

Universidad Nacional de Ingeniería

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA
Y MANUFACTURERA



“ Optimización Económica del Rendimiento en las Reacciones de Craqueo Catalítico en Función a la Tasa de Reposición de Catalizador ”

T E S I S

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUIMICO

CARLOS RUBEN GONZALES BENAVIDES

LIMA • PERU • 1989

A MI ESPOSA KATIA POR SU APOYO
Y ALIENTO EN LA CRISTALIZACION
DE ESTE PROYECTO.

A MIS PADRES ELVIRA Y RUBEN,
COMO OFRENDA A SU DESVELO Y
SACRIFICIO.

RESUMEN

Con este trabajo se ha pretendido determinar la tasa de reposición óptima de catalizador zeolítico en la Unidad de Craqueo Catalítico de la Refinería Talara, de estructura reactor-regenerador tipo side by side, diseño UOP.

Para ello se ha dispuesto de información proveniente del control de calidad de productos, del laboratorio de Refinería Talara y del análisis del catalizador por la compañía Katalistiks dentro de un programa de asistencia como proveedor de éste.

La carga en estudio fue la proveniente del crudo de la zona del Noroeste peruano.

Los balances de materia y energía del caso fueron realizados con el paquete JPR preparado por el Departamento Técnico de Producción Industrial de Petroperú. Asimismo, los cálculos para la determinación de los parámetros cinéticos en la reacción de Craqueo Catalítico, tanto como para la evaluación económica fueron realizados con programas preparados ex profeso en Lotus 123.

El modelo utilizado para la cinética, fue el de Los Tres Centros ideado por Weekman. Asimismo la relación del factor de frecuencia de la constante de reacción del gasóleo con la Actividad MAT fue la presentada por Eduardo Barreiro. También se ha utilizado la aproximación

de Wooyoung Lee entre la Actividad MAT y la tasa de reposición de catalizador.

El periodo de estudio en la Unidad corrió de febrero de 1986 a febrero de 1988. Además, la evaluación económica refiere a precios y costos de operación de agosto de 1988 y enero de 1989.

El estudio ha arrojado, para las consideraciones evaluadas, la conveniencia de valores de Actividad MAT más altos a los normalmente observados, por lo que sugiere en primera instancia una revisión de las constantes de desactivación hidrotérmica para los catalizadores de trabajo y una evaluación complementaria para condiciones de baja severidad en el reactor, para la confirmación de las conclusiones.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I.GENERALIDADES.	6
1.1 UNIDAD DE CRAQUEO CATALITICO CARACTERIZACION DE LA CARGA.	
1.3 CATALIZADOR DE DESINTEGRACION.	
1.4 DESACTIVACION IRREVERSIBLE DEL CATALIZADOR.	
1.5 PREDICCION DE LA SELECTIVIDAD.	
1.6 RESEÑA DE LOS MODELOS DE PREDICCION DE PERFORMANCE EN REACCIONES CRAQUEO CATALITICO.	
1.6.1 MODELO DE WEEKMAN.	
1.7 PARAMETROS CINETICOS	
1.8 ENERGIA DE ACTIVACION	
1.9 ANALISIS DEL CATALIZADOR.	
1.9.1 VALORES MAT.	
1.9.2 PROPIEDADES FISICAS.	
1.9.3 CONTENIDO DE METALES.	
1.9.4 COKE.	
CAPITULO II.EVALUACION DE LA UNIDAD DE CRAQUEO CATALITICO DE LA REFINERIA TALARA.	
CAPITULO III.- RESUMEN DE DATOS.	62
3.1 CARACTERIZACION DE LA CARGA EN ESTUDIO.	
3.2 ANALISIS DEL CATALIZADOR EN ESTUDIO.	
3.3 PARAMETROS DE OPERACION.	
3.4 RENDIMIENTOS EN EVENTOS DE ESTUDIO.	
CAPITULO IV.RESUMEN DE RESULTADOS.	69
4.1 COMPARACION CON OTROS ENSAYOS.PARAMETROS CINETICOS.	
CAPITULO V.EVALUACION ECONOMICA.	
5.1 DETERMINACION DE LA FUNCION UTILIDAD.	
5.2 CALCULO DEL VALOR ACTUAL NETO PARA LAS ALTERNATIVAS.	
5.3 RESULTADOS PARA LA EVALUACION ECONOMICA.	
5.3.1 RESULTADOS PARA LA EVALUACION ECONOMICA A TEMP. DE REACCION DIFERENTE.CATALIZADOR B.	
5.4 SENSIBILIDAD DE LOS PARAMETROS CINETICOS,RENDIMIENTOS Y EVALUACION ECONOMICA PARA ELECCIONES DIFERENTES DE CONTENIDO COKE LIMITE EN EL CATALIZADOR GASTADO.CAT B.	
COMENTARIOS.	77
CONCLUSIONES.	81

RECOMENDACIONES.	82
BIBLIOGRAFIA.	83
ANEXOS.	88

A.1. -Cálculos.

A.1.1 Procedimiento manual de balance de materia y energía de unidades FCC.

A.1.2 Determinación de las constantes de coke, constantes de desactivación por coke y actividad del catalizador regenerado.

A.1.3 Determinación de la ACTIVIDAD DINAMICA para los eventos en estudio.

A.1.4. Determinación de la constante de reacción del gasóleo para los eventos en estudio.

A.1.5 Determinación del factor de frecuencia en la constante de reacción del gasóleo.

A.1.6 Determinación de la relación del factor de frecuencia de la constante de reacción del gasóleo con la actividad MAT, para los catalizadores A y B.

A.1.7 Determinación de la selectividad inicial de la gasolina y razón de sobre craqueo .Catalizador A.

A.1.8 Determinación de la razón de sobre craqueo para el catalizador B.

A.1.9 Cálculo de la actividad del catalizador virgen y de la constante de desactivación hidrotérmica. Catalizador A.

A.1.10 Cálculo de la actividad del catalizador virgen y de su constante de desactivación hidrotérmica. Catalizador B.

A.1.11 Predicción de la conversión y rendimientos en función a la tasa de reposición, para el catalizador A .

A.1.12 Cálculo de la utilidad horaria en función a la tasa de reposición de catalizador para perfiles diferentes de precios. Catalizador A .

A.1.13 Evaluación económica- Precios agosto 1988 y enero 1989- Catalizador A.

A.1.14 Predicción de la conversión y rendimientos en función de la tasa de reposición, para el catalizador B.

A.1.15 Cálculo de la utilidad horaria en función a la tasa de reposición de catalizador para perfiles diferentes de precios. Catalizador B.

A.1.16 Evaluación económica- Precios agosto 1988 y enero 1989- Catalizador B.

A.2. Modelos empleados.

A.2.1 Desarrollo del Modelo cinético para el cálculo de la conversión en las reacciones de Craqueo Catalítico..

A.2.2 Modelo para el cálculo del rendimiento de coke.

A.2.3 Cálculo de la conversión en función del rendimiento de coke.

A.2.4 Cálculo de la constante de desactivación por coke.

A.2.5 Desarrollo del Modelo cinético para el cálculo del rendimiento de gasolinas.

A.2.6 Predicción de la conversión y rendimientos en función de la tasa de reposición de catalizador.

A.3. Análisis de microactividad. Equipo MAT.

A.4 Glosario de términos.

A.2. Modelos empleados.

A.2.1 Desarrollo del Modelo cinético para el cálculo de la conversión en las reacciones de Craqueo Catalítico..

A.2.2 Modelo para el cálculo del rendimiento de coke.

A.2.3 Cálculo de la conversión en función del rendimiento de coke.

A.2.4 Cálculo de la constante de desactivación por coke.

A.2.5 Desarrollo del Modelo cinético para el cálculo del rendimiento de gasolinas.

A.2.6 Predicción de la conversión y rendimientos en función de la tasa de reposición de catalizador.

A.3. Análisis de microactividad. Equipo MAT.

A.4. Glosario de términos.

A.5. Listado de programas de balance de materia y energía.

INTRODUCCION

La presión de demanda y la integración de los complejos petroquímicos obligan a las refinerías a disponer de métodos de predicción de rendimientos y calidades de los productos en sus unidades de conversión, para cargas y catalizador dado.

Sobre la confiabilidad de estos métodos de predicción descansan las decisiones para la optimización del uso del catalizador, adquisición de nuevos tipos de catalizador ó para comparación con los ya utilizados, a fin de alcanzar el perfil óptimo del rendimiento.

Diversas han sido las direcciones tomadas para predecir el comportamiento de las reacciones de craqueo catalítico. Uno de los primeros aciertos es definir la existencia de pseudoespecies que representan a un conjunto de hidrocarburos de manera de facilitar el manejo matemático de la cinética. Es en 1970 que aparece el modelo de LOS TRES CENTROS, de Weekman (1). Posteriormente se observa la tendencia

de aumentar el número de pseudoespecies para disminuir la dependencia de los parámetros cinéticos con la caracterización de la carga.

Por otro lado se desarrolla la evaluación del proceso en equipos preparados exprofeso a fin que los resultados obtenidos indiquen tendencias a esperarse en unidades comerciales, entre las que resalta el equipo MAT; sin embargo en la actualidad aún se observa la falta de estandarización entre estas pruebas. El último giro en 1989(2), ha sido realizado aplicando las teorías de contribución de grupos con los que se diseñan pseudocomponentes que representan al gasóleo, de éstos se pueden predecir rendimientos en base a los comportamientos preestablecidos de los grupos en referencia.

La tendencia en general es la de disponer de medios que puedan predecir comportamientos para tipos diferentes de carga, es éste el interés de los proveedores y de las compañías de diseño. En el caso de las refinerías como la de Talara, la caracterización de la carga se mantiene, ó en todo caso como el actual, varía solo para otro tipo adicional, por tanto el usuario no necesita de modelos que consideren diversidad de cargas.

En el Simposio Argentino de 1985(3), se refiere para ese país, la utilización del modelo de LOS TRES CENTROS

otorgándole inclusive alguna privacidad a los parámetros por ellos encontrados. En 1986, Lewis Yen(4) da un paso adelante al correlacionar los parámetros de este modelo con la caracterización de la carga según el método NDM.

El presente trabajo ha pretendido determinar la tasa óptima de reposición del catalizador para perfiles diferentes de precios, tal que magnifique el rendimiento económico para la realidad de la Refinería Talara en función de las predicciones del modelo de Weekman.

Para ello se ha dado un uso colateral a la información que normalmente maneja la refinería en base a sus programas de control de calidad y el programa de asistencia del proveedor de catalizador. Los parámetros de operación siempre dependieron de las necesidades definidas por la Sección Economía o a un hecho fortuito, razón por la cual las correlaciones halladas para ciertos casos no alcanzaron niveles de confiabilidad esperados.

El trabajo ha exigido además, la relación de la conversión con la actividad MAT del catalizador regenerado y éste a la vez con la tasa de reposición del catalizador, según las aproximaciones de Eduardo Barreiro y Wooyoung Lee respectivamente.

El estudio ha permitido adelantar algunas observaciones, entre ellas la dependencia de la constante de reacción del gasóleo con el valor límite del contenido de coke en el catalizador gastado (N_0). Asumiendo el valor de 1.12%wt para N_0 , por consistencia con nuestras observaciones, se ha obtenido un valor para la constante de reacción del gasóleo (Para MAT común en operaciones) intermedia entre las halladas por otros autores, utilizando reactores tipo pistón o de mezcla completa. Ha quedado la inquietud de definir si el valor N_0 depende del tipo de reactor, razón que podría explicar las diferencias arrojadas entre otros estudios para tipos de reactor diferentes.

Nuestros valores obtenidos para la constante de desactivación por coke concuerdan con los reportados para un riser isotérmico. La selectividad inicial de la gasolina, la razón de sobrecraqueo y la actividad dinámica han mostrado compatibilidad con los valores reportados por Nace, Paraskos y UOP respectivamente.

Con respecto a la tasa de reposición óptima como fracción del inventario de catalizador por día, para perfiles de precios y costos de operación en los periodos evaluados, se han obtenido valores para el catalizador denominado A de 0.033 y 0.051 para agosto de 1988 y enero de 1989. Mientras que para el catalizador B fueron de 0.025 y

0.078 respectivamente. Los valores MAT correspondientes, especialmente para el catalizador B, han resultado mayores que los normalmente observados en operación, ameritando una revisión de datos para el cálculo de la constante de desactivación hidrotérmica y del valor de la actividad MAT del catalizador virgen. Se observa que estos valores deben ser posteriormente acotados por limitaciones operativas.

Las tasas óptimas de reposición demuestran ser poco sensibles al contenido límite de coke en el catalizador gastado y a la temperatura del reactor en su pequeño rango de operación.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1 UNIDAD DE CRAQUEO CATALITICO.

La Unidad de Craqueo Catalítico de la Refinería Talara(5) (6) esencialmente esta constituida de un reactor-regenerador, del tipo side by side y de una torre de fraccionamiento que trabaja en forma integrada.

El reactor en estudio esta conformado realmente por dos reactores en serie, el primero de los cuales consiste de un tubo elevador de sólidos alimentado en su base por una carga fresca y una corriente de recirculación que se vaporizan y calientan a la temperatura del reactor inmediatamente al contacto con el catalizador caliente. Vapores y catalizador ascienden en paralelo a alta velocidad hacia el segundo

reactor, consistente de un lecho fluidizado. La mayor parte de la reacción tiene lugar en el tubo elevador donde además se obtiene una mejor distribución de los productos. Los vapores de hidrocarburo entonces van dirigidos hacia la fraccionadora a través de los ciclones de este segundo reactor a fin de retener el catalizador arrastrado. Por otro lado el catalizador de la fase densa es dirigido al regenerador a través de un agotador donde se retiene el hidrocarburo arrastrado de alto punto de ebullición. El coke, producto de la reacción y depositado en el catalizador, es eliminado por combustión en el lecho fluidizado del regenerador y retornado nuevamente al elevador. El calor de combustión eleva la temperatura del catalizador y la mayor parte de este calor se transfiere a la carga en el tubo elevador. La circulación del catalizador entre el reactor y el regenerador de esta manera es fijada por el equilibrio térmico en el sistema y controlado por el accionamiento de valvulas del tipo deslizante en su paso del reactor al regenerador para el catalizador gastado y del sentido inverso para el catalizador regenerado.

La instrumentación es tal que la temperatura del reactor reajusta la abertura de la

valvula deslizando de admisión de catalizador regenerado de forma que al mezclarse con la carga combinada-fresca mas recirculada-se alcanza la temperatura prefijada en el reactor. Por otro lado la estabilización del nivel de la fase densa del segundo reactor se obtiene por gobierno sobre la deslizando de descarga del catalizador gastado hacia el regenerador.

La presión del reactor se controla indirectamente por el control de presión del acumulador de la fraccionadora y la presión del regenerador indirectamente por la presión diferencial entre el reactor y regenerador por ajuste sobre la valvula, igualmente deslizando, de los gases de combustión provenientes de este último.

Clave en esta Unidad es mantener el medio fluidizante para la suspensión del catalizador tanto en el reactor como regenerador: vapores de hidrocarburo para el primero y aire para el regenerador.

1.2 CARACTERIZACION DE LA CARGA.

La actividad y selectividad durante la reacción depende no solamente del catalizador, sino también de la carga. Una de las formas sencillas de caracterizar la carga es el método NDM considerada en la norma ASTM D 3238-80.

Con este método se caracteriza la carga, mediante el porcentaje de carbonos aromáticos, nafténicos y parafínicos; así como del número de anillos aromáticos y nafténicos por molécula.

Requiere como datos de entrada el índice de refracción a 20°C, densidad a 20°C, peso molecular y porcentaje de azufre en la carga.

Cálculo de la distribución del carbono y contenido de anillos :Sea:

$$U = 2.51 (nd_{40}^{20} - 1.475) - (d_{40}^{20} - 0.851)$$

$$W = (d_{40}^{20} - 0.851) - 1.11 (nd_{40}^{20} - 1.475)$$

Cálculo del % carbonos aromáticos(%Ca) en las estructuras anulares a partir de U y del peso molecular M.

$$\text{Si } U \text{ es positivo } \%Ca=430U + 3660/M$$

$$\text{Si } U \text{ es negativo } \%Ca=670U + 3660/M$$

Cálculo del % carbonos aromáticos mas nafténicos en las estructuras anulares(%Cr):

$$\text{Si } W \text{ es positivo } \%Cr=820W-3S+ 10000/M$$

$$\text{Si } W \text{ es negativo } \%Cr=1440W-3S +10600/M$$

donde S es %wt de azufre.

Cálculo del % de carbonos nafténicos(%Cn) y % de carbonos parafínicos(%Cp):

$$\%Cn=\%Cr-\%Ca$$

$$\%Cp=100-\%Cr$$

nd^{20} =índice de refracción a 20°C.

d_4^{20} =densidad a 20°C.

M =Peso Molecular -método 2503 ó 2502-

Cálculo del número de anillos aromáticos por molécula (Ra):

Si U es positivo $Ra=0.44 + 0.055NU$

Si U es negativo $Ra=0.44 + 0.080MU$

Cálculo del número total de anillos por molécula (Rt):

si W es positivo $Rt=1.33 + 0.146M(W-0.005S)$

si W es negativo $Rt=1.33 + 0.180M(W-0.005S)$

Cálculo de anillos nafténicos por molécula (Rn):

$Rn=Rt - Ra$

Se reporta el número de anillos al 0.001 anillos y la distribución de carbón al 0.1% más cercano.

NOTAS:

El método NDM cubre el cálculo de distribución de carbon y contenido de anillos de aceite de petróleo libres de olefinas a partir de medidas de índice de refracción, densidad y peso molecular.

Este método no es aplicable en términos de distribución de carbono a porcentajes mayores de 75% en estructuras anulares, porcentajes de anillos aromáticos mayores a 1.5 veces el % de anillos nafténicos.

Este método no es aplicable en términos de contenidos de anillos, por encima de 4 anillos por molécula con no mas de la mitad de ellos aromáticos.

1.3 CATALIZADOR ZEOLITICO DE DESINTEGRACION.

El catalizador zeolitico de desintegración modifica el mecanismo de ruptura entre átomos de carbono y aumenta la velocidad de transformación. Permite reducir la severidad de la operación, disminuyendo la mayor parte de las reacciones secundarias, productoras de gas liviano y coke.

La performance en la desintegración ha mejorado notablemente desde el uso de estos catalizadores zeolíticos, no solamente por la mayor actividad sino por la mejor selectividad. Hoy en día se pueden predecir estas dos propiedades de acuerdo a las características del catalizador.

Estos constan de dos partes diferenciadas: el tamiz molecular o zeolita y la matriz(7).

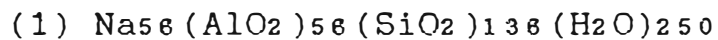
La propiedad principal del tamiz molecular es el ordenamiento que define un tamaño de poro que permite entrar a las moléculas pequeñas a la estructura. Las zeolitas más importantes son las

de la familia de la faujasita, las únicas que se emplean en desintegración debido al tamaño de poro (8-9 Å) que permite inclusive que las moléculas de gasolina (C₅-C₁₂) entren en la estructura.

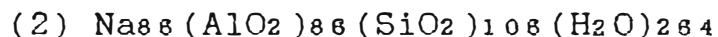
El bloque de construcción básica de la zeolita es el átomo de silice o aluminio en coordinación tetrahédrica (M=Si⁺⁴ ó Al⁺³). Sucede que cada átomo de oxígeno está conectado a otro ión metálico además de M por lo que sólo contribuye con una carga al átomo M.

Para mantener la neutralidad eléctrica, un ión de aluminio requiere además un ión positivo. El sodio juega usualmente este papel.

Como resultado de este arreglo, las fórmulas químicas para la familia de la faujasita se representan como:

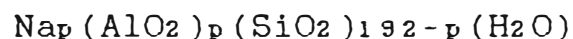


TIPO Y



TIPO X

Donde la fórmula general de la faujasita puede representarse como:



tal que $p=96-74$ para el tipo X
 $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2=1-1.6$

$p=74-48$ para tipo Y
 $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2=1.6-3$

q disminuye de 270 a 250

Las zeolitas tipo Y son mas estables debido a su alta relación.Si/Al,menor esfuerzo en los enlaces.

Estudios han determinado que la actividad de la zeolita depende del area superficial y del número de sitios activos por area.Esto último es función de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que se traduce en un tamaño de celda definido para la estructura cristalina de la zeolita.La conclusión es que la actividad depende del tamaño de celda.Mayor actividad corresponde a mayor tamaño.

El tamaño de celda tambien influye en la selectividad,a menor tamaño se incrementa la olefinicidad y aromaticidad de los productos;el incremento de propilenos y butilenos es consistente con la disminuciòn de la velocidad de transferencia de hidrògeno.El octanaje de la gasolina por la misma razòn mejorará.

La actividad y selectividad como función del tamaño de celda puede verse afectado por varias razones. Existe evidencia que el sodio presente en la zeolita no afecta la actividad pero si reduce el octanaje de la gasolina. El comportamiento es diferente cuando la carga a tratar tiene un grado significativo de sodio, en este caso se observa disminución de la actividad pero no afecta el octanaje de la gasolina.

La regeneración del catalizador somete a éste a un grado de desactivación hidrotérmica que se traduce en la disminución del tamaño de celda y del área superficial de la zeolita. La disminución del tamaño de celda es consecuencia de la desaluminización y rearrreglo de la estructura cristalina con el consiguiente efecto sobre la actividad y selectividad.

Se presentan al respecto alternativas para mejorar la estabilidad de la zeolita (equivalente a dificultar la desaluminización). Una de ellas es la preparación de zeolitas con bajo contenido de alúmina, que define al catalizador Y Ultraestable (8), con la característica adicional de incrementar el número

de octano(consecuencia del menor tamaño de celda).La otra alternativa es la adición de tierras raras,especialmente Lantano y Cerio.

El mecanismo por el cual las tierras raras modifican la actividad/selectividad del catalizador aún no ha sido definido.Se atribuye que la tierra rara afecta la fuerza del sitio ácido y su distribución,unicamente para controlar el tamaño de la celda de equilibrio de la zeolita(9).La consecuencia es que con faujasitas con mayor carga de tierras raras,el aluminio es mas estable al ataque hidrotérmico y la relación Si/Al es menor.

Un catalizador convencional tipo Y altamente intercambiado con tierras raras(CREY) se equilibra teniendo un tamaño grande de celda unitaria en comparación con la ultraestable que no intercambia con tierras raras.

Se observa asimismo que a mayor contenido de tierras raras,el grado de olefinicidad disminuye.La tendencia es la misma en cuanto al octanaje de la gasolina.

La zeolita en sí presenta varios inconvenientes, uno de ellos es la actividad demasiado elevada y la otra la fragilidad. Se diseñan por tanto catalizadores con bajo contenido de zeolita, del orden del 3 al 30%. La diferencia en el contenido está dado por la matriz, compuesta principalmente de SiO_2 , arcillas y ligantes. La actividad de la matriz asimismo puede variarse de acuerdo a las circunstancias. Para cargas livianas es preferente una matriz con actividad baja por la deficiente selectividad intrínseca. Con el aumento de la actividad de la matriz, se incrementa la producción de gases livianos (C_2), perjudicial cuando los compresores constituyen límites operativos, o el incremento de la temperatura de la fase densa del regenerador por la mayor producción de coke, perjudicial cuando se supera la resistencia térmica del material del equipo.

La matriz sin embargo cobra importancia cuando la carga a craquearse es pesada pues favorece un precraqueo. En este caso la velocidad de formación de productos depende más de la constante de difusión del gasóleo en la matriz que en la constante de reacción.

La matriz imparte la mayoría de las propiedades del catalizador, tales como la resistencia a la tracción, densidad, calor específico y volúmenes de poros. Se diseña para mejorar o inhibir reacciones específicas como la combustión del CO a CO₂, adsorción del SO₃, migración de metales o formación eutéctica, difusión de moléculas grandes, entre otros.

1.4 DESACTIVACION IRREVERSIBLE DEL CATALIZADOR.

La pérdida de actividad del catalizador es del tipo reversible cuando esta determinada por la presencia de coke y del tipo irreversible cuando se daña la estructura del catalizador o se contamina con metales.

La pérdida irreversible de la actividad se supera con la reposición de catalizador y la tasa debe ser tal que por lo menos iguale la velocidad de desactivación determinada por las condiciones operativas del regenerador, mas la velocidad de envenenamiento del catalizador por características de la carga, de manera de mantenerse la conversión constante.

Cuando el índice metálico de la carga es bajo la tasa de reposición tendría que igualar únicamente a la velocidad de desactivación hidrotérmica. A estas alturas ignoramos las pérdidas de catalizador por los ciclones.

Ploteando la velocidad de desactivación con la temperatura en un diagrama de Arrhenius se observa una dependencia de la siguiente forma:

$$k_d = A \exp(-E_a/RT) + B \exp(-E_b/RT)$$

donde uno de los términos correspondería a la desactivación de la matriz y el otro, de la zeolita.

La velocidad de desactivación estaría dado principalmente por la degradación de la matriz a bajas temperaturas (650-700°C) o degradación de la zeolita a temperaturas mayores de 700°C.

La degradación hidrotérmica es en sí, el producto del efecto combinado del vapor y temperatura con incidencia directa en la desaluminización del catalizador de equilibrio. Ampliando, con la desactivación hidrotérmica disminuye la actividad MAT del catalizador, cambia ligeramente el volumen de poro y la densidad aparente.

A temperaturas mayores de 1000 C colapsan la matriz y la zeolita, disminuye el area superficial y el volumen de poro e incremeta la densidad aparente. Esto es conocido como desactivación térmica.

Con respecto a la contaminación metálica se observa la desactivación ácida, causada principalmente por el pentóxido de vanadio (H_3VO_4) que ataca y destruye la malia molecular.

Se tiene asimismo la desactivación metálica alcalina en la que el Na, K, Si, Be y Ca causan desactivación por dos formas: por neutralización de sitios ácidos o por formación de un complejo eutéctico con la sílice-alúmina del catalizador, el cual alcanza su temperatura de fusión a temperaturas reducidas.

Es importante también, el nitrógeno básico como veneno temporal que neutraliza los sitios ácidos del catalizador.

Wooyoung Lee(10) dedujo una expresión que relaciona la actividad del catalizador de equilibrio con la tasa de reposición, actividad del catalizador virgen y la constante de desactivación hidrotérmica tal que:

$$A_{ss} = \frac{A_0 S}{S + k_d}$$

En la que se asumió una desactivación de primer orden.

A_0 = Actividad del catalizador virgen.

A_{ss} = Actividad MAT del catalizador de equilibrio.

S = Tasa de reposición como fracción de inventario.

k_d = Constante de desactivación de primer orden (1/día).

1.5 PREDICCIÓN DE LA SELECTIVIDAD

A esta altura es bien conocido que la selectividad es una función de la carga, catalizador y condiciones operativas (T, WHSV, C/O). Stover y Chester (3) agregan además que si bien la selectividad se modifica con el tratamiento hidrotérmico, el rendimiento de un producto cualquiera mantendrá su relación con otro independiente de este tratamiento, lo que variará será el grado en la comparación.

La selectividad de la gasolina es una de las que primero se estudió y se determinó muy bien con el modelo de los 3 centros de Weekman, este mismo modelo puede aplicarse satisfactoriamente para la predicción del rendimiento del LCO.

El caso no es tan fácil para la predicción de rendimiento de gases, Jacob presentó para ello el esquema de los 10 centros que tiene el inconveniente de requerir excesiva información. Otros métodos más sencillos tratan de correlacionar

la producción de algún tipo de gas con la producción total de gases, temperatura del reactor, contenido de metales en el catalizador y el contenido de aromáticos en la carga.

El panorama es similar, en general, con la distribución de los productos líquidos pesados, es el caso del HCO y Aceite Clarificado en que se aproxima una correlación con el nivel de conversión y su fracción en peso en el rango de ebullición del gasóleo de carga.

Para nuestro caso hemos asumido que los gases livianos, propanos y butanos guardan la misma relación independiente del grado de conversión. La suposición ha sido la misma para el LCD y Residual (HCO+Clarificado).

En el caso especial del coke se acostumbra a asumir que su rendimiento depende más del tiempo de residencia del catalizador en el reactor que de la temperatura en este último.

Un procedimiento que provee mayor seguridad al cliente son la corridas de prueba a nivel piloto (11), considerandose que los datos obtenidos nos indican una tendencia del

comportamiento en planta para un sistema carga/catalizador dado. Algunos proveedores utilizan la unidad MAT que comprende un lecho fijo de catalizador en el que reacciona la carga en condiciones estandarizadas.

En el presente trabajo se ha utilizado el modelo de Weekman para predecir la conversión y rendimientos de gasolina y gases mas coke. El coke se ha deducido por su relación con la conversión, con el concepto de la ACTIVIDAD DINAMICA(12) que presentó la UOP. Para la predicción de gases mas ligeros o iguales al etano se han tomado los porcentajes promedios obtenidos en planta con respecto ya la producción total de gases. El GLP se obtiene por diferencia. Para la predicción de LCD y Residual igualmente se han tomado porcentajes promedios con respecto a la carga "no convertida", definiendo con este concepto a los productos obtenidos mas pesados que la gasolina.

1.6.-RESEÑA DE LOS MODELOS DE PREDICCIÓN
DE PERFORMANCE EN LAS REACCIONES DE CRAQUEO
CATALITICO.

1945.Voorhies(13) publica un trabajo en el que muestra que la formación de coke para un catalizador y carga dados era función principal del tiempo de contacto y de la temperatura de reacción. Estudios a temperaturas iguales arrojaron su relación $C=aTc^n$, donde C era el porcentaje en peso de coke en el catalizador; a, una función de la carga, Tc el tiempo de residencia del catalizador y n un exponente que es función del catalizador.

1953.Blanding(13) usó implícitamente una cinética de segundo orden para explicar el comportamiento de la conversión del gasóleo.

1959.Andrews(13) extiende el trabajo de Blanding y Voorhies, y desarrolla expresiones para predecir coke y la conversión en diferentes

configuraciones del reactor. A estas alturas ningún estudio considera el decaimiento del catalizador.

1961. Froment y Bishoff(13) realizan el primer estudio del efecto del decaimiento del catalizador y la performance del reactor. Reif, Kress y Smith de la SUN OIL CO desarrollan correlaciones para predecir rendimientos y calidades de productos de craqueo a partir de datos de calidad de la carga de alimentación.

1962. Nelson(14) desarrolla un juego de curvas, una para carga y otra para reciclo a las que se ingresan con el factor de caracterización y la conversión para predecir la conversión de coke y gasolina.

1963. White(13) de la ARCO CHEM CO realiza un estudio sobre el efecto de la composición de la carga en los rendimientos de productos. La caracterización de la carga se hizo mediante la separación física del hidrocarburo con espectroscopía de masa y espectroscopía ultravioleta de cada fracción separada.

1968. Weekman(13) comparó la performance de reactores fijos, móviles y de lecho fluidizado considerando un decaimiento de la actividad del catalizador y una cinética de craqueo de segundo orden. El análisis posteriormente fue extendido a la predicción de la selectividad de la gasolina. Nace, Voltz y Weekman trabajan con 16 tipos de gasóleos vírgenes determinando porcentajes de carbonos parafínicos, nafténicos y aromáticos. Con ello se observó la desactivación que producía cada carga y se determinaron las constantes cinéticas y los factores de desactivación.

1970. Weekman y Nace(13) mostraron que el sistema de TRES CENTROS describía adecuadamente el comportamiento de la selectividad de la gasolina.

1971. Szepe y Levenspiel(13) demostraron que varias de las leyes de velocidad propuestas anteriormente pueden ser derivadas fácilmente si las velocidades de decaimiento son función del número de sitios activos del catalizador.

Nace y Voltz demostraron que las constantes de reacción para el sistema de TRES CENTROS cambiaban con la composición de la

carga, pero que estas constantes podían correlacionarse con la composición de parafínicos, nafténicos y aromáticos en la carga. Estas correlaciones sin embargo no podían extrapolarse.

1972. Gustafson (13) utilizó una reacción de segundo orden y decaimiento de primer orden para desarrollar un procedimiento de prueba de catalizador que comparó exitosamente con los resultados experimentales.

EXXON F&D Co (14) desarrolló un modelo para predecir rendimientos y calidades de productos, balances de calor, relación CO/CO₂ e inventario de catalizador. Los datos requeridos son las propiedades de la carga y del catalizador, variables de operación y parámetros de la unidad.

1973. BRITISH PETROLEUM Co (Becker, Horne) (14) presentó un modelo de optimización de unidades de FCC, compuesto de un módulo para el balance de materia, una rutina de verificación de condiciones operativas de proceso y una rutina de optimización de variables de operación. Estos módulos están acompañados de un

fichero de monitoreo donde se acumulan los datos diarios y de un modelo que predice rendimientos, calidades y funciones operativas dependiendo de la carga y coeficientes actualizados.

1975. AMOCO OIL Co desarrolló un modelo para sus unidades Ultracat Cracking con el fin de optimizar la operación de éstas, de acuerdo a los cambios de demanda de producto (Wollaston, Haflin, Ford, D'Zouza) (14) (15). Este modelo guarda similitud con el de EXXON. Necesita de un análisis de carga mas profundo. El modelo utiliza las siguientes 4 relaciones basicas:

$$X/(1-X) = f(z_1 \dots z_m) (C/O)^N (WHSV)^{N-1} \exp(-E/RT)$$

$$\text{Coke\%wt} = g(z_1 \dots z_m) (C/O)^N (WHSV)^{N-1} \exp(-E_c/RT)$$

$$\text{CCR} = F(\text{entalpía, calor de craqueo, temperatura del regenerador, temperatura del reactor})$$

$$\text{CCR} = G(\text{rendimiento de coke en el reactor, calor de combustión del coke, temperatura del regenerador, temperatura del reactor}).$$

donde C/O = relación de catalizador a aceite. Lb/h de circulación de catalizador entre lb/h de carga.

WHSV = Velocidad espacial horaria. Peso de la carga total por hora entre el peso del inventario del catalizador en la zona de reacción, h^{-1} .

E =Energía de activación de las reacciones de craqueo:25,000 Btu/lbmol.

R =Constante de gases;1.987 Btu/lbmol $^{\circ}R$

T =Temperatura del reactor $^{\circ}R$.

n =Exponente de decaimiento;0.65.

X =Conversión en fracción volumétrica.

E_c =Energía de activación para el rendimiento de coke:2,500 Btu/lbmol.

funciones f =función que depende de la calidad de la carga,presión parcial del hidrocarburo,actividad intrínseca del catalizador,un factor de severidad que refleja la actividad efectiva a varios niveles de carbón en el catalizador regenerado(C_r).

funciones g =función que envuelve la calidad de la carga,presión parcial del hidrocarburo,actividad intrínseca del catalizador y la variable inicial del catalizador C_r .

CCR =Velocidad de circulación del catalizador,lb/h.

F y G =Relaciones de balance de calor para el reactor y regenerador respectivamente.

Para el desarrollo de este modelo se empleó una planta piloto donde se hicieron mas de 400 ensayos,la cuarta parte incluía reciclos.

1975. John y Wojciechowsky (16) propusieron un esquema de reacción para craqueo catalítico de gasóleo en que el propileno, n-butano y butenos eran considerados productos primarios y secundarios, es decir que podían ser formados directamente del craqueo del gasóleo o también de la gasolina. El coke, metano, etano, etileno, propano e isobutano eran considerados productos secundarios (formados sólo a partir de la gasolina). El modelo se creó para un gasóleo con baja concentración de aromáticos, lo cual ya constituye una restricción pero ofrece la originalidad de distinguir los distintos compuestos gaseosos que se forman.

1976. Jacob, Gross, Voltz y Weekman (13) presentan un modelo cinético de craqueo catalítico en base a especies asociadas en 10 centros consistentes de parafinas, naftenos y anillos aromáticos para fracciones pesadas y livianas de gasóleo. El modelo incorpora el efecto de envenenamiento por nitrógeno, adsorción de anillos aromáticos y decaimiento del catalizador en función del tiempo. Las constantes de reacción en estas especies asociadas son invariantes con respecto a la composición de la carga. Este modelo de 10 centros o pseudoespecies consta de 20 reacciones

por lo que su uso obliga conocer 20 constantes. El cálculo de estas constantes implica conocer la concentración de las 8 especies globales en la alimentación y de las 10 pseudoespecies en los productos de craqueo, siendo necesario un método de análisis de datos complejo.

1986, Corma cambió parte del esquema anterior considerando al propano e isobutano como productos primarios y secundarios.

Ese mismo año H. Dulesia de la TOTAL-CFP (17) presenta el modelo FCC OPTOR que emplea nuevas aproximaciones para describir el mecanismo de craqueo. El mismo está basado en tres reacciones de conversión simultáneas:

K1

Gasóleo pesado \rightarrow Gasóleo liviano + Gasolina + Slurry + Coke.

K2

Gasóleo liviano \rightarrow Gasolina + Slurry + Coke.

K3

Gasolina \rightarrow Gas

donde las constantes K1, K2 y K3 son funciones de la temperatura de salida del riser (ó de la temperatura de la fase densa del reactor), actividad del catalizador, condiciones de operación y diseño

mecánico de la unidad, tal como se expresa abajo;

$$K_i = (1 + H \ln \left(\frac{100 - A\#}{100 - A} \right) e^{pc}) \theta_i e^{-B_i / RT}$$

donde;

$i=1$ a 3 , correspondientes a las reacciones de conversión.

H =Inventario del catalizador en la zona de reacción

A =Actividad del catalizador de equilibrio, que es función de la fase densa del regenerador, vanadio y níquel en el catalizador y nitrógeno básico en la carga.

$A\#$ =Actividad de un catalizador catalíticamente inactivo, en el que solamente el craqueo térmico tiene lugar.

c =Es el logaritmo del contenido de coque promedio del correspondiente al catalizador gastado y el regenerado.

p =Es la constante que considera el envenenamiento por coque del catalizador.

θ_i =Es el factor de frecuencia de la constante de la ecuación de Arrhenius.

B_i =Es la energía de activación de la reacción.

ξ_i =Es el factor unitario que depende de la geometría del riser, del tipo de inyector de carga, etc.

R =Constante del gas perfecto.

T=Temperatura a la salida del riser (ó temperatura de la fase densa).

1986. Lewis Yen (4) utilizando información obtenida por Jacob, Gross, Voltz y Weekman correlaciona la constante de reacción del gasóleo, la razón de la selectividad inicial de la gasolina y razón de sobre craqueo-parámetros utilizados en el modelo de los Tres Centros- en función al cociente del porcentaje en peso de carbonos parafínicos (Cp) a nafténicos (Cn), y el porcentaje en peso de carbonos aromáticos (Ca): $K_0, R_1, R_2 = F(Cp/Cn, Ca)$.

1989. Oliveira y Biscaia (18) proponen 4 modelos para el craqueo de la gasolina y desactivación del catalizador. En tres de ellos asume el decaimiento del catalizador en función del tiempo de éste en la corriente y en el último, relacionado con el contenido de coke depositado en el catalizador.

El primer modelo es basado en el esquema de los Días Centros de Jacob pero únicamente considera la reacción $G \rightarrow C$. El decaimiento es descrito por la función $\theta(T_c) = (1 + Bt_c^*)^{-1}$.

Para predecir el rendimiento de coke, propone una partición del centro C (gas + coke) de acuerdo con el trabajo de Corma, donde el primer centro corresponde al producto gas primario GAS1; el segundo al producto gas primario mas gas secundario GAS2; y el tercer centro al coke.

Los modelos 2, 3 y 4 asumen el mismo esquema anterior. El modelo 2 sin embargo considera que la desactivación del catalizador afecta por igual a todas las constantes de reacción y toma la función hiperbólica. El modelo 3 considera que el decaimiento de la actividad para el craqueo de la gasolina difiere de la correspondiente al centro GAS1 debido a que se espera que estos dos tipos de reacción se lleven en sitios de diferente fuerza ácida en el catalizador; el decaimiento es asumido del tipo exponencial. El modelo 4 difiere del último, en que la actividad esta relacionada con el contenido de coke depositado en el catalizador (Cc), en la forma: $\theta = \exp(-k \cdot Cc)$.

Los 4 modelos concuerdan bien con los resultados experimentales haciendolo mejor el último. Una vez calculados los parámetros para el craqueo de la gasolina, los utiliza para el cálculo de parámetros para el craqueo del centro GASOLEO.

1989. Liguras y Allen(2) de la Universidad de California proponen que cada hidrocarburo en una mezcla de gasóleos, consiste de una colección de centros de carbono (CH, CH₂, CH₃) y la conducta en la reacción de cada compuesto individual puede describirse por el comportamiento en la reacción de cada centro de carbono en base a estudios disponibles en la literatura. Cada centro de carbono aporta resultados en la predicción que concuerdan razonablemente con la experimentación. Para el modelo, el gasóleo es dividido en cuatro componentes: n-parafinas, parafinas ramificadas, parafinas cíclicas y aromáticos sustituidos. Los compuestos olefinicos son tratados como productos intermedios y finales. Cada componente en su clase será construido por centros de carbono. Las velocidades y mecanismos de reacción de los centros de carbono serán función del número de carbono y posición.

El modelo exige un sistema de creación de pseudocomponentes que simulan al gasóleo real de tal manera que la predicción del craqueo sea satisfactoria. La caracterización es experimentalmente determinada por una espectroscopia de masa y NMR. Un número infinito de grupos de pseudocomponentes puede satisfacer la

información analítica, sin embargo los resultados presentados indican que no hay mayor diferencia en la distribución de los productos cuando el grupo de pseudocomponentes es mayor de 100.

De la reseña anterior podemos resumir que en los procesos en los que la alimentación está formada por un gran número de especies o reactantes, un método que permite simplificar y racionalizar el estudio cinético consiste en asociar las especies individuales en pseudoespecies y desarrollar cinéticas basadas en modelos de reacción simplificada.

Al proponer un modelo de reacción, un aumento del número de pseudoespecies lleva a un acercamiento de la realidad, si bien presenta una mayor complejidad tanto en el cálculo de las ecuaciones cinéticas como en la posterior aplicación. Estos modelos han sido propuestos en procesos diversos como reformado catalítico, la conversión del carbon y la síntesis del ADN.

Con este modelo se han seguido dos tendencias. La primera, mantener bajo el número de pseudoespecies y correlacionar los parámetros

arrojados por la cinética con algún tipo de caracterización de la carga y la otra, aumentar el número de pseudoespecies de manera que los parámetros arrojados sean independientes de la carga.

Aparte del modelo basado en pseudoespecies, existe una reciente línea de enfoque basado en la contribución de grupos, muy en boga actualmente en el campo de la termodinámica, mediante la cual es posible construir pseudocomponentes en base al análisis instrumental de la muestra que simulen al gasóleo real, de tal manera que la predicción del craqueo sea en base a comportamientos preestablecidos de los grupos en referencia.

1.6.1 MODELO DE WEEKMAN

El modelo descansa sobre tres aspectos:

-orden de la reacción.

-agrupación de compuestos en especies globales.

-decaimiento del catalizador.

Desarrollando se tiene, que el craqueo catalítico de hidrocarburos sigue una ecuación cinética del primer orden, sin embargo el orden global de la reacción puede ser variable, dependiendo de las características del catalizador y del gasóleo, debido a que cada uno de los hidrocarburos que existan en la alimentación se craquea de un modo lineal pero con velocidades intrínsecas diferentes. Weekman (16) engloba el efecto de la distinta craqueabilidad de hidrocarburos y de la expansión molar producida en el craqueo. Observa que estos efectos hacen que la reacción se comporte con una cinética de segundo orden.

Por otro lado, siendo que la alimentación de una unidad comercial esta conformada por un gran número de hidrocarburos y su craqueo produce un

amplio espectro de productos, simplifica el autor, agrupando diversos compuestos en distintas especies globales. El modelo considera tres grandes bloques:

Y1=gasóleo de carga.

Y2=gasolina C5-400°F

Y3=coke mas gas (C1-C4)

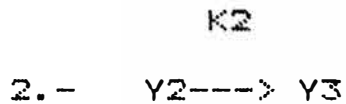
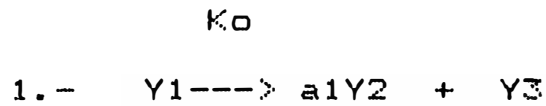
Weekman considera tambien que la actividad del catalizador disminuye con el transcurso de la reacción, por depósito de coke. En cuanto a la disminución de la actividad del sólido, utiliza el decaimiento en las formas siguientes:

$$A = \exp(-\alpha t) \quad \text{ó}$$

$$A = t^{-n}$$

donde t es el tiempo de residencia del catalizador en el reactor y α y n , constantes de decaimiento.

Se resume por tanto el modelo en el siguiente esquema:



donde $P_1 = K_1 Y_1^2$

$P_2 = K_2 Y_2$; P_1 y P_2 son velocidades de reacción.

Weekman hace una aseveración adicional al considerar que la desactivación para los dos tipos de reacción es la misma: $k_1 = k_2 = \exp(-\theta t)$.

En el desarrollo aparecen las constantes de selectividad inicial de la gasolina, R_1 , igual a K_1/K_0 ; además de la razón de sobrecrequeo, R_2 , igual a K_2/K_0 . (19) (20) (22) (23) (30).

1.7 PARAMETROS CINETICOS EN LAS REACCIONES DE CRAQUEO CATALITICO.

Los parámetros cinéticos dependen tanto de las características de la carga y del catalizador como de las condiciones de operación.

Con respecto a la carga son función del tipo de hidrocarburo como del peso molecular. Inicialmente se observó que la constante de reacción del gasóleo disminuye según el siguiente orden: olefinas, naftenos, parafinas y aromáticos.

Nace en 1971 ya reportaba el incremento de la constante de desactivación por coke, la disminución de la selectividad inicial de la gasolina y la razón de sobrecraqueo con el aumento del porcentaje de aromáticos en la carga, sin embargo las relaciones le aparecieron más definidas al plotearse estos parámetros con la razón W_a/W_n , cociente en peso de aromáticos a nafténicos en la carga. La relación más alentadora la obtuvo Nace(1) al plotearse el logaritmo del parámetro

cinético con el logaritmo de W_a/W_n determinando que la constante de reacción del gasóleo K_0 era igual a $25(W_a/W_n)^{-0.42}$, mientras que la constante K_1 era igual a $20(W_a/W_n)^{-0.44}$. Dividiendo K_1 entre K_0 tenemos R_1 igual a $0.8(W_a/W_n)^{-0.02}$, que es la razón de la selectividad inicial de la gasolina. Nace no obtuvo correlación satisfactoria para K_2 .

Con la misma información del artículo - APPLICATION OF A KINETIC MODEL FOR CATALYTIC CRACKING - se obtiene $R_1 = 0.796(C_a/C_n)^{-0.037}$, donde C_a y C_n son las distribuciones en peso de carbonos aromáticos y nafténicos para la carga, obtenido con el método NDM.

En el Congreso de Ingeniería Química de 1986, en Tokio, Lewis Yen(4) correlaciona en forma diferente la información del artículo en referencia tal que K_0, K_1 y K_2 son funciones según $K_1 = F(C_p/C_n, C_a)$ donde C_p, C_n y C_a son nuevamente las distribuciones en peso de los carbonos parafinicos, nafténicos y aromáticos arrojados por el método NDM.

Por otro lado como se dijo, los parámetros también dependen del catalizador. Debido a que la

gasolina producida con catalizadores zeolíticos es más estable, el sobre craqueo puede ser disminuido. Así sustituyendo una zeolita tipo X intercambiada con tierras raras en lugar del catalizador de sílice amorfa, mejorará K_1 y disminuirá K_2 . La zeolita tipo X, pronto fue superada por la de tipo Y en esta aplicación debido a la mayor estabilidad aportada por la alta relación SiO_2/Al_2O_3 . El uso de zeolitas de alta sílice reduce K_2 y la actividad de transferencia de hidrógeno (21).

Si una parafina de alto peso molecular se deshidrogena, se puede convertir en una estructura aromática altamente condensada que se deposita como coke en el catalizador. Los catalizadores tipo REY tienden a favorecer la deshidrogenación de las cicloparafinas antes que la rotura del anillo. El caso inverso sucede con el catalizador USHY-Ultraestable con hidrógeno intercambiado, por lo que es más apropiado para el craqueo de crudos residuales. Comparando ambos catalizadores sobre un mismo crudo residual se debería adelantar que con el catalizador tipo REY obtendríamos menores valores de K_1 y mayores de K_2 que con respecto al tipo USHY.

Los contaminantes metálicos en la carga constituyen un rubro aparte en la modificación de los parámetros cinéticos.

Se observa adicionalmente que tanto R_1 como R_2 sufren pequeñas correcciones relacionadas por Y_{en} en función a la actividad MAT y el contenido de carbonos aromáticos, tal que $\Delta R_i = G(MAT, Ca\%w)$. El mismo autor afirma que al depender el rendimiento de gasolina del contenido de coke en el catalizador regenerado (Cr), habría además otra expresión tal que $\Delta R_i = H(Cr)$; esta última expresión informa, sería despreciable cuando el regenerador trabaja con promotor de combustión, agregando además que Cr no parece afectar a R_2 .

Con respecto a los parámetros de operación, Y_{en} (4) considera que por lo menos la temperatura del reactor, la temperatura de la cama del regenerador y la presión parcial de los hidrocarburos reactantes afectan significativamente la selectividad de la gasolina.

Si bien los parámetros cinéticos dependen tanto de la carga, catalizador y condiciones de operación; la dependencia es mayor con el primer término. Nosotros hemos considerado que toda influencia diferente, es mas bien pequeña, haciendo hincapié sobretodo con respecto a la actividad MAT; lo que a la luz de la comparación de los resultados con ensayos de diferentes autores parece una buena aproximación.

1.8 ENERGIA DE ACTIVACION EN LAS REACCIONES DE CRAQUEO CATALITICO

Luckenback(24) refiere que la temperatura puede elevar las velocidades de craqueo en valores correspondientes a una energia de activación de 18000 a 25000 Btu/lbmol.

En la misma obra se da cuenta del modelo propuesto por AMOCO OIL CO basado en mas de 400 ensayos en planta piloto y validado en 180 corridas en unidades de craqueo catalitico,utilizando para ello una energia de activación de 25000 Btu/lbmol.

Blanding(25) informa del uso de energias de activación de 18400 Btu/lbmol.

Se entiende que el valor de activación depende del tipo de carga a craquear.Jacob entre otros,en el artículo A Lumping and Reaction Scheme for Catalitic Cracking desarrolla un modelo de 10 centros en el que refiere energias de activación para el centro G(C5-430F) a partir de cargas parafinicas,nafténicas y aromáticas según el cuadro:

	E (Mbtu/lbmol)
parafinas	9-16
nafténicas	9-16
aromáticas	25-34

Nosotros utilizaremos como primera aproximación 18400 Btu/lbmol.

Adicionalmente Jacob (13) informa del centro C (H₂, H₂S, C₁-C₄, coke) a partir de la gasolina, con una energía de activación de 36000 Btu/lbmol.

1.9 ANALISIS DEL CATALIZADOR

1.9.1 VALORES MAT.

--Actividad MAT.-Este valor es la conversión en volumen obtenida en el ensayo MAT con muestras de catalizador decoquificado. En este ensayo se utilizan cargas y condiciones estandarizadas por lo que no constituyen variante que afecta la conversión. De esta manera todo cambio en la actividad se debe a efectos exclusivamente del catalizador.

--Factor de Coke.-Provee información de la habilidad del catalizador a producir coke, relativo al de un catalizador referencial a la misma conversión. Este valor es afectado por la contaminación metálica.

Katalisticks(26) informa que valores totales de metales (Ni+V) tan bajos como 500 ppm pueden producir factores de coke de 10 a 30% mayores que los valores de catalizador fresco. La mayor desactivación hidrotérmica influye también en un mayor factor de coke.

--Factor de hidrógeno.-Provee información similar al factor de coke. El rendimiento de hidrógeno del catalizador de equilibrio es

comparado con el de un catalizador de referencia. Katalisticks utiliza para este caso y el anterior un catalizador fresco EKZ-2 envejecido con vapor. Es muy sensible a la contaminación metálica.

1.9.2 PROPIEDADES FISICAS.

--Distribución del tamaño de partículas.--

Provee información de las características circulantes del catalizador, de la performance del ciclón y de la atricción. Una buena circulación de catalizador se obtiene con una amplia distribución del tamaño de partícula. Deben existir porcentajes significativos de partículas con tamaños menores de 40 μ y mayores de 80 μ . Una disminución de la cantidad de partículas finas puede deberse a una baja eficiencia de los ciclones, así como una disminución de partículas grandes a una baja resistencia a la atricción.

--Area Superficial, Volumen de Poros y Densidad Aparente.-- Son valores propios de cada catalizador y dependen unicamente del tipo utilizado cuando la operación es normal. Una emergencia operativa deriva en una disminución de la actividad MAT, que se manifiesta también en el area superficial, volumen de poros y densidad

aparente dependiendo si la desactivación es térmica o hidrotérmica.

1.9.3 CONTENIDO DE METALES.

Los contaminantes mas comunes de los catalizadores de craqueo son el Ni, V, Cu, Fe, y Na. Afectan variando la actividad y selectividad. Estos contaminantes se comportan por si mismos como catalizadores de reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, resultando incrementos de hidrógeno, olefinas, coke e hidrocarburos ligeros (C₂-) a expensas de la gasolina.

1.9.4 COKE.

El valor reportado refiere de la eficiencia de la regeneración y provee información del grado de actividad que presenta el catalizador en el reactor. Valores aceptables de contenido de coke en catalizadores regenerados sin promotor de combustión no deberían superar 0.4%wt.

CAPITULO II

EVALUACION DE LA UNIDAD DE CRAQUEO CATALITICO DE LA REFINERIA TALARA.

El objetivo propiamente es proveer información para la determinación de las constantes: factor de frecuencia de la constante de reacción del gasóleo, selectividad inicial de la gasolina, razón de sobrecraqueo y desactivación por coke.

El periodo de evaluación ha transcurrido del 14 de febrero de 1986 al 16 de febrero de 1988.

La misma información que usualmente dispone la Refinería Talara para el control de calidad de sus productos y evaluación de la performance, ha sido reprocesada a fin de obtener las constantes de interés. Para el cálculo de estos valores no se ha tenido ingerencia sobre los parámetros de operación de la Unidad, los cuales en

todo momento dependieron de las necesidades definidas por la Sección Economía de la Refinería o por algún hecho fortuito. Lo anterior ha determinado correlaciones de bajo nivel de confiabilidad en algunos casos, que ha hecho necesario compararlos con otros ensayos, para confirmar la validez.

La evaluación a que es sometida la unidad ha exigido previamente para cada caso, la calibración de la instrumentación a fin de proveer consistencia en el balance de materia, de tal manera que toda diferencia corresponda a pérdida de producto por rotura de tubos en los intercambiadores de calor. En tal caso se anula el evento en estudio.

La evaluación por Refinería puede clasificarse según los reportes adjuntos -tablas del 1 al 4-.

-reportes de flujos y procedimientos para el cálculo.

-reporte de condiciones de operación.

-reporte de análisis de laboratorio para carga-productos.

-reporte de análisis de laboratorio para el catalizador.

El alcance de los análisis para el caso de carga-productos, ha sido el suficiente para la caracterización de la carga y proveer información para el cálculo del rendimiento. Los análisis son realizados en el laboratorio de la Refinería Talara como parte de su programa de control de calidad. La información necesaria para nuestro caso se adjunta en la tabla 3.

El alcance para el caso del catalizador ha sido el necesario para determinar la actividad de éste y para verificar la estabilización del grado de contaminación metálica. Todo cambio en este último ítem, indicaría cambio en la caracterización de la carga, introduciendo una nueva variable. Los análisis fueron realizados en los laboratorios de la compañía Katalistiks, dentro de un programa de asistencia del proveedor del catalizador a la refinería. Se adjunta la tabla 4.

La carga evaluada proviene del corte de gasóleo pesado de la Unidad de Vacío de la Refinería Talara, cuya carga asimismo es el crudo

reducido de Operaciones Noroeste Peruano. El periodo de evaluación justamente terminó cuando por necesidades operativas se varió la caracterización de la carga.

Los catalizadores de trabajo corresponden al tipo zeolítico, adquiridos a la compañía Katalistiks, los cuales denominaremos A y B para el caso.

Como limitación adicional se observa la medida deficiente de la tasa de reposición de catalizador en planta por falta de medios apropiados.

CUADRO 2.1

REPORTE DE FLUJOS Y PROCEDIMIENTO DE CALCULO.

Corriente	Numero de instrum.				1	2	3	4	1*2*3*4	Unidad
	FR	TI (PI-)	API/(GE)	T(F)	$(P(\text{psia})/(T(R)*GE))0.5$	$(GE(T)0.5 / GE(60F)$	Fact.Instrum.	Lect.Prom.	Flujo	
1 Carga Fresca	105	1-1	*	*	1	*	*	*	*	BFD
2 Reciclo LCO	95	1-24	*	*	1	*	*	*	*	BFD
3 Reciclo lodo	76	1-3	*	*	1	*	*	*	*	BFD
4 A.Clarif.	69	1-39	*	*	1	*	*	*	*	BFD
5 HCO a TQs	106	1-33	*	*	1	*	*	*	*	BFD
6 LCO a TQs	109	1-36	*	*	1	*	*	*	*	BFD
7 Gasolina	81	1-79	*	*	1	*	*	*	*	BFD
8 Butanos	132	1-131	*	*	1	*	*	*	*	BFD
9 Propanos	154	1-149	*	*	1	*	*	*	*	BFD
10 Gas Seco	70	1-58/(-68)	*	*	*	1	*	*	*	MSCFD
11 Gas primaria	12	1-10/PRC-2	*	-	-	1	*	*	*	MSCFD
12 Aire a Reg.	18	-	-	-	1	1	*	*	*	MSCFD
13 Aire de vent	20	-	-	-	1	1	*	*	*	MSCFD

TABLA 1

CUADRO 2.2

REPORTE DE CONDICIONES DE OPERACION

1.- REACTOR	No inst.	Lect prom.
Temp. fase densa (F)	F-TI-17/18	*
Nivel de reactor, pulg H ₂ O	F-LRC-43	*
Temp. carga fresca.	F-TI-I-8	*
2.- REGENERADOR		
Temp. fase densa (F)	F-TI-I-12/13	*
Descarga de Turbosoplador.	F-TI-I-11	*
Flujo aire succión TS	F-FRC-18	*
Flujo aire venteo TS	F-FRC-20	*
Temp. gases Regenerador.	F-TI-I-16	*
Nivel Reg. pulg H ₂ O	F-LR-38	*

TABLA 2

CUADRO 2.3

REPORTE DE ANALISIS DE LABORATORIO REFINERIA PARA CARGA/PRODUCTOS.

	LIQUIDOS				LICUADOS		GASES			
	C.FRESCA	A.CLARIF.	HCO	LCO	GASOLINA	BUTANOS	PROPANOS	GAS SECO	GAS.PRIM.	GAS REG.
GE/API	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
VISCOSIDAD	*									
DEST ASTM	*									
RVP					*					
CROMATOGRAFIA A.ORSAT						*	*	*	*	*
IND.REFRACCION	*									
CONT. AZUFRE	*									
CONT.NITROG.	*									

API D-237
 VISC CST/100F D-445
 DESTILACION D-1160
 RVP D-323
 CONT.AZUFRE D-1582

TABLA 3

CUADRO 2.4

REPORTE DE ANALISIS DE LABORATORIO KATALISTIKS
PARA EL CATALIZADOR

RESULTADOS MAT

ACTIVIDAD MAT
FACTOR DE COKE
FACTOR DE HIDROGENO

PROPIEDADES FISICAS

DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULA
AREA SUPERFICIAL
VOLUMEN DE PORO
DENSIDAD APARENTE

ANALISIS QUIMICO

NI
CU
FE
NA₂O
AL₂O₃
C

TABLA 4

CAPITULO III

RESUMEN DE DATOS.

3.1 CARACTERIZACION DE LA CARGA FRESCA.

El siguiente es un cuadro de caracterización de la carga según el método NDM.

CUADRO 3.1
INFORMACION BASE

Código	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
	12.2.86	16.3.86	5.4.86	16.4.86	2.4.87	17.5.87	9.7.87	28.8.87	11.11.87	29.12.87	29.1.88	18.2.88
API	23.6	23.6	23.6	23.9	21.4	23.7	23.9	23.8	23.4	23.2	23.5	23.7
VIS.	128.1	127.0	100.2	98.2	31.8	133.0	128.5	14.8	108.0	138.0	185.4	92.0
ND	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
MeABP	817	834	787	819	734	781	797	796	811	816	818	825
B	0.9123	0.9123	0.9123	0.9106	0.9254	0.9117	0.9106	0.9111	0.9135	0.9147	0.9129	0.9117
D	0.9084	0.9084	0.9084	0.9067	0.9216	0.9079	0.9067	0.9073	0.9096	0.9108	0.9090	0.9079
M	395	410	372	398	325	366	380	380	390	395	397	405
S	0.12	0.15	0.14	0.19	0.1	0.14	0.13	0.16	0.14	0.21	0.27	0.16
U	0.0053	0.0053	0.0053	0.0071	-0.0078	0.0059	0.0071	0.0065	0.0041	0.0030	0.0047	0.0059
W	0.0297	0.0297	0.0297	0.0279	0.0428	0.0291	0.0279	0.0285	0.0309	0.0320	0.0303	0.0291
%Ca	11.55	11.21	12.12	12.24	6.03	12.54	12.67	12.42	11.16	10.54	11.25	11.57
%Cr	49.30	48.29	50.81	47.46	65.57	50.77	48.83	49.22	50.53	50.96	49.21	48.07
%Cn	37.75	37.07	38.68	35.22	59.53	38.23	36.16	36.80	39.37	40.43	37.96	36.50
%Cp	50.70	51.71	49.19	52.54	34.43	49.23	51.17	50.78	49.47	49.04	50.79	51.93
RA	0.56	0.56	0.55	0.59	0.24	0.56	0.59	0.58	0.53	0.50	0.54	0.57
RT	3.01	3.06	2.90	2.90	3.34	2.85	2.84	2.87	3.05	3.12	3.01	3.00
RN	2.45	2.50	2.36	2.30	3.10	2.29	2.26	2.29	2.52	2.61	2.46	2.43
RA/RN	0.23	0.22	0.23	0.26	0.08	0.24	0.26	0.25	0.21	0.19	0.22	0.23

CLAVE:

B=Gravedad específica a 60 F.

VIS=CST a 100F.

ND=Índice de refracción a 20 grados centígrados.

D=Densidad a 20 grados centígrados.(=0.999046-0.003).

M=peso molecular

S=Contenido de azufre(%Wt).

$U=2.51(ND-1.475)-(D-0.851)$

$W=(D-0.851)-1.11(ND-1.475)$

%Ca=Porcentaje de carbonos aromáticos. $\%Ca = 430U + 3660/M$ si U es positivo

$\%Ca = 670U + 3660/M$ si U es negativo

%Cr=Porcentaje de carbonos en estructuras anulares. (Aromáticos y nafténicos)

$\%Cr = 820W - 3S + 10000/M$ si W es positivo.

$\%Cr = 1440W - 3S + 10600/M$ si W es negativo.

%Cn=Porcentaje de carbonos nafténicos. $\%Cn = \%Cr - \%Ca$

%Cp=Porcentaje de carbonos parafínicos. $\%Cp = 100 - \%Cr$

RA=Número de anillos aromáticos por molécula. $RA = 0.44 + 0.055MU$ si U es positivo.

$RA = 0.44 + 0.08MU$ si U es negativo.

RT=Número total de anillos por molécula. $RT = 1.33 + 0.146M(W - 0.005S)$ si W es positivo.

$RT = 1.33 + 0.18M(W - 0.005S)$

RN=Número de anillos nafténicos por molécula. $RN = RT - RA$

3.2.1-ANALISIS DEL CATALIZADOR EN ESTUDIO.

Se tiene el siguiente cuadro:

CUADRO 3.2
INFORMACION BASE

Código	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Fecha	7.2.86	31.3.86	5.4.86	16.4.86	3.4.87	13.5.87	5.8.87	20.8.87	13.11.87	23.12.87	21.1.88	16.2.88
ANALISIS QUIMICOS												
Ni ppm	125	113	112	110	167	185	146	148	125	150	165	164
Cu ppm	34	34	34	36	43	44	43	44	34	31	32	38
V ppm	97	55	55	46	62	79	57	34	103	220	150	140
Fe %wt	0.61	0.6	0.6	0.6	0.62	0.64	0.53	0.54	0.48	0.44	0.45	0.45
Equiv.Ni	788	758	757	755	842	885	730	739	660	665	677	680
Tierras Raras						2.33	1.79	1.69	1.45	1.48	1.59	1.61
PROP.FISICAS.												
AS	43	65	70	70	70	69	65	63	68	65	67	69
MAT	60	71	75	75	73	70	69	68	65	68	70	68
NR	0.53	0.59	0.38	0.53	0.55	0.62	0.61	0.56	0.59	0.55	0.5	0.54

3.2.2 CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS CATALIZADORES UTILIZADOS

	Cat A		Cat B	
	Fresco	Equilibrio	Fresco	Equilibrio
1.-Composición Química (wt,base seca)				
SiO ₂	60		53	
Al ₂ O ₃	34		42	
Na ₂ O	0.65		0.35	
Fe	0.60		0.60	
SO ₄ ²⁻	0.30		0.80	
Otros	4.30		3.30	
Pérdidas por ignición a 1500F	13		13	
2.-Tamaño de partícula (wt%)				
0-20u	1.5	0	1.5	0
0-40u	15	3	15	4
0-80u	63	50	63	48
0-105u	81	85	81	86
0-149u	91	97	99	98
Tamaño promedio de partículas.	68	83	68	84
3.-Propiedades Físicas				
Dens Aparente gr/cc	0.76	0.90	0.71	0.89
Volumen poros	0.31	0.29	0.36	0.30
Diámetr poros(A calc)	103	136		
Area Sup.m ² /gr	125	85	155	90
Resist a la atric				
Indice Davidson	6.0		9.0	
Indice Jersey	0.6		0.7	
4.-Microactividad (método ASTM D-3907)				
Equilibrio	-	61	-	62
Fresco(1)	60	-	63	-
Fresco(2)	73	-	77	-

Fresco(1) Desactivado en laboratorio a 1500F, 12h, 52%vapor/48%aire.

Fresco(2) Desactivado en laboratorio a 1400 F, 12h, 52%vapor/48%aire.

INFORMACION COMPLEMENTARIA

	Cat A	Cat B	
Celda unitaria ao	24.37	24.33	*1
%wt zeolita en catalizador	19.2	18.7	
%wt tierras raras en zeolita	13.0	8.0	*1
%wt tierras raras en cataliz	2.5	1.5	*2

Fuente:*1 (27)How to design your own FCC Catalyst
 by Lawrence L. Upson
 Katalistiks'8th Annual
 Fluid Cat Cracking Symposium, Budapest, Hungary
 *2 Reportes de análisis de Katalistiks

3.3 PARAMETROS DE OPERACION

Se tiene el siguiente cuadro:

CUADRO 3.3
INFORMACION BASE

Código	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Fecha	14.2.86	13.3.86	5.4.86	16.4.86	2.4.87	13.5.87	7.8.87	26.8.87	11.11.87	29.12.87	29.1.88	16.2.88
Catalizador %Wt												
A	89	98	100	100	75	55	8	0	0	0	0	0
B	-	-	0	0	25	45	92	100	100	100	100	100
Temp. Rx (F)	950	950	954	960	965	965	965	965	970	970	970	970
Temp. Rg (F)	1149	1166	1192	1188	1166	1145	1148	1148	1144	1149	1160	1157
Fo	183100	206600	198000.0	196300.00	200200.40	204411.20	201045.60	207141.60	203087.10	213021.60	199603.60	215977.90
R.C.C	1.12	1.16	1.14	1.15								
D2	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
N	150	150	150	150	120	120	120	120	120	135	135	135
W1	5340	5340	5340	5340	5340	5340	5340	5340	5340	5340	5340	5340
W2	24939	24939	24939	24939	7329	7329	7329	7329	7329	16134	16134	16134
R.Cat.	S.D.	150.0	157.3	73.6	33.9	113.2	145.0	71.0	69.3	104.5	25.5	98.9
NR	0.53	0.59	0.38	0.53	0.55	0.62	0.61	0.56	0.61	0.55	0.50	0.54
C/D	13.9	12.2	11.1	11.90	12.50	13.70	13.00	14.10	14.70	15.30	13.90	14.30
S2	7.34	8.28	7.94	7.87	27.32	27.89	27.43	28.26	27.71	13.20	12.37	13.39
S1	34.29	38.69	37.08	36.76	37.49	38.28	37.65	38.79	38.03	39.89	37.38	40.45

Fo=Carga fresca(lbrs/h)

W1=Inventario de catalizador en el riser(lbs)

W2=Inventario de catalizador en la fase densa del reactor.(lbrs)

S1=Velocidad espacial en el riser(1/h). (=Fo/W1)

S2=Velocidad espacial en la fase densa del reactor(1/h). (=Fo/W2)

N=Nivel de catalizador en el reactor(pulg.de agua).

D2=Densidad de fase densa del reactor(lbs/p3).

NR=Contenido de coque en el catalizador regenerado.(%Wt).

R.Cat.=Reposición de catalizador(Kg/MblsCF)

R.C.C=Razón de carga combinada.

S.D.=Sin datos.

3.4 RENDIMIENTOS/CONVERSION EN EVENTOS DE ESTUDIO.

Se tiene el siguiente cuadro:

CUADRO 3.4
INFORMACION BASE

Código	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Fecha	14.2.86	13.3.86	5.4.86	16.4.86	2.4.87	13.5.87	7.8.87	26.8.87	11.11.87	29.12.87	29.1.88	16.2.88
RENDIMIENTO												
H2	0.06	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06	0.11	0.08	0.09	0.06	0.06	0.06
C1	0.56	0.57	0.53	0.49	0.56	0.68	0.91	0.96	1.07	0.72	0.79	0.77
C2	0.93	0.92	0.93	0.98	0.95	1.12	1.5	1.26	1.41	0.96	1.05	1.01
C3	1.86	2.12	2.58	2.41	3.10	2.30	2.29	1.95	1.86	1.70	1.99	1.85
C3=	3.72	3.77	3.88	3.57	4.51	4.61	4.61	4.00	4.52	3.39	4.36	3.77
iC4	3.12	4.49	4.85	5.40	2.68	4.15	4.12	4.52	3.56	4.32	4.40	4.10
nC4	0.39	0.58	0.34	4.62	1.51	0.86	0.28	0.94	0.68	1.37	1.01	0.67
C4=	2.98	5.19	5.20	0.64	5.98	4.11	5.38	4.85	5.26	4.90	4.33	5.06
Gasolina	52.53	55.29	55.27	54.85	55.95	54.40	50.6	50.20	51.75	52.22	54.22	52.36
Coque	6.66	6.78	7.00	6.46	6.23	6.24	5.94	6.80	7.42	6.70	6.85	6.85
CONVERSION	72.81	79.75	80.62	79.46	81.53	78.53	75.74	75.56	77.62	76.34	79.06	76.50
LCO	14.62	9.37	10.67	12.84	9.69	12.13	12.40	13.15	11.38	14.07	10.96	13.87
RESIDUAL	12.57	10.88	8.97	7.7	8.78	9.34	11.86	11.29	11.00	9.59	9.98	9.63
Ø	0.54	0.46	0.54	0.63	0.52	0.56	0.51	0.54	0.51	0.59	0.52	0.59
Z	0.89	0.91	0.92	0.92	0.92	0.90	0.87	0.88	0.86	0.90	0.89	0.89

Y1="Carga no reaccionada"=Ylco+Yr

Ylco=Rendimiento de LCO %Wt;Yr=Rendimiento de Residual %Wt

Yglp=Rendimiento de GLP %Wt

Yc=Rendimiento de coke.

Y3=Rendimiento de gases mas coke %Wt

Q=Ylco/Y1

Z=Yglp/(Y3-Yc)

CAPITULO IV

RESUMEN DE RESULTADOS

4.1 COMPARACION CON OTROS ENSAYOS.PARAMETROS CINETICOS

Se tiene el siguiente cuadro:

CUADRO 4.1
COMPARACION

		CATALIZADORES		NACE Y COLS.	PARASKOS	CORRELACION(1)	REFERENCIA UOP	
		A	B				CAT REY	CAT USY
1.-	Ko(1/h) (2) TRX 900 F 950 F	184 234	185 235	10.2-39.0	1290.0			
2.-	R1	0.78		0.76-0.86	0.75	0.82		
3.-	R2 TRX 900 F 950 F	0.03 0.04	0.04 0.05					
4.-	@(1/h)	412	412	18.6-40.2	468			
5.-	ACTIVIDAD DINAMICA	0.51	0.51				0.73	0.95
6.-	AR	0.51	0.51					

(1) $\ln R1 = \ln 0.796 - 0.037 \ln (Ca\%/Cn\%)$; $Ca\%/Cn\% = 0.45$ para carga combinada.

(2) Para MAT=70, valor común para el catalizador en el reactor de la Refinería Talara.

CAPITULO V

EVALUACION ECONOMICA

5.1 DETERMINACION DE LA FUNCION UTILIDAD HORARIA.

Conociendo los rendimientos en cada uno de los productos, valores de venta y consumo de catalizador, la función en referencia será la siguiente:

$$FU = F_o (C_r * Y_r + C_{lco} * Y_{lco} + C_{glp} * Y_{glp} + C_2 * Y_2 - C_1 - C_o) - R_c * C_c$$

donde $R_c = S(w_1 + w_2 + w_r)$

ademas:

F_o =Flujo de carga de alimentación(lbs/h)

C_r =Valor del residual (US\$/lb)

Y_r =Rendimiento de residual(%wt)

C_{lco} =Valor del LCO(US\$/lb)

Y_{lco} =Rendimiento de LCO(%wt)

C_{glp} =Valor del GLP(US\$/lb)

Y_{glp} =Rendimiento de GLP(%wt)

C_2 =Valor de la gasolina(US\$/lb)

Y_2 =Rendimiento de gasolina(%wt)

C_1 =Valor de la carga(US\$/lb)

C_0 =Costo de operación(US\$/lb carga)

R_c =Tasa de reposición del catalizador(lbs/h)

C_c =Valor del catalizador.

S =Tasa de reposición de catalizador como fracción de inventario(1/h).

w_1 =Inventario del catalizador en el riser(lbs)

w_2 =Inv.del catalizador en la cama fluida(lbs)

w_r =Inv. del catalizador en el regenerador(lbs).

Para la presente evaluación se acepta adrede el valor del coke y gas seco(CO₂) igual a cero. Asimismo por su mayor representación se aceptan como valores para la carga el precio de exportación, para el GLP el precio de importación, para la gasolina el de exportación, para el LCO el de importación de diesel (por reemplazar a éste en la formulación de residual), para el residual el precio de exportación. Los precios de exportación e importación son considerados antes de los impuestos.

5.2 CALCULO DEL VALOR ACTUAL NETO PARA LAS ALTERNATIVAS.

Las alternativas a estudiar consistirán en las diferentes tasas de reposición de catalizador a fin de definir la optimización económica del rendimiento en las reacciones de craqueo catalítico.

Para evaluar las alternativas se procedera a calcular el valor actual neto a la tasa de actualización de la empresa para cada caso.

En el presente, la evaluación se realizó a dolares constantes con una tasa de descuento del 15% despues de los impuestos, correspondientes a proyectos de riesgo mínimo.

Se utilizó para todas las alternativas, como inversión la compra de catalizador necesario para operar la Unidad durante un periodo de dos años por consideraciones estratégicas.

El impuesto considerado es del 35%

En el estudio, se observa que la inversión neta resulta ser de poca significación con respecto

al flujo de fondos que genera, por lo que el análisis correspondería al tipo de inversión sin TIR.

5.3 RESULTADOS PARA LA EVALUACION ECONOMICA.

Se tiene el siguiente cuadro:

CUADRO 5.1
RESULTADOS

	CATALIZADOR A		CATALIZADOR B	
	AGOSTO 1988	ENERO 1989	AGOSTO 1988	ENERO 1989
1.- TASA DE REPOSICION OPTIMA(1/DIA)	0.033	0.051	0.025	0.078
2.- VAN 15%(MMUS\$)	47.9	39.3	45.5	55.2

Valores referidos para una temperatura de reactor de 970F.

Resultados no consideran limitaciones operativas.

Tasa de reposición para el inventario de catalizador en estudio.

VALORES REFERIDOS A PRECIOS Y COSTOS DE OPERACION EN LOS PERIODOS EVALUADOS.REF.TALARA.

5.3.1 RESULTADOS PARA LA EVALUACION ECONOMICA A TEMPERATURAS DE REACCION DIFERENTE, CATALIZADOR B.

Se tiene el siguiente cuadro:

CUADRO 5.2
RESULTADOS-CATALIZADOR B

TRX (F)	AGOSTO 1988		ENERO 1989	
	S óptimo	VAN 15% (MMUS\$)	S óptimo	VAN 15% (MMUS\$)
950	0.024	44.7	0.074	49.9
970	0.025	45.5	0.078	55.2

Nota: Se asume la misma relación C/D de 12.3

5.4 SENSIBILIDAD DE LOS PARAMETROS CINETICOS, RENDIMIENTOS Y EVALUACION ECONOMICA
PARA ELECCIONES DIFERENTES DE CONTENIDO DE COKE LIMITE EN EL CATALIZADOR BASTADO.

Se tiene el siguiente cuadro:

CUADRO 5.3
SENSIBILIDAD-CATALIZADOR B

1.-	No	AGOSTO 1988		ENERO 1989		Parámetros cinéticos para tasa óptima de reposición de catalizador (S dpt)								
		S óptimo.	VAN15% (MMUS\$)	S óptimo	VAN15% (MMUS\$)	Kc	MAT	Ko	E	Yglp	Y2	Yc	Ylco	Yres
	1.12	0.025	45.5			460	82	498	0.8749	0.2726	0.5006	0.0646	0.0675	0.0575
	1.12			0.078	55.2	460	90	1011	0.9342	0.4378	0.3721	0.0646	0.0355	0.0303
2.-	1.19	0.025	45.4			350	82	379	0.8804	0.2795	0.4948	0.068	0.0646	0.0550
	1.19			0.079	56.2	350	90	774	0.9376	0.4505	0.3578	0.068	0.0337	0.0287
3.-	1.33	0.025	45.1			250	82	271	0.8895	0.2906	0.4847	0.0736	0.0602	0.0513
	1.33			0.08	57.7	250	90	557	0.9425	0.4694	0.3355	0.0736	0.0311	0.0265
4.-	1.51	0.024	44.8			200	81	209	0.8905	0.291	0.4819	0.0779	0.0591	0.0504
	1.51			0.085	58.8	200	91	458	0.947	0.4901	0.3121	0.0779	0.0286	0.0244

COMENTARIOS

El contenido de coke del catalizador gastado (NG2) se ha mantenido prácticamente estable de 1 a 1.07 %wt-con el aumento del nivel de la fase densa del reactor. Variándose el peso del catalizador de 13 Mlbs a 30 Mlbs no ha habido incremento del valor en referencia. Esto conduce a presumir que los valores de contenido de coke en el catalizador gastado por lo menos están cercanos al valor límite No. Eduardo Barreiro (28) refiere a modo de ejemplo de información de contenido de coke en función a la longitud de un reactor tipo riser, en que se muestra que el valor NG2 tiende al valor límite de 1.12 %wt, consistente con nuestra observación, valor por tanto asumido por nosotros.

De la comparación con otros autores, se nota que la constante de reacción del gasóleo obtenida para la actividad MAT de 70, normal en la operación, fue intermedia entre las que determinó Nace y Paraskos para reactores de lecho fluidizado y riser isotérmico respectivamente. Se señala

asimismo la coincidencia de los resultados obtenidos para la constante de desactivación por coke con los valores de Paraskos.

Un análisis de sensibilidad en función al valor de N_0 arroja el hecho que mientras este valor tienda a ser mayor, los resultados para la constante de reacción del gasóleo y la desactivación por coke tienden hacia los obtenidos por Nace. A pesar de ello la tasa de reposición demuestra ser poco sensible al valor límite de N_0 ; lo mismo sucede con los valores de VAN 15% correspondientes.

Con respecto a la selectividad inicial de la gasolina, el valor encontrado está en el orden de los reportados por Nace y Paraskos. El valor está 5% por debajo del arrojado por la correlación con los datos de Nace. Se hace notar que a nivel planta, la variación de la conversión para el cálculo de R_1 , dependió más del cambio de la actividad MAT en el evento, que a la variación de la velocidad espacial, utilizada tanto por Nace y Paraskos. El valor de R_1 es independiente de la velocidad espacial pero presenta una ligera dependencia con la actividad MAT, lo cual podría explicar la pequeña diferencia con el valor de la correlación.

Los valores obtenidos para la razón de sobrecraqueo estuvieron en el orden observado por los autores en referencia.

En cuanto a los valores de la Actividad Dinámica, estos son del mismo orden de los informados por WOP para los catalizadores tipo REY y tipo USY. Mayor coincidencia no era de esperar porque la actividad dinámica es un valor más bien propio para cada condición, que depende del tipo de carga, catalizador, diseño del reactor y condiciones de operación. Estos valores de actividad dinámica son mejor utilizados para comparación de performance entre distintos eventos para la misma unidad de craqueo catalítico.

Con respecto a la tasa de reposición óptima determinada, demuestra consistencia con la variación de precios observada en agosto 1988 y enero 1989. Siendo que el precio de la gasolina en agosto fue mayor que el del GLP--a la inversa de enero de 1989--se tiene que la tasa de reposición óptima para el mes de agosto es menor que la óptima para el mes de enero de 1989. Sin embargo estos valores deben ser posteriormente acotados por limitaciones operativas.

Las tasas de reposición óptimas son sólo ligeramente afectadas con la variación de la temperatura del reactor de 950 a 970oF.

Comparaciones adicionales arrojan que la conveniencia de uno u otro catalizador depende de la estructura de precios para el evento en estudio.

Se hace notar asimismo que los valores MAT calculados para la tasa de reposición óptima son aparentemente altos, por lo que sería necesario revisar los valores para la constante de desactivación hidrotérmica y para la actividad del catalizador virgen. Asimismo las tasas de reposición solamente consideran el reemplazo del catalizador para recuperar la actividad perdida por desactivación, no al catalizador que escapa por los ciclones, por lo que el valor final sería mas alto.

Las exigencias a la Refinería Talara, le obligan a evaluaciones adicionales del catalizador que consideran el rendimiento de propileno, utilizado como carga a la Planta Solventes ó requerimientos propios para un momento dado, tal como el de la gasolina, requerimientos que se deben satisfacer aún a expensas de una menor utilidad para cumplir con su función de empresa del estado.

CONCLUSIONES.

La tasa óptima de reposición de catalizador por pérdida de actividad, expresada como fracción del inventario en la estructura-reactor mas regenerador-por día, para el perfil de precios y costos de operación en los periodos evaluados, arroja 0.033 y 0.025 para los catalizadores A y B respectivamente para el mes de agosto de 1988; asimismo 0.051 y 0.078 para el mes de enero de 1989. Estos valores deben ser posteriormente acotados por limitaciones operativas en el compresor, unidad de recuperación de gases, abertura de las valvulas deslizantes y temperatura en el regenerador, entre otros.

RECOMENDACIONES.

Continuar las evaluaciones para ajustar el valor del contenido de coke límite en el catalizador gastado para las mismas condiciones de estudio.

Confirmar los valores de selectividad inicial de la gasolina, con información proveniente de la condición Máximo Rendimiento de LCD en el reactor para el mismo tipo de carga.

Confirmar los valores de desactivación hidrotérmica y actividad del catalizador virgen para los catalizadores en estudio. Este ítem y los anteriores deberían ser corroborados en el equipo MAT recientemente adquirido por PETROPERU (IDES).

Definir si el contenido de coke límite en el catalizador gastado depende del tipo de reactor (pistón o mezcla completa).

Insertar en el modelo limitaciones operativas de la unidad.

Revisar el sistema de medición de la inyección de catalizador en la Refinería Talara a fin de compararlo con el modelo utilizado.

BIBLIOGRAFIA

- (1) VOLTZ S., NACE D. y WEEKMAN V. "Application of a kinetic model for catalytic cracking. Some correlations of rate constant." IECH. Process Des. Dev., Vol 10 No 4. 1971. Pag 538.
- (2) LIGURAS D., ALLEN D. "Structural models for catalytic cracking. 1.-Models compound reactions. 2.-Reactions of simulated oil mixtures". Ind. Eng. Chem. Res. 1989. 28. 665-673, 674-683.
- (3) BARREIRO E. y otros. "Avances en la selección y evaluación de craqueo". Simposio Argentino de Refinación de Petróleo. 1985.
- (4) YEN L., WRENCH R. "Reaction kinetic correlation for predicting gasoline yield in fluid catalytic cracking". Tercer Congreso Mundial de Ingeniería Química. Tokio. 1986.
- (5) PETROLEOS MEXICANOS. Refinería de Minatitlan. Manual de operaciones de la Planta Desintegradora Catalítica. FCC.
- (6) PETROLEOS DEL PERU. Refinería Talara. Manual de operaciones de Craqueo Catalítico.
- (7) LETZSCH W. "Catalizadores zeolíticos de desintegración". Seminario de Craqueo Catalítico. Venezuela. 1986.
- (8) MAGEE J., CORMIER W., WOLTERMAN G. "Octane catalyst contain special sieves" OGJ. Report. (Oil & Gas Journal) May 27. 1985.

(9) MAGEE J., CORMIER W., WOLTERMAN G. "Avances recientes en el mejoramiento del número de octano mediante catalizadores zeolíticos de desintegración". Seminario de Craqueo Catalítico. Venezuela 1986.

(10) LEE W. IECH, Process Des. Develop Vol 9. No 1. Enero 1970.

(11) OJEDA A., BARREIRO E., BRIZZI R. "Selección de catalizadores comerciales y desarrollo de catalizadores propios". XLIX Reunión a nivel de expertos de ARPEL. Mexico. May 23-27. 1983.

(12) MOTT R. "Shedding New Light on FCC catalyst performance introducing de concept of UDP Dynamic Activity". Oil & Gas Journal, Jan 26. 1987.

(13) JACOB S., GROSS B. y VOLTZ S. "A lumping and reaction scheme for catalytic cracking". AICHE Journal. Vol 22. No 4. July 1976. Pag 701.

(14) IANTORNO H., ZERBETTO C. "Análisis y selección de modelos de cracking catalítico fluido". Boletín Informativo Petrolero. Marzo 1985.

(15) WOLLASTON E. y otros. "What influences cat cracking". Hydrocarbon Processing. Vol 54. No 9. Sept. 1975. Pag 93.

(16) CORELLA J., BILBAD R., ARTIGAS A. "Proceso FCC de Craqueo Catalítico de Gasoil a Gasolinas". Ingeniería Química. Oct 1981. Pag 31.

(17) DHULESIA H. "Non lineal model and optimiser for day to day operation of FCC". KATALISTIKS' 7th Annual Fluid Cat Cracking Symposium. Italy. May 12-13. 1986.

(18) OLIVEIRA L., BISCAIA E. "Catalytic Cracking Kinetic Models. Parameter estimation and model evaluation". Ind. Eng. Chem. Res. 1989. 28. 264-271.

(19) NACE D., VOLTZ S., WEEKMAN V. "Application of a kinetic model for catalytic cracking. Effect of charge stocks". IECH Procc. Des. Dev. Vol 10. No 4. 1971. Pag 530.

(20) PARASKOS J. y otros. "A kinetic model for catalytic cracking in a transfer line reactor". IEC. Proc. Des. Dev. Vol 15. No1. 1976. Pag 165.

(21) CHEN N., DEGNAN T. "Industrial catalytic applications of zeolites". Chemical Engineering Progress. Feb. 1988. Pag 32.

(22) WEEKMAN V. "Fluid Catalytic Cracking". IEC Process Design Dev. Vol 23. No4. 1984. Pag 831.

(23) YEN L., WRENCH R. "Advanced computer modeling for optimal FCC design". Paper of KATALISTIKS' Fifth Annual Fluid Cat Cracking Symposium. Viena, Austria. May 23th and 24th. 1984.

(24) LUCKENBACH E. y otros. "Cracking Catalytic".

(25) BLANDING F. "Reaction rates in catalytic cracking of petroleum". Ind. Eng. Chem. 45(6). Pag 1186 (1953).

(26) UPSON L. "What FCC Catalyst Test Show". Hydrocarbon Processing. Nov 1981. Pag 253.

(27) UPSON L. "How to design your own FCC catalyst". Paper of KATALISTIKS' 8th Annual Fluid Cat Cracking Symposium. Budapest. 1987.

(28) BARREIRO E. "FCC Model".

(29) SANTILLANA J. "Laboratorio de evaluación de catalizadores FCC". Informe IDES-PI-024-89. Petroperú. Feb. 1989.

(30) WEEKMAN V. "A model of catalytic cracking conversion in fixed, moving and fluid bed". IEC Process Design and Develop. Vol 7. No1. Jan 1968.

ANEXOS

A.1 CALCULOS

A.1.1 PROCEDIMIENTO MANUAL DE BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA EN UNIDADES FCC

A.1.1.1.- CALCULO DE RENDIMIENTOS VOLUMETRICOS

En base a flujos calculados en el CUADRO 2.1 (pag.58) se tiene:

	GE@60F	BPDE60F (MSCFD)	%V	LBS/HR	%WT
1.- CARGA					
CARGA FRESCA	*	*	*	*	*
GAS PRIMARIA.	*	(*)	*	*	*
			*	* &1	*
TOTAL					
2.- PRODUCTOS					
A.CLARIFICADO.	*	*	*	*	*
HCO	*	*	*	*	*
LCO	&3	*	*	*	*
GASOL (@360 90%)	&3	*	*	*	*
BUTANOS	&3	*	*	*	*
PROPANOS	*	*	*	*	*
GAS SECO		(*)			
COKE					*
TOTAL		*	*	* &2	*
3.- RECICLO HCO					
RECICLO LCO					
RCC					
4.- RECUPERADO					
	(&2/&1)				

&3=Valores corregidos.

&3 Rendimientos no corregidos.

A.1.1.2.-CALCULO DE BALANCE DE ENERGIA EN EL REGENERADOR

-DATOS NECESARIOS.

- (1) FLUJO DE AIRE DE SUCCION EN TURBOSOPLADOR (TS) _____
 (2) FLUJO DE AIRE DE VENTED EN TS. _____
 (3) TEMPERATURA DE DESCARGA TS. _____
 (4) TEMPERATURA FASE DENSA DEL REACTOR. _____
 (5) TEMPERATURA FASE DENSA DEL REGENERADOR. _____
 (6) TEMPERATURA GASES DEL REGENERADOR _____
 (7) ANALISIS ORSAT DEL REGENERADOR _____
 CO _____
 CO2 _____
 O2 _____
 N2 _____
 (8) AIRE AL REGENERADOR= _____ (1) - _____ (2)

- BALANCE BASE:100 moles de gases de combustión(GC)
 (9) $0.532 * \text{ \%N2} - 2 * (\text{ \%CO2} + \text{ \%O2} + 0.5 * \text{ \%CO}) =$
 = _____ mol H2/100molesGC
 (10) $2.016 * (9) + 12.01 * (\text{ \%CO} + \text{ \%CO2}) =$ _____ lbscoke/100moles GC
 (11) $(201.6 * (9) / (10)) =$ _____ %H2 en coke
 (12) $(36.67 * \text{ \%N2} / (10)) =$ _____ lbs aire/lb coke
 (13) $(0.0764 * (8) * 1000) / (10) =$ _____ lbs coke/hora

-CALCULO DEL CALOR DE COMBUSTION DEL COKE:DHC

- (14) Entalpía del CO: $47563 + 1.423 * ((6) - 1100) =$ _____ btu/mol
 (15) Entalpía del CO2: $169677 + 0.527 * ((6) - 1100) =$ _____ btu/mol
 (16) Entalpía del H2O: $106279 + 1.62 * ((6) - 1100) =$ _____ btu/mol
 (17) DHC = $((14) * \text{ \%CO} + (15) * \text{ \%CO2} + (16) * \text{ \%H2O}) / (10) =$ _____ btu/lb coke

 (18) DT(R-R) = _____ (5) - _____ (4) = _____ F
 (19) DT(T-B) = _____ (6) - _____ (3) = _____ F

- CALCULO DEL CALOR DEL REGENERADOR (DHR)

- (20) DHR = _____ (17) - 0.4 * _____ (18) - 0.26 * _____ (19) * _____ (12)
 - (_____ DRG * 105000 / _____ (13)) + 1133 - 134.6 * _____ (11) = _____ BTU/LB COKE

DRG=Diámetro del regenerador en pies.

- EFICIENCIA DEL REGENERADOR ER

- (21) ER = $(\text{ (20)} * 100 / \text{ (17)}) =$ _____ %

- RELACION CATALIZADOR-ACEITE C/O

- (22) C/O = $(\text{ (20)} * \text{ (13)} * 100) / (\text{ (1)} * 27.5 * \text{ (18)}) =$ _____

- CIRCULACION DE CATALIZADOR CCR

- (23) CCR = $(\text{ (22)} * \text{ (1)} * \text{ (13)}) / 134400 =$ _____ TON/MIN

A.1.1.3.- BALANCE DE GASES

Aplicable al gas seco y al proveniente de la Unidad de Destilación Primaria.

COMPONENTE	(1) PM	(2) %MOL	(3)=(2)*(1) Gr/100mol	(5)=(3)*(6)/(4) lb/h	(7) GE	(8)=(5)/(14.603*(7)) BPD	(11)=(2)*(9)/100 MSCFD
H2	2.02						
C1	16.04						
C2	30.07						
C2=	28.05						
C3	44.10						
C3=	42.08						
iC4	58.12						
nC4	58.12						
C4=	56.11						
iC5	72.15						
nC5	72.15						
C6+	86.00						
H2S	34.01						
O2	32.00						
CO2	44.01						
N2	28.01						
CO	28.01						
TOTAL		100	____ (4)	____ (6)			____ (9)

(2) Cromatografía corregida.

(6) Flujo másico de CUADRO 2.1 (Pag. 58)

(9) Flujo volumétrico de CUADRO 2.1

A.1.1.4.-BALANCE DE LICUADOS

Se aplica a las corrientes licuadas de propano y butano.

Componente	(1) PM	(2) %Mol	(3)=(1)*(2) gr/100mol	(4) GE	(5)=(3)/(4) cc/100mol	(8)=(3)*(6)/(7) lb/h	(12)=(5)*(9)/(11) BPD
C2's	29.00						
C3	44.10						
C3=	42.08						
iC4	58.12						
nC4	58.12						
C4=	56.11						
C5	72.15						
TOTAL		100	---- (7)		---- (11)	---- (6)	---- (9)

(9) y (6) son flujos volumétricos obtenidos del CUADRO 2.1

A.1.2 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE COKE (Kc), CONSTANTE DE DESACTIVACION POR COKE (θ) Y ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR REGENERADO (Ar).

No objetivo= 1.12(lbs coke*100/lb cat)

Kc asumido = 460

No prom.obtenido= 1.12

θ prom.obtenido= 412

Ar prom.obtenido= 0.51

Código	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
t1	0.0021	0.0021	0.0024	0.0023	0.0021	0.0019	0.0020	0.0018	0.0018	0.0016	0.0019	0.0017
t2	0.0098	0.0099	0.0113	0.0107	0.0029	0.0026	0.0028	0.0025	0.0025	0.0050	0.0058	0.0052
NR	0.53	0.59	0.38	0.53	0.55	0.62	0.61	0.56	0.59	0.55	0.5	0.54
D.Coke correg.	0.46	0.53	0.60	0.52	0.47	0.44	0.44	0.47	0.49	0.42	0.48	0.47
Kc	460	460	460	460	460	460	460	460	460	460	460	460
No(asumido)	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
No(1er tanteo)	1.0285	1.1608	1.0181	1.0811	1.1145	1.1581	1.1424	1.1515	1.2011	1.0461	1.0381	1.0778
No(tanteo)	1.0304	1.1731	1.0193	1.0864	1.1340	1.1868	1.1663	1.1829	1.2453	1.0517	1.0423	1.0875
No(tanteo)	1.0305	1.1741	1.0194	1.0868	1.1374	1.1921	1.1704	1.1895	1.2552	1.0523	1.0428	1.0887
No(tanteo)	1.0305	1.1742	1.0194	1.0868	1.1380	1.1931	1.1711	1.1910	1.2574	1.0524	1.0428	1.0889
No(tanteo)	1.0305	1.1742	1.0194	1.0868	1.1381	1.1933	1.1712	1.1913	1.2580	1.0524	1.0428	1.0889
No(tanteo)	1.0305	1.1742	1.0194	1.0868	1.1381	1.1933	1.1713	1.1913	1.2581	1.0524	1.0428	1.0889
No(tanteo)	1.0305	1.1742	1.0194	1.0868	1.1381	1.1934	1.1713	1.1913	1.2581	1.0524	1.0428	1.0889
No(tanteo)	1.0305	1.1742	1.0194	1.0868	1.1381	1.1934	1.1713	1.1913	1.2581	1.0524	1.0428	1.0889
No(tanteo)	1.0305	1.1742	1.0194	1.0868	1.1381	1.1934	1.1713	1.1913	1.2581	1.0524	1.0428	1.0889
No(obtenido)	1.0305	1.1742	1.0194	1.0868	1.1381	1.1934	1.1713	1.1913	1.2581	1.0524	1.0428	1.0889
Alfa	446	392	451	423	404	385	393	386	366	437	441	422
Ar	0.49	0.50	0.63	0.51	0.52	0.48	0.48	0.53	0.53	0.48	0.52	0.50

$$No = D.Coke\ correg. / (1 - (\exp(-Kc * t1 / No) / (1 + Kc * t2 / No))) + Nr$$

NR=Contenido de coque en el catalizador regenerado(%)

D.Coke correg.=No²-Nr

θ=constante de desactivación por coque del catalizador(1/h). (θ=Kc/No).

No=Contenido de coque en el catalizador tal que la actividad cinética es cero. (lbs de coque/lbs de catalizador)*100.

No-Nr=Kc*Ar/θ

Ar=1-Nr/No=Actividad del catalizador regenerado.

t1=Tiempo de residencia del catalizador en el riser(h).

t2=Tiempo de residencia del catalizador en el reactor de lecho fluidizado.(h)

A.1.3 DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD DINAMICA PARA LOS EVENTOS EN ESTUDIO(Ko/Kc).

Código	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Fecha	14.2.86	13.3.86	5.4.86	16.4.86	2.4.87	13.5.87	7.8.87	26.8.87	11.11.87	29.12.87	29.1.88	16.2.88
E	72.81	79.75	80.62	79.46	81.53	78.53	75.74	75.56	77.62	76.34	79.06	76.50
E/(100-E)	2.68	3.94	4.16	3.87	4.41	3.66	3.12	3.09	3.47	3.23	3.78	3.26
C/D	13.9	12.2	11.1	11.9	12.5	13.7	13	14.1	14.7	15.3	13.9	14.3
D.COKE	0.48	0.56	0.63	0.54	0.50	0.46	0.46	0.48	0.50	0.44	0.49	0.48
RCC	0.21	0.29	0.29	0.29	0.30	0.26	0.20	0.13	0.29	0.20	0.21	0.18
D.COKE CORREG.	0.46	0.53	0.60	0.52	0.47	0.44	0.44	0.47	0.49	0.42	0.48	0.47
Ko/Kc	0.42	0.61	0.62	0.63	0.74	0.61	0.54	0.46	0.49	0.50	0.57	0.49

$$(E/(100-E)) = (K_o/K_c) * (C/D) * D.COKE CORREG.$$

$$D.COKE CORREG. = \Delta COKE - (RCC / (C/D))$$

$$RCC = \text{CARBON CONRADSON DE LA CARGA (\%W)}$$

A.1.4 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE REACCION DEL GASOLEO PARA LOS EVENTOS EN ESTUDIO.

Código	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Fecha	14.2.86	13.3.86	5.4.86	16.4.86	2.4.87	13.5.87	7.8.87	26.8.87	11.11.87	29.12.87	29.1.88	16.2.88
K ₀	191	279	285	288	342	281	250	213	224	228	262	225
K ₀ (1/h)	=	(K ₀ /K _c)*K _c										
K _c (1/h) (x100)	=	460										

A.1.6 DETERMINACION DE LA RELACION DEL FACTOR DE FRECUENCIA DE LA CONSTANTE DE REACCION DEL GASOLEO CON LA ACTIVIDAD MAT.

K+ VS (MAT/(100-MAT))

Código	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Fecha	14.2.86	13.3.86	5.4.86	16.4.86	2.4.87	13.5.87	7.8.87	26.8.87	11.11.87	29.12.87	29.1.88	16.2.88
MAT/(100-MAT)	1.50	2.45	3.00	3.00	2.70	2.33	2.23	2.13	1.86	2.13	2.33	2.13
K+	134728	196924	197490	194285	225449	185249	164731	140384	144020	146968	168349	144499

A.1.6.1 DETERMINACION DE LA RELACION DEL FACTOR DE FRECUENCIA DE LA CONSTANTE DE REACCION DEL GASOLEO

CON LA ACTIVIDAD MAT(CATALIZADORES A Y B).

K+ VS (MAT/(100-MAT))

MAT/(100-MAT)	K+	Regression Output:	
1.50	134728	Constant	0
2.45	196924	Std Err of Y Est	17911.81152
3.00	197490	R Squared	0.623922774
3.00	194285	No. of Observations	12
2.70	225449	Degrees of Freedom	11
2.33	185249		
2.23	164731		
2.13	140384	X Coefficient(s)	72988.97626
1.86	144020	Std Err of Coef.	2198.256056
2.13	146968		
2.33	168349		
2.13	144499	K+=	72989 *MAT/(100-MAT)

MAT/(100-MAT)	K+(CALC)
1.50	109483
2.45	178697
3.00	218967
3.00	218967
2.70	197341
2.33	170308
2.23	162459
2.13	155102
1.86	135551
2.13	155102
2.33	170308
2.13	155102
0	0

RELACION $MAT/(100-MAT)$ VS $K+$

CARGA REF TALARA/CATALIZ A-B

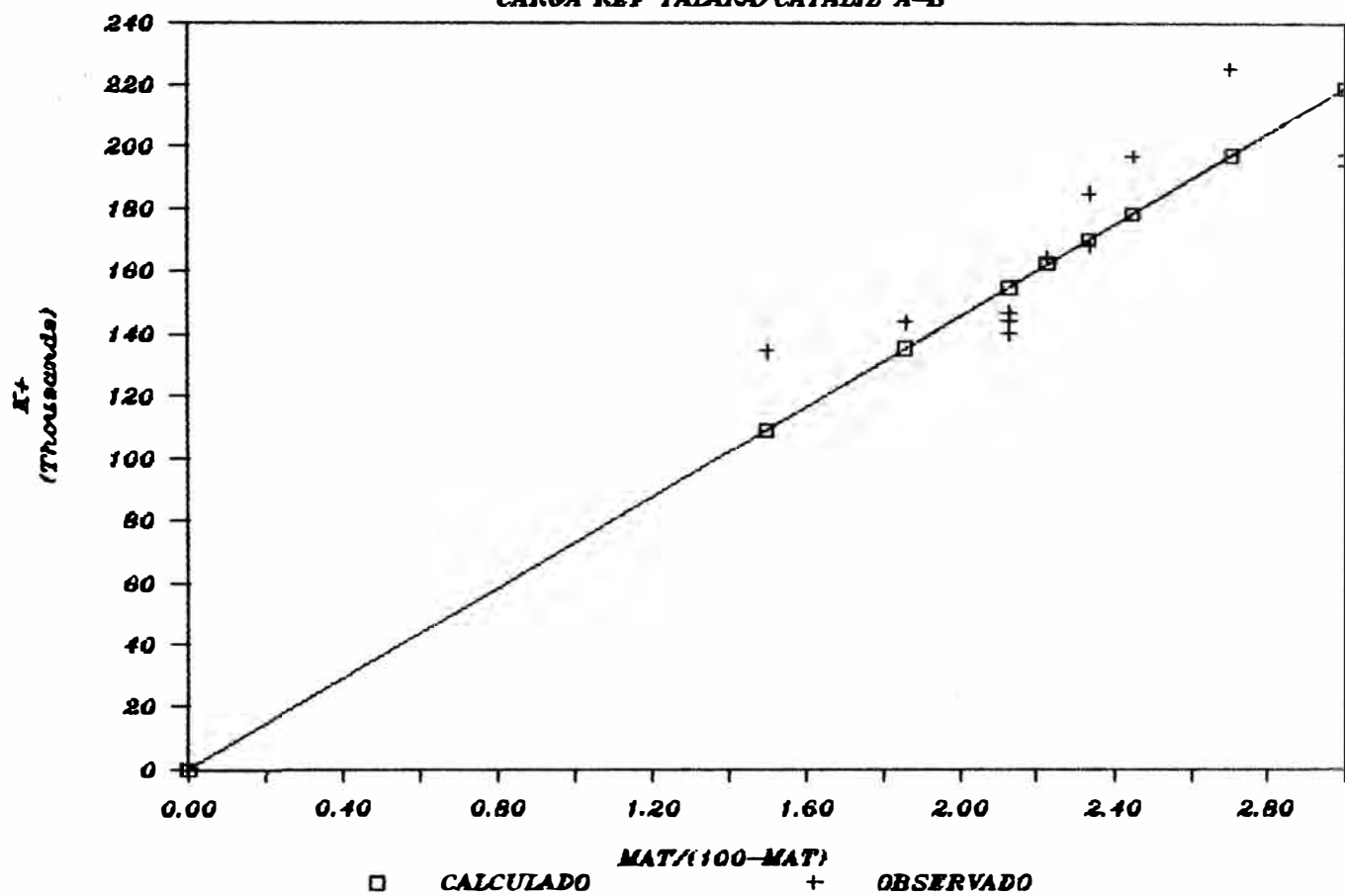


FIG. A.1.1

A.1.6.2 RELACION DE LA ACTIVIDAD MAT CON EL FACTOR DE FRECUENCIA DE LA CONSTANTE DE REACCION DEL GASOLEO.

RELACION PARA CATALIZADOR A

MAT/(100-MAT)	K+	Regression Output:	
1.50	134728		
2.45	196924	Constant	0
3.00	197490	Std Err of Y Est	25263.9134
3.00	194285	R Squared	0.326480814
		No. of Observations	4
		Degrees of Freedom	3
		X Coefficient(s)	70845.89168
		Std Err of Coef.	4930.776192

$$K+(\text{CAT A}) = 70846 * (\text{MAT}/(100-\text{MAT}))$$

MAT/(100-MAT)	K+(CALC)
1.50	106269
2.45	173572
3.00	212538
3.00	212538

RELACION PARA CATALIZADOR B

MAT/(100-MAT)	K+	Regression Output:	
2.23	164731		
2.13	140384	Constant	0
1.86	144020	Std Err of Y Est	8555.314664
2.13	146968	R Squared	0.483106364
2.33	168349	No. of Observations	6
2.13	144499	Degrees of Freedom	5
		X Coefficient(s)	70985.81879
		Std Err of Coef.	1634.572515

$$K+(\text{CAT B}) = 70986 * (\text{MAT}/(100-\text{MAT}))$$

MAT/(100-MAT)	K+(CALC)
2.23	158298
2.13	151200
1.86	132034
2.13	151200
2.33	165397
2.13	151200

RELACION MAT/(100-MAT) VS K+
 CARGA REF TALARA/CATALIZADOR A

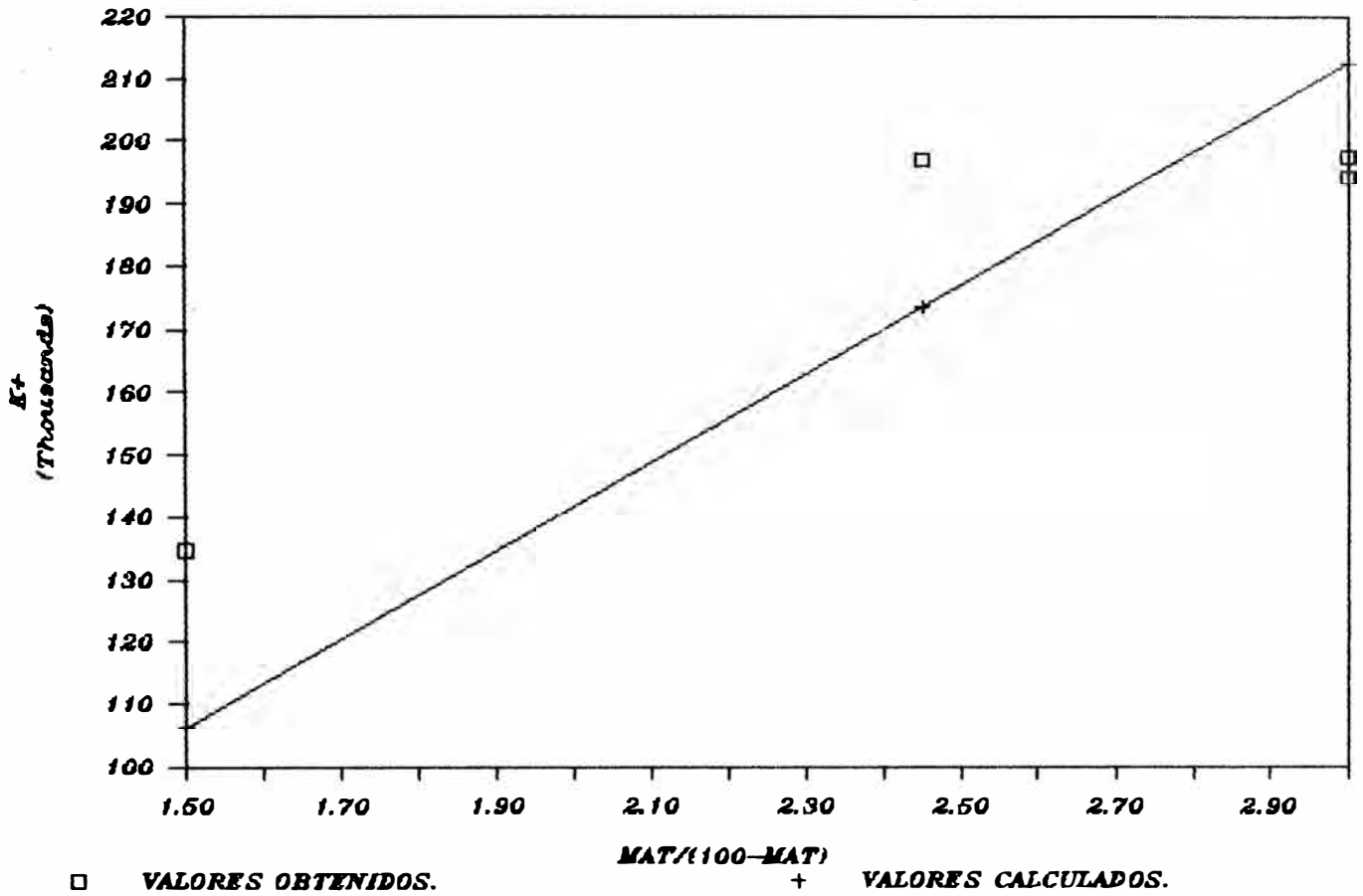


FIG. A.1.2

RELACION $MAT/(100-MAT)$ VS $K+$

CARGA REF TALARA/CATALIZADOR B

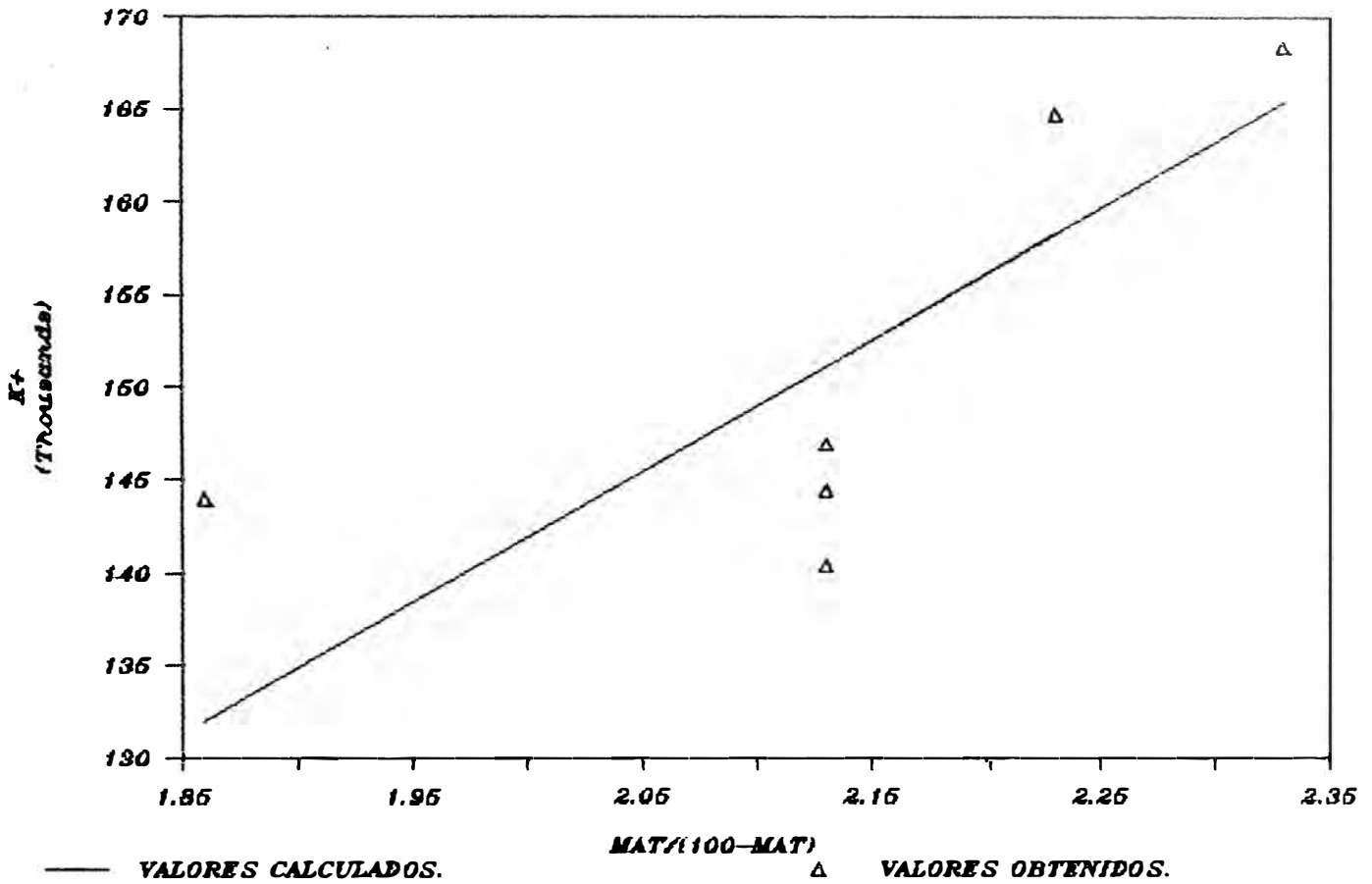


FIG. A.1.3

A.1.7 DETERMINACION DE LA SELECTIVIDAD INICIAL DE LA GASOLINA Y RAZON DE SOBRECRAQUEO.CATALIZADOR A.

R1=Selectividad inicial de la gasolina.

R2=Razón de sobrecraqueo.

Código	A	B	C	D
Fecha	14.2.86	13.3.86	5.4.86	16.4.86
Y1	0.2719	0.2025	0.1938	0.2054
Y2	0.5253	0.5529	0.5527	0.5485
Eje X	-1.8892	-2.9357	-3.1246	-2.8766
Eje Y	0.7215	0.6933	0.6856	0.6903

$$\text{Eje X} = (1 - (1/Y1) - \ln Y1) / (1 - Y1)$$

$$\text{Eje Y} = Y2 / (1 - Y1)$$

$$\text{Eje Y} = R1 + R1 * R2 * \text{Eje X}$$

$$R1 * R2 = X \text{ Coefficient} ; R1 = \text{Constant}$$

Eje X	Eje Y	Eje Y Calc.
-1.8892	0.7215	0.7213
-2.9357	0.6933	0.6910
-3.1246	0.6856	0.6855
-2.8766	0.6903	0.6927

Regression Output:

Constant	0.776044123
Std Err of Y Est	0.002363498
R Squared	0.985796996
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2
X Coefficient(s)	0.028964452
Std Err of Coef.	0.002458366

R1= 0.7760
R2= 0.0373

NOTA: La ecuación 1 es la ecuación original que relaciona el rendimiento de gasolina con la conversión.
 La ecuación 2 es la simplificación de la ecuación 1 asumiendo que R2 es suficientemente pequeño
 La ecuación 3 es la ecuación 2 reacomodada de tal manera que se pueda hallar los valores de R1 y R2 por regresión.
 El resultado de R2 igual a 0.04 demuestra que la aproximación en la ecuación 2 es acertada.
 Los valores de R1 y R2 son válidos para el catalizador A por mantener una presencia promedio del 95% en el inventario,
 para los 4 ensayos tomados como referencia.
 Se agrega adicionalmente que la variación de temperaturas ha sido lo suficientemente pequeña como para considerar que los
 resultados corresponden a la temperatura promedio de 954 F.

$$Y2=R1(-Y1+EXP(R2*(1-(1/Y1)))+R2*EXP(-R2/Y1)*(-lnY1+((1/Y1^2)-1)*R2^2*(1/24)+R2*((1/Y1)-1)))$$

$$Y2=R1*((1-Y1) +R2*(1-(1/Y1)-lnY1))$$

$$Y2/(1-Y1)=R1 +R1*R2*((1-(1/Y1)-lnY1)/(1-Y1))$$

PARAMETROS CINETICOS
CRAQUEO CATALIT/CAT A-CARGA REV TALARA.

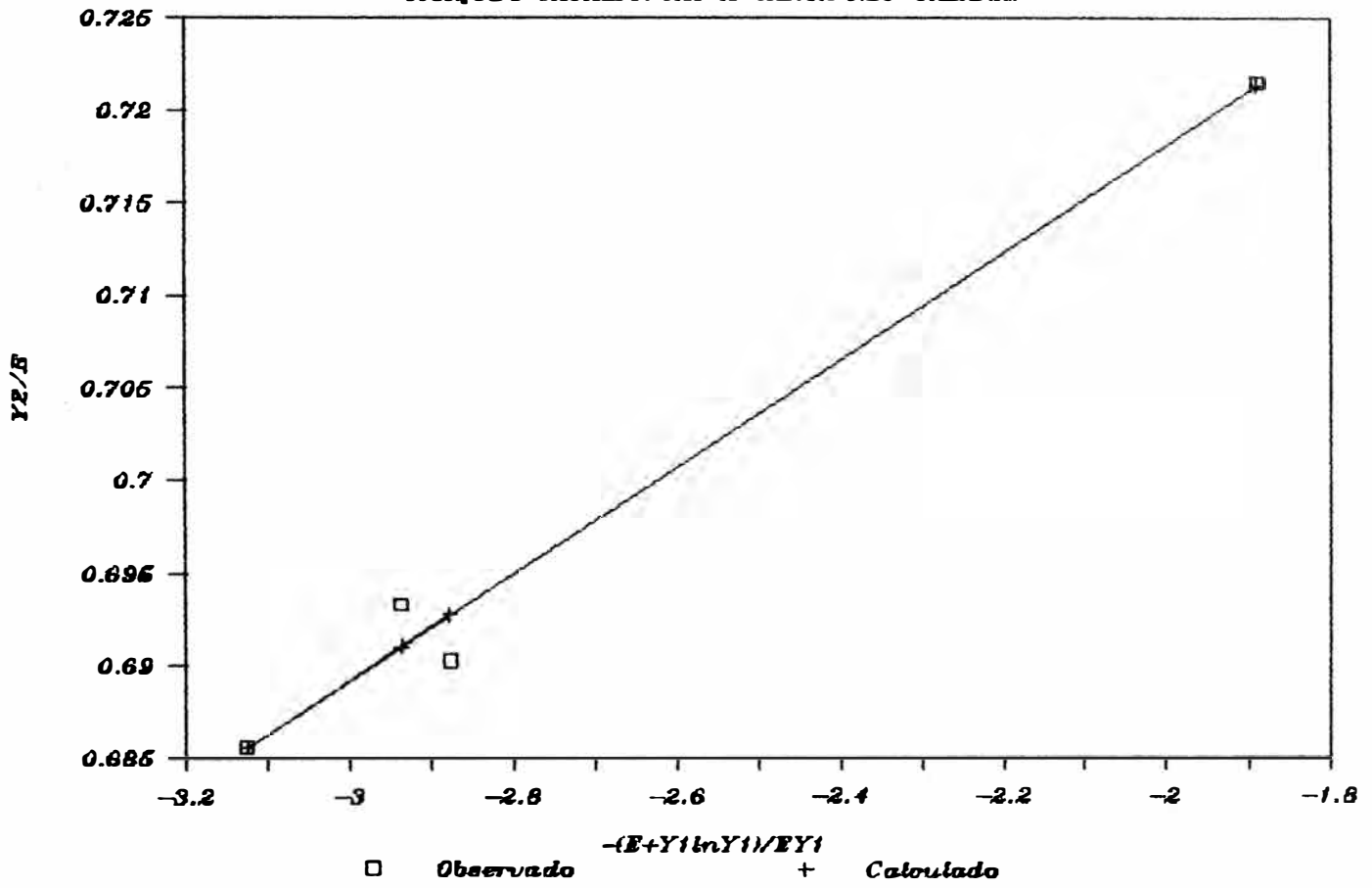


FIG. A.1.4

A.1.8 DETERMINACION DE LA RAZON DE SOBRECARGUEO PARA EL CATALIZADOR B
ASUMIENDO R1= 0.776

CORRIDA	Y1	Y2	EJE X $((1-(1/Y1))-lnY1)/(1-Y1)$	EJE Y $(Y2/((1-Y1)*R1))-1$	
G	0.2426	0.5060	-2.2520072078	-0.13907	Regression Output: Constant 0 Std Err of Y Est 0.021180 R Squared -1.63866 No. of Observations 6 Degrees of Freedom 5 X Coefficient(s) 0.054191 Std Err of Coef. 0.003562
H	0.2444	0.5020	-2.2269772051	-0.14384	
I	0.2238	0.5175	-2.5396454041	-0.14083	
J	0.2366	0.5222	-2.3384311772	-0.11849	
K	0.2094	0.5422	-2.7979258887	-0.11622	
L	0.2350	0.5236	-2.3622867766	-0.11798	

R2= 0.054

EJE Y = X Coefficient * Eje X

R2 = X Coefficient

NOTA: La proximidad de la información de entrada ha hecho imposible la evaluación de R1 y R2 en forma similar que con el catalizador A. En este caso nos hemos apoyado en el hecho de que para catalizadores zeolíticos del mismo tipo (ReY), R1 depende en su mayor parte de la caracterización de la carga, por tanto R1 para ambos casos debieran ser significativamente iguales.

A.1.9 CALCULO DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR VIRGEN Y DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION HIDROTERMICA.CATALIZADOR A.

REF #	MAT	S	MAT/S		
REF1	65	0.0114	5701.754	Regression Output:	
REF2	70	0.0152	4605.263	Constant	89.46043
REF3	75	0.0223	3363.228	Std Err of Y Est	0.253918
				R Squared	0.998710
				No. of Observations	3
				Degrees of Freedom	1
MAT=Ao-Kd*(MAT/S)					
Kd=	0.0043			X Coefficient(s)	-0.00427
Ao=	89.46			Std Err of Coef.	0.000153

S=Tasa de reposición diaria como fracción de inventario.
 *Fuente: Technical Service Report No2
 Petroperú.Talara Refinery. April 14-April17,1986.
 Robert.B.Peterson.

A.1.10 CALCULO DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR VIRGEN Y DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION HIDROTÉRmica. CATALIZADOR B.

REF #	MAT	S	MAT/S
REF1	62	0.0075	8266.67
REF2	70	0.0112	6250.00
REF3	66		7258.33

Regression Output:	
Constant	94.79338
Std Err of Y Est	0.000001
R Squared	1
No. of Observations	3
Degrees of Freedom	1

MAT=Ao-Kd*(MAT/S)	
Kd=	0.0040
Ao=	94.79

X Coefficient(s)	-0.00396
Std Err of Coef.	0.000000

S=Tasa de reposición diaria como fracción de inventario.

Nota: A falta de información y para que pueda correr el programa se ha creado REF3 en base a REF2 y REF1.

*Fuente: Propuesta técnica. Concurso de precios SCLP-623-83
Katalistiks Sales International.

A.1.11 PREDICCIÓN DE LA CONVERSIÓN Y RENDIMIENTOS EN FUNCIÓN DE LA TASA DE REPOSICIÓN DEL CATALIZADOR .
PARA EL CATALIZADOR A

DATOS:

DE LA OPERACION.	DEL CATALIZADOR.	DE LA CARGA.	OTROS.
Fo(lbs/h)= 198000	Ad = 89.46	Kc = 460	r1 = 0.776
W1(lbs) = 5340	kd(1/dia) = 0.0043		r2d = 19.52
W2(lbs) = 24939	C = 70846		E1/R= 9248
Wr(lbs) = 168500	ar = 0.51		E2/R= 18100
C/D = 12.3	@ = 412		Z = 0.91
Trx(F) = 970			Q = 0.54

CALCULOS INTERMEDIOS.

S1(1/hr)= 37.07865	S=Tasa de reposición diaria de catalizador como fracción de inventario.(1/dia)
S2(1/hr)= 7.939372	Rr=S*(W1+W2+Wr)/24
t1(hr) = 0.002192	W1=Inventario de catalizador en el riser.(lbs)
t2(hr) = 0.010240	W2=Inventario de catalizador en la fase densa.(lbs)
B = 0.014043	Wr=Inventario de catalizador en el regenerador.(lbs).
dc = 0.525207	
r2 = 0.040004	

A.1.11.1 CONVERSION/RENDIMIENTOS EN FUNCION A LA TASA DE REPOSICION DE CATALIZADOR.

TABLA DE RESULTADOS. PARA EL CATALIZADOR A

Rr	S	Ass	k+	ko	E	Y1	Y2	Yc	Yg	Yglp	Ylco	Yres
16.6	0.0020	28	28093.0	43.65	0.3800	0.6200	0.2907	0.0646	0.0247	0.0225	0.3348	0.2852
24.9	0.0030	37	41193.0	64.00	0.4734	0.5266	0.3594	0.0646	0.0493	0.0449	0.2844	0.2423
41.4	0.0050	48	65647.1	101.99	0.5889	0.4111	0.4404	0.0646	0.0839	0.0763	0.2220	0.1891
82.8	0.0100	63	118371.3	183.91	0.7209	0.2791	0.5204	0.0646	0.1359	0.1237	0.1507	0.1284
116.0	0.0140	68	153674.7	238.76	0.7703	0.2297	0.5422	0.0646	0.1635	0.1487	0.1241	0.1057
165.7	0.0200	74	197852.3	307.40	0.8119	0.1881	0.5533	0.0646	0.1940	0.1766	0.1016	0.0865
215.3	0.0260	77	234027.1	363.60	0.8362	0.1638	0.5546	0.0646	0.2171	0.1975	0.0884	0.0753
331.3	0.0400	81	297693.7	462.52	0.8666	0.1334	0.5473	0.0646	0.2547	0.2318	0.0720	0.0614
497.0	0.0600	83	357953.0	556.14	0.8865	0.1135	0.5341	0.0646	0.2878	0.2619	0.0613	0.0522
662.6	0.0800	85	398234.0	618.73	0.8968	0.1032	0.5234	0.0646	0.3088	0.2810	0.0557	0.0475
778.6	0.0940	86	419333.6	651.51	0.9015	0.0985	0.5173	0.0646	0.3195	0.2908	0.0532	0.0453
803.4	0.0970	86	423288.0	657.65	0.9023	0.0977	0.5162	0.0646	0.3215	0.2926	0.0528	0.0449
828.3	0.1000	86	427081.7	663.55	0.9031	0.0969	0.5151	0.0646	0.3234	0.2943	0.0523	0.0446
853.1	0.1030	86	430715.7	669.19	0.9038	0.0962	0.5140	0.0646	0.3252	0.2960	0.0519	0.0442
877.9	0.1060	86	434202.5	674.61	0.9045	0.0955	0.5130	0.0646	0.3270	0.2975	0.0516	0.0439
993.9	0.1200	86	448753.2	697.22	0.9073	0.0927	0.5086	0.0646	0.3341	0.3041	0.0500	0.0426
1159.5	0.1400	87	465629.2	723.44	0.9104	0.0896	0.5035	0.0646	0.3423	0.3115	0.0484	0.0412
1325.2	0.1600	87	479144.2	744.43	0.9127	0.0873	0.4993	0.0646	0.3488	0.3174	0.0471	0.0402

RENDIMIENTO VS TASA DE REPOSICION

CATALIZADOR A

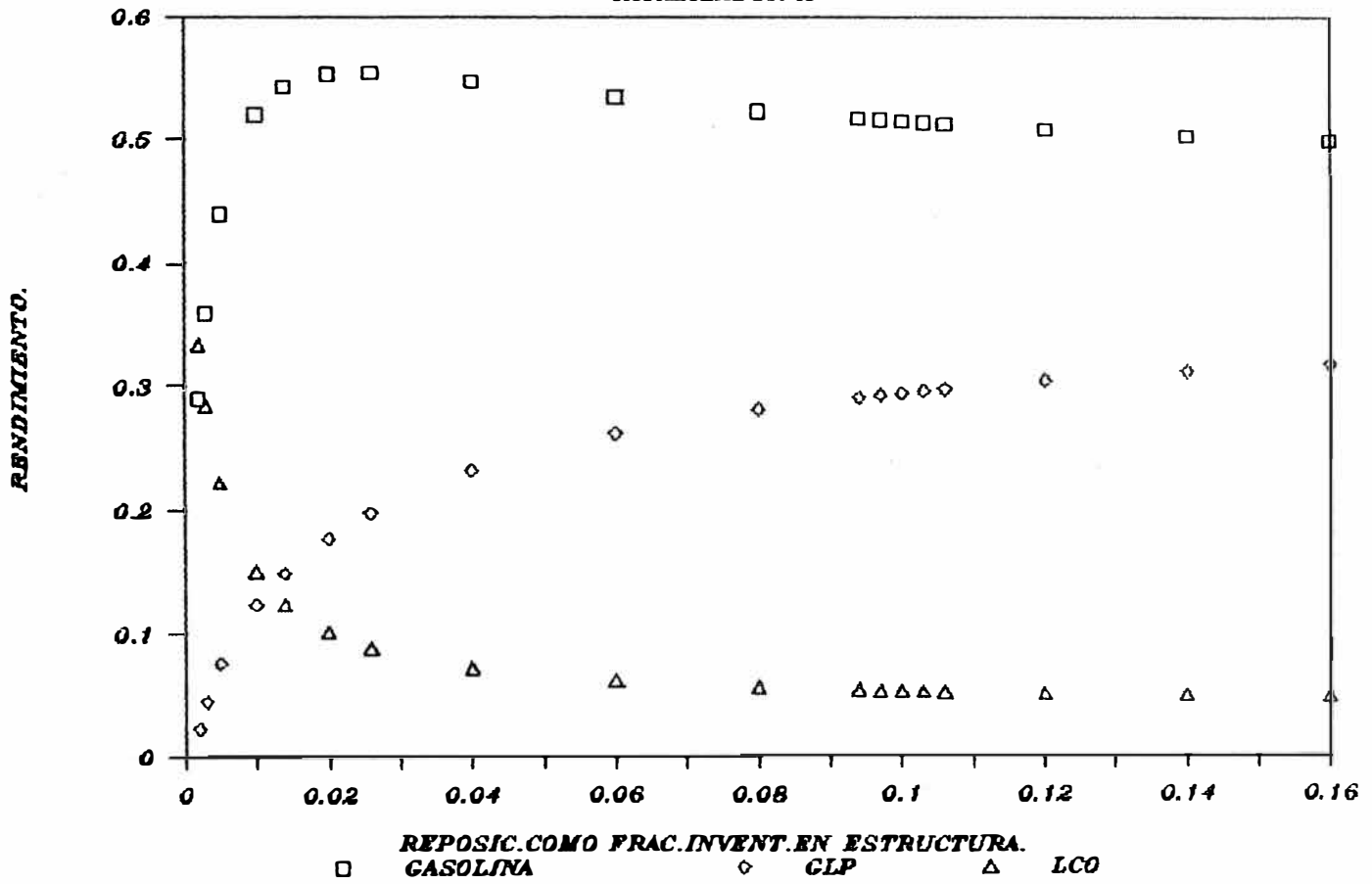


FIG. A.1.5

A.1.11.2 VALORIZACION ECONOMICA DE LA CARGA, PRODUCTOS, CATALIZADOR Y COSTO DE OPERACION.
PARA EL CATALIZADOR A

PRECIO(US\$/B1)	CLAVE	AGOSTO 88	ENERO 89	FACTOR(1b/b1)	OBSERVACIONES
Gasóleo Pesado	C1	12.58	13.59	318	Precio exportación.
GLP	Cg	17.64	25.61	188	Precio importación.
Gasolina	C2	20.72	15.87	255	Precio exportación.
LCO	C1co	19.09	22.49	324	Precio import. D-2
Residual	Cres	11.58	13.08	372	Precio exportación.
Costo de operación		1.6	1.73	318	
Catalizador (US\$/Lb)			0.9068		

Fuente: Efecto Económico de Refinería Talara. Agosto 1988. RFTL-ECO-579-88

Efecto Económico de Refinería Talara. Enero 1989. RFTL-ECO-070-89

Nota de recibo Katakistiks Sales International Inc Catalyst Square. Valores FOB afectados por 2.1 para convertirlos a CIF planta.

A.1.12 CALCULO DE LA UTILIDAD HORARIA EN FUNCION A LA TASA
DE REPOSICION DE CATALIZADOR PARA PERFILES DIFERENTES
DE PRECIOS. PARA EL CATALIZADOR A

TEMP. REACTOR $\alpha F =$ 970

S	AGOSTO 88	ENERO 89
	US\$/H	US\$/H
0.002	1914.238	1221.474
0.003	2575.836	1673.806
0.005	3392.367	2276.890
0.010	4315.316	3099.838
0.014	4651.181	3490.141
0.020	4920.713	3889.553
0.026	5063.618	4167.359
0.040	5200.246	4573.564
0.060	5215.506	4861.689
0.080	5154.135	4986.100
0.094	5090.255	5019.724
0.097	5075.164	5022.895
0.100	5059.631	5024.875
0.103	5043.725	5025.739
0.106	5027.466	5025.561
0.120	4947.709	5012.824
0.140	4825.476	4968.079
0.160	4696.609	4901.035

A.1.13.1 EVALUACION ECONOMICA-VALORIZACION AGOSTO 1988
 PARA EL CATALIZADOR A
 TEMPERATURA DE REACTOR $t_F = 970$

S (1/dia)	Rr lbs/h	Inv.2años MMUS\$	Utilidad MMUS\$	Depres. MMUS\$	M.Impon. MMUS\$	Imp35% MMUS\$	Uti.Neta MMUS\$	Fluj.Fond MMUS\$	VAN10% MMUS\$	VAN15% MMUS\$	VAN20% MMUS\$
0.002	16.6	0.263	16.77	0.13	16.64	5.82	10.81	10.95	18.7	17.5	16.5
0.003	24.9	0.395	22.56	0.20	22.37	7.83	14.54	14.74	25.2	23.6	22.1
0.005	41.4	0.658	29.72	0.33	29.39	10.29	19.10	19.43	33.1	30.9	29.0
0.010	82.8	1.316	37.80	0.66	37.14	13.00	24.14	24.80	41.7	39.0	36.6
0.014	116.0	1.843	40.74	0.92	39.82	13.94	25.88	26.81	44.7	41.7	39.1
0.020	165.7	2.632	43.11	1.32	41.79	14.63	27.16	28.48	46.8	43.7	40.9
0.026	215.3	3.421	44.36	1.71	42.65	14.93	27.72	29.43	47.6	44.4	41.5
0.040	331.3	5.263	45.55	2.63	42.92	15.02	27.90	30.53	47.7	44.4	41.4
0.060	497.0	7.896	45.69	3.95	41.74	14.61	27.13	31.08	46.0	42.6	39.6
0.080	662.6	10.527	45.15	5.26	39.89	13.96	25.93	31.19	43.6	40.2	37.1
0.094	778.6	12.370	44.59	6.18	38.41	13.44	24.96	31.15	41.7	38.3	35.2
0.097	803.4	12.764	44.46	6.38	38.08	13.33	24.75	31.13	41.2	37.8	34.8
0.100	828.3	13.159	44.32	6.58	37.74	13.21	24.53	31.11	40.8	37.4	34.4
0.103	853.1	13.553	44.18	6.78	37.41	13.09	24.31	31.09	40.4	37.0	33.9
0.106	877.9	13.948	44.04	6.97	37.07	12.97	24.09	31.07	40.0	36.6	33.5
0.120	993.9	15.790	43.34	7.90	35.45	12.41	23.04	30.94	37.9	34.5	31.5
0.140	1159.5	18.422	42.27	9.21	33.06	11.57	21.49	30.70	34.8	31.5	28.5
0.160	1325.2	21.053	41.14	10.53	30.62	10.72	19.90	30.43	31.7	28.4	25.4
								VAN Max.	47.7	44.4	41.5

A.1.13.2 EVALUACION ECONOMICA-VALORIZACION ENERO 1989
 PARA EL CATALIZADOR A
 TEMPERATURA DE REACTOR $\alpha F = 970$

S (1/dia)	Rr lbs/h	Inv.2años MMUS\$	Utilidad MMUS\$	Depres. MMUS\$	M.Impon. MMUS\$	Imp35% MMUS\$	Uti.Neta MMUS\$	Fluj.Fond MMUS\$	VAN10% MMUS\$	VAN15% MMUS\$	VAN20% MMUS\$
0.002	16.6	0.263	10.70	0.13	10.57	3.70	6.87	7.00	11.9	11.1	10.4
0.003	24.9	0.395	14.66	0.20	14.47	5.06	9.40	9.60	16.3	15.2	14.3
0.005	41.4	0.658	19.95	0.33	19.62	6.87	12.75	13.08	22.0	20.6	19.3
0.010	82.8	1.316	27.15	0.66	26.50	9.27	17.22	17.88	29.7	27.8	26.0
0.014	116.0	1.843	30.57	0.92	29.65	10.38	19.27	20.20	33.2	31.0	29.0
0.020	165.7	2.632	34.07	1.32	32.76	11.46	21.29	22.61	36.6	34.1	31.9
0.026	215.3	3.421	36.51	1.71	34.80	12.18	22.62	24.33	38.8	36.1	33.7
0.040	331.3	5.263	40.06	2.63	37.43	13.10	24.33	26.96	41.5	38.6	35.9
0.060	497.0	7.896	42.59	3.95	38.64	13.52	25.12	29.06	42.5	39.4	36.5
0.080	662.6	10.527	43.68	5.26	38.41	13.45	24.97	30.23	41.9	38.6	35.7
0.094	778.6	12.370	43.97	6.18	37.79	13.23	24.56	30.75	41.0	37.6	34.6
0.097	803.4	12.764	44.00	6.38	37.62	13.17	24.45	30.83	40.7	37.4	34.3
0.100	828.3	13.159	44.02	6.58	37.44	13.10	24.34	30.91	40.5	37.1	34.1
0.103	853.1	13.553	44.03	6.78	37.25	13.04	24.21	30.99	40.2	36.8	33.8
0.106	877.9	13.948	44.02	6.97	37.05	12.97	24.08	31.06	39.9	36.5	33.5
0.120	993.9	15.790	43.91	7.90	36.02	12.61	23.41	31.31	38.5	35.1	32.0
0.140	1159.5	18.422	43.52	9.21	34.31	12.01	22.30	31.51	36.3	32.8	29.7
0.160	1325.2	21.053	42.93	10.53	32.41	11.34	21.06	31.59	33.8	30.3	27.2
								VAN Max.	42.5	39.4	36.5

UTILIDAD HORARIA VS TASA DE REPOSICION

CATALIZADOR A

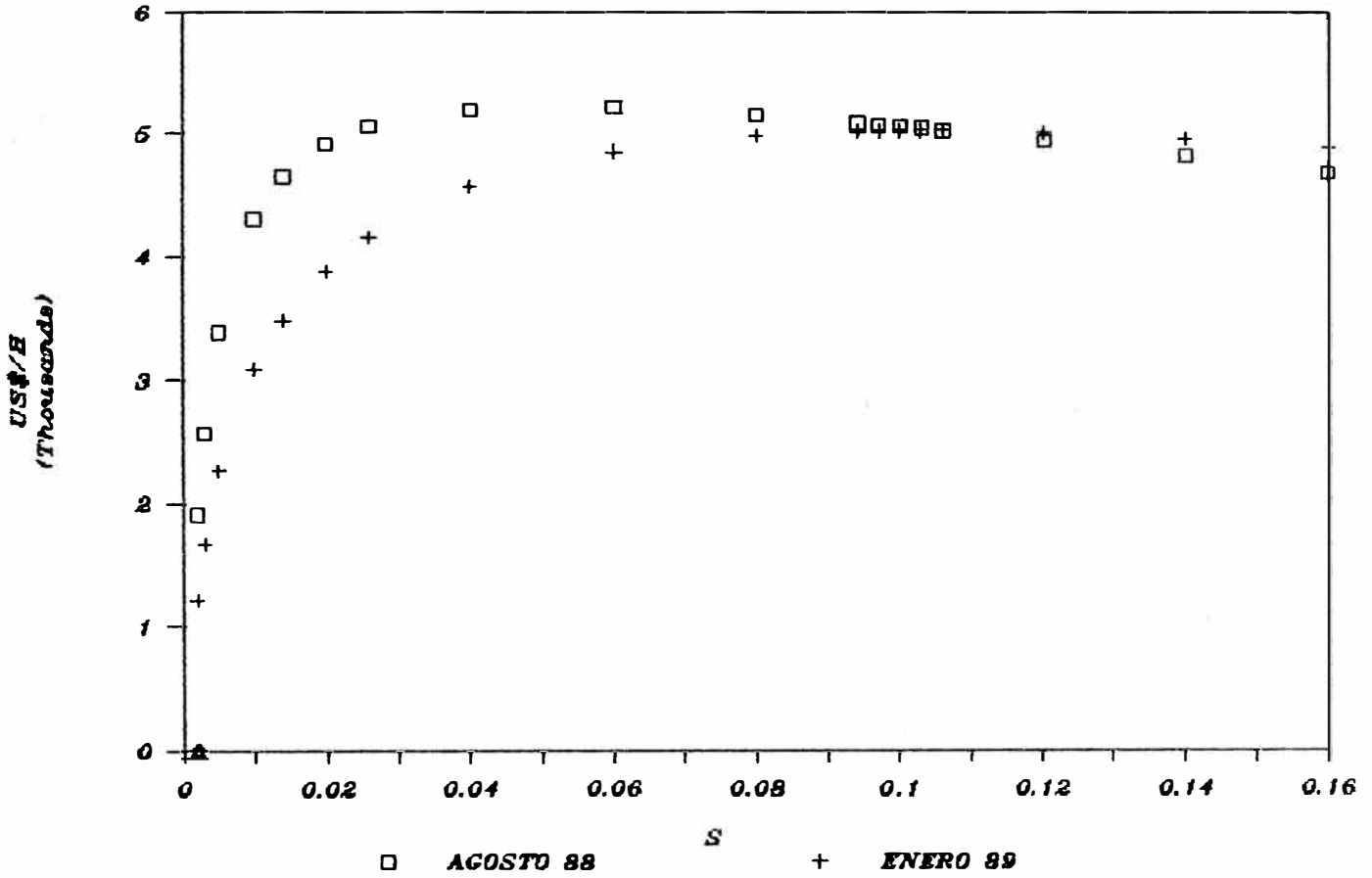


FIG. A.1.6

VAN15% VS TASA DE REPOSICION

CATALIZADOR A

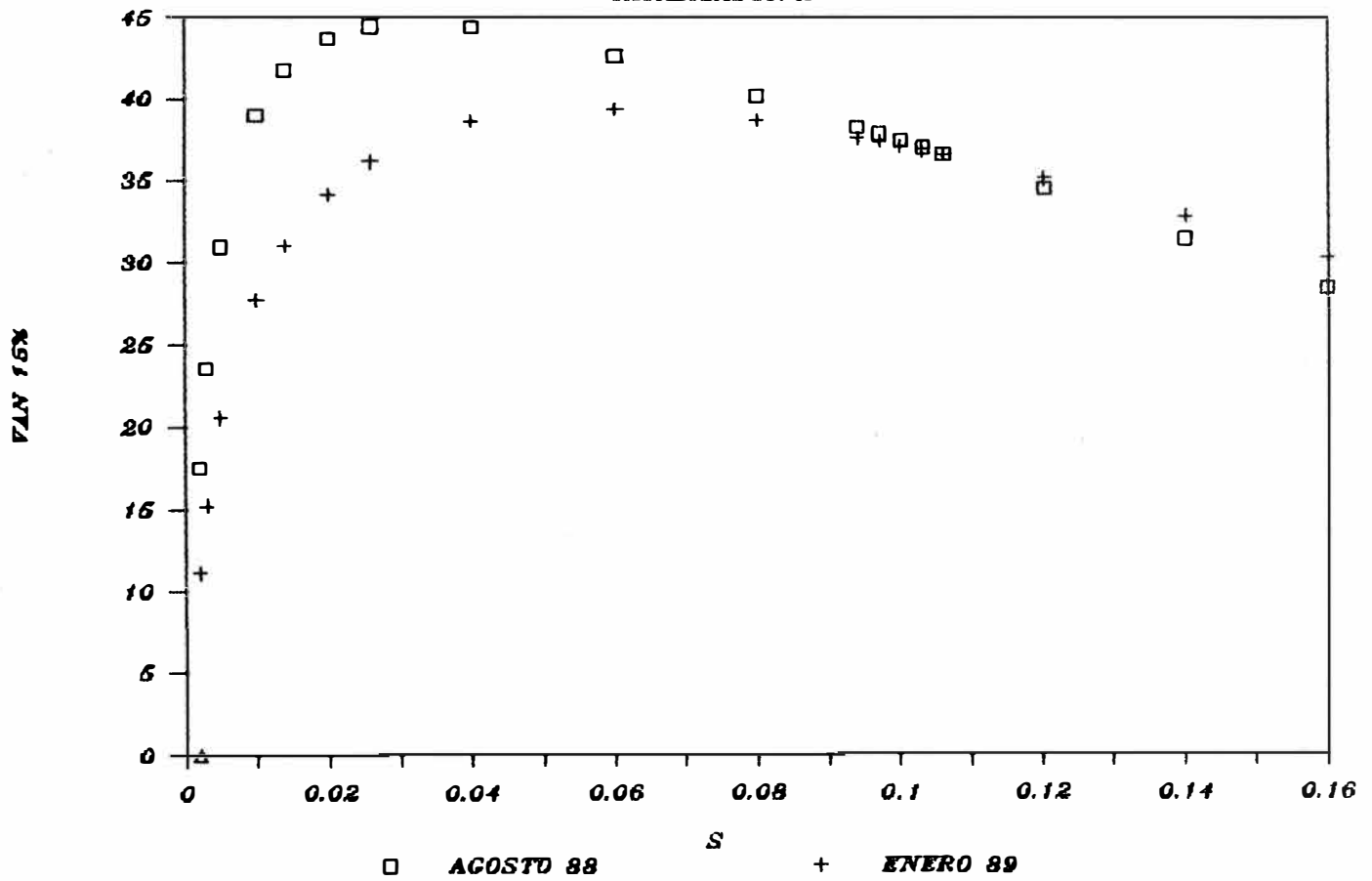


FIG. A.1.7

A.1.14 PREDICCIÓN DE LA CONVERSIÓN Y RENDIMIENTOS EN FUNCIÓN DE LA TASA DE REPOSICIÓN DEL CATALIZADOR .
PARA EL CATALIZADOR B

DATOS:

DE LA OPERACION.	DEL CATALIZADOR.	DE LA CARGA.	OTROS.
F ₀ (lbs/h)= 198000	A ₀ = 94.79	K _c = 460	r ₁ = 0.776
W ₁ (lbs) = 5340	k _d (1/día) = 0.004		r ₂₀ = 26.57
W ₂ (lbs) = 24939	C = 70986		E ₁ /R= 9248
W _r (lbs) = 168500	a _r = 0.51		E ₂ /R= 18100
C/O = 12.3	e = 412		Z = 0.88
Tr _x (F) = 970			Q = 0.54

CALCULOS INTERMEDIOS.

S ₁ (1/hr)= 37.07865	S=Tasa de reposición diaria de catalizador como fracción de inventario.(1/día)
S ₂ (1/hr)= 7.939372	R _r =S*(W ₁ +W ₂ +W _r)/24
t ₁ (hr) = 0.002192	W ₁ =Inventario de catalizador en el riser.(lbs)
t ₂ (hr) = 0.010240	W ₂ =Inventario de catalizador en la fase densa.(lbs)
B = 0.014043	W _r =Inventario de catalizador en el regenerador.(lbs).
d _c = 0.525207	
r ₂ = 0.054452	

A.1.14.1 CONVERSION/RENDIMIENTOS EN FUNCION A LA TASA DE REPOSICION DE CATALIZADOR.

TABLA DE RESULTADOS. PARA EL CATALIZADOR B

Rr	S	Ass	k+	ko	E	Y1	Y2	Yc	Yg	Yglp	Ylca	Yres
16.6	0.0020	32	32780.2	50.93	0.4170	0.5830	0.3162	0.0646	0.0362	0.0318	0.3148	0.2682
24.9	0.0030	41	48572.9	75.47	0.5145	0.4855	0.3852	0.0646	0.0647	0.0569	0.2622	0.2233
41.4	0.0050	53	78962.7	122.68	0.6327	0.3673	0.4615	0.0646	0.1067	0.0939	0.1983	0.1689
82.8	0.0100	68	148826.2	231.23	0.7646	0.2354	0.5220	0.0646	0.1779	0.1566	0.1271	0.1083
116.0	0.0140	74	199251.5	309.57	0.8130	0.1870	0.5278	0.0646	0.2206	0.1941	0.1010	0.0860
165.7	0.0200	79	266973.5	414.79	0.8535	0.1465	0.5167	0.0646	0.2721	0.2395	0.0791	0.0674
215.3	0.0260	82	326674.6	507.55	0.8770	0.1230	0.4985	0.0646	0.3138	0.2762	0.0664	0.0566
331.3	0.0400	86	442392.2	667.33	0.9061	0.0939	0.4547	0.0646	0.3869	0.3404	0.0507	0.0432
497.0	0.0600	89	566586.7	880.29	0.9252	0.0748	0.4049	0.0646	0.4557	0.4010	0.0404	0.0344
662.6	0.0800	90	659038.2	1023.93	0.9350	0.0650	0.3690	0.0646	0.5013	0.4412	0.0351	0.0299
778.6	0.0940	91	710906.1	1104.52	0.9394	0.0606	0.3498	0.0646	0.5251	0.4621	0.0327	0.0279
803.4	0.0970	91	720910.3	1120.06	0.9402	0.0598	0.3461	0.0646	0.5295	0.4659	0.0323	0.0275
828.3	0.1000	91	730594.7	1135.11	0.9410	0.0590	0.3427	0.0646	0.5337	0.4697	0.0319	0.0272
853.1	0.1030	91	739952.2	1149.64	0.9417	0.0583	0.3393	0.0646	0.5378	0.4732	0.0315	0.0268
877.9	0.1060	91	749006.2	1163.71	0.9423	0.0577	0.3361	0.0646	0.5417	0.4767	0.0311	0.0265
993.9	0.1200	92	787605.5	1223.68	0.9450	0.0550	0.3226	0.0646	0.5578	0.4909	0.0297	0.0253
1159.5	0.1400	92	834093.9	1295.91	0.9479	0.0521	0.3069	0.0646	0.5764	0.5072	0.0281	0.0240
1325.2	0.1600	92	872731.2	1355.94	0.9501	0.0499	0.2944	0.0646	0.5911	0.5202	0.0269	0.0230

RENDIMIENTO VS TASA DE REPOSICION

CATALIZADOR B

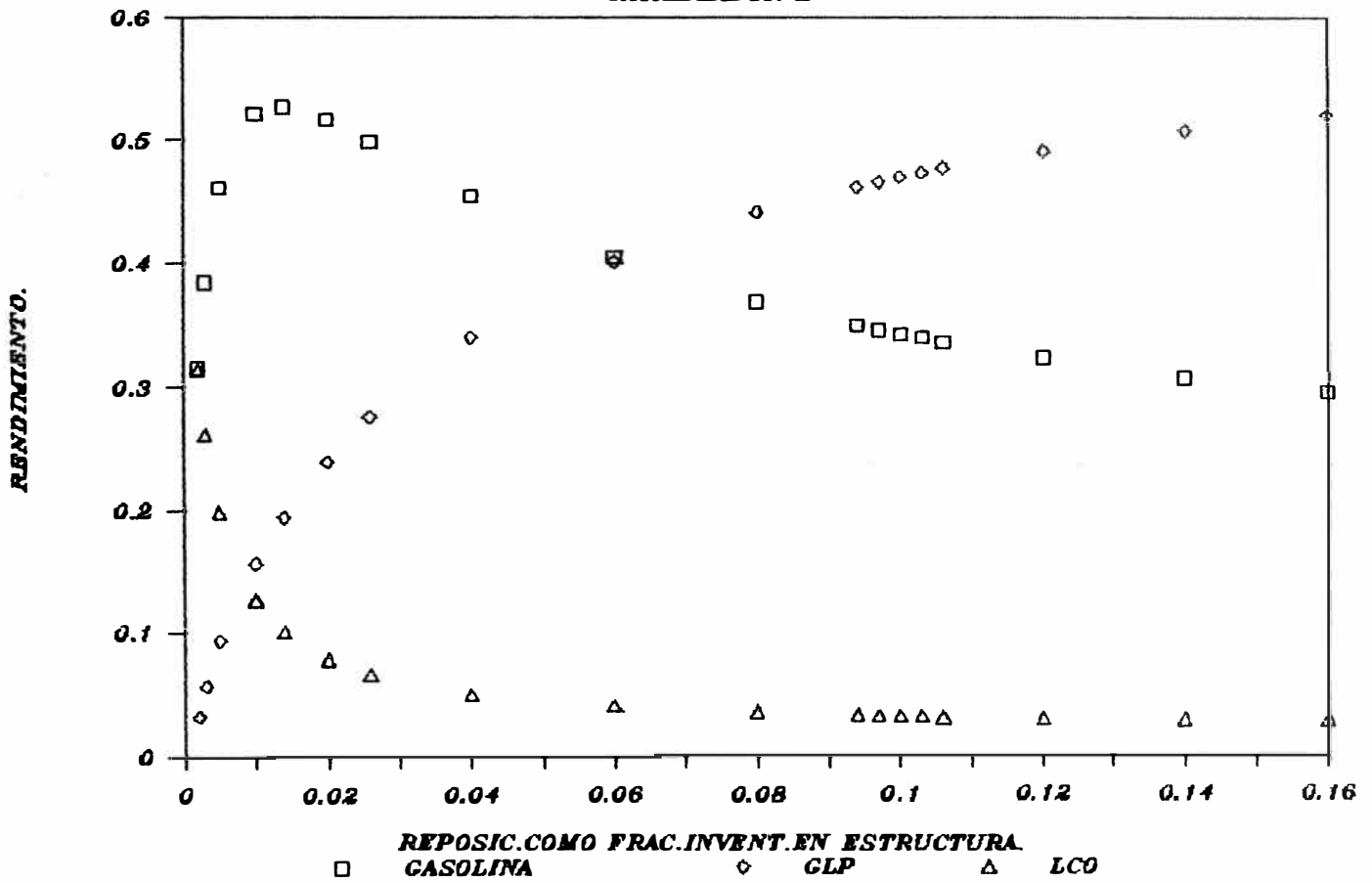


FIG. A.1.8

A.1.14.2 VALORIZACION ECONOMICA DE LA CARGA, PRODUCTOS, CATALIZADOR Y COSTO DE OPERACION.
PARA EL CATALIZADOR B

PRECIO (US\$/B1)	CLAVE	AGOSTO 88	ENERO 89	FACTOR (1b/b1)	OBSERVACIONES
Gasóleo Pesado	C1	12.58	13.59	318	Precio exportación.
GLP	Cg	17.64	25.61	188	Precio importación.
Gasolina	C2	20.72	15.87	255	Precio exportación.
LCO	Clco	19.09	22.49	324	Precio import. D-2
Residual	Cres	11.58	13.08	372	Precio exportación.
Costo de operación		1.6	1.73	318	
Catalizador (US\$/Lb)			1.05		

Fuente: Efecto Económico de Refinería Talara. Agosto 1988. RFTL-ECO-579-88

Efecto Económico de Refinería Talara. Enero 1989. RFTL-ECO-070-89

Nota de recibo Katakistiks Sales International Inc Catalyst Square. Valores FOB afectados por 2.1 para convertirlos a CIF planta.

A.1.15 CALCULO DE LA UTILIDAD HORARIA EN FUNCION A LA TASA
 DE REPOSICION DE CATALIZADOR PARA PERFILES DIFERENTES
 DE PRECIOS. PARA EL CATALIZADOR B
 TEMP. REACTOR $\alpha F =$ 970

S	AGOSTO 88 US\$/H	ENERO 89 US\$/H
0.002	2158.139	1392.940
0.003	2835.042	1875.209
0.005	3650.669	2538.030
0.010	4542.288	3531.577
0.014	4855.396	4065.480
0.020	5098.164	4670.687
0.026	5220.227	5134.381
0.040	5320.225	5895.752
0.060	5296.539	6539.629
0.080	5202.800	6903.356
0.094	5118.164	7059.744
0.097	5098.772	7085.547
0.100	5078.967	7109.097
0.103	5058.829	7130.481
0.106	5038.368	7149.850
0.120	4939.384	7216.903
0.140	4790.504	7260.001
0.160	4635.649	7258.202

UTILIDAD HORARIA VS TASA DE REPOSICION

CATALIZADOR B

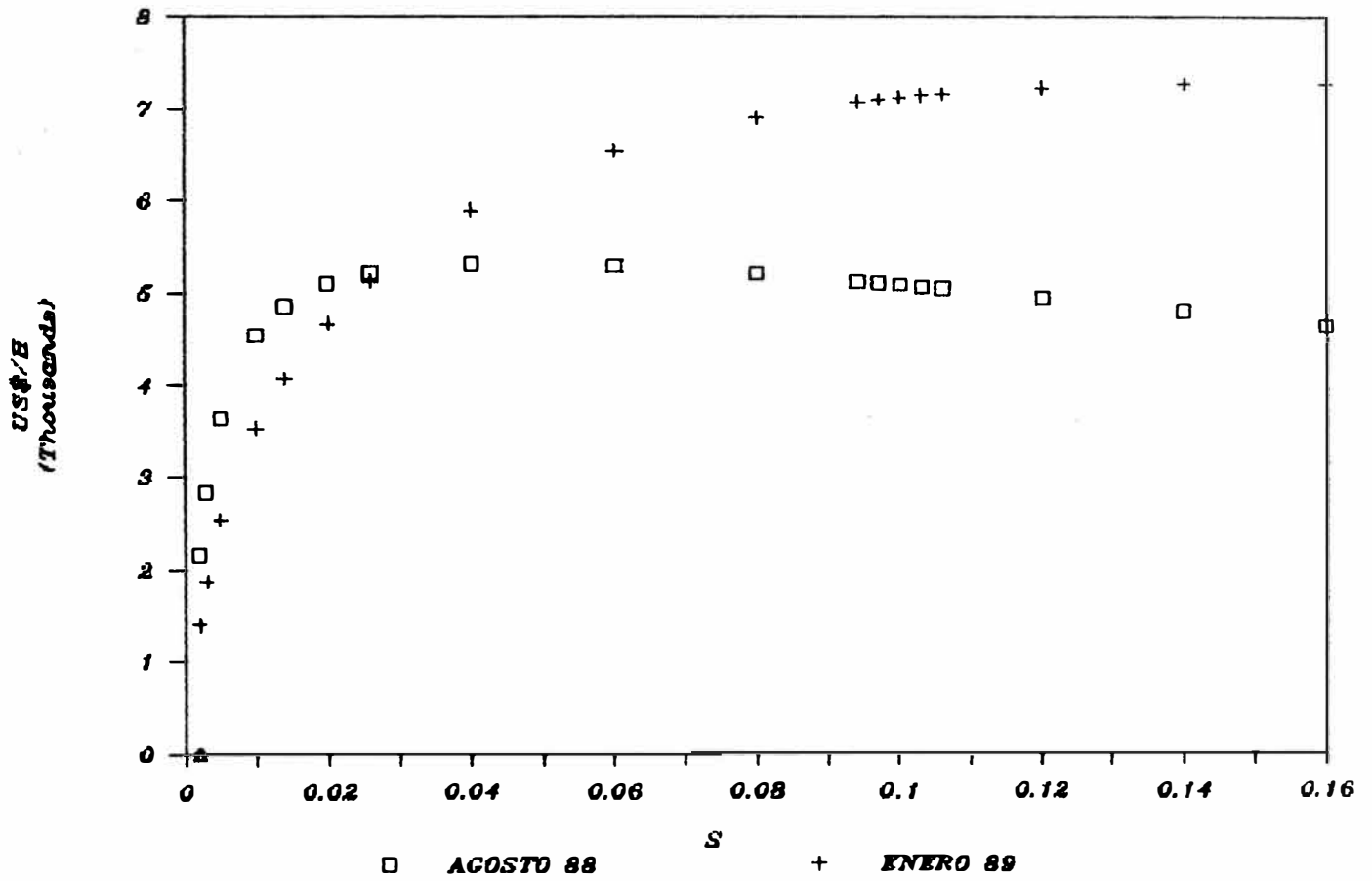


FIG. A.1.9

A.1.16.1 EVALUACION ECONOMICA-VALORIZACION AGOSTO 1988
 PARA EL CATALIZADOR B
 TEMPERATURA DE REACTOR $t_F = 970$

S (1/dia)	Rr lbs/h	Inv.2años MMUS\$	Utilidad MMUS\$	Depres. MMUS\$	M.Impon. MMUS\$	Imp35% MMUS\$	Uti.Neta MMUS\$	Fluj.Fond MMUS\$	VAN10% MMUS\$	VAN15% MMUS\$	VAN20% MMUS\$
0.002	16.6	0.305	18.91	0.15	18.75	6.56	12.19	12.34	21.1	19.8	18.5
0.003	24.9	0.457	24.83	0.23	24.61	8.61	15.99	16.22	27.7	25.9	24.3
0.005	41.4	0.762	31.98	0.38	31.60	11.06	20.54	20.92	35.5	33.2	31.2
0.010	82.8	1.524	39.79	0.76	39.03	13.66	25.37	26.13	43.8	41.0	38.4
0.014	116.0	2.134	42.53	1.07	41.47	14.51	26.95	28.02	46.5	43.4	40.7
0.020	165.7	3.048	44.66	1.52	43.14	15.10	28.04	29.56	48.2	45.0	42.1
0.026	215.3	3.961	45.73	1.98	43.75	15.31	28.44	30.42	48.8	45.5	42.5
0.040	331.3	6.095	46.61	3.05	43.56	15.25	28.31	31.36	48.3	44.9	41.8
0.060	497.0	9.143	46.40	4.57	41.83	14.64	27.19	31.76	46.0	42.5	39.4
0.080	662.6	12.189	45.58	6.09	39.48	13.82	25.66	31.76	42.9	39.4	36.3
0.094	778.6	14.323	44.84	7.16	37.67	13.19	24.49	31.65	40.6	37.1	34.0
0.097	803.4	14.779	44.67	7.39	37.28	13.05	24.23	31.62	40.1	36.6	33.5
0.100	828.3	15.236	44.49	7.62	36.87	12.91	23.97	31.59	39.6	36.1	33.0
0.103	853.1	15.693	44.32	7.85	36.47	12.76	23.70	31.55	39.0	35.6	32.5
0.106	877.9	16.151	44.14	8.08	36.06	12.62	23.44	31.51	38.5	35.1	32.0
0.120	993.9	18.284	43.27	9.14	34.13	11.94	22.18	31.32	36.1	32.6	29.6
0.140	1159.5	21.331	41.96	10.67	31.30	10.95	20.34	31.01	32.5	29.1	26.0
0.160	1325.2	24.378	40.61	12.19	28.42	9.95	18.47	30.66	28.8	25.5	22.5
								VAN Max.	48.8	45.5	42.5

A.1.16.2 EVALUACION ECONOMICA-VALORIZACION ENERO 1989
 PARA EL CATALIZADOR B
 TEMPERATURA DE REACTOR $\phi F = 970$

S (l/dia)	Rr lbs/h	Inv.2años MMUS\$	Utilidad MMUS\$	Depres. MMUS\$	M.Impon. MMUS\$	Imp35% MMUS\$	Uti.Neta MMUS\$	Fluj.Fond MMUS\$	VAN10% MMUS\$	VAN15% MMUS\$	VAN20% MMUS\$
0.002	16.6	0.305	12.20	0.15	12.05	4.22	7.83	7.98	13.5	12.7	11.9
0.003	24.9	0.457	16.43	0.23	16.20	5.67	10.53	10.76	18.2	17.0	16.0
0.005	41.4	0.762	22.23	0.38	21.85	7.65	14.20	14.58	24.5	22.9	21.5
0.010	82.8	1.524	30.94	0.76	30.17	10.56	19.61	20.38	33.8	31.6	29.6
0.014	116.0	2.134	35.61	1.07	34.55	12.09	22.46	23.52	38.7	36.1	33.8
0.020	165.7	3.048	40.92	1.52	39.39	13.79	25.60	27.13	44.0	41.1	38.4
0.026	215.3	3.961	44.98	1.98	43.00	15.05	27.95	29.93	48.0	44.7	41.8
0.040	331.3	6.095	51.65	3.05	48.60	17.01	31.59	34.64	54.0	50.2	46.8
0.060	497.0	9.143	57.29	4.57	52.72	18.45	34.27	38.84	58.2	54.0	50.2
0.080	662.6	12.189	60.47	6.09	54.38	19.03	35.35	41.44	59.7	55.2	51.1
0.094	778.6	14.323	61.84	7.16	54.68	19.14	35.54	42.70	59.8	55.1	50.9
0.097	803.4	14.779	62.07	7.39	54.68	19.14	35.54	42.93	59.7	55.0	50.8
0.100	828.3	15.236	62.28	7.62	54.66	19.13	35.53	43.15	59.6	54.9	50.7
0.103	853.1	15.693	62.46	7.85	54.62	19.12	35.50	43.35	59.5	54.8	50.5
0.106	877.9	16.151	62.63	8.08	54.56	19.10	35.46	43.54	59.4	54.6	50.4
0.120	993.9	18.284	63.22	9.14	54.08	18.93	35.15	44.29	58.6	53.7	49.4
0.140	1159.5	21.331	63.60	10.67	52.93	18.53	34.41	45.07	56.9	51.9	47.5
0.160	1325.2	24.378	63.58	12.19	51.39	17.99	33.41	45.59	54.7	49.7	45.3
								VAN Max.	59.8	55.2	51.1

VAN15% VS TASA DE REPOSICION

CATALIZADOR B

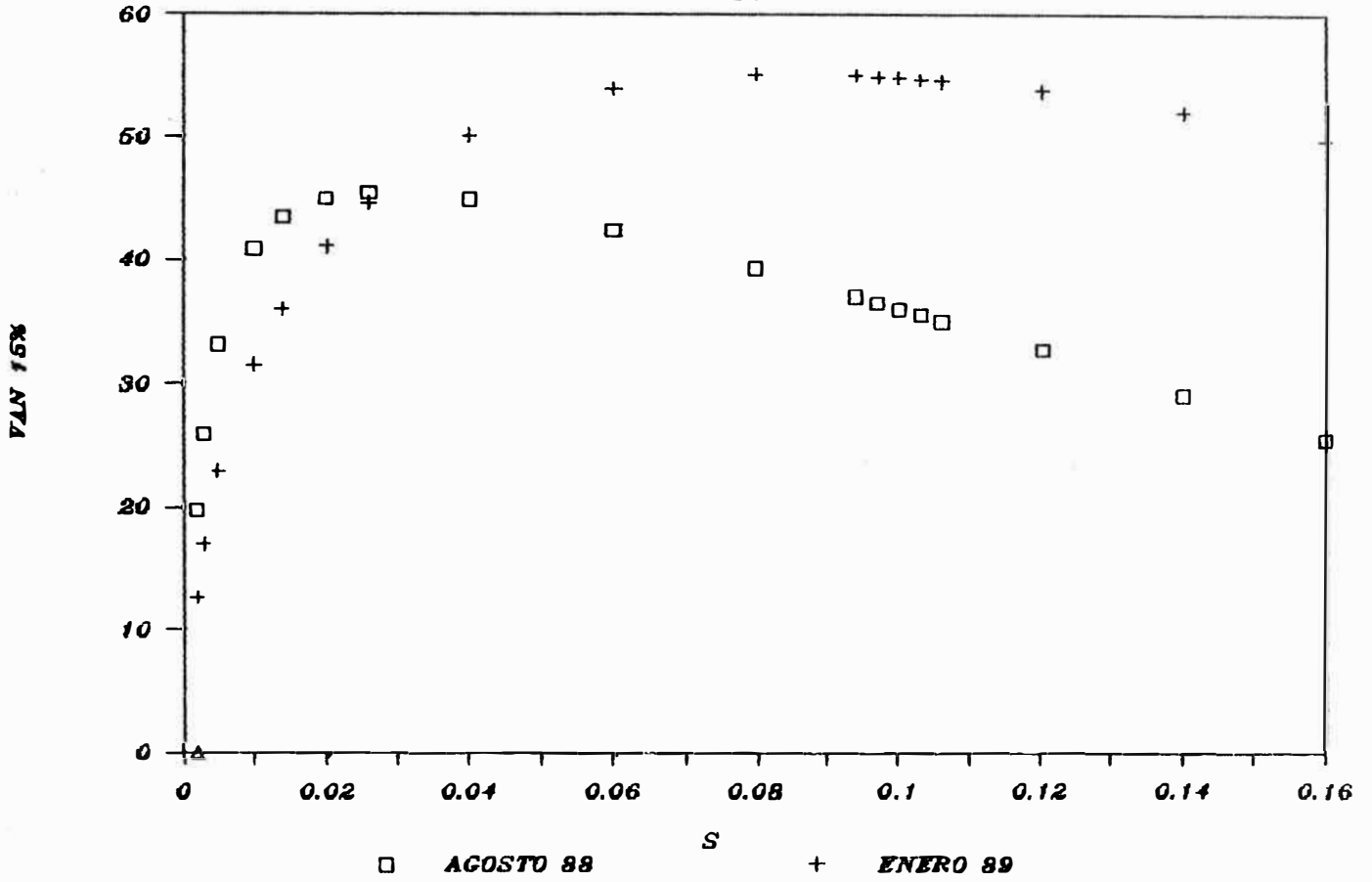


FIG. A.1.10

A.2.0 MODELOS EMPLEADOS

A.2.1 DESARROLLO DEL MODELO CINETICO PARA EL CALCULO DE LA CONVERSION EN LA REACCION DE CRAQUEO CATALITICO.

Para el riser:

$$y_1 \xrightarrow{k_0} a_1 y_2 + y_3$$

y_1 = Fracción en peso de la carga fresca.

y_2 = Fracción en peso de la gasolona.

y_3 = Fracción en peso de gas + coque.

$$F_0 \frac{dy_i}{dw} = -R_i$$

$$R_i = -k_0 y_1^2$$

$$dw = \rho_{cat} A_c dz$$

$$\frac{F_0 dy_i}{\rho_{cat} A_c dz} = -k_0 y_1^2$$

$$\frac{dy_i}{dz} = \frac{\rho_{cat} A_c k_0 y_1^2}{F_0}$$

$$k_0 = a_r e^{(-\theta t_1 x)} \quad ; x = z/L$$

$$\frac{dy_i}{dz} = \frac{\rho_{cat} A_c k_0 e^{(-\theta t_1 x)} y_1^2}{F_0}$$

$$\frac{dy_i}{dx} = \frac{\rho_{cat} A_c L a_r e^{(-\theta t_1 x)} k_0 y_1^2}{F_0}$$

$$S_1 = \frac{F_0}{\rho_{cat} A_c L}$$

$$\frac{dy_i}{dx} = \frac{k_0 a_r e^{(-\theta t_1 x)} y_1^2}{S_1}$$

$$\frac{dy_i}{y_1^2} = \frac{k_0 a_r e^{(-\theta t_1 x)} dx}{S_1}$$

$$-\left[\frac{1}{y_1}\right] - 1 = \frac{k_o a_r}{S_1 @ t_1} (e^{-@t_1} - 1)$$

$$[c/o] = 1/t_1 S_1$$

$$(1) \quad \frac{1}{y_1} - 1 = \frac{k_o a_r [c/o]}{@} (1 - e^{-@t_1})$$

Para cama fluida:

$$F_o \frac{dy_1}{dw} = -k_o y_1^2$$

Si se asume catalizador en mezcla completa:

$$F_o \frac{dy_1}{dw} = \frac{k_o a_r e^{-@t_1}}{1 + @t_2} y_1^2$$

$$t_2 = \frac{1}{[c/o] S_2} \quad ; \quad S_2 = F_o / w_2 \quad ; \quad t_2 = \frac{w_2}{[c/o] F_o}$$

$$F_o \frac{dy_1}{y_1^2} = \frac{k_o a_r e^{-@t_1}}{1 + \frac{@w_2}{[c/o] F_o}} dw$$

$$(2) \quad \frac{1}{y_{1e}} - \frac{1}{y_{1r}} = \frac{k_o [c/o] a_r e^{-@t_1}}{@ \left(\frac{1}{@t_2} + 1 \right)}$$

Relacionando 1 con 2 se tiene:

$$1/y_{1e} = \frac{k_o (c/o) a_r e^{-@t_1}}{(1/t_2) + @} + 1/y_{1r}$$

$$(1 - y_{1e})/y_{1e} = \frac{k_o (c/o) a_r e^{-@t_1}}{(1/t_2) + @} + (1 - y_{1r})/y_{1r}$$

$$E/(1-E) = \frac{k_o (c/o) a_r e^{-@t_1}}{(1/t_2) + @} + \frac{k_o (c/o) a_r (1 - e^{-@t_1})}{@}$$

$$(3) \quad E/(1-E) = \frac{k_o (c/o) a_r (1 - (e^{-@t_1} / (1 + @t_2)))}{@}$$

A.2.2 MODELO PARA EL CALCULO DEL RENDIMIENTO DE COKE.

Para el riser:

$$\frac{dN}{dt} = K_{ca,r} e^{-\theta t}$$

$$dN = K_{ca,r} e^{-\theta t} dt$$

$$(4) \quad \begin{aligned} N_{\theta 1} - N_r &= -(K_{ca,r}/\theta) (e^{-\theta t_1} - 1) \\ N_{\theta 1} - N_r &= (K_{ca,r}/\theta) (1 - e^{-\theta t_1}) \end{aligned}$$

Para la cama fluida:

$$\frac{dN}{dt} = K_{ca}$$

Si catalizador en mezcla completa.

$$\frac{dN}{dt} = \frac{K_{ca,r} e^{-\theta t_1}}{1 + \theta t_2}$$

$$(5) \quad N_{\theta 2} - N_{\theta 1} = \frac{K_{ca,r} e^{-\theta t_1}}{\theta (1 + (1/\theta t_2))}$$

Sumando 4 y 5 se obtiene el delta de coque para el riser mas la cama fluida.

$$N_{\theta 2} - N_r = (K_{ca,r}/\theta) (1 - e^{-\theta t_1}) + \frac{e^{-\theta t_1}}{1 + (1/\theta t_2)}$$

$$(6) \quad N_{\theta 2} - N_r = (K_{ca,r}/\theta) (1 - (e^{-\theta t_1} / (1 + \theta t_2)))$$

A.2.3 CALCULO DE LA CONVERSION EN FUNCION DEL COKE.

De las relaciones 3 y 6 se tiene:

$$E/(1-E) = (K_0/K_c) (c/o) (N_{g2} - N_r)$$

Observando la relación 6:

$$N_{g2} - N_r = (K_{car}/\theta) \left(1 - \frac{e^{-\theta t_1}}{1 + \theta t_2}\right)$$

donde si consideramos N_0 el contenido de coque (%w) en el catalizador tal que la actividad sea cero; independiente de t_2 debe cumplirse que cuando t_1 tiende al infinito, el delta de coque debe ser igual a $N_0 - N_r$, por tanto:

$$N_0 - N_r = (K_{car}/\theta)$$

Ademas si N_r es igual a cero, $a_r = 1$, por tanto $N_0 = K_c/\theta$, la conclusión es que la actividad del catalizador regenerado aparece como una función lineal del contenido de coque en el catalizador regenerado en la siguiente manera.

$$a_r = 1 - (N_r/N_0) \text{ , y generalizando:}$$

$$a_i = 1 - (N_i/N_0)$$

A.2.4 CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION POR COKE.

Se dedujo en su oportunidad que:

$$(7) \quad N_{g2} - N_r = (K_{car}/\theta) \left(1 - \frac{e^{-\theta t_1}}{1 + \theta t_2}\right)$$

Haremos $DC = N_{g2} - N_r$ (=Delta de coke)

Si $a_r = 1 - (N_r/N_0)$ y $(K_c/\theta) = N_0$ entonces:

$(K_{car}/\theta) = N_0 - N_r$ y reemplazando en 7 se tiene:

$$DC = (N_0 - N_r) \left(1 - \frac{e^{-\theta t_1}}{1 + \theta t_2}\right)$$

$$(8) \quad N_0 = N_r + \frac{DC}{1 - \frac{e^{-K_c t_1 / N_0}}{1 + (K_c t_2 / N_0)}}$$

De la evaluación del reactor y del catalizador se pueden obtener valores para DC , t_1 , t_2 y N_r .

K_c se aproxima según $N_0 = 1.12 (\%wt_{coke}/cat)$ por referencia de Eduardo Barreiro (28) en primera aproximación.

A.2.6 PREDICCIÓN DE LA CONVERSION Y RENDIMIENTOS EN FUNCION DE LA TASA DE REPOSICION DE CATALIZADOR.

DE LA CONVERSION.-

$$A_{ss} = \frac{A_0 R}{R + K_d}$$

$$K_+ = C_1 \frac{A_{ss}}{100 - A_{ss}} \quad ; \quad K_0 = (K_+) e^{(-E/RT)}$$

$$S_1 = \frac{F_0}{W_1} \quad ; \quad S_2 = \frac{F_0}{W_2}$$

$$T_1 = \frac{1}{(c/o) S_1} \quad ; \quad T_2 = \frac{1}{(c/o) S_2}$$

$$B_+ = \frac{(c/o) a r}{@} \left(1 - \frac{e^{(-@T_1)}}{1 + @T_2} \right)$$

$$(1) \quad E = \frac{(B_+) K_0}{1 + (B_+) K_0}$$

$$(2) \quad Y_1 = 1 - E$$

DEL RENDIMIENTO DE GASOLINA.-

$$R_1 = C_2$$

$$R_{20} = C_3$$

$$R_2 = R_{20} e^{-(E_2 - E_1)/RT}$$

$$Y_2 = R_1 (-Y_1 + e^{R_2(Y_1-1)}/Y_1 + R_2 e^{-R_2/Y_1} (-\ln Y_1 + (R_2^2/24) ((1/Y_1)^2 - 1) + R_2 ((1/Y_1) - 1)))$$

DEL RENDIMIENTO DE GASES MAS COKE.-

$$Y_3 = 1 - Y_1 - Y_2$$

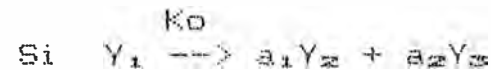
A.2.5 DESARROLLO DEL MODELO CINETICO PARA EL CALCULO DEL RENDIMIENTO DE GASOLINAS.

Para las reacciones de craqueo catalítico se tiene:

$$R_1 = k_1 K_1 Y_1^2$$

Para las reacciones de gasolina se observa:

$$R_2 = k_2 K_2 Y_2$$



entonces:

$$F_0 \frac{dY_1}{dW} = -k_1 K_0 Y_1^2$$

$$F_0 \frac{dY_2}{dW} = -a_1 k_1 K_0 Y_1^2 - k_2 K_2 Y_2$$

Weekman demostró: $k_1 = k_2$
Haciendo $K_1 = a_1 K_0$

$$F_0 \frac{dY_2}{dW} = k_1 (K_1 Y_1^2 - K_2 Y_2)$$

Si $Q_1 = k_1 K_1$; $Q_0 = k_1 K_0$; $Q_2 = k_1 K_2$; $dU = dW/F_0$
tenemos:

$$(5) \quad \frac{dY_2}{dU} = Q_1 Y_1^2 - Q_2 Y_2$$

$$(6) \quad \frac{dY_1}{dU} = -Q_0 Y_1^2$$

de 6 (S es la función integral)

$$S \frac{Y_1}{Y_0} Y_1^{-2} = -Q_0 U \int \frac{U}{U_0}$$

Si:

$$dU = \frac{dW}{F_0} = \frac{A_t d_c m_t dX}{F_0}$$

cuando $Y_0=1 \rightarrow X=0 ; U=0$

por tanto:

$$(7) \quad -Y_1^{-1} + 1 = -Q_0 U$$

reemplazando 7 e 5

$$(8) \quad \frac{dY_2}{dU} + Q_2 Y_2 = \frac{Q_1}{(Q_0 U + 1)^2}$$

considerando la ecuación homogénea

$$\frac{dY_2}{dU} + Q_2 Y_2 = 0$$

$$(9) \quad Y_2 = C e^{-Q_2 U}$$

buscando la solución general

$$(10) \quad Y_2 = C(U) e^{-Q_2 U}$$

10 en 8

$$(11) \quad C'(U) e^{-Q_2 U} + C(U) e^{-Q_2 U} (-Q_2) = \frac{Q_1}{(Q_0 U + 1)^2}$$

$$Q_2 C(U) e^{-Q_2 U} = \frac{Q_1}{(Q_0 U + 1)^2}$$

$$C'(U) = \frac{Q_1 e^{Q_2 U}}{(Q_0 U + 1)^2}$$

$$\text{si } Q_0 U + 1 = Z \quad ; \quad Q_0 dU = dZ$$

$$(12) \quad U = (Z-1)/Q_0$$

$$dC(Z) = \frac{Q_1 e^{Q_2 (Z-1)/Q_0}}{Z^2} dZ$$

$$\text{si } R_1 = Q_1/Q_0 \quad ; \quad R_2 = Q_2/Q_0$$

$$C(Z) = R_1 e^{-R_2 Z} (-e^{-R_2 Z})/Z + C_1 + R_2 \int \frac{e^{-R_2 Z}}{Z} dZ$$

reemplazando en 10

$$Y_2 = e^{(-R_2(Z-1))} (R_1 e^{(-R_2)} \left(- \frac{e^{R_2 Z}}{Z} + C_1 + \int_{Z_0}^Z \frac{e^{R_2 Z}}{Z} dZ \right))$$

cuando $X=0$; $U=0$; $Z_0=1$; $Y_2=0$ $\rightarrow C_1=e^{R_2}$

reemplazando ademas

$$Z=1/Y_1$$

$$(14) Y_2 = R_1 e^{(-R_2/Y_1)} (-Y_1 e^{(R_2/Y_1)} + e^{R_2} + \int_{Z_0}^Z \frac{e^{R_2 Z}}{Z} dZ)$$

aproximando

$$\int_{Z_0}^Z \frac{e^{R_2 Z}}{R_2 Z} (R_2 dZ) = \ln(R_2 Z) + R_2 Z + \frac{(R_2 Z)^2}{2^2!} + \dots$$

$$- (\ln(R_2 Z_0) + R_2 Z_0 + \frac{(R_2 Z_0)^2}{2^2!} + \dots)$$

como $Z_0=1/Y_0=1$; $Z=1/Y$

$$(15) \int_{Z_0}^Z \frac{e^{R_2 Z}}{R_2 Z} (R_2 dZ) = \ln(Y_1^{-1}) + \frac{R_2^2}{24} \left(\frac{1}{Y_1^2} - 1 \right) + R_2 \left(\frac{1}{Y_1} - 1 \right)$$

por tanto:

$$Y_2 = R_1 (-Y_1 + e^{R_2(1-1/Y_1)} + R_2 e^{-R_2/Y_1} (\ln Y_1^{-1} + (R_2^2/24)((1/Y_1^2)-1) + R_2((1/Y_1)-1)))$$

A.2.6 PREDICCIÓN DE LA CONVERSIÓN Y RENDIMIENTOS EN FUNCIÓN DE LA TASA DE REPOSICIÓN DE CATALIZADOR.

DE LA CONVERSIÓN.-

$$A_{ss} = \frac{A_0 R}{R + K_d}$$

$$K^+ = C_1 \frac{A_{ss}}{100 - A_{ss}} \quad ; \quad K_0 = (K^+) e^{(-E/RT)}$$

$$S_1 = \frac{F_0}{W_1} \quad ; \quad S_2 = \frac{F_0}{W_2}$$

$$T_1 = \frac{1}{(c/o) S_1} \quad ; \quad T_2 = \frac{1}{(c/o) S_2}$$

$$B^+ = \frac{(c/o) a r}{@} \left(1 - \frac{e^{(-@T_1)}}{1 + @T_2} \right)$$

$$(1) \quad E = \frac{(B^+) K_0}{1 + (B^+) K_0}$$

$$(2) \quad Y_1 = 1 - E$$

DEL RENDIMIENTO DE GASOLINA.-

$$R_1 = C_2$$

$$R_{20} = C_3$$

$$R_2 = R_{20} e^{-(E_2 - E_1)/RT}$$

$$Y_2 = R_1 (-Y_1 + e^{R_2(Y_1-1)}/Y_1 + R_2 e^{-R_2/Y_1} (-\ln Y_1 + (R_2^2/24) ((1/Y_1)^2 - 1) + R_2 ((1/Y_1) - 1)))$$

DEL RENDIMIENTO DE GASES MAS COKE.-

$$Y_3 = 1 - Y_1 - Y_2$$

DEL RENDIMIENTO DEL COKE

$$K_c = C_7$$

$$\theta = C_4$$

$$a_r = C_5$$

$$dC = \frac{K_c a_r}{\theta} \left(1 - \frac{e^{-\theta T_1}}{1 + \theta T_2} \right)$$

$$dC = \frac{(B+)K_c}{c/o}$$

$$Y_c = (B+)K_c / 100$$

RENDIMIENTO DE GASES

$$Y_g = Y_3 - Y_c$$

RENDIMIENTO DE GLP.

$$Z = C_5$$

$$Y_{glp} = Z Y_g$$

RENDIMIENTO DE LCO Y RESIDUAL.

$$Q = C_6$$

$$Y_{lco} = Q Y_1$$

$$Y_{res} = (1-Q) Y_1$$

A.3.0 ANALISIS DE MICROACTIVIDAD MAT

La prueba de microactividad MAT es un método estandarizado para determinar propiedades catalíticas como actividad, selectividad, tendencia al coke y al hidrógeno en catalizadores FCC.

El equipo utilizado consta de cinco módulos según el cuadro A.3.1 Con el fin de definir como única variable al catalizador, para Katalistiks, se estandarizan condiciones de operación y caracterización de carga según los cuadros A.3.2 y A.3.3, aunque la tendencia es utilizar como carga la misma que se utiliza en la unidad comercial de interés.

Se considera que con la información obtenida en el MAT sólo es factible comparar un catalizador con otro ya que no permite predecir por sí mismo rendimientos en la unidad comercial.

El análisis en los reactores MAT-lecho fijo se dificulta al no poderse obtener tiempos de residencia cortos, como en la unidad comercial. Sin embargo en 1983 la compañía Davidson (29) informaba que los errores producidos eran pequeños cuando los tiempos de contacto no excedían los 75 segundos, añadía además que las curvas de rendimientos debían generarse variando la conversión a coke constante en el catalizador.

El MAT al tener un tiempo de contacto alto presenta mayor tendencia al coke e hidrógeno que los tipos riser o lecho fluidizado. Davidson concluía que las selectividades eran independientes del tipo de reactor empleado siempre que la evaluación se realizara a conversión constante.

CUADRO A.3.1

COMPONENTES DE EQUIPO.

- Módulo para entrega de nitrógeno.
- Módulo para carga de gasóleo.
- Módulo de colección de productos líquidos.
- Módulo de colección de productos gaseosos.
- Módulo de reacción.

CUADRO A.3.2

CONDICIONES DE OPERACION

-Cantidad de catalizador (gr)	4.0
-Cantidad de carga (gr)	1.3
-Relación C-O	3.0
-Tiempo de reacción (seg)	75
-Velocidad espacial (h^{-1})	15
-Temperatura del reactor ($^{\circ}C$)	482

CUADRO A.3.3

CARACTERIZACION DE CARGA

-Destilación:

PIE 198 $^{\circ}C$

5% 262

50% 412

95% 552

PFE 572

-S (%wt) 0.64

-Coke (%wt) 0.21

-Kuop 12.0

A.4.0 GLOSARIO DE TERMINOS

Y_i =Fracción en peso de la carga no reaccionada.
 Y_o =Idem,a la entrada del riser.
 Y_{ir} =Idem,a la salida del riser.
 Y_{ic} =Idem,a la salida de la cama fluidizada.
 F_o =Flujo de la carga de alimentación(Lbs/hr).
 c/o =Relación de catalizador/aceite.
 t_1 =Tiempo de residencia del catalizador en el riser.(h)
 t_2 =Idem,en la cama fluidizada.(h).
 w_1 =Peso del catalizador en el riser(lbs).
 w_2 =Peso del catalizador en la cama fluidizada(lbs).
 S_1 =Velocidad espacial en el riser(1/h).
 S_2 =Velocidad espacial en la cama fluidizada.(1/h).
 N_i =Contenido de coque por libra de catalizador(lbi/lbcat).
 N_r =Idem,para el catalizador regenerado.
 Ng_1 =Idem,para el catalizador a la salida del riser.
 Ng_2 =Idem,para el catalizador en la cama fluidizada.
 a_i =Actividad del catalizador.
 a_r =Actividad del cat. regenerado.
 ag_1 =Actividad del cat. a la salida del riser.
 ag_2 =Actividad del cat. en la cama fluidizada.
 N_o =Contenido de coke en el catalizador tal que la actividad es cero.(lbC/Lb cat)
 ρ_{cat} =densidad del catalizador.(lb/p3).
 A_t =Sección del reactor.(pug2)
 K_o =Constante de reacción del gasóleo.(1/h).
 K_+ =Factor de frecuencia de la constante de reacción del gasóleo.(1/h).
 Y_2 =Fracción en peso de la gasolina en corriente de salida.
 Y_3 =Idem,para coke mas gases.
 E =Conversión.
 K_c =Constante de coke.
 DC =Delta coque ($Ng_2 - N_r$)
 R_1 =Selectividad inicial de la gasolina.
 R_2 =Razón de sobre craqueo.
 $@$ =Constante de desactivación por coke(1/h).
 K_d =Constante de desactivación hidrotérmica.(1/dia).
 A_{ss} =Actividad Mat del catalizador de equilibrio(=MAT).
 A_o =Actividad del catalizador virgen.
 S =Tasa de reposición diaria del catalizador como fracción de inventario.
 E_1 =Energía de activación en la reacción $Y_1 \rightarrow a_1 Y_2 + Y_3$
 E_2 =Energía de activación en la reacción $Y_2 \rightarrow Y_3$
 Tr_x =Temperatura del reactor(F).