercial catalyst. The gasoline obtained also exhibits higher content of olefins (especially C₅–C₇) at the expense of a decrease in the amount of C₆–C₁₀ *i*-paraffins. It is important to note that in this case the yield to coke was similar to that of straight VGO, fact that is consequence of the absence of aromatic rings in the waxes, i.e. not additional coke precursors[42]. These two options to recycle plastics are examples of favourable environmental impact of FCC units; however there are still many open doors to develop kinetics, control and to choose the best operating conditions.

3. Conversion and yield to products

Feed conversion and yield to products during catalytic cracking of vacuum gas oils depend on market demands and environmental policies; hence historical FCC production objectives have changed. For example, during 1980s and part of the 1990s, along the cold season, many refiners switched to middle distillates mode of operation of the FCC converter, in order to increase yield to light cycle oil [13]; this LCO was burned to heat crude oil from reservoirs located in cold places. The second important policy, used during the 2nd World War and from 90s to the date, is maximisation of the yield to gasoline, which requires the increase of the riser outlet temperature (ROT). If ROT is increased to higher levels, the third operating policy is reached, which considers the maximisation of some fractions contained in the LPG, for example *i*-butane (to be used downstream in the production of methyl-*ter*-butyl ether) or propylene (e.g. [30,38]). Each optimisation policy requires some adjustment of operating variables, such as feedstock preheating temperature and catalyst-to-oil (C/O) mass ratio; each policy

exhibits some control peculiarities that should be considered during industrial operation (see Section 6).

As crude oil becomes more difficult to extract, FCC production of low conversion products declines. This is related to environmental constraints that establish limits for emissions of very pollutant agents (for example PM_{10} particles, SO_x and NO_x), which precursors are concentrated in heavier FCC products (see Section 2). Therefore, it is not difficult to infer that FCC operating mode should be moved towards the production of high conversion materials, such as propylenes that are raw materials for new petrochemicals. As example of this concern, Kellogg–Brown–and–Root proposed MAXOFIN™ (<http://www.kbr.com/technology/Refining/Fluid-Catalytic-Cracking-Process-Technologies.aspx>), which increases yield to propylene relative to that produced by conventional FCC converters by combining the effects of catalyst additives and hardware; their unit includes a second high severity riser designed to crack surplus gasoline and C_4 's into propylene. The main advantage of this configuration, qualitatively, is that the second riser receives lighter feed and can be operated at higher C/O ratios than the first one; therefore in the first one the main objective could be to produce gasoline, whereas in the second one the main objective could be gasoline over-cracking to produce lighter compounds.

Under usual operating conditions, mass conversion of straight feedstock is about 70 wt%–73 wt%. Yield to gasoline ranges between 46 wt.% and 51 wt.% for straight feedstock, depending on the type of catalyst used and the severity of the operation; FCC and ancillary units can contribute with more than 50% of the whole gasoline pool [66]. Quality parameters for gasoline are mechanic octane number (MON), research octane number (RON) and anti-knocking index ($AKI = (RON + MON)/2$); both related to the content of paraffins, olefins, naphthenes and aromatics. When this classification was proposed, it was considered that a “perfect gasoline” should exhibit $AKI = 100$, which corresponds to pure 2,2,4-trimethyl-pentane, usually called “iso-octane”. The second commercial product is LPG, especially if the FCC unit supplies it to downstream processes; usually LPG yield is around 12 wt.%–16 wt.%. In LPG one parameter of quality, related to the quality of gasoline too, is *i*-butane/butylenes ratio. DG (~5 wt.%), LCO (~15 wt.%) and HCO (~8 wt.%) are not subjected to quality standards, however it is considered that the lower amount of aromatics in liquid products is better. Finally, about 4 wt.%–6 wt.% of the original feedstock converts to coke, the solid which deposits on catalyst surface, blocking active sites at the zeolite and eventually the matrix pores decreasing, consequently, catalyst activity (see Section 5). If feedstock is hydrotreated prior to crack, it is possible to observe that conversion could increase to values higher than 85 wt% and, commercially advantageous, yield to gasoline is able to increase more than 30% points [61]. Since the environmental point of view, hydrotreated feedstock decreases the yield to sour gas and, also, amount of heteroatoms (sulphur and nitrogen, mainly) in gasoline and LPG. The final advantage of feedstock hydrotreatment is that coke also contains lower amounts of sulphur and nitrogen, favouring the decrease of undesired oxides during regeneration reactions; therefore hydrotreating of feedstock is an integral solution to many environmental concerns.

An interesting modification to the common operating mode is the implementation of two feed points to the riser, the usual one at the bottom and a second one at the middle. If the feedstock is the same in both feed points, significant changes have been observed in yield to medium olefins (C_4 – C_6) at the same conversion [55]. Authors that had emulated this operation at laboratory claim that split injections increased selectivity to light compounds, improvements being more important at lower temperature; the shifts were justified with basis on the partial catalyst deactivation imposed by the coke formed just after the feedstock injection that would interfere more importantly with hydrogen transfer

reactions in the second step, thus helping to preserve olefins. This observation is in agreement with concepts of reacting hydrogen [45,44,63] and the importance of coke precursors [42]. This modification also helps to decrease emissions from regenerator as consequence of the reduction of the yield to coke.

4. Kinetics

Catalytic cracking kinetics is one of the most visited research projects, its analysis is beyond the scope of this work; therefore only general features of some different approaches are described. Firstly, there is not a simple way to define what does ‘FCC kinetics’ mean; furthermore; up-to-date aspects such as how many reactions take place inside each FCC reactor and how many additional phenomena (pores blockage, poisoning, sintering, breaking out) influence the observed (apparent) kinetics are under study. On the other hand, to define an intrinsic ‘reaction mechanism’ for catalytic cracking is difficult; for example see the description below about single-event model. Although catalysts for cracking reactions have almost been mostly unchanged for several years, phenomena involved in catalytic cracking are still under study. This fact happens because there are several complex mechanisms, related to kinetics and transport phenomena, involved. Additionally, it is important to notice that complexity of typical FCC feeds makes very difficult to characterise and describe the intrinsic kinetics at molecular level; also products obtained are complex mixtures of hydrocarbons, too; hence one is usually committed to examine generalities rather than details. This section is devoted to visit some of the particular characteristics of FCC kinetics that have been proposed and are, currently, under research.

4.1. Feedstock crackability

Catalytic cracking is able to receive different kinds of feedstock, depending on this feedstock operating conditions and some hardware modifications have to be implemented. This subsection reviews some aspects related to the FCC feed.

During catalytic cracking of vacuum gas oils, feed conversion and yield to products are correlated with their hydrogen content (e.g. [63]). The ability to crack each hydrocarbon type in the feedstock is quite different and depends on the feasibility to form carbonium and/or carbenium ions in presence of the solid acid catalyst. This cracking ability is related to structural features such as the relative amount of secondary and tertiary hydrogen atoms in the molecule, as well as to molecular compactness (di-, tri-, four-cyclic compounds), which is an important consideration since there is restricted access to active sites located inside the pores of the catalyst. Long chain paraffinic structures react ‘fast’ and, once the reaction is initiated, they may be converted to low molecular weight paraffins and olefins up to C_3 and C_4 (e.g. [45]). Prevailing molecular shapes and types of carbon bonds present, give rise to particular physical properties and chemical behaviour of a specific hydrocarbon mixture. There is a direct relation between physical properties, overall hydrogen content, and specifically, between its chemical behaviour and relative content of paraffinic and naphthenic constituents in the structure of more complex molecular types. Hydrogen content can go as low as 11% for aromatic feedstock, to over 17% for paraffinic/naphthenic feedstock. So yields to LPG and gasoline will show an increasing trend proportional to overall hydrogen content in the feed; at the same time, yields to C_1 – C_2 hydrocarbons and coke should decrease. Therefore, hydrogen content and its distribution by hydrocarbon type in feedstock is a good indicator of cracking performance. By following this observation, Mariaca-Domínguez et al. [44] classified two types of hydrogen, refractory (non-reactive) and reactive, the latter being

that attached to crackable functional groups, i.e. specific for that part of the molecule that is able to crack under FCC reaction conditions. Consequently, these authors introduced a reactivity factor defined as the ratio of reactive hydrogen content in saturates, and reactive hydrogen content in aromatics. On the other hand, the work by Stratiev et al. [63] correlated content of different hydrogenated fractions to feedstock conversion and yield to products, finding linear proportionality.

Typically, FCC feedstock has been considered as a blend coming from upstream refining processes, mainly vacuum gas oil (VGO), and some lighter hydrocarbons and atmospheric or vacuum residua. These blends consist of hydrocarbons in the families of paraffins, naphthenics and aromatics (abbreviated PNA). The main restraint imposed to feedstock composition is the coke deposition rate on the catalyst. As it was described, coke is a very important product because it manages the energy balance of the whole converter; nevertheless it is very important to consider that there is an internal optimum of the yield to coke (e.g. [42]). If feedstock has been hydrotreated, the observed yield to coke is less than in the case of straight VGO (e.g. [61]); the same could happen if the feedstock is 'too light'. On the other hand, if feedstock contains higher amounts of heavy hydrocarbons, the trend to form coke increases, proportionally to its molecular weight. By nature, FCC converters are able to manage different yields to coke inside an operating window (e.g. [42]); however it is important to understand that this window is not very wide. Up to certain limit, if feedstock does not contain too many coke precursors, the converter has to be operated at higher C/O ratios than in the case of straight VGO; this change will favour higher feedstock conversion and, depending on the riser outlet temperature, higher yield to gasoline and LPG (e.g. [61]).

In contrast to light feedstock, in case of topped crudes, residual oils, tar sands, shale oil and asphaltic fractions, higher amounts of coke precursors are present; consequent higher rate of coke formation could provoke the inclusion of catalysts coolers (hardware devices) in the regenerator, modifying the converter design and the control policy (e.g. [6]). The mission of catalyst coolers is to recover thermal energy produced during coke combustion by cooling, directly, catalyst in the dense phase of the regenerator.

Additionally to coolers, in case of heavy feedstock other kinds of hardware modifications have been proposed. For example the Deep Catalytic Cracking (DCC), which is a fluid catalytic process designed for selective cracking of hydrocarbons favouring production of light olefins, incorporates a riser with two different radial sections [65]. This modification to the riser design, which may be constructed as a newstand alone unit or may be incorporated into an existing FCC unit as an upgrade, decreases contact times between catalyst and reacting mixture from 3 s to 5 s (typical for risers) to about 0.6 s [31]. By using this modification, the yield to coke is maintained close to that manageable by standard FCC regenerators and the yield to olefins in LP gas is increased at the expense of the yield to gasoline. In DCC the main operating parameters continues being the C/O ratio, which is used to control T_{rx} and, simultaneously, cracking severity; nevertheless this operating variable is limited by physical ability of vapour reacting mixture to drag-up catalyst. In order to overcome this disadvantage, there is another proposition that considers changing the riser reactor by a downer one; it has been claimed that this configuration preserves or, even, increases yield to gasoline and decreases yield to light olefins in comparison to the riser reactor configuration (e.g. [26,31]). Experimental runs have been conducted in a downer and riser-type pilot plants (capacity 0.1 BPD) and a demonstration plant (capacity 30 BPD) using various catalysts, additives and feed oils. Pilot plant results demonstrated the advantage of downer in suppressing back-mixing, thus increasing the yield of light olefins and reducing dry gas. Using paraffinic crude base VGO, propylene yield of 25 wt.%

was obtained under HS-FCC reaction conditions. This process has been scaled to industrial size and its being under construction, as may be found in (http://www.che.com/chementator/Scaleup-for-a-downer-FCC-process_4960.html). Another variation of downer configuration has been proposed, including three different injection ports aligned axially along the downer reactor. In this case, overall residence time of the system is adjusted by selecting appropriate injection heights [31]. The shortest contact time between catalyst and reacting mixture is obtained by transversal injection of the feedstock along a "falling curtain" of catalyst, design that has been called "millisecond catalytic cracking"; further details can be found in [31].

4.2. Lumping strategy

In order to simplify the development of kinetic schemes for cracking reactions, firstly lumping reaction schemes were proposed being the very first one the "three lump model" by Nace and Weekman [52]. Although there is theoretical development to support this approach since long ago [69,37], it is very common to find that main assumptions of the method are not probed. The most used way to lump compounds in FCC has been the boiling point range. Therefore, there are models for three, five (e.g. [4]), ten [68] lumps, and wide variety of approaches to combine and delump the products predicted. The main disadvantage of this approach is that kinetic rate parameters depend on feedstock properties, which is not convenient for predicting and optimising operating conditions. Improvements to the lumping method have been proposed, the most comprehensive one changing the lumping feature to molecular structure (e.g. [56]) in order to consider different contributions of each kind of hydrocarbon. Despite of this changes, lumped kinetics always depend on feedstock properties and is not very useful to predict yield to coke, fuels and/or sour gas; therefore one important concern is that this strategy is not easy to be used to estimate, accurately, environmental impact.

4.3. Main reactions within cracking

Additionally to the PNA hydrocarbons in the feedstock, during catalytic cracking reactions another family of hydrocarbons is produced: olefins. These compounds characterised by the presence of double bonds between adjacent carbons, exhibit formation energies different to their analogous paraffins. A preliminary revision on this topic can be found in Venuto and Habib [66]. Currently, the group of Prof. Froment [22,18,51,25] have found that, depending on the kind of acid sites of the catalyst, Brønsted or Lewis, specific reactions take place. Each one of these reactions follows the Carbenium Chemistry and is characterised by two main contributions, the first one related to the kind of reaction and general for molecules of different weight (hydride transfer; protonation/deprotonation; PCP-isomerization; β -scission/alkylation; protolysis; cyclezation/endocyclic β -scission; dealkylation; disproportionation) and the second one related to the entropy generated by the change of the symmetry of the molecule during the chemical transformation. As consequence of this generality, the number of rate parameters is drastically reduced in comparison to the lumping strategy, therefore it is possible to estimate them. Some good reviews can be found in [18,58].

The main advantage of this approach is that, because of its fundamental bases, kinetic parameters are not dependent on feedstock properties. Although modelling of industrial risers using single-event kinetics has shown to be accurate and effective [18,51], it is not very common to find published works that had considered it. The main fear about single-event kinetics seems to be the feedstock characterisation in different fractions, perhaps by Mass Spectrometry not very common at refinery installations.

However, the recent availability of algorithms to reconstruct feedstock composition from a small set of measurable characteristics has increased the practical applicability of the single-event approach [25]. To sum up, up-to-date single-event theory is the most fundamental approach that allows to model catalytic cracking reaction kinetics [58]. Nevertheless, this approach considers the modelling of catalyst deactivation by statistic functions (exponential decay), which could be considered as opportunity to continue exploring the mechanisms involved into the cracking kinetics and catalyst deactivation. Surely, incorporating transport phenomena analysis into the catalyst's activity estimation (see Section 5), during the development of single-event mechanism would improve estimation of sour gas production, coke composition and environmental impact of operation of the FCC unit.

5. Catalyst activity

An important subject, still under study, is that apparent (effective) reaction rates depend on the complex combination of interphase transport phenomena followed by simultaneous intraparticle transport and kinetics (e.g. [25,34]). In the particular case of the FCC catalyst these combined factors are very difficult to separate. Firstly, catalyst particles consist of USY (ultra-stable type Y) zeolite supported on γ -alumina, and bonded with another material such as kaolin; the average size of the particle ranges between 55 μm and 70 μm . Matrix and zeolite exhibit different pore diameters, which could affect in different ways the average diffusion rate of molecules of different weight [1]. There has been proposed that cracking of large feedstock molecules could take place in the matrix [57]; also if there are some metals (pollutants) adsorbed to it, they could catalyse dehydrogenation and, consequently, coke formation reactions; this coke could decrease pore's diameter changing the diffusion rate of large molecules [35]. Once the hydrocarbons reach the zeolite, among the simultaneous cracking reactions, there could be coke deposition inside it; this deposition directly provokes active sites coverage and, eventually, zeolite's pores blockage. Therefore there are changes in availability of active sites and diffusion rates, simultaneously, inside the catalytic particle; mainly related to coke deposition (e.g. [25,70]). At the exterior of the particle, which in industrial risers is transported by the reacting mixture, there are changes of density as consequence of the moles generation by the cracking of heavy hydrocarbons into lighter ones and the change of temperature because of the endothermic average heat of reaction; these situations would provoke changes on the value of mass transfer coefficients at the gas–solid interphase [12]. The external phenomena effect on the apparent reaction rate is expected to be smaller than the intraparticle ones (e.g. [25]). Combination of these transport and kinetic effects provokes apparent reaction rates to decrease along the contact time between solid and gas; phenomenon that has been called “catalyst deactivation”.

The most common approach used to model decay of catalyst activity has been developed in terms of negative exponential functions (Eq. (5.1)), called “deactivation functions”, which depend on time-on-stream (T - o - S) (e.g. [16]) or on the amount of coke-on-catalyst (C - o - C) (e.g. [24,23]). In both approaches the empirical parameter ' α_j ', referred as “crackability factor”, is fitted from experimental data; it is important to note that this is not a chemical description of the activity decay.

$$a_j = a_{0j} e^{-\alpha_j R}; \quad R = T-o-S \text{ [16]} \quad \text{or} \quad R = C-o-C \text{ [23]} \quad (5.1)$$

From these observations it is possible to notice that negative exponentials are used as statistic functions, analogous to Poisson distribution [59]. These statistic functions model catalyst deactivation as the probability of lost of ability to react on active sites [34];

in this sense they are equivalent. A clear disadvantage of this representation for catalyst activity is that crackability factors should be fitted, from experimental data, for each deactivation function to be used. Therefore it is very difficult to define individual activities for several reactions without falling into over-parameterization of the model (e.g. [51,16]). Additionally, both approaches are committing a fundamental mistake because the integral of any probability function over the whole Universe should add ‘one’, which in general is not the case for them (Eq. (5.2)).

$$\int_0^{\infty} a_{0j} \exp(-\alpha_j R) dR = -\frac{a_{0j}}{\alpha_j} \exp(-\alpha_j R) \Big|_0^{\infty} = \frac{a_{0j}}{\alpha_j} \neq 1 \quad (5.2)$$

In order to model catalyst activity, avoiding statistical functions, transport phenomena should be taken into account. Firstly, since the actual riser is not able to work as experimental reactor, several laboratory devices have been developed, such as the very common micro-activity test (MAT) reactor [10], the advanced catalyst evaluation (ACE) family of reactors (Kayser Technologies, Inc.), the CREC-riser simulator (RECAT Technologies, Inc. [39]), RECAT Technologies), and also pilot plant scale devices, being the most common the Davison Circulating Riser (DCR) unit. All of these devices exhibit different flow regimes, especially laboratory devices that work either as fixed bed (MAT) or fluidized bed (ACEs and CREC-riser simulator) reactors; in contrast, the industrial and the DCR risers behave as transported bed reactors. The limitation of risers is that there is not a way to force the slip velocity to increase; this relative movement is limited by the drag forces of the reactant mixture over the catalyst. Therefore, estimation of kinetic parameters at laboratory devices has to be tuned prior to be used to model pilot plant or industrial risers (e.g. [33,34]); it is common to estimate effective rates to be faster than those in the riser, despite the good agreement of yield to products. It can be concluded that riser reactors exhibit important control by mass transfer at the gas–solid interphase.

On the other hand, cracking reactions are known to be very fast on synthetic zeolites (e.g. [66]), and intraparticle diffusive control is the same in any reactor device. In order to model both, interphase and intraparticle, mass transfer steps Jiménez-García et al. [35] considered catalyst's pores blockage caused by coke growth on the surface of the catalyst, promoted either by some metals (nickel or iron) deposited on the external surface of the catalyst matrix or by coke deposition inside the zeolite's grid. This coke grows at pores' mouth decreasing the diameter available for diffusion of reactants inside the catalyst, provoking shrinking of space, which is reflected by a decrease of effective diffusivity ($D_{eff,i}$) of the i th reactant, increasing the characteristic time of diffusion. Finally, as consequence of lower diffusive flux, the effective rate of the j th reaction measured via the global effectiveness factor ($\eta_{G,j}$) will decrease. Therefore, remaining catalyst activity could be modelled considering an initial value (a_{0j} evaluated at coke conditions at the regenerator outlet, $a_{0j} \approx 0.70$ weight fraction), multiplied by the value of the effectiveness factor for the j th reaction (Eq. (5.3)).

$$a_j = a_{0j} \cdot \eta_{G,j} \quad (5.3)$$

Assuming steady state and isothermal behaviour at the catalyst particle scale, Jiménez-García et al. [34, 35] performed classical mass balances for the i th reactant, undergoing first order apparent kinetics, at microspherical particles obtaining the effectiveness factor (Eq. (5.4)) in terms of the Thiele modulus (Eq. (5.5)) that compares diffusion control versus kinetics control, and the modified Biot number (Eq. (5.6)) that takes into account mass transfer rate at the interphase.

$$\eta_{G,j} = \frac{Bi_{m,i}^2 (3\phi_{S,j} \cdot \text{ctgh}(3\phi_{S,j}) - 1)}{3\phi_{S,j}^2 (3\phi_{S,j} \cdot \text{ctgh}(3\phi_{S,j}) - (1 - Bi_{m,i}^2))} \quad (5.4)$$

$$\phi_{s,j} = \frac{R_s}{3} \sqrt{\frac{k_j}{D_{eff,i}}} \quad (5.5)$$

$$Bi'_{m,i} = \frac{k_{g,i} R_s}{D_{eff,i}} \quad (5.6)$$

Notice that this way of evaluating activity takes into account both mass transfer rates, at the interphase (whatever the reactor device is) and inside the catalyst particle. Simulation results have shown that this modelling of catalyst activity, although perfectible by using fundamental reaction rate expressions, is able to model accurately catalyst activity decay in MAT reactors and industrial risers [35,34]. Additionally, this activity is selective to each reaction in terms of its kinetic rate and the diffusivity of the reactant participating in the reaction; over-parameterization is avoided by the independent estimation of effective diffusivity for each reactant, which can be done in terms of average molecular weight and molecule size [34,36]. Typical values of activity predicted at the riser outlet are about 0.4 for feedstock reactions, about 0.68 for gasoline to coke and gasoline to dry gas. It is important to note that this model is predicting that coke formation at the beginning could be from precursors in the feedstock (e.g. [42]), but at the end is product of gasoline over-cracking, mainly; situation that is in agreement with more recent proposals (e.g. [57]). In addition, catalyst is still active for the cracking of carbon–sulphur bonds, situation that favours production of hydrogen sulphide instead of sulphured fuels. Therefore, incorporating fundamental estimation of catalyst activity to the modelling of reaction rates could give better clues about the managing and control of production of pollutants and undesired by-products; this task is still under development.

6. Operating policies

Some changes in operating policies include amount of feedstock, riser operating pressure, operating temperatures and C/O ratio. Each one of these changes should be located inside the narrow window of the energy balance (e.g. [66,46]). It is important to note that catalyst circulation between the reactors is the vehicle by which energy is integrated inside the converter; therefore any change to riser variables will affect, immediately, the behaviour of regenerator variables.

6.1. Amount of feedstock

The amount of feedstock supplied to the FCC converter is restrained by several parameters that depend on downstream operations, such as wet gas compressor and fractionation column throughput (remind Fig. 1.3). When the wet gas compressor is operating at its maximum, there is not additional room to process dry or wet gas for further recovery; this constraint could provoke the operator to low operating severity and, therefore, to decrease conversion [14]. Both effects are undesirable, the former is not economic and the second diminishes the production of value products, such as gasoline and LP gas. In the case of increase of yields to gasoline and to LP gas, the problem could be the excess of liquid flow inside the fractionation column, which provokes flood and break-out of this device. In order to overpass this limitation, it is necessary to use comprehensive mathematical models for the converter and precise estimation of kinetics (e.g. [5,18]) and catalyst deactivation rates in the riser (e.g. [51,34,36]), the most important set of parameters. Another important operating problem is that some hydrocarbons, after cracking, remain adsorbed to the catalyst surface. This “light” compounds, in comparison with coke, react very fast in the regenerator provoking undesirable temperature

oscillations (e.g. [66]); therefore adsorption desorption parameters should be estimated with high accuracy too [11,9]. In general, there is not change on the environmental impact of the FCC unit as consequence of variation on the amount of feedstock, if the throughput of downstream operations is adequate.

6.2. Control of the FCC converter

Since the environmental point of view, control of the FCC converter is important because if oxidisation of CO is not complete, then this pollutant is emitted. Similarly, in order to trap SO_x by sulphur traps and to reduce NO_x, it is necessary to regulate either temperature or excess of oxygen in the regenerator. The riser experiments internal control, only; however it is important to operate in the narrow window for C/O in order to ensure the proper manage of sulphur (see Section 2). Control of the FCC converter is complex for several reasons. Due to restrains in mechanical design, operating conditions and control actions are limited; therefore, it is necessary to study stability and dynamic resilience taking into account these physical limits [32]. Moreover, following the impact of operating variables (C/O and airflow rate) on potential emissions, the operating window is very constrained for feedstock containing heteroatoms. Since the riser is a plug flow reactor that carries out only endothermic reactions and feedstock vaporisation, it only exhibits one stable steady state for each operating condition; hence it is necessary to analyse the dynamics of the regenerator, only [46]. Although C/O works as the internal manipulate variable that controls yields to value products at the riser (e.g. [3,2]), it also sets oxides emission to the environment (see Section 2).

Regulation issues of nonlinear processes are an open problem in the control community, mainly because of the industrial relevance of this kind of systems. In general, control problems in industrial plants are very complex, so industrial processes are, only, partially controlled [2]. The complete stabilisation and regulation of this kind of systems is not assured, therefore the dynamic behaviour of the uncontrolled variables have to be studied in order to predict an approximation of global performance of the process. For complex processes, such as the fluidized-bed reactors, it is difficult to solve and invert a complete mathematical model in order to prevent the control action [2]; therefore simplified representations of the real system have to be used. In the particular case of the FCC regenerator, for control purposes, it is modelled as a two region vessel: the lower one considered a CSTR reactor, called “dense phase”, which consists of solid catalyst and combustion gases; and the upper one, called “freeboard”, which only contains combustion gases [7,8,6]. Airflow rate is supplied at the bottom of the regenerator, i.e. by the dense phase, and catalyst leaves the regenerator vessel by the bottom, also from the dense phase. Because airflow rate is the manipulate variable and catalyst temperature is the control variable, model-based control is developed relying on this simplification for the model of the regenerator. Although the particular characteristics of fluidized-bed reactors are not represented explicitly (e.g. [25]), this model/control approach is able to manage their main characteristics.

Taking advantage if this situation, Maya-Yescas and Aguilar [46] developed a simple test of controllability of the energy balance at the FCC converter; it consists of the analysis of the stability of the zero dynamics. It is possible to find zero dynamics because control schemes for CSTRs are affine, which means that manipulated variables (airflow rate and catalyst circulation rate) appear linearly in the model of the system. This analysis starts considering the mathematical model for the dense phase of the regenerator, which consists of mass balances, energy balances and equilibrium relationships. By using this approach, some phenomena such as steady-state multiplicity and inverse response to control actions can be predicted. It is important to note that, depending on the

operating region chosen, it is possible to find small sub-regions that are not easy to control and, if reached, it is possible to emit CO, SO_x or heat to the atmosphere [47]. However, there are not many works relating this important issue to environmental impact. Research on this field is necessary in order to quote undesirable emissions and to connect environmental impact and control.

6.3. Catalyst-to-Oil ratio

Catalyst-to-Oil (*C/O*) ratio is a manipulate variable during normal operation and control of the FCC converter, therefore it is changing continuously. Since FCC converters are thermally self-sustained processes, which is constrain to the operating region, the *C/O* mass ratio constitutes an important operating parameter. As it was considered previously, *C/O* mass ratio is able to modify the amount of sulphur that goes to liquid products and coke; therefore its changes have to be considered. In order to fix the *C/O* mass ratio, riser and regenerator have to maintain complex balances among:

- (i) Drag forces necessary to transport the catalyst inside the bulk of reactants and products.
- (ii) Catalyst amount needed to crack most of the gas oil.
- (iii) Thermal energy, transported by the catalyst, required to evaporate the feed and to perform cracking reactions.
- (iv) Coke formation and combustion rates, because burning of the coke deposited onto the catalyst after the riser–stripper section (coke on spent catalyst) generates the heat necessary to evaporate the feed and to sustain the cracking reactions.

Because solid catalyst is the entity which transports energy between riser and regenerator, this balance depends, mainly, upon the *C/O* ratio; therefore *C/O* could be considered one of the most important FCC operating parameters. Coke formation rate (*i*th issue) also depends on feedstock characteristics; heavier feedstock produces more coke than lighter one at the same operating conditions. This discussion is limited to the consideration of one kind of feedstock, only.

Furthermore, in currently available control schemes the *C/O* ratio carries important actions, such as the control of riser outlet temperatures (T_{rx}) and the fine adjustments used to compensate changes in feed supply rate [28]. The influence of *C/O* on the FCC unit behaviour could be very drastic, causing for example the shift between two operating steady states, nominal and ignited, and sometimes bifurcation, depending on the initial conditions [21,48]. These characteristics have motivated great interest in mathematical modelling and study of the dynamic behaviour of FCC units when the *C/O* ratio is manipulated (e.g. [3,2]). Commonly, FCC units are operated using *C/O* ratios between 6 and 12 (e.g. [62]). If too large *C/O* ratios are attempted to be used the FCC operation could be stopped due to thermal and mechanical constraints. Also, as discussed in Section 2, there is an optimal value for *C/O* in order to maximise production of hydrogen sulphide, avoiding the sulphur to be incorporated to fuels and coke. To sum up, *C/O* is fixed by coke combustion rate and energy balances among the three main sections of the unit: riser reactor, regenerator and stripper. Nonetheless, the values that are reached when control actions are supplied are greatly influenced by the physical constraints imposed by the process nature. As it was pointed out before, *C/O* ratio could change, and effectively does, the environmental impact of the FCC converter during normal operation.

7. Summary

Fluidized-bed catalytic cracking is, currently, the heart of many refineries; its mission has been changing along the years depending

on product demands and, now, on environmental concerns. This short review tried to draw attention on some issues that need to be addressed in order to ensure the sustainable development of this important process in the short future. It is important to note that FCC units have produced high value products along the time. Evolution of this process experiments the advantage of the great flexibility of the converter, turning the objectives of the unit towards production of lighter products. Additionally, feedstock has required hydrotreatment in order to diminish sulphur and nitrogen oxides emission and to help in the production of clean fuels. It is important to note that modelling of the kinetic scheme is very complex; currently, kinetics is still modelled on empiric basis, mainly lumping reactions and compounds. Despite the fact that single-event proposition is the most fundamental approach to its description, it is not very used; perhaps rigorous analysis of feedstock (mainly) and products is not performed on regular basis; as consequence of the recent availability of algorithms to reconstruct feedstock composition from a small set of measurable characteristics, it is possible to expect practical applicability of the single-event approach in the short time. Catalyst activity is another field that is not fully developed; it is common to see that statistic functions (mainly the negative exponential one) are still used as external (not related to mass and energy balances) approaches. Because the lack of selectivity of this approach it is not possible to constrain operating regions, theoretically, in order to favour conversion of sulphur to hydrogen sulphide instead of yield to sulphured fuels. Description of catalyst activity in terms of transport phenomena was briefly discussed; this approach seems to be selective and tries to involve fundamentals of reaction engineering in porous catalyst; however it still needs to be part of fundamental representation of the cracking kinetics. Therefore, deep comprehension of kinetics and activity is basic to ensure the continuous evolution of the FCC converter; as example it was mentioned that there are some attempts to include dissolved plastics and resins as part of the feedstock, in order to remedy environmental pollution by these materials; however single-event kinetics and selective deactivation provoked by this change to the feedstock are still missing. Finally, operating the FCC converter is not an easy task because of the complex relationship between many variables; this complexity is increased when environmental impact of regenerator emissions is taken into account, situation that is still under research. Hopefully, in the short future these issues will acquire the attention that deserves, in order to ensure non-hazardous operating regions for many refinery processes, especially for the very useful FCC unit.

Acknowledgements

Authors appreciate support by the Council for Scientific Research (CIC, Project 20.23) at the UMSNH; GJG also thanks the scholarship 49455 proportioned by CONACYT-Mexico to finance her PhD studies. We also acknowledge the good reviews of our work, which help to improve this manuscript very much.

References

- [1] Aguayo AT, Gayubo AG, Ereña J, Atutxa A, Bilbao J. Coke aging and its incidence on catalyst regeneration. *Ind Eng Chem Res* 2003;42:3914–21.
- [2] Aguilar-López R, Maya-Yescas R. Inverse dynamics: a problem on transient controllability for industrial plants. *Inv Prob Sci Eng* 2008;16(7):811–27.
- [3] Aguilar-López R, Maya-Yescas R. Robust temperature stabilization for fluid catalytic cracking units using extended kalman-type estimators. *Chem Prod Process Model* 2006;1(Article 3):1–20.
- [4] 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.
- [5] Arandes JM, Abajo I, Bilbao J, Aokziti J, de Lasa HI. Consistency of the ten-lump kinetic model for cracking: study in a laboratory reactor and use for simulation of an FCCU. *Chem Eng Commun* 2003;190:254–84.

- [6] Arbel A, Rinnard IH, Shinnar R. Dynamics and control of fluidized catalytic crackers. 3. Designing the control system: Choice of manipulated and measured variables for partial control. *Ind Eng Chem Res* 1996;35:2215–33.
- [7] Arbel A, Huang Z, Rinnard IH, Shinnar R, Sapre AV. Dynamic and Control of Fluidized Catalytic Crackers 1. Modeling of the Current Generation of FCC's. *Ind Eng Chem Res* 1995;34:1228–43.
- [8] Arbel A, Rinnard IH, Shinnar R, Sapre AV. Dynamics and control of fluidized catalytic crackers. 2. Multiple Steady States and Instabilities. *Ind Eng Chem Res* 1995;34:3014–26.
- [9] Atias JA, de Lasa H. Adsorption, diffusion, and reaction phenomena on FCC catalyst in the CREC-riser simulator. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:4709–20.
- [10] ASTM D-5154-05. Standard test method for determining activity and selectivity of fluid catalytic cracking (FCC) catalysts by microactivity test, Philadelphia, USA; 2005.
- [11] Bidabihere CM, Sedran U. Simultaneous diffusion, adsorption and reaction in fluid catalytic cracking. *Ind Eng Chem Res* 2001;40:530–5.
- [12] Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN. Transport phenomena. NY: Longman Press; 1962.
- [13] Black J, Petrunia J, Powell RT. Maximising distillate production from the FCC unit. Appears in: ePTQ.com, the refining, gas and petrochemicals processing web site; 1998 [Q3].
- [14] Black J, Petrunia J. Overcoming constraints to maximise FCCU feed rates. Appears in: ePTQ.com, the refining, gas and petrochemicals processing web site, Autumn; 2001.
- [15] Cheng WC, Kim G, Peters AW, Zhao X, Rajagopalan K. Environmental fluid catalytic cracking technology. *Catal Rev - Sci Eng* 1998;40:39–79.
- [16] Corella J. On the modelling of the kinetics of the selective deactivation of catalysts. Application to the fluidized catalytic cracking process. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:4080–6.
- [17] Das AK, Baudrez E, Marin GB, Heynderickx GJ. Three-dimensional simulation of a fluid catalytic cracking riser reactor. *Ind Eng Chem Res* 2003;42:2602–7.
- [18] Dewachtere N, Santaella F, Froment GF. Application of a single-event kinetic model in the simulation of an industrial riser reactor for the catalytic cracking of gas oil. *Chem Eng Sci* 1999;54:3653–60.
- [19] Edwards WM, Kim HN. Multiple steady states in FCC unit operations. *Chem Eng Sci* 1988;43:1825–30.
- [20] EPA. Introduction to the concept of green chemistry | Green Chemistry | US EPA, <http://www.epa.gov/greenchemistry/pubs/about_gc.html>; June 24, 2008.
- [21] Elshishini SS, Elnashaie SSEH, Alzahrani S. Digital simulation of industrial fluid catalytic cracking Units-III: effect of hydrodynamics. *Chem Eng Sci* 1992;47:3152–6.
- [22] Feng W, Vynckier E, Froment GF. Single-event kinetics of catalytic cracking. *Ind Eng Chem Res* 1993;32:2997–3005.
- [23] Froment GF. Modeling of catalyst deactivation. *Appl Catal A: Gen* 2001;212:117–28.
- [24] 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.
- [25] Froment GF, Bischoff KB, De Wilde J. Chemical reactor analysis and design. 3rd ed. Singapore: John Wiley & Sons; 2010.
- [26] Fujiyama Y, Al-Tayyar MH, Deanc CF, Aitanid A, Redhwi HH. Development of high-severity FCC process: an overview. In: Editor AB et al., editors. Elsevier B.V. Elsevier; 2005.
- [27] Gary JH, Handwerk GE. Petroleum refining: technology and economics. 3rd ed. New York, USA: Marcel Dekker, Inc.; 1994.
- [28] Grosdidier P, Mason A, Aitolahiti A, Vanhumaki V. FCC unit regenerator-reactor control. *Comp Chem Eng* 1993;17:165–79.
- [29] Hernández-Beltrán F, Moreno-Mayorga JC, Quintana-Solórzano R, Sánchez-Valente J, Pedraza-Archila F, Pérez-Luna M. Sulfur reduction in cracked naphtha by a commercial additive: effect of feed and catalyst properties. *Appl Catal B: Environ* 2001;34:137–48.
- [30] Houdek JM. Rebalance gasoline surplus by maximising FCC propylene. ERTC 10th Annual Meeting, Vienna, Austria; 2005.
- [31] Hulet C, Briens C, Berruti F, Chan EW. A review of short residence time cracking processes. *Int J Chem React Eng* 2005;3:00 (Review R1).
- [32] Isidori A. Nonlinear control systems. 3rd ed. London: Springer-Verlag; 1995.
- [33] Jiménez-García G, Aguilar-López R, León-Becerril E, Maya-Yescas R. Scaling-up of instantaneous data of complex kinetics. *Fuel* 2007;86:1278–81.
- [34] Jiménez-García G, Quintana-Solórzano R, Aguilar-López R, Maya-Yescas R. Modelling catalyst deactivation by external coke deposition during fluid catalytic cracking. *Int J Chem React Eng* 2010;8:00 (Note S2).
- [35] Jiménez-García G, Aguilar-López R, León-Becerril E, Maya-Yescas R. Tracking catalyst activity during fluidized-bed catalytic cracking. *Ind Eng Chem Res* 2009;48(3):1220–7.
- [36] Jiménez-García G, Quintana-Solórzano R, Maya-Yescas R. Improving accuracy in the estimation of kinetic frequency factors from laboratory data to model industrial catalytic cracking risers. *Ind Eng Chem Res* 2011;50:2736–45.
- [37] Kuo J, Wei J. A lumping analysis in monomolecular reaction systems. Analysis of approximately lumpable systems. *Ind Eng Chem Fund* 1969;8:124–33.
- [38] Lau LY, Bastiani R, Alvarenga Baptista CM-L. Additive to maximize gip and propene suitable for use in low-severity operations of a fluid catalytic cracking unit and its preparatory process. US Patent 2008/0015105 A1; January 17, 2008.
- [39] de Lasa H. Novel Riser simulator reactor. US Patent 5102,628,1992.
- [40] de Lasa H, Hernandez-Enriquez R, Tonetto G. Catalytic desulfurization of gasoline via dehydrosulfidation. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:1291–9.
- [41] Lee W, Kugelman AM. Number of steady-state operating points and local stability of open-loop fluid catalytic cracker. *Ind Eng Chem PDD* 1973;12:197–204.
- [42] 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.
- [43] León-Becerril E, Maya-Yescas R. Open loop response to changes of coke-precursors during fluidised-bed catalytic cracking. *Fuel* 2007;86(9):1282–9.
- [44] Mariaca-Domínguez E, Maya-Yescas R, Rodríguez-Salomón S, González-Ortiz A, Martínez-Tapia GE, Álvarez-Ramírez R, et al. Reactivity of fluid catalytic cracking feedstocks as a function of reactive hydrogen content. *Petrol Sci Technol* 2004;22(1&2):13–29.
- [45] Mariaca-Domínguez E, Rodríguez-Salomón S, Maya-Yescas R. Reactive hydrogen content: a tool to predict FCC yields. *Int J Chem React Eng* 2003;1 (Article A46).
- [46] Maya-Yescas R, Aguilar R. Controllability assessment approach for chemical reactors: nonlinear control affine systems. *Chem Eng J* 2003;92(1–3):69–79.
- [47] Maya-Yescas R, Aguilar-López R, González-Ortiz A, Mariaca-Domínguez E, Rodríguez-Salomón S, Salazar-Sotelo D. Impact of production objectives on adiabatic FCC regenerator control. *Petrol Sci Technol* 2004;22(1&2):31–43.
- [48] Maya-Yescas R, Bogle D, López-Isunza F. Approach to the analysis of the dynamics of industrial FCC units. *J Process Contr* 1998;8:89–100.
- [49] Maya-Yescas R, Villafuerte-Macias EF, Aguilar R, Salazar-Sotelo D. Sulphur oxides emission during fluidised-bed catalytic cracking. *Chem Eng* 2005;106:145–52.
- [50] McArthur DP, Simpson HD, Baron K. Catalytic control of FCC SO_x emission looking good. *Oil Gas J* 1981;00:55–9.
- [51] Moustafa TM, Froment GF. Kinetic modelling of coke formation and deactivation in the catalytic cracking of vacuum gasoil. *Ind Eng Chem Res* 2003;42:14–25.
- [52] Nace DM, Weekman Jr VW. A model of catalytic cracking conversion in fixed, moving, and fluid bed reactors. *Ind Eng Chem* 1968; PDD7: 90–95.
- [53] Peters AW, Suarez W, Koranne M, Pereira C, Weatherbee GD, Zhao X, Davey S, Lakhpanal B. Control and origin of NO_x in the FCCU regenerator. The performance of XNO_{x-2}, a commercial NO_x reduction catalyst. Preprints of the Symposium on the impact of clean air act on fuels production and use, Orlando, USA; August 1996. p. 896–900.
- [54] de la Puente G, Arandes JM, Sedran UA. Recycled plastics in FCC feedstocks: specific contributions. *Ind Eng Chem Res* 1997;36:4530–4.
- [55] de la Puente G, Chiovetta G, Sedran UA. FCC operation with split feed injections. *Ind Eng Chem Res* 1999;38(2):368–72.
- [56] Quann RJ, Jaffe SB. Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining. *Chem Eng Sci* 1996;51:1615–35.
- [57] Quintana-Solórzano R, Rodríguez-Hernández A, García de León R. Study of the performance of catalysts for catalytic cracking by applying a lump-based kinetic model. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:1163–71.
- [58] Quintana-Solórzano R, Thybaut JW, Galtier P, Marin G. Simulation of an industrial riser for catalytic cracking in the presence of coking using single-event microkinetics. *Catal Today* 2010;150:319–31.
- [59] Ross SM. Probability and statistics for engineers and scientists. 4th ed. Canada: Elsevier Inc.; 2009 [Chapter 5].
- [60] O'Rourke D, Connolly S. Just oil? The distribution of environmental and social impacts of oil production and consumption. Postprints Multi-Campus, University of California. <<http://www.escholarship.org/uc/item/32t2x692>>; 2003.
- [61] Salazar-Sotelo D, Maya-Yescas R, Mariaca-Domínguez E, Rodríguez-Salomón S, Aguilera-López M. Effect of hydrotreating FCC feedstock on product distribution. *Catal Today* 2004;98:273–80.
- [62] Schuurmans HJA. Measurements in a commercial catalytic unit. *Ind Eng Chem* 1980; PDD 19: 267–71.
- [63] Stratiev D, Galkin V, Shishkova I, Minkov D, Stanulov K. Yield of products from catalytic cracking of vacuum gasoils. *Chem Technol Fuels Oils* 2007;00:43.
- [64] Torre I, Arandes JM, Castano P, Azkoiti M, Bilbao J, de Lasa HL. Catalytic cracking of plastic pyrolysis waxes with vacuum gasoil: effect of HZSM-5 zeolite in the FCC catalyst. *Int J Chem React Eng* 2006;4:00 (Article A31).
- [65] Letzsch WS. Deep catalytic cracking process. US Patent 6905591; 2005.
- [66] Venuto PB, Habib ET. Catalyst-feedstock-engineering interactions in fluid catalytic cracking. *Catal Rev - Sci Eng* 1978;18:1–150.
- [67] Villafuerte-Macias EF, Aguilar R, Maya-Yescas R. Towards modelling production of clean fuels: Sour gas formation in catalytic cracking. *J Chem Technol Biotechnol* 2004;79:1113–8.
- [68] Weekman Jr VW. Lumps, models and kinetics in practice. *AIChE Monograph Ser* 1979;75:1–28.
- [69] Wei J, Kuo J. A lumping analysis in monomolecular reaction systems. Analysis of exactly lumpable systems. *Ind Eng Chem Fund* 1969;8:114–23.
- [70] Wolf EE, Alfani F. Catalyst deactivation by coking. *Catal Rev - Sci Eng* 1982;24:329–71.