

APROXIMACIONES AL MODELAMIENTO DEL SISTEMA REACTOR-REGENERADOR DEL CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO - I EL MODELO CINETICO

EDGAR P. CASTILLO M. *

Ingeniero Químico

Universidad Nacional de Colombia

RESUMEN

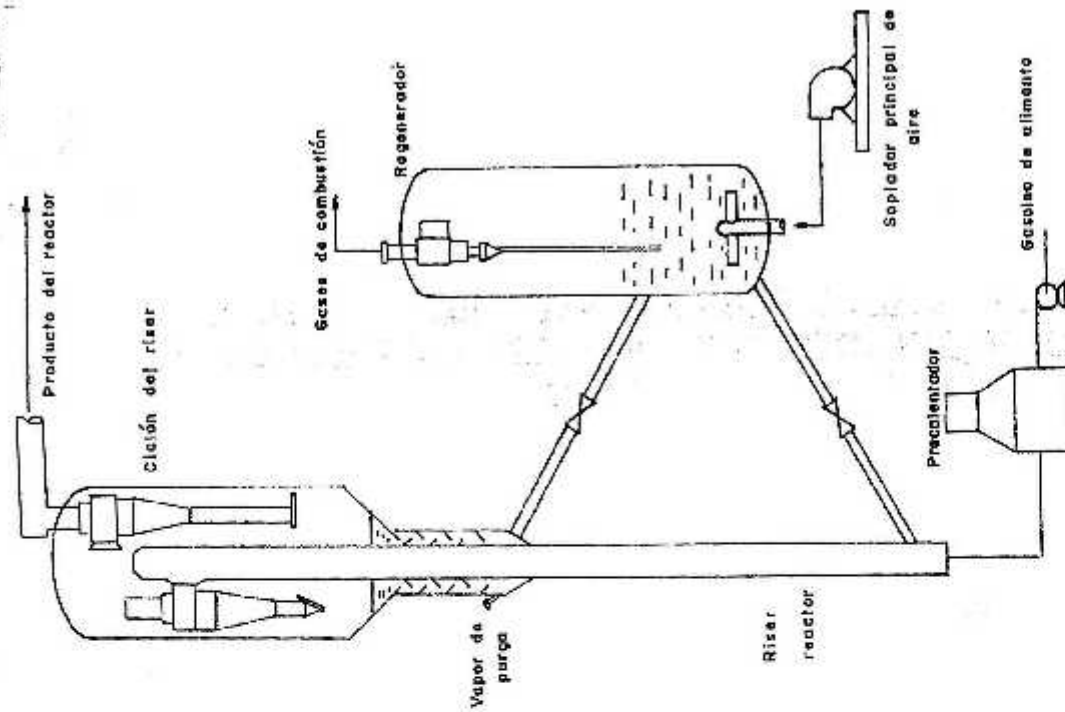
En el proceso de cracking catalítico fluidizado (FCC) un aceite combustible pesado se descompone a hidrocarburos más ligeros. En este artículo se referencian comparativamente los distintos modelos cinéticos disponibles en la literatura y se discute someramente sobre su validez.

En la actualidad, la operación del cracking catalítico fluidizado (FCC) constituye uno de los puntos neurálgicos y vitales en los procesos de refinación de crudos, ya que un gran porcentaje de las gasolinas consumidas por el aparato económico mundial, son producidas por este método. Lo anterior, junto al gran tamaño de este tipo de unidades y a la complejidad relativa en su operación, hace posible que cambios aparentemente insignificantes en las variables de proceso conduzcan a pérdidas o beneficios económicos de gran magnitud, afectando de manera notable los índices de rentabilidad en el sector de refinación.

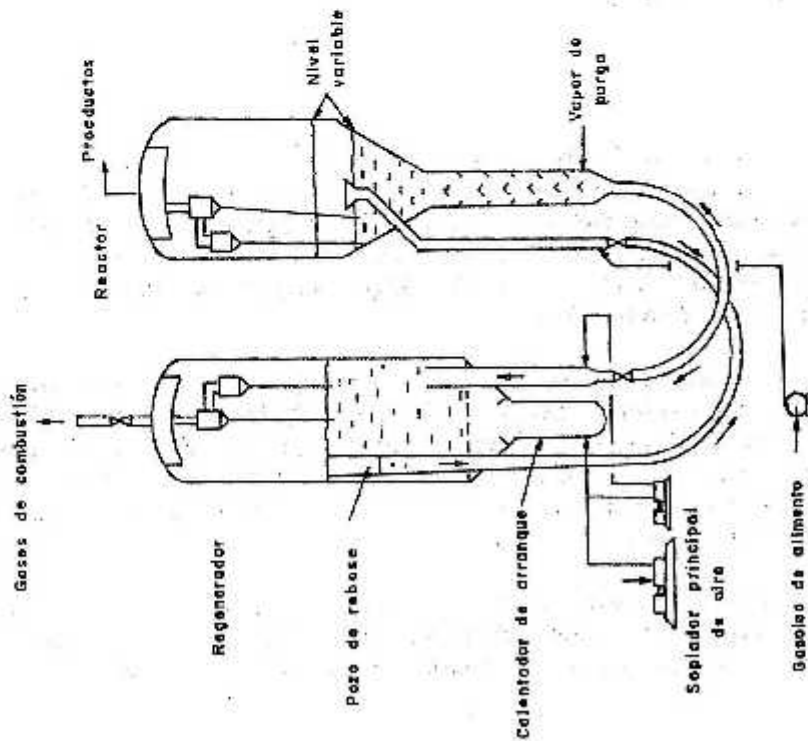
Es por ello, que las grandes compañías e Institutos de investigación del área petrolera en el mundo han dirigido sus esfuerzos hacia dos frentes concretos: El control efectivo de la operación de las unidades FCC y la optimización de la producción global, representada en el rendimiento máximo del proceso. Es necesario para el logro de estos objetivos, contar con una representación abstracta (matemática) del proceso, con el fin de evitar la manipulación directa de la unidad cuando se trate de ensayos de hipótesis; este artículo trata precisamente sobre dicho esquema simbólico, el modelo matemático de la unidad.

En primer lugar, el proceso FCC consiste básicamente de una zona de reacción (que puede estar localizada en la línea de conducción o riser, o en un reactor propiamente dicho) y una zona de regeneración de la actividad del catalizador (el cual es zeolítico, de tamaño aproximado de 100 μm), ver Figura 1. En la zona de reacción los

* Egresado graduado, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, A.A. 678 Bucaramanga, Colombia.



B. Reactor en la línea de transferencia (Risar).



A. Reactor con lecho fluidizado.

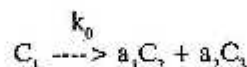
FIGURA 1. Configuraciones más comunes del FCC.

sitios ácidos del catalizador descomponen el gasóleo alimentado a hidrocarburos más ligeros a una temperatura aproximada de 510°C. Puesto que la reacción de craqueo es endotérmica, el calor necesario es suministrado generalmente por el regenerador en el cual los depósitos de coque que se han formado sobre el catalizador (compuestos del tipo CH_n donde n varía entre 0,5 y 2) se someten a combustión para reactivarlo. En la zona de reacción, el alimento precalentado a 340°C se introduce por el fondo del reactor (o del riser), donde es finamente dividido en gotas por un inyector y puesto en contacto con el catalizador reactivado. La reacción es muy rápida (tan rápida que realmente ocurre en la línea de transferencia) por lo que el volumen del gas se incrementa drásticamente. Esta fase gaseosa contiene productos y reactivos y transporta en forma ascendente las partículas sólidas del catalizador. Los productos gaseosos y el catalizador son luego alimentados a un ciclón, en donde se separan. El catalizador se transporta de nuevo al regenerador para ser reciclado al reactor. Debido a las pérdidas por erosión o por fricción (y con el fin de mantener su actividad constante) se añade regularmente una cierta cantidad de catalizador fresco. En este proceso, el calor generado por la combustión del coque en el regenerador suministra el calor necesario para la reacción de cracking y para la vaporización del alimento, por lo que la operación de la unidad siempre es posible en términos de su "Balance de Calor".

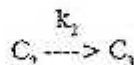
Los modelos completos de proceso para el FCC son extremadamente complejos y generalmente requieren un modelo de computador si se desea examinar una característica o respuesta especial. Existen modelos para la conversión (es decir la cantidad de alimento convertido a productos con punto de ebullición menor de 430°F), selectividad, formación de coque, combustión del coque, hidrodinámicas del reactor y regenerador, pero su utilidad es limitada en virtud a su aislamiento de las otras variables del sistema. A continuación, se intentará mostrar las diversas aproximaciones disponibles para el modelamiento cinético del proceso, información que se complementará con un segundo artículo que incluirá los aspectos del comportamiento hidrodinámico del mismo.

MODELO CINETICO

En lo referente al modelo cinético, debido a la complejidad real del proceso, es aconsejable utilizar los principios de agrupamiento de compuestos ("lumping") para describir fundamentalmente el comportamiento de la conversión, la cual es la variable con mayor interés económico. Los modelos cinéticos más comunes utilizan esta propiedad en mayor o menor exactitud o aproximación y su validez radica primordialmente en que los grupos escogidos reflejen realmente la cinética de reacción. Inicialmente, el más simple (en realidad una sobresimplificación) es el modelo desarrollado por Weekman et al (9) el cual reduce el amplio espectro del sistema en tres componentes, llamados gasóleo alimentado (C_1), fracción de gasolinas (C_2) y gases secos más coque (C_3).



A su vez, la fracción de gasolinas sufre una reacción de craqueo en la siguiente forma:



El catalizador zeolítico contribuye a la velocidad de reacción, pero su actividad declina durante el curso de la reacción, debido a la formación de coque sobre los sitios activos. Así mismo, se ha demostrado que el cracking del gasóleo puede ser representado como una cinética de segundo orden y el cracking de gasolinas como una cinética de primer orden (10). De esta forma, las velocidades globales de reacción están dadas por:

$$R_1(y, t) = k_0 \cdot \Phi_1(t) \cdot y_1^2$$

$$R_2(y, t) = k_1 \cdot \Phi_2(t) \cdot y_2$$

Donde Φ_1 y Φ_2 son las funciones de decaimiento de la actividad del catalizador en relación al tiempo de contacto t_c . Es razonable suponer que dicha función es la misma para las dos reacciones, por lo que $\Phi_1 = \Phi_2$. La forma de dicha función ha sido tomada como de primer orden o de orden t_c^n , así:

$$\Phi_i = e^{-a_1 t_c} \quad (\text{primer orden})$$

$$\Phi_i = 1/t_c^n \quad (\text{orden } t_c^n)$$

La relación catalizador/aceite β (kg/kg) puede ser expresada para cualquier reactor como $\beta = 1/(t_c S)$ donde S (velocidad espacial líquida horaria) se define como:

$$S = \frac{F_0}{\rho_l V_r}$$

Obviamente, se deben conocer los valores de k_1 , k_2 , a_1 , n , a_1 y a_2 para implementar el modelo, pero dichas constantes son experimentales y dependen específicamente de las combinaciones catalizador-alimento que se utilicen.

Las principales características positivas de este modelo son su simplicidad, facilidad de solución de las ecuaciones de balances de materia y energía y en la posibilidad de calcular simultáneamente la conversión y el rendimiento de gasolinas; pero su principal desventaja consiste en no determinar separadamente el coque que se forma en las reacciones. Este punto es crucial desde el punto de vista de la simulación, por cuanto determina el Balance de Calor de la unidad en su conjunto. Liang-Sun Lee et al (4) desarrollan como respuesta a este problema un modelo de cuatro compuestos (Figura 2a.), que parte básicamente del modelo de Weekman, pero que separa el grupo coque + gases en dos subgrupos: Uno que contiene solamente los gases hidrocarburos ligeros y otro que contiene solo al coque. Es necesario así conocer experimentalmente un mayor número de constantes, pero el balance de energía se hace mucho más real.

Voorhies (8) y finalmente Kurihara (3) han desarrollado una expresión para la función de formación de coque sobre el catalizador, que tiene en cuenta el contenido de coque sobre el catalizador regenerado, CRC:

$$C_{cat} = k_c' \cdot \left[\frac{t_c}{CRC^m} \cdot \exp(-E_{ca}/R.T) \right]^{1/2}$$

Donde k_c' , m y E_{ca} son la constante de formación de coque catalítico, una constante experimental y la energía de activación de la reacción de formación de coque, respectivamente.

Voltz et al (7) definen la actividad con la cual el catalizador es alimentado al reactor como una función del porcentaje de coque en el catalizador regenerado, así:

$$\Phi_0 = 1 - w.CRC$$

Donde w nuevamente es una constante empírica.

Takatsuka et al (6) ampliaron el modelo de Weekman a uno de seis componentes, llamados VR/CSO, VGO/HCO, LCO, gasolinas, gases y coque, ver Figura 2b. En este modelo, los alimentos fueron divididos en VR (>1000°F) y VGO(650- 1000°F). Para la evaluación del cracking de los aceites residuales, los productos de

reacción fueron divididos en LCO (430-650°F), gasolinas (C_5 hasta 430°F), gases ($<C_4$), coque, CSO ($>1000^\circ\text{F}$) y HCO (650 a 1000°F). El cracking de los aceites residuales VR y VGO es considerado como de segundo orden, igual que en el modelo de Weekman; el cracking de LCO y gasolinas es considerado de primer orden. Si se considera que $K_i C_i^l$ y $K_j C_j^m$ son las velocidades de reacción para el cracking de los componentes i y j respectivamente, y P_{ji} es la probabilidad de formación del componente i como resultado de el cracking del componente j , la velocidad de formación del componente i puede ser expresada como:

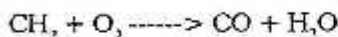
$$\frac{dC_i}{dt} = -K_i C_i^l + \sum_j K_j P_{ji} C_j^m$$

Donde C es la concentración, K es la velocidad de reacción, t es el tiempo de reacción y l, m son los órdenes de reacción (1 o 2).

Es natural, que este modelo involucre un mayor conocimiento de los mecanismos de reacción y de las características de craqueabilidad de cada componente por separado, por cuanto el término P_{ji} debe ser evaluado individualmente y, en ausencia de una expresión empírica, determinado experimentalmente.

Jacob, Gross et al (2) determinan que las constantes cinéticas de reacción para el cracking de hidrocarburos pueden ser correlacionadas con la relación carbonos aromáticos/carbonos nafténicos para una amplia gama de alimentos vírgenes (no reciclados); además, las constantes de decaimiento de la actividad del catalizador se correlacionan con el mismo índice. Su modelo incluye un término para el envenenamiento del catalizador (por adsorción de nitrógeno) y un término para la adsorción de aromáticos. Además identifica grupos cuyas constantes de velocidad son independientes de la composición inicial del alimento. El número de componentes es 10 (ver Figura 3) que están definidos como G (gasolinas), C ($H_2, H_2S, C_1 - C_4$ + coque) y aceite combustible liviano (430 - 650°F) como productos; la conversión total es la suma de los grupos G y C; los grupos reactivos los constituyen LFO (430° a 650 °F) y HFO (650°F +) de donde proceden las moléculas parafínicas, nafténicas, aromáticas y substituyentes de los grupos aromáticos.

En lo referente a la cinética de la regeneración, Errazu et al (1) presentan un esquema simple basado en las reacciones:



En donde se define el parámetro σ como la relación molar de CO_2 a CO en los gases de combustión. De esta forma la velocidad de reacción se representa como $r = k C_c y$, cuando la etapa controlante del proceso es la reacción química, donde k es la constante cinética, C_c la concentración media del coque en el catalizador, y y es la fracción molar de oxígeno. De igual forma, Errazu (1) presenta correlaciones empíricas para determinar el parámetro σ ,

$$\sigma = 0.000953 \cdot \exp(5585/T), \text{ para } T < 803 \text{ K}$$

$$\sigma = 1 + (T - 803) \cdot (0.00142), \text{ para } 803 < T < 873 \text{ K}$$

$$\sigma = 1.1 + (T - 873) \cdot (0.0061), \text{ para } T > 873 \text{ K}$$

Pansing (5) establece que la velocidad de reacción de carbono es de primer orden con respecto a la concentración de carbón sobre el catalizador y la presión parcial de oxígeno, con lo cual $r_r = k_r \cdot C_c \cdot p_o$, donde k_r es la

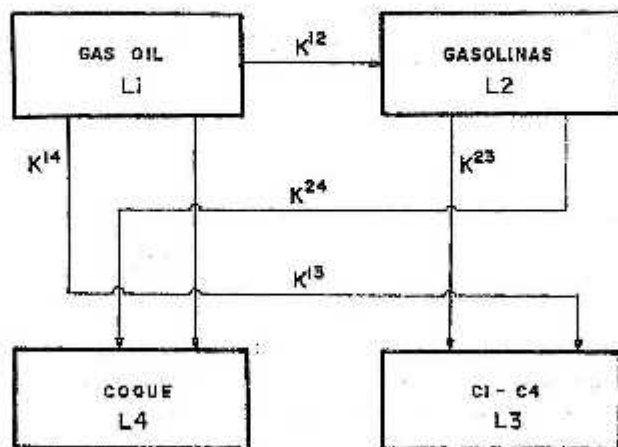


FIGURA 2a. Modelo cinético de Liang-Sun Lee et al.

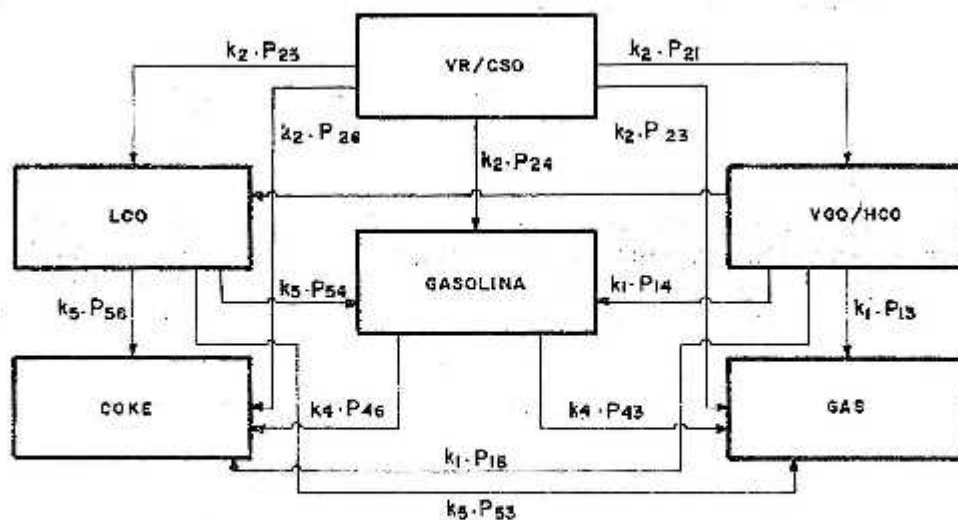


FIGURA 2b. Modelo cinético de Takasutka, Sato et al.

constante de reacción, C_c la fracción de carbón sobre el catalizador regenerado y p_i es la presión parcial de oxígeno. De igual forma define r_d , la velocidad de difusión de oxígeno desde las burbujas al catalizador, así:

$$r_d = k_g \cdot (p - p_i)$$

Donde k_g es el coeficiente másico de transferencia y p es la presión parcial del oxígeno en las burbujas. Mediante un balance diferencial de masa y utilizando una ecuación empírica para determinar k_g , se llega a:

$$\frac{P \cdot C_c}{S \cdot L \cdot n \cdot f} = \alpha \cdot \frac{C_c \cdot D_p^r}{G^m} + \frac{1}{k_g}$$

Donde D_p es el diámetro medio de la partícula, G es el flujo másico del gas en el regenerador, α es una constante de proporcionalidad, n y m son exponentes función de las características del catalizador utilizado, S es la velocidad espacial, P es la presión total y f es la fracción inconvertida de oxígeno.

En conclusión, se conocen múltiples modelos cinéticos tanto para el reactor como para el regenerador, pero su uso está limitado al conocimiento de las diversas constantes empíricas obtenidas en plantas piloto, las cuales confieren validez al esquema en su conjunto. Para propósitos de simulación y en especial del estudio académico del proceso, se recomiendan aquellos modelos sobresimplificados con la seguridad de que ellos proporcionan las tendencias generales de comportamiento, sacrificando la caracterización detallada de productos y reactivos.

NOMENCLATURA

C_{c_0}	=	Fracción en peso de carbon depositado sobre el catalizador
F_0	=	Flujo másico del gasoil cargado, lb/hr.
R	=	Constante universal de los gases.
R_1	=	Velocidad global de reacción de cracking de gasoil.
R_2	=	Velocidad global de reacción de cracking de gasolinas.
t	=	Tiempo real de operación.
t_c	=	Tiempo de residencia del catalizador en el reactor o en el riser.
T	=	Temperatura. Unidades según la ecuación empírica utilizada.
V_r	=	Volumen del reactor o del riser.
y_1	=	Fracción instantánea en peso del gasoleo en la corriente gaseosa que sale del reactor o del riser.
y_2	=	Fracción instantánea en peso de gasolinas en la corriente gaseosa que sale del reactor o del riser.

Letras griegas

ρ_l	=	Densidad del alimento líquido, a la temperatura ambiente.
----------	---	---

ABSTRACT

In the fluid catalytic cracking plant heavy gas oil is cracked into more valuable lighter hydrocarbon products. In this paper the most commonly used kinetic models are described in a comparative way in order to set up the main kinetic parameters. These models use the lumping compound theory to simplify the complex kinetics of the process. For simulation purposes, the simplest model agrees the actual data well.

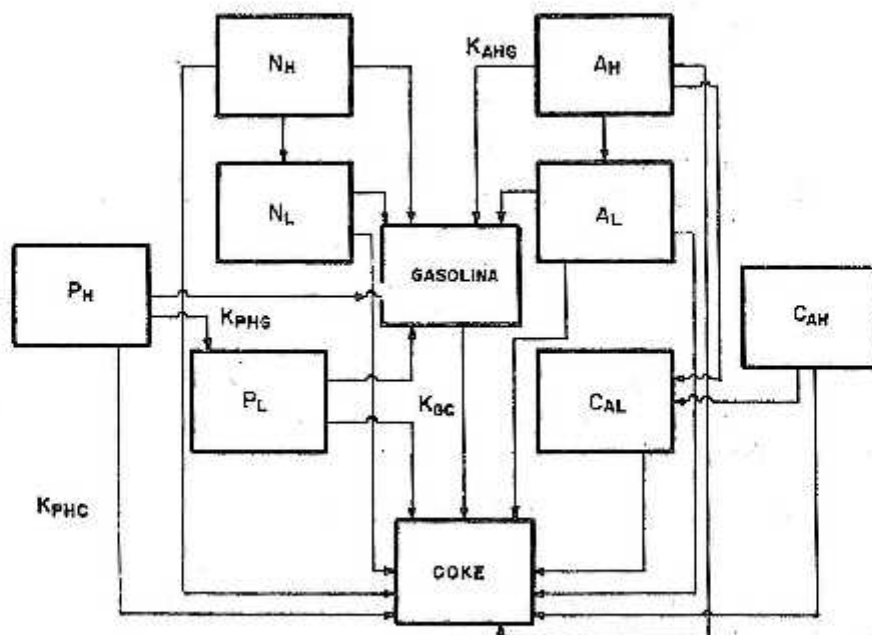


FIGURA 3. Modelo cinético de Jacob, Gross et Al.

BIBLIOGRAFIA

1. ERRAZU, A. F; DeLASA, H. I. and SARTI, F. The Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol 57, April 1979. pp 191-197.
2. JACOB, S.M.; GROSS, B.; VOLTZ, S. and WEEKMAN, V. W. AIChE Journal. Vol 22, No. 4. 1976. pp 701-713.
3. KURIHARA, H. Optimal control of Fluid Catalytic Cracking Processes. Ph. D. Diss. MIT. 1967.
4. LEE, Liang-Sun; CHEN, Yu-Wen and HUANG, Tsung-Nien. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 67, August 1989. pp 615-619.
5. PANSING, W. F. AIChE Journal. Vol 2, No. 1, 1956. pp. 71-74.
6. TAKATSUKA, T; SATO, S; MORIMOTO, Y and HASHIMOTO, H. International Chemical Engineering. Vol 27, No. 1, 1987. pp 107-116.
7. VOLTZ, S.E; NACE, D. M. and WEEKMAN, V. W. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. Vol 10, No. 4, 1971. p 538.
8. VOORHIES, A. Ind. Eng. Chem. Vol 37, 1945. pp 318-322.
9. WEEKMAN, V. W. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. Vol 7, 1968. pp 90-97
10. WEEKMAN, V. W. and NACE, D. M. AIChE Journal. Vol 16, No. 3, May 1970. p 397.