

Estudio para la conformidad, puesta en marcha y validación de la micro planta ACE (Advanced Cracking Evaluation)

Amaia Egido Balzategui

Máster en Ingeniería Química



MÁSTERES
DE LA UAM
2018 - 2019

Facultad de Ciencias



MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2018-19

Trabajo Fin de Master

ESTUDIO PARA LA CONFORMIDAD, PUESTA EN MARCHA Y VALIDACIÓN DE LA MICRO PLANTA ACE (ADVANCED CRACKING EVALUATION)

Autor: Amaia Egido Balzategui

Directores:

Nieves Álvarez Rodríguez (Desarrolladora de Procesos Advisor, Repsol)

Pepe Palomar Herrero (Profesor titular UAM)

Colaborador/es:

Ana Sánchez Sánchez

(Científica de optimización y simulación de procesos, Repsol)

Equipo FCC Repsol

Agradecimientos:

A mi extensa familia, la no elegida y la que sí, por el apoyo incondicional y la paciencia infinita que me demuestran cada día. Gracias por estar siempre ahí, sin vosotr@s no sería quien soy.

A todos los compañer@s que he tenido la suerte de encontrarme en mi vida profesional, de todos he aprendido en lo profesional y en lo personal.

A David Moreno, Gustavo Montañez, Rebeca Yuste, Ana Sanchez, Nieves Álvarez y Rubén Miravalles, unos enormes profesionales de los que tanto aprendo y siempre entre risas.

A todo el equipo de Recursos Experimentales del Centro de Tecnología de Repsol, con los que sigo aprendiendo todos los días y siempre están dispuestos a echar una mano.

1 Contenido

1.	RESUMEN.....	1
2.	INTRODUCCIÓN	3
2.1	DESCRIPCIÓN PROCESO Y EQUIPOS	4
2.1.1	PROCESO FCC (Fluid Catalytic Cracking)	4
2.1.2	PLANTA PILOTO DCR (Davison Circulating Riser)	7
2.1.3	ACE (Advanced Cracking Evaluation) (3)	9
3.	OBJETIVOS (1-2 páginas)	12
4.	METODOLOGÍA/HERRAMIENTAS DE CÁLCULO.....	12
5.	SOLUCIÓN TÉCNICA/RESULTADOS	18
5.1	Puesta en marcha (PEM)	18
5.2	Validación y conformidad	25
5.2.1	Estudio de las variables de operación	26
5.2.2	Correlación U.I vs PP vs ACE	34
6.	CONCLUSIONES	38
7	BIBLIOGRAFÍA.....	39
8	ANEXOS.....	40

1. RESUMEN

El proceso de **craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC)** es uno de los procesos de refino cuya tecnología se considera madura. Y aunque así es, se trata de un proceso que posee gran versatilidad y sufre continuas innovaciones, con el fin de adaptarse a los cambios que demanda el mercado. La unidad de FCC procesa volúmenes elevados, por lo que pequeñas mejoras en las conversiones, en la calidad de los productos o el mejor aprovechamiento de recursos, producen importantes beneficios en las empresas refineras. Por este motivo, al igual que se requieren de las mejores tecnologías en catalizadores y aditivos, también es necesario evaluar/determinar las mejores metodologías y equipos del mercado para testar dichos catalizadores y asegurar que se seleccionan las mejores tecnologías en las unidades industriales. Es por ello que durante años, en la compañía Repsol se han realizado numerosas evaluaciones de catalizadores para las diferentes unidades de FCC y se han desarrollado mejoras en la metodología de evaluación de catalizadores de FCC con el uso de diferentes equipos de laboratorios. Hasta el momento, las evaluaciones de catalizadores realizadas en el Centro de Tecnología de Repsol se han realizado haciendo uso de la planta piloto DCR (Davison Circulating Riser), debido a su capacidad de reproducir adecuadamente los rendimientos y selectividad a productos de las unidades comerciales. El procedimiento interno utilizado en las evaluaciones de catalizadores de FCC ha ido evolucionando incluyendo mejoras en el proceso, desde el definido en el año 2002 hasta el actual. (1)

Para una evaluación de catalizadores precisa del FCC, lo más idóneo es emplear una planta piloto que al operar con circulación continua de catalizador, gradientes de temperatura y tiempos de contacto del orden de los de la unidad industrial, reproducen adecuadamente los rendimientos y selectividades a productos que se obtienen a escala industrial. Sus principales desventajas son su alto coste de adquisición, elevada complejidad, requiere una gran cantidad de materias primas, elevado tiempo de experimentación y alto coste asociado.

Por eso, las pruebas a escala de laboratorio, juegan un papel importante en las evaluaciones de catalizadores (1). El MAT (Micro Activity Test) o el método mejorado MAT-SCT (“Short Contact Time”) eran las técnicas más extendidas en el seguimiento de la actividad del catalizador de equilibrio en las unidades industriales y en el control de calidad de partidas de catalizador fresco, dado que se trata de una técnica útil, económica y rápida. Este ensayo, estandarizado bajo la norma ASTM D3907, consiste en hacer pasar una carga estándar sobre el catalizador a una temperatura de reacción determinada. A diferencia de las unidades industriales, el reactor MAT consiste en un lecho fijo que emplea altos tiempos de contacto

(75 s., según norma). A la hora de realizar estudios, ya sea de cargas, aditivos, catalizadores o de proceso, presenta una serie de inconvenientes, siendo el principal que el orden de rendimientos, selectividades y calidad de los productos obtenidos no se corresponden con los obtenidos en la unidad comercial, siendo el rendimiento en coque el factor de discrepancia más acusado en la mayoría de los casos (1).

Para tratar de aproximarse un poco más al desempeño de las unidades comerciales sin perder en la rapidez del ensayo, Kayser Technology, Inc. desarrolló el equipo de laboratorio **ACETH (Advanced Cracking Evaluation Technology)**. Desde su introducción, los equipos ACE han dominado el mercado para equipos de FCC a escala laboratorio, sustituyendo a los MAT, ya que suponen una mejora considerable al realizar las reacciones en lecho fluidizado (3). Se consideran actualmente el método estándar, así como el caballo de batalla para estudios a escala laboratorio para el proceso de FCC. Por ello, desde Repsol se han realizado estudios comparativos previos (con contratación científica externa) del desempeño entre el ACE y la planta piloto DCR (2), con el fin de evaluar el potencial uso del equipo ACE como sustitución o complemento a la planta piloto. Fruto de estos estudios, se materializó la compra de una microplanta ACE desde la dirección de Tecnología de Repsol.

Por ello, la definición de este estudio se centra primero en evaluar la robustez del equipo en cuanto a repetitividad y diferentes condiciones de operación, resultando ambas muy satisfactorias. Se definen también las condiciones óptimas para su uso en el seguimiento de catalizadores de equilibrio, para constituir parte de la asistencia técnica a las refinerías.

Tras un examen exhaustivo de las cómo afectan las variables de operación a las selectividades de los productos, se analizan las condiciones que representan la mejor aproximación a los rendimientos reales de una unidad de FCC. Realizando una comparativa entre los datos obtenidos en el ACE frente a los habituales de la planta piloto, se analiza su idoneidad para el objetivo principal. Se obtienen como resultados, que en todos los productos, a excepción del Fuel Gas, la correlación es incluso más cercana a los datos de la U.I que los de la Planta piloto.

Como conclusión general del estudio, se confirma que la microplanta ACE podría emplearse para evaluar catalizadores de FCC al reproducir correctamente casi todos los productos obtenidos en las condiciones óptimas de correlación.

2. INTRODUCCIÓN

La refinería de petróleo tiene la función de transformar los crudos de petróleo en productos comercializables y de mayor valor añadido como gasolinas, gasóleos, etc. de una forma económica (3). Definen los denominados “esquemas de refino” el conjunto de procesos que constituyen una refinería, diferenciados en función de los tipos de crudos a tratar, especificaciones del mercado, demanda de los productos, tecnologías disponibles y flexibilidad requerida, de forma que se optimice el margen económico de la operación (4). Las unidades que componen el área de conversión de una refinería tienen el objetivo común de obtener productos más ligeros y por tanto de mayor valor añadido a partir de alimentaciones más pesadas y por tanto menos rentables.

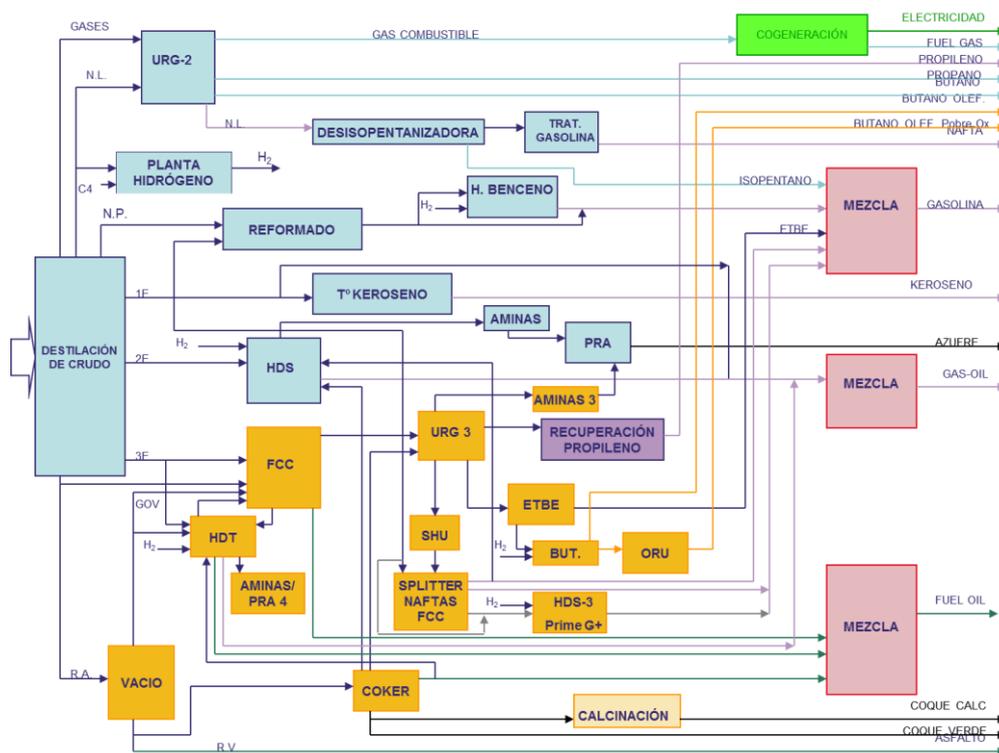


Figura 1: Esquema de proceso de una refinería con conversión profunda.

El proceso de **craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC)** tiene un fuerte impacto como unidad de conversión en los objetivos globales de las refinерías que disponen de dicha unidad, dado que aprovecha hidrocarburos de bajo valor y alto peso molecular y los convierte en compuestos de alto valor añadido, generando combustibles líquidos (gasolina y diésel) y materias primas para importantes procesos de conversión y petroquímica (síntesis de ETBE, alquilación, síntesis de polipropileno, etc.). Se trata de una unidad muy versátil ya que puede ser alimentada por mezclas de varias corrientes, como gasoil de vacío, gasoil hidrotratado, residuo atmosférico, gasoil atmosférico, gasoil pesado de coquer, etc.

2.1 DESCRIPCIÓN PROCESO Y EQUIPOS

2.1.1 PROCESO FCC (Fluid Catalytic Cracking)

En la actualidad existen diferentes variantes de FCC en operación en todo el mundo en función del licenciante (“Orthoflow” de Kellogg, “Flexicracking” de EXXON, etc.), que disponen de reactores y regeneradores en los que el catalizador se mantiene fluidificado, realizándose la transferencia entre ambos equipos mediante flujo arrastrado, bien por la propia alimentación, bien por vapor, en los tramos ascendentes, bien por gravedad en los descendentes, pero siempre manteniendo la fluidificación. Por ello, se denominan genéricamente FCC (“Fluid Catalytic Cracking”). Los catalizadores utilizados en este proceso son silicatos aluminicos sintéticos del tipo zeolitas, de estructura cristalina que proporcionan una elevada actividad y selectividad en relación a las reacciones deseadas. Este catalizador se caracteriza por su fuerte acidez y porque es capaz de comportarse como un fluido cuando se airea. (5)

Las unidades de FCC constan de 3 secciones principales: la sección de conversión, el fraccionamiento y la estabilización. En la **sección de conversión** se incluyen el reactor, el stripper y el regenerador. La alimentación, precalentada a unos 150-350 °C se introduce junto con los reciclos y el catalizador caliente en el reactor a través de un tubo ascendente denominado “Riser”, donde se llevan a cabo las reacciones de cracking a temperaturas del orden de 490-540°C. A continuación, se separan los vapores de hidrocarburos del catalizador (que se mantiene fluidificado) en el stripper utilizando vapor. Los vapores de hidrocarburos, después de pasar a través de los ciclones internos, se dirigen a la fraccionadora principal. El catalizador gastado, se dirige al regenerador donde se lleva a cabo su regeneración también en lecho fluidificado con aire, que quema el coque depositado sobre él, para devolverle su actividad y simultáneamente, proporcionar el calor necesario para las reacciones de cracking. El calor de la combustión calienta las partículas de catalizador hasta unos 650-750°C, temperatura a la que se extrae en continuo y se introduce en los ductos que desembocan en el “Riser”. Se establece de esta forma una circulación continua del catalizador que debe proporcionar un balance entálpico que satisfaga las necesidades de calor para la evaporación de la alimentación y de las reacciones endotérmicas de cracking a partir del calor generado en la combustión del coque (4). El catalizador separado y regenerado, actúa como medio calefactor, calentándose en el regenerador y enfriándose en el Riser. Los gases de combustión, llamados Flue gas, pasan por unos ciclones para separar las partículas de catalizador

arrastradas y se envían a la chimenea pasando previamente por el sistema de recuperación de energética.

En la **sección de fraccionamiento**, los hidrocarburos productos de la reacción y los vapores alimentados a la unidad, entran a la fraccionadora por su parte inferior. La **sección de concentración** de gases es muy similar a la de las unidades de topping. En ellas se concentran y estabilizan los gases y las gasolinas.

El modo de fraccionamiento, cantidad de reciclo a la unidad, la cantidad de extracciones laterales y los puntos de corte de éstas, dependen directamente de la planificación de la refinería. De forma general, se pueden clasificar los productos del FCC en los siguientes:

- Decanted Oil (DO o slurry): fracción más pesada, rica en aromáticos pesados sin ramificaciones y alto contenido en finos de catalizador. Destinado a la fabricación de fuelóleos o alimentación del coker y reciclo de la unidad.

- Heavy Cycle Oil (HCO): fracción intermedia entre el DO y el LCO, cuya extracción está muy condicionada a las necesidades de la refinería.

- Light Cycle Oil (LCO): suele destinarse a la preparación de gasóleo C por su gran contenido en aromáticos. En función de la demanda, tras su paso por la unidad de HT de destilados medios, puede usarse como gasóleo de automoción y keroseno.

- Naftas (GLN): se suele fraccionar en 3 cortes, pero el número de cortes y puntos finales es función de los objetivos de la refinería:

- Nafta ligera (NL): tras su paso por las unidades Merox y/o endulzamiento, componente clave del pool de gasolinas.

- Nafta media (HC o NM): su uso principal es la alimentación del reformado catalítico.

- Nafta pesada (NP o HN): tras su hidrot ratamiento para la eliminación de S, forma parte del pool de gasolinas o de gasóleo.

- Gases licuados del petróleo (LPG): tras su separación, sus usos son LPG comercial (C3 y C4), petroquímica (C3=), isobutileno para uso en MTBE/ETBE y butenos e isobutano alimentación de la unidad de alquilación.

- Fuel Gas: tras su paso por la unidad de aminas para desulfuración, se usa para la red de FG de la refinería.

- Coque: autoconsumo en la unidad para aportar el calor necesario para que tengan lugar las reacciones.

Se incluye a modo orientativo un esquema global del proceso FCC y el destino de sus productos.

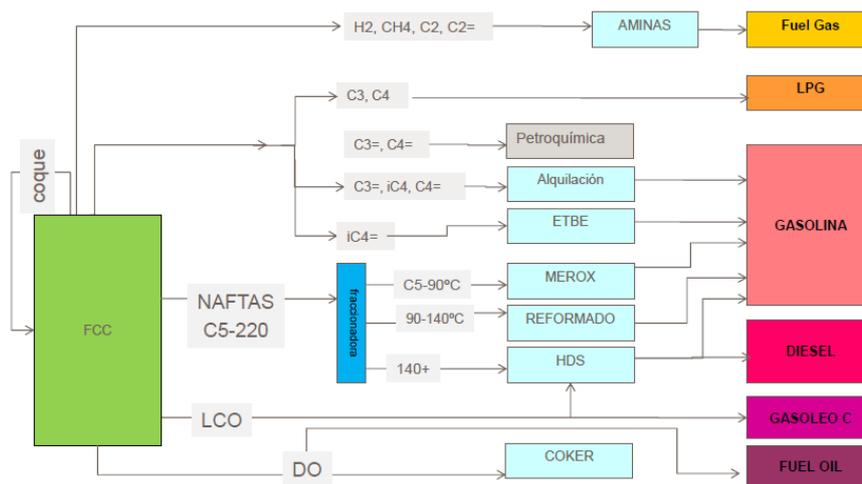


Figura 2: Esquema del proceso de FCC.

Los **mecanismos de las reacciones químicas** que tienen lugar en un FCC son muy complejas, dada la variedad de moléculas e impurezas que componen la alimentación a un FCC (6). En resumen, las reacciones en cadena propias del cracking catalítico se inician con la formación de carbocationes en los centros ácidos del catalizador, por eliminación de un ion hidruro de átomos de carbono saturados en las moléculas de hidrocarburo, se propagan mediante isomerizaciones, ciclaciones y fisiones de dichos iones que finalmente se estabilizan activando otras moléculas mediante transferencia de iones hidruro o de protones o realizando las reacciones inversas en los centros ácidos del catalizador. En paralelo, suceden las reacciones radicalarias del cracking térmico, las deshidrogenaciones y las reacciones de condensación, en las que intervienen los insaturados y los asfaltenos. El carácter fuertemente polar de estos, hacen que se adhieran al catalizador, se deshidrogenan y se convierten en coque (4).

La operación de las unidades de FCC está condicionada al mantenimiento del **balance de energía** en el proceso global, es decir adaptándose continuamente para mantener el equilibrio energético (la unidad está balanceada térmicamente). Existen una serie de requerimientos energéticos en el proceso (vaporización de la carga, calor de reacción, compensación de pérdidas hacia el exterior) que deben ser compensados con los aportes o entradas de energía al proceso. El principal aporte de energía al proceso es la combustión en el regenerador del coque que se forma en el reactor y se deposita en el catalizador. El rendimiento a coque está determinado por las necesidades energéticas, por lo que se puede decir que es constante si las necesidades energéticas también lo son. Todos los cambios de entrada o salida de calor provocarán un cambio en los requerimientos de coque, por lo que la circulación de catalizador se auto-ajustará para estos nuevos requerimientos.

Las **variables de operación** se dividen en independientes (el operador puede modificarlas a voluntad) y dependientes (son las que varían como consecuencia de una modificación de las independientes). Las principales *variables independientes* del FCC son:

- Temperatura de reacción: entre 490-540°C
- Temperatura de precalentamiento de carga: entre 150-350°C
- Caudal de reciclos o relación carga combinada: 0-100%
- Tasa de adición de catalizador fresco: para mantener la actividad del e-cat, 1-10 tn/día.
- Caudal de carga: depende de las necesidades de la refinería (planificación)
- Calidad de carga: viene determinado por la cesta de crudos.
- Caudal de aire: para mantener exceso de O₂ en flue gas y temperaturas del regenerador.
- Presión: entre 1-3 barg, pero no se suele usar como variable de operación.

Las principales *variables dependientes* del FCC son:

- Temperatura de regenerador: entre 650-750°C
- Relación catalizador/carga, Catoil (C/O): entre 1 y 10 kg h⁻¹/kg h⁻¹, se define como la relación entre el flujo másico de catalizador y el flujo másico de alimentación.
- Conversión: se puede expresar en 1^{er} o 2^o orden:

$$\begin{aligned} \text{Conv } 1^{\text{er}} \text{ orden } (\%p) &= 100 - \text{LCO}(\%) - \text{HCO}(\%) - \text{DO}(\%) \\ &= \text{FG}(\%) + \text{LPG}(\%) + \text{GNA}(\%) + \text{COQUE}(\%) \\ \text{Conv } 2^{\text{o}} \text{ orden} &= \frac{\text{Conv } 1^{\text{er}}}{100 - \text{Conv } 1^{\text{er}}} \end{aligned}$$

- Tiempo de residencia: normalmente entre 1-7 s, definida como la relación entre la masa de catalizador presente en el Riser entre el flujo másico de este.

Cabe mencionar aquí, que un cambio en cualquiera de las variables descritas afecta a la conversión obtenida, pero en función de la variable modificada, las selectividades a los productos se ven afectadas de formas muy diferentes.

2.1.2 PLANTA PILOTO DCR (Davison Circulating Riser)

La planta piloto DCR (Davison Circulating Riser) (Ver Anexo 1 y 2), fue diseñada para reproducir a escala de laboratorio el proceso de FCC completo. Por ello, cuenta con un Regenerador, un Riser y un Stripper por los que circula el catalizador de FCC de la misma manera que en las unidades industriales (U.I), fluidizado en toda la unidad, siendo llevadas a cabo las reacciones de cracking en el Riser (de aprox. 2,1m), donde se mantiene la configuración vertical de lecho fluidizado circulante (7). El sistema de inyección de la carga simula las boquillas de atomización reales: esta atomización se realiza con vapor (llamado por

ello vapor de cizalladura) y mediante expansión al disminuir mucho el diámetro del orificio (D_{int} 1 mm). Los productos gaseoso abandonan el stripper por su parte superior, dirigiéndose a una columna estabilizadora, donde se produce la separación en fracción gaseosa y la fracción líquida. Una vez contabilizado el caudal, se analizan online mediante cromatografía de gases con un RGA (Refinery Gas Analyzer) (Ver Anexo 3). El efluente líquido, es analizado ex situ en los laboratorios contiguos, mediante destilación simulada criogénica según norma ASTM D2887 (Ver anexo 4). Por la parte inferior del stripper, se conduce el catalizador gastado al regenerador, para llevar a cabo la combustión del coque con aire. Los gases de combustión, abandonan el regenerador por la parte superior, y después de contabilizar el caudal, son analizados online mediante cromatografía de gases en el RGA.

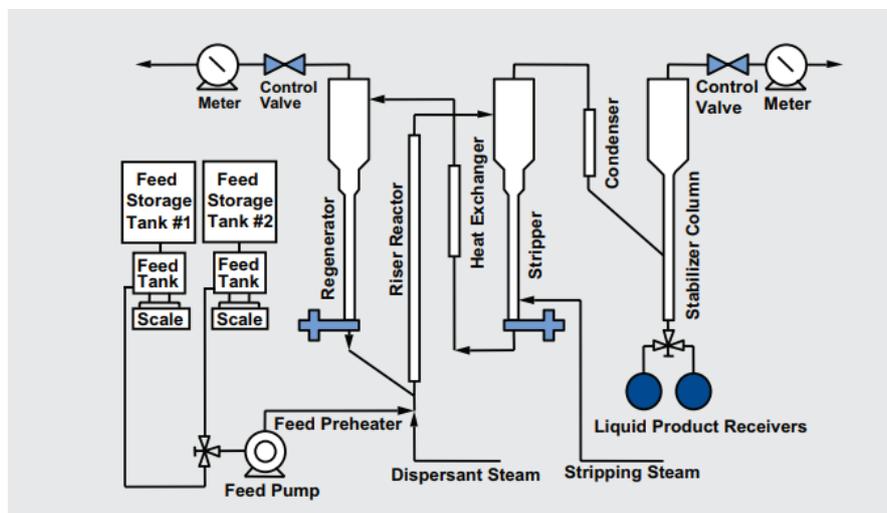


Figura 4: Diagrama flujo Davison Circulate Riser.

La principal diferencia entre la Planta piloto y las U.I es que la planta piloto no trabaja en modo “balance entálpico”, es decir no es un proceso autotérmico. Por dos razones importantes, toda la instalación está recubierta de resistencias eléctricas y lazos de control de temperaturas que permiten ajustar éstas en cualquier punto del proceso. Esto es así por una parte para compensar las pérdidas de calor hacia el exterior que tiene la unidad debido a diferencias en el aislamiento derivados del escalado y para poder independizar variables operativas de manera más útil para la investigación. Por ejemplo, en la planta piloto la temperatura de reacción depende de la circulación de catalizador por la unidad pero además depende de la temperatura externa del Riser, de manera independiente a la formación de coque.

Por todo ello, cabe señalar la complejidad de la instalación, debido a la elevada instrumentación (más de 2000 señales de control) y al tratamiento del catalizador como un fluido circulando por la unidad. Debido a la configuración explicada, las variables

independientes en la Planta piloto son mayores que las de una U.I, quedando sólo como variables dependientes:

- Circulación de catalizador = Relación catalizador/carga: Catoil (C/O)
- Conversión

Así pues, cuando se requieren realizar pruebas a diferentes valores de C/O, se puede modificar el balance entálpico del proceso de muchas maneras diferentes (modificando la temperatura del regenerador, del exterior del Riser, etc). Una vez establecidas unas condiciones de operación óptimas, cuando se requiere realizar curvas de puntos experimentales a diferentes grados de conversión, se realiza aumentando o disminuyendo la C/O, a través de aumentar o disminuir la temperatura de precalentamiento. Al aumentar la temperatura de precalentamiento de la alimentación, el requerimiento energético es menor, por lo que circula menos catalizador por la unidad, baja la C/O y por tanto la conversión.

Forma de variar C/O en Planta Piloto = Temperatura de precalentamiento de carga.

2.1.3 ACE (Advanced Cracking Evaluation) (3)

Se trata de una microplanta piloto que simula la operación de FCC, utilizada en la determinación de la actividad y selectividades de diferentes catalizadores y alimentaciones propias de un FCC. Las microplantas piloto ACE son útiles para el estudio de cualquier tipo de proceso de FCC, incluyendo los no convencionales (como las alimentaciones de origen vegetal). Estos equipos, incorporan el reactor ACE patentado (Patente de EE.UU. No. 6,069,012) por ello están cubiertos bajo la marca registrada "ACE Technology®" (Advanced Cracking Evaluation Technology) (Ver Anexo 5). El reactor ACE proporciona un rendimiento repetible y una buena emulación de la cinética del reactor tipo "riser" en catalizadores en polvo que son fluidificables (2). Aunque es cierto que estos equipos trabajan con un lecho fluidizado, no se puede decir que la forma de operación sea igual a la de las unidades comerciales. La diferencia principal se encuentra en que en estos equipos el catalizador no circula de forma continua, sino que operan en ciclos de reacción-stripping-regeneración. De ahí la diferencia en la terminología: mientras que la planta piloto DCR se define como de "Riser circulante", para equipos como el ACE se define el término "lecho fluidizado cautivo". Estos equipos presentan multitud de ventajas respecto a las unidades de lecho fijo, entre las que se encuentran las siguientes: isothermicidad del lecho de catalizador, no formación de caminos preferentes, mejor dispersión de la carga, mejor dispersión del coque sobre el catalizador, etc. El mayor inconveniente que presentan es que es frecuente que se produzca un efecto de "backmixing" en el lecho que hace que el tipo de lecho fluido sea sustancialmente

diferente al que se da en un “riser” de una unidad comercial de FCC (8). Este hecho hace que también este tipo de equipos presente limitaciones a la hora de tratar de extrapolar los resultados obtenidos en laboratorio a los que se obtendrían en la unidad industrial.

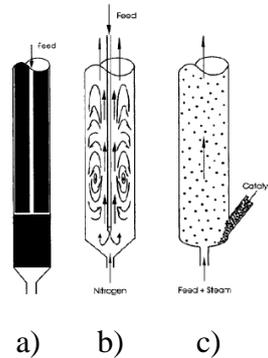


Figura 6: Diagrama de diferentes tipos de reactores para simulación escala laboratorio del Riser de FCC:

a) Reactor de lecho fijo (MAT); b) Reactor de lecho fluidizado cautivo (ACE); c) Reactor de lecho fluidizado circulante (Planta Piloto DCR)

Este reactor, es la unidad principal y única del ACE que hace las funciones de Riser, Regenerador y Stripper, operando por tanto en modo semi-discontinuo.

Para el estudio que nos confiere, cabe mencionar que el equipo disponible es un ACE del modelo R+ (de investigación, con adición automática de catalizador). Se adjunta P&ID del equipo en el Anexo 6 y 7 y BOM (Bill of materials) en Anexo 8. De forma resumida, las características claves del equipo son que permite la medición en línea del rendimiento a coque en la unidad, puede realizar hasta 6 ensayos de manera completamente automática, (posee SCD, Sistema de control distribuido), está asociado al cromatógrafo de gases RGA (Refinery Gas Analyzer) y el tiempo experimental aproximado por cada prueba es de 60 min. Aunque se adjunta los P&ID de la microplanta (Ver Anexo 6 y 7) utilizada para este estudio, de forma esquemática se puede dividir la instalación en las siguientes partes:

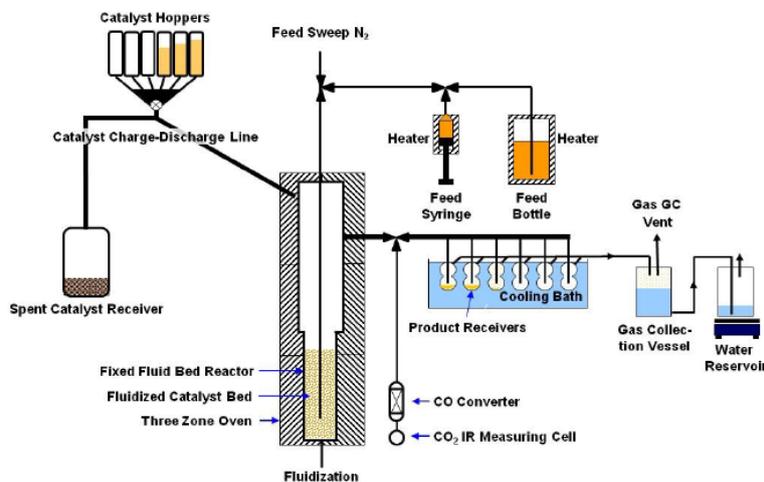


Figura 7: Diagrama flujo microplanta ACE.

En comparación con la planta piloto DCR, el ACE presenta múltiples ventajas operativas:

- Mayor sencillez: aunque se trata de una microplanta compleja, con elevada instrumentación y SCD, es más sencilla y mucho más compacta que la planta piloto ya que el escalado corresponde más a un equipo de laboratorio que a una planta piloto. Son de esperar menores troubleshooting y mayor accesibilidad a los equipos.

- Poco mantenimiento preventivo: para el correcto funcionamiento de la unidad, se debe realizar mantenimiento completo cada 3 meses aprox., frente al mantenimiento preventivo semanal de la planta piloto.

- Reducción de los recursos humanos necesarios: debido a su mayor automatización permite la realización de hasta 6 experiencias/día de forma completamente autónoma sin ser necesaria la presencia de un técnico en la mayor parte del tiempo. En contraposición, la operación en la planta piloto requiere la presencia continua de 2 técnicos durante toda la jornada.

- Factor de operatividad: se pueden realizar hasta 6 experiencias/días, en contraposición con la planta piloto, cuyo ratio es de hasta 2 experiencias/día.

- Menores consumos: las cantidades de muestra de catalizador (máx. 12 g) y de alimentación a la unidad (máx. 10 g/día) son mucho menores que las necesarias para la planta piloto (2500 g de catalizador/día y aprox. 6000g/día).

Al igual que la planta piloto, el ACE no trabaja en modo “balance entálpico”, es decir no es un proceso autotérmico, por las mismas razones que se explicaron anteriormente. Sin embargo, dadas las mayores diferencias respecto a la U.I, las variables del proceso también cambian sustancialmente:

- ✓ Variables independientes en ACE
 - Temperatura de reacción
 - Caudal de carga
 - Temperatura de regenerador
 - Relación catalizador/carga: catoil (C/O)
- ✓ Variables dependientes
 - Presión (se puede medir pero no modificar)
 - Tiempo de residencia

Como contrapunto, las mayores diferencias descritas entre este equipo de laboratorio y las U.I hacen más compleja la simulación de los rendimientos y selectividades. Por ello, conseguir las condiciones experimentales que correlacionen este equipo con las unidades industriales resultarán mucho más complejo que en la planta piloto.

3. OBJETIVOS

El objeto de este estudio es recopilar toda la información experimental necesaria con objeto de validar el equipo de laboratorio ACE (Advanced Cracking Evaluation) para su uso en diferentes estudios relativos al proceso catalítico de FCC. Es de especial interés, la correlación de los datos experimentales obtenidos con este equipo en comparación con los datos obtenidos con la planta piloto DCR (Davison Circulating Riser) y los datos reales de las diferentes U.I de la compañía Repsol. Del resultado de este estudio, se determinará la viabilidad para su uso en la metodología de “Evaluación de Catalizadores de FCC Avanzada”, que permitiría realizar evaluaciones en continuo de los catalizadores de FCC, reduciendo el tiempo de respuesta frente a las necesidades unidad.

Por ello, se definen las siguientes etapas para su validación:

- SAT (Site Aceptation Test): Instalación y pruebas preliminares. (Previo a la realización de este estudio y fuera del alcance de este)
- PEM: Ensayos en distintas condiciones, para conformidad de la operatividad de la planta, tanto en repetitividad del equipo como de la representatividad de los resultados frente a datos de referencia.
- VALIDACIÓN: Ensayos orientados a la total funcionalidad y versatilidad de la planta, bien como alternativa/complemento a la DCR (PP FCC).

4. METODOLOGÍA/HERRAMIENTAS DE CÁLCULO

En este apartado, se enumeran los equipos de laboratorio utilizados en la experimentación que acomete a este informe. Para más información sobre los equipos, ver Anexos.

EQUIPO	DESCRIPCIÓN/FUNCIÓN	MODELO
ACE	Microplanta de FCC	R+
Analizar online CO ₂	Analizador online ACE para CO ₂	Servomex- 01440D1STD
Balanza de precisión	Pesaje de catalizador y colectores	Radwag, PS 750/Y
Cromatógrafo de gases RGA	Refinery Gas Analyser	BRUKER 450
Mufla	Calcinación de catalizadores de equilibrio	Nannetti, FM84
Desecador	Almacenamiento catalizadores hasta su uso	-
Estufa	Calentamiento de alimentaciones	Memmert Box 1720
Vitrinas extractoras.	Varios	-
Material de laboratorio	Varios	-
Cromatógrafo de líquido	Análisis del efluente según norma ASTM2887	Agilent 6890 N GC

Para comprender mejor el funcionamiento del equipo, se resume a continuación la metodología que sigue la programación de la microplanta:

- Carga de la muestra de catalizador en el reactor: dispone de 6 tolvas independientes donde se pueden cargar de 6-12 g de catalizador de FCC. El primer paso, es introducir la muestra de

catalizador en el reactor mediante la apertura de válvulas, corrientes de N₂ de arrastre y las diferencias de presión necesarias.

- Alcanzar temperatura de reacción: mediante la acción directa del horno que rodea al reactor, se alcanza la temperatura de reacción deseada, medida en el interior del lecho catalítico fluidizado con N₂.

- Inyección de la alimentación: mediante la acción de una bomba de jeringa y a través de un inyector (no se realiza la atomización con vapor a diferencia de la U.I o PP) que llega casi hasta el fondo del lecho fluidizado, se introduce con el caudal y tiempo de inyección elegidos, la masa total de hidrocarburo. Se incluye por la misma línea de inyección una pequeña corriente de N₂ para ayudar a que no quede hidrocarburo en las líneas y para la medida indirecta de la presión en la dicha línea.

- Avance de las reacciones químicas: en el mismo momento en que se ponen en contacto el hidrocarburo con el catalizador, comienzan a tener lugar las reacciones de cracking.

- Recolección de productos: los productos de reacción gaseosos abandonan el reactor por la parte superior y son enfriados para su separación en colectores de vidrio. Estos colectores se encuentran sumergidos en un baño termostático (con temperatura seleccionable) para asegurar la condensación del efluente y liberar los productos incondensables. Al igual que en la planta piloto, se desea realizar la separación en fracción gaseosa y la fracción líquida.

- Stripping de catalizador: en este caso, se realiza con N₂ en vez de con vapor de agua, pero el objetivo es el mismo, desorber los hidrocarburos del catalizador en el reactor antes de comenzar la regeneración.

- Stripping de producto: también realizado con N₂, se incluye una pequeña corriente en los colectores de recogida para favorecer la salida de la fracción gaseosa de los colectores.

- Medida y análisis de fracción gaseosa: una vez separados, los productos gaseosos son conducidos a un depósito donde se homogenizan mediante agitación y temperatura controlada. Se mide el caudal gaseoso con un sistema de desplazamiento positivo de agua mediante un depósito auxiliar. Una vez medido el caudal, se conducen en circuito cerrado a la entrada del cromatógrafo de gases online para su análisis.

- Regeneración del catalizador: se produce la combustión del coque del catalizador, que permanece en el reactor en lecho fluidizado. Para ello, se introduce un caudal medido de aire y se aumenta la temperatura del reactor mediante acción directa del horno.

- Medida y análisis de flue gas: los gases de combustión producidos en las reacciones de combustión, son conducidos a un convertidor catalítico con óxido de cobre que convierte (si

hubiera, por combustión incompleta) el CO en CO₂. A la salida del convertidor, el caudal de gas es medido mediante un FT (Flow Transmitter) y conducido al analizador de CO₂ online.

- Retirada del catalizador del reactor: una vez finalizada la regeneración y si así se desea (existe la opción contraria) se procede a sacar la muestra de catalizador del reactor mediante un caudal de N₂ incluido por la parte inferior del reactor y la diferencia de presiones entre recipientes. Existe también la opción de mantener la misma muestra de catalizador en el reactor y realizar el siguiente ensayo sobre ella, aunque esta opción no se usó en toda la experimentación planteada para eliminar incluir más variables en el proceso.

Este proceso completo es lo que supondría cada una de las pruebas experimentales detalladas en este informe. Al ser una microplanta completamente automatizada con el SCD (Sistema de control distribuido, tipo SCADA iFIX), permite la configuración de 6 ensayos completos, con 6 muestras de catalizadores (iguales o diferentes) y realizar las reacciones químicas en las mismas o distintas condiciones de operación (temperatura de reacción, relación de C/O, etc.) de manera automática e independiente. El propio pc de control, genera un archivo excel donde se recogen los datos experimentales registrados durante las pruebas. Completando esta información con la cromatografía de gases y el análisis del efluente, se genera el informe global de las experimentaciones.

Terminología y cálculos específicos del ACE

Al igual que con la planta piloto, cuando se requieren realizar pruebas en el ACE a diferentes condiciones, se pueden modificar multitud de variables operativas (temperatura de reacción, temperatura exterior del Riser, temperatura de regeneración, tiempo de residencia, etc.). Pero una anotación importante en el ACE es la forma de definir la C/O: por concepto, es la relación entre el caudal de catalizador en el Riser y el caudal de hidrocarburo a tratar. Sin embargo, como hemos visto, en el reactor del ACE el catalizador no circula, por lo que este término pasa a ser un concepto estático:

$$C/O = \frac{\text{masa de catalizador (g)}}{\text{masa de hidrocarburo (g)}}$$

Conceptualmente se mantiene el significado (es la manera de relacionar la cantidad de centros activos del catalizador disponibles para tratar una cierta cantidad de hidrocarburo), pero la diferencia es muy importante para entender las variables de operación. Es decir, como no existe circulación del catalizador, la cantidad de éste en contacto con el hidrocarburo ya no es función del requerimiento energético del proceso. Debido a las diferencias entre equipos, la terminología de C/O propia de las unidades reales de FCC, no tienen las mismas implicaciones en lo equipos de laboratorio. Sin embargo, por similitud en el proceso, se hace imprescindible

seguir utilizando este término como medida directa de la severidad del proceso, aunque se añaden conceptos más rigurosos y correctos como tiempo espacial (τ) y time on steam t_s .

Por todo ello, cuando se requiere realizar curvas de puntos experimentales a diferentes grados de conversión (aumentando o disminuyendo la C/O) esto se puede realizar modificando la cantidad neta de catalizador o la cantidad neta de hidrocarburo.

Para **variar la masa total de hidrocarburo** existen dos opciones:

- Modificando el tiempo de inyección: al disminuir el tiempo de inyección, sube la relación de C/O directamente porque disminuye la masa total de hidrocarburo alimentada.

- Modificando el caudal de carga: al disminuir el caudal de alimentación sube la relación de C/O directamente, pero a la vez, se ve modificado irremediamente el tiempo de residencia del hidrocarburo en el reactor y la presión de éste durante la reacción.

Si se prefiere variar la C/O **modificando la cantidad de catalizador** (aumentar cantidad neta de catalizador para aumentar la C/O y viceversa), se consigue aumentar el número de centros activos de catalizador disponibles por unidad de alimentación, pero irremediamente se está aumentando la altura del lecho fluidizado (análogo a aumentar la longitud del Riser) y por tanto el tiempo de residencia del hidrocarburo en el reactor.

Existe numerosa bibliografía abordando el tema de cómo variar la C/O en los equipos de laboratorio, ya que no es un tema baladí (9) y (10). Por las implicaciones en los resultados experimentales y la irremediable relación con variables operativas, se definen los siguientes conceptos, válidos únicamente para los equipos a escala laboratorio:

Tiempo espacial o τ (h): la relación entre la masa total de catalizador y el caudal de hidrocarburo alimentado.

$$\tau (h) = \frac{\text{masa total de catalizador (g)}}{\text{caudal hidrocarburo } \left(\frac{g}{h}\right)}$$

WHSV (h^{-1}): por asemejarlo a terminología de lecho fijo, se define como la relación entre el caudal del hidrocarburo alimentado y la masa total de catalizador. Es decir, la inversa del tiempo espacial.

$$WHSV (h^{-1}) = \frac{\text{caudal hidrocarburo } \left(\frac{g}{h}\right)}{\text{masa total de catalizador (g)}}$$

Tiempo de contacto o time on stream (s): término que hace alusión al tiempo en que el hidrocarburo se encuentra en contacto directo con el catalizador.

Sin embargo este término no resulta fácilmente medible en el equipo ACE, ya que será función del caudal de hidrocarburo, de la altura del lecho fluidizado que debe atravesar, de los flujos de N_2 que acompañan a los hidrocarburos, etc. Tanto es así, que no se define claramente cómo se cuantifica en los estudios anteriores mostrados en la bibliografía (2).

Por ello, para el estudio que aquí acomete, se define internamente el método de cálculo utilizado. Aunque sea un método de aproximación, al realizarse siempre con los mismos parámetros, sí será indicativo de las diferencias durante el estudio.

$$t_c (s) = \frac{\text{Volumen lecho fluidizado (m}^3\text{)}}{\text{Caudal volumétrico total (hidrocarburo + N}_2\text{) (}\frac{\text{m}^3}{\text{min}}\text{)}} \times 60 \left(\frac{\text{min}}{\text{s}}\right)$$

Para el cálculo de los caudales volumétricos se hace uso de la ecuación de los gases ideales, siendo por tanto dependientes de la temperatura de reacción y de la presión en el reactor.

El caudal total de N₂ resulta de la suma de todos los N₂ que entran al equipo mientras se produce la reacción (incluyendo los de fluidificación) siendo este parámetro constante y medido por el equipo (0,14 NI/min = 0,0063 moles/min). La temperatura de reacción y la presión en el reactor durante la reacción son parámetros medidos por el equipo y que se recogen en el archivo de resultados.

$$\text{Caudal volumétrico N}_2 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{min}}\right) = \frac{0,0063 \frac{\text{moles}}{\text{min}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{l}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot \text{Temp Reacción (K)}}{\text{Presión Reacción (atm)}} \cdot 0,001 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{l}}\right)$$

El caudal total de hidrocarburo, requiere la simplificación de tomar un peso molecular promedio de la carga de 426 g/mol .

$$\text{Caudal volumétrico HC} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{min}}\right) = \frac{\frac{\text{Caudal HC} \left(\frac{\text{g}}{\text{min}}\right)}{\text{PM} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{l}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot \text{Temp Reacción (K)}}{\text{Presión Reacción (atm)}} \cdot 0,001 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{l}}\right)$$

Para el cálculo del volumen de lecho fluidizado, se realiza la simplificación de la geometría del reactor de cónica a cilíndrica. Se toman además parámetros promedios de la caracterización de los catalizadores de FCC.

Al constituir el N₂ el 75% aprox. del caudal de gas total, se simplifica la función tomando la densidad de éste. Aunque la densidad del gas en variable en función de la temperatura, en el estrecho margen de temperaturas de reacción en que se va usar, se tomará ésta como constante en el valor correspondiente a 500°C debido a la poca variación que representa (0,442 kg/m³).

Para hallar la longitud del lecho fluidizado se usa la siguiente correlación, aprovechando que la caída de presión en el lecho es conocida y medida por el equipo en cada experiencia:

$$\frac{\Delta P}{L} = (1 - \varepsilon) \cdot (\rho_p - \rho_f) \cdot g$$

ρ_p = densidad de la partícula sólida = densidad del catalizador de FCC = 0,94 g/ cm³

ρ_f = densidad del fluido = 0,442 kg/m³

g = aceleración de la gravedad = 9,81 m/s²

ΔP = caída de presión en el lecho fluidizado (Pa)

ε = porosidad del lecho = 0,415

Para poder estimar la porosidad del lecho se ha tomado la relación de la porosidad de mínima fluidificación, comprendida entre 0,4 y 0,45. En ausencia de datos para materiales específicos, se puede estimar ϵ_{mf} , mediante las siguientes ecuaciones empíricas sugeridas por Wen y Yu:

$$\frac{1}{\phi \cdot \epsilon_{mf}^3} \cong 14$$

Una vez conocida la longitud del lecho fluidizado (función de la caída de presión del lecho que a su vez se verá alterada con la cantidad de catalizador cargado), se puede conocer el volumen del lecho fluidizado y con ello, recordemos, el definido tiempo de contacto.

$$\text{Volumen lecho fluidizado (m}^3\text{)} = \pi \cdot R^2 \text{ (m}^2\text{)} \cdot L \text{ (m)}$$

R = radio interno del reactor = 0,008 m

$$t_c \text{ (s)} = \frac{\text{Volumen lecho fluidizado (m}^3\text{)}}{\text{Caudal volumétrico total (hidrocarburo + N}_2\text{)} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{min}}\right)} \times 60 \left(\frac{\text{min}}{\text{s}}\right)$$

Herramientas de cálculo para los rendimientos en FCC.

Los rendimientos en cada uno de los productos de reacción, se calculan a partir de los balances de materia y datos experimentales recogidos, expresándose estos siempre como % en peso de cada corriente sobre el total de producto (%p/p).

Para el análisis gráfico de los resultados se ha empleado una herramienta de análisis técnico en la que están establecidas las tendencias de los rendimientos a productos frente a la conversión. A continuación se muestra un resumen de dichas tendencias:

- Existe una relación exponencial entre la conversión de 2º orden y la conversión (9).

$$\text{Conv } 2^\circ \text{ orden} = \frac{\text{Conv } 1^{er}}{100 - \text{Conv } 1^{er}}$$

Además, la conversión de segundo orden presenta una tendencia lineal con la C/O en todo el rango. (9)

- Coque: El rendimiento en coque es lineal con la conversión de 2º orden (9) (10). A conversión de 2º orden cero, el rendimiento en coque no es cero y es equivalente al coque aportado por la carga (calculado como el 50-100% del carbono Conradson). En este estudio y dadas las características de las alimentaciones, se toma como dato promedio 70% del carbono Conradson.

- Fuel Gas: A conversión de 2º orden igual a cero el rendimiento en FG tampoco es cero (aunque no hay forma teórica de calcularlo) (9). La tendencia es cuadrática y tiene forma de U. Esto es debido a que es función de la temperatura del fondo del riser, no de la conversión. (11)

- Gasolina: Presenta un comportamiento no lineal debido a que participan en reacciones secundarias. No tiene efecto de craqueo térmico. Similar al LPG olefínico, pero es posible sobre todo en los cortes pesados, alcanzar valores de overcracking (9).
- LCO: Este producto hay que ajustarlo tanto a 0% de conversión como a 100%. En este caso no se puede utilizar la conversión de 2º orden. A conversión 0%, el valor de LCO será aquel que contenga la alimentación como 360°C- (o el punto de corte utilizado para este producto), mientras que a conversión 100% (por definición) el valor de LCO será 0 (9).
- Decanted Oil: Al igual que el LCO, este producto también hay que ajustarlo tanto a 0% de conversión como a 100%, no pudiendo utilizar tampoco la conversión de 2º orden. A conversión cero, el valor de DO será aquel que contenga la alimentación como 360°C+ (o el punto de corte utilizado para este producto), mientras que a conversión cien (por definición) el valor de DO será cero. También se puede calcular por diferencia como $DO = \text{Conversión} - \text{LCO}$ (9) y (11).

5. SOLUCIÓN TÉCNICA/RESULTADOS

Previo a la realización de este estudio, se realizó el SAT del equipo (Site Acceptation Test) con las fases estandarizadas por la compañía que lo componen, sin constituir éstas parte del estudio presente: montaje e instalación (mecánica y eléctricamente), comprobación de señales, lazos y programación del sistema de control, comprobación y configuración sistemas de seguridad, test mecánico, cierre de balances de materia y estudio de uso en diferentes condiciones de operación. Una vez finalizado el SAT, el equipo se declara en perfectas condiciones para su uso, comenzando así las etapas de puesta en marcha (PEM) y validación del ACE en el centro de Tecnología de Repsol.

5.1 Puesta en marcha (PEM)

En esta fase se definen las experiencias a realizar para estudiar los resultados del equipo ante distintas condiciones de operación (caso 1 y caso 2), para conformidad de la operativa de la planta, tanto en repetitividad del equipo como de la representatividad de los resultados frente a datos de referencia. Para poder comprobar la respuesta del equipo ante diferentes condiciones de operación, se estable realizar 8 experiencias en 2 condiciones distintas de caudal de hidrocarburo y tiempo de inyección de este, es decir 16 experiencias en total.

Para ello, se selecciona un catalizador de equilibrio y una alimentación, pertenecientes a la misma unidad de FCC (codificada como U.I-1) de la compañía. La alimentación incluye los reciclos correspondientes de Decanted Oil, para ser un fiel reflejo del FCC industrial. Se muestran a continuación las caracterizaciones de alimentación y catalizador.

Tabla 1: Caracterización alimentación a FCC U.I-1

ALIMENTACIÓN / MEZCLA	GOV	DO	CC
TIPO DE CARGA	GASÓLEO DE VACÍO (CARGA FRESCA)	DECANTED OIL (RECICLO)	CARGA COMBINADA (82% p GOV+ 18% p DO)
PROPIEDADES			
Densidad a 15 °C, kg/l	0,909	1,020	0,927
Azufre total, % p	0,243	0,518	0,294
Índice de refracción a 70 °C	1,487	1,585	1,503
C. Conradson, % p	0,19	1,64	0,28
ASTM-D-1160, °C			
PI	224,6	234,9	286,7
5% vol	345,8	382,3	286,7
10% vol	380,8	391,5	396,5
20% vol	405,0	401,4	407,8
30% vol	415,9	409,1	422,6
40% vol	428,3	416,2	433,1
50% vol	441,3	424,0	446,8
60% vol	455,0	433,6	458,9
70% vol	468,8	445,3	473,2
80% vol	487,6	460,9	492,3
90% vol	517,5	488,8	523,5
95% vol	542,3	517,6	551,0
PF	553,1	538,1	556,9

Tabla 2: Caracterización catalizador de FCC U.I-1

CATALIZADOR/MUESTRA	E-CAT
ESTADO CATALIZADOR	EQUILIBRIO
PROVEEDOR	GRACE DAVISON
PROPIEDADES FÍSICAS	
Distribución Tamaño Partícula	
< 150 µm, %p	89,49
< 105 µm, %p	61,96
< 80 µm, %p	34,31
< 40 µm, %p	1,39
< 20 µm, %p	0,10
APS, µm	93,58
AS total, m²/g	140,0
AS Zeolita, m²/g	87,0
AS Matriz, m²/g	53,0
Relación Z/M	1,6

Para establecer las condiciones de operación en las que realizar las experiencias, se tienen en cuenta los siguientes límites y rangos operativos del equipo:

Tabla 3: Límites operativos ACE

Variables de proceso	ESPECIFICACIONES DEL FABRICANTE	
	Rango mínimo	Rango máximo
T ^a de Reacción (°C)	450	750
C/O	3,0	12,0
Caudal alimentación (g/min)	1,0	3,0
Catalizador (g)	6,0	12,0
Tiempo de inyección (s)	30	160
Tiempo stripping líquido (s)	210	1120
Tiempo stripping catalizador (s)	250	500

Nótese de la tabla anterior, que no todas las combinaciones de caudales de alimentación y tiempos de inyección son posibles, ya que se debe cumplir también los rangos establecidos de C/O.

$$\frac{C}{O} = \frac{\text{masa de catalizador (g)}}{\text{masa de hidrocarburo (g)}} = \frac{\text{masa de catalizador (g)}}{\frac{\text{caudal de hidrocarburo } \left(\frac{\text{g}}{\text{min}}\right)}{60 \left(\frac{\text{s}}{\text{min}}\right)} \cdot \text{tiempo de inyección (s)}}$$

Para determinar las condiciones a probar, se realizaron previamente (en el SAT) variaciones en los tiempos de stripping, tanto de catalizador como de líquido, para corroborar la información del fabricante, según la cual a partir de 250 s, la eficiencia del stripping tanto del efluente como del catalizador hace que los rendimientos a productos permanezcan constantes. Por ello, se decide que estas variables no sean a partir de ahora una variable operativa manipulable, estableciéndolas en valores muy superiores a los mínimos recomendados. Para establecer un buen rango en las variables del proceso en cuanto a caudal de carga y tiempo de inyección, se decide realizar un caso de estudio con un caudal alto y bajo tiempo de inyección (caso 1), y por contrapunto, un caso con alto tiempo de inyección y caudal bajo (caso 2). Se da además la situación, que uno de los principales proveedores de catalizadores de FCC de Repsol, cuenta también con equipos ACE que utilizan para el seguimiento del catalizador de equilibrio de las unidades (término este de vital importancia y de carácter obligatorio por contrato en licitaciones de catalizadores), que deben reportar a la empresa contratante. Por ello, se define el segundo caso de estudio con las mismas variables operativas que utiliza el proveedor. Para el cálculo de los rendimientos, se han establecido los siguientes puntos de corte estándar.

Tabla 4: Condiciones de operación diferentes casos de estudio.

	CASO 1	CASO 2
Tª de Reacción (°C)	527	527
Tiempo de inyección (s)	30	75
Caudal alimentación (g/min)	3,0	1,2
Catalizador (g)	9,0	9,0
C/O	6,0	6,0
Tiempo stripping líquido (s)	525	525
Tiempo stripping catalizador (s)	515	515

Tabla 5: Composición de las corrientes productos

Dry Gas = Fuel gas	C ₁ -C ₂ +H ₂ +SH ₂
LPG	C ₃ -C ₄
Gasolina	C ₅ -221°C
LCO	221-360°C
HCO	360-380°C
Bottoms = DO	+380°C

A continuación se representan los datos obtenidos a modo de tablas.

Tabla 6: Resultados experimentales caso de estudio 1.

Nº EXP	CASO 1							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Recovery, wt%	98,44	102,04	99,74	100,59	100,07	102,99	99,85	99,75
Catalyst-to-Oil, wt/wt	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Conv., wt%	62,89	62,62	63,70	63,07	63,65	63,11	63,69	63,49
WHSV (h ⁻¹)	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
τ (h)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
t_c (s)	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63
YIELDS, wt%:								
Coke	4,37	4,14	4,25	4,29	4,29	4,18	4,27	4,24
Dry Gas	1,67	1,61	1,65	1,66	1,67	1,63	1,67	1,67
Hydrogen	0,20	0,19	0,20	0,21	0,21	0,20	0,19	0,19
Methane	0,56	0,53	0,55	0,55	0,55	0,54	0,56	0,56
Ethane	0,33	0,32	0,33	0,33	0,33	0,33	0,34	0,34
Ethylene	0,46	0,44	0,45	0,45	0,45	0,44	0,46	0,46
LPG	12,90	12,74	13,19	13,01	13,08	12,76	13,21	13,22
Propane	0,74	0,72	0,74	0,73	0,73	0,72	0,74	0,74
Propylene	3,96	3,85	3,97	3,93	3,95	3,86	3,99	3,99
n-Butane	0,63	0,61	0,63	0,62	0,62	0,61	0,63	0,63
Isobutane	2,98	2,90	3,00	2,93	2,95	2,89	3,01	3,00
C4 Olefins	4,59	4,67	4,85	4,79	4,83	4,69	4,84	4,86
1-Butene	1,01	1,02	1,05	1,05	1,05	1,02	1,05	1,06
Isobutylene	1,18	1,21	1,26	1,24	1,25	1,21	1,25	1,26
c-2-Butene	1,01	1,07	1,11	1,09	1,10	1,07	1,12	1,12
t-2-Butene	1,39	1,37	1,43	1,42	1,42	1,38	1,42	1,42
Butadiene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gasoline	43,95	44,13	44,60	44,11	44,61	44,54	44,54	44,36
LCO	19,61	19,62	19,33	20,21	19,53	19,86	19,34	19,38
HCO	4,18	4,21	4,09	4,01	4,02	4,12	4,04	4,05
Bottoms	13,31	13,55	12,88	12,71	12,81	12,90	12,93	13,08
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 7: Resultados experimentales caso de estudio 2.

Nº EXP	CASO 2							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Recovery, wt%	98,65	99,29	99,68	100,02	99,78	98,86	99,09	99,55
Catalyst-to-Oil, wt/wt	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Conv., wt%	68,00	67,50	67,52	68,12	68,72	67,26	67,50	68,60
WHSV (h ⁻¹)	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
τ (h)	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
t_c (s)	2,28	2,28	2,28	2,28	2,28	2,28	2,28	2,28
YIELDS, wt%:								
Coke	5,42	5,24	5,31	5,24	5,19	5,33	5,29	5,27
Dry Gas	2,51	2,41	2,45	2,44	2,45	2,46	2,43	2,45
Hydrogen	0,35	0,33	0,33	0,33	0,33	0,34	0,33	0,33
Methane	0,90	0,86	0,87	0,87	0,87	0,87	0,86	0,87
Ethane	0,51	0,49	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Ethylene	0,63	0,61	0,62	0,62	0,63	0,62	0,62	0,62
LPG	15,49	15,28	15,47	15,34	15,46	15,49	15,46	15,53
Propane	1,09	1,06	1,08	1,07	1,07	1,09	1,07	1,08
Propylene	4,81	4,71	4,77	4,73	4,77	4,78	4,74	4,76
n-Butane	0,81	0,79	0,81	0,80	0,80	0,81	0,80	0,81
Isobutane	3,57	3,54	3,60	3,56	3,56	3,62	3,59	3,61
C4 Olefins	5,22	5,17	5,21	5,19	5,26	5,20	5,25	5,28
1-Butene	1,14	1,13	1,14	1,14	1,15	1,14	1,15	1,16
Isobutylene	1,37	1,36	1,36	1,36	1,38	1,35	1,37	1,38
c-2-Butene	1,16	1,15	1,16	1,14	1,16	1,15	1,15	1,17
t-2-Butene	1,55	1,54	1,55	1,55	1,57	1,56	1,57	1,57
Butadiene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gasoline	44,57	44,58	44,28	45,10	45,63	43,98	44,32	45,35
LCO	17,97	18,32	19,12	17,88	17,77	18,32	18,08	17,59
HCO	3,35	3,37	3,20	3,32	3,28	3,54	3,52	3,36
Bottoms	10,68	10,82	10,15	10,68	10,23	10,88	10,90	10,45
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Con los datos obtenidos, se analizan los resultados pudiéndose afirmar:

- El equipo es capaz de operar sin ninguna inferencia en los balances de materia totales tanto a bajos caudales de hidrocarburos como a elevados.
- No se registra ningún problema operativo durante la experimentación, y los valores registrados de presiones en la línea de inyección son adecuados incluso para el máximo caudal admisible (era de esperar, que al operar con un caudal de hidrocarburo elevado por una línea de sección muy pequeña (1/16") se diera un aumento de presión inadmisibles).
- Todas las experiencias cierran el balance de materia entre el 98,44-102,99%. En el Centro de Tecnología de Repsol, en experimentación en Plantas Piloto, se mantiene el criterio de fiabilidad entre el 97-103% debido a la elevada complejidad de las instalaciones.
- Incluso con cantidades de muestras tan pequeñas (1,2 g de alimentación total y 9 g de catalizador), se consigue una muy buena recuperación.
- A simple vista, se puede comprobar que siendo igual la temperatura de reacción y la relación C/O en ambos casos, las alimentaciones y los catalizadores a probar, los datos de conversión y por tanto los rendimientos, difieren significativamente. Esto es debido a la importancia del tiempo de contacto o time on stream en la severidad de las reacciones de cracking.

Repetitividad y carta de control ACE.

El objetivo específico de esta parte, es determinar la repetitividad del equipo entendido como complejo tipo "caja negra", ya que la repetitividad de los datos en los rendimientos obtenidos incluyen a su vez la repetitividad del cromatógrafo de gases y del cromatógrafo de líquidos.

Por definición propia del carácter investigador, el equipo será utilizado de manera habitual para analizar muestras desconocidas. Por ello, los resultados serán también desconocidos y no habrá forma de comprobar la veracidad de los datos. Se debe establecer una operación estandarizada que sirva de medida del correcto funcionamiento del equipo y todos sus componentes. De esta forma, las irregularidades en el equipo serán más fácilmente medibles. Por todo ello, se decide determinar unas condiciones, muestra de catalizador y de alimentación a la unidad que sirva de "Carta de control" y definir sobre éste los criterios estadísticos oportunos.

Al recoger estos datos en gráficas, los resultados experimentales serán registrado con el tiempo, haciendo más fácil su visualización. El objetivo principal es detectar y atajar las posibles causas de variaciones, previas a realizar estudios complejos en los que se desconocen los resultados.

Para analizar los resultados y poder establecer las condiciones óptimas para definir las condiciones de “Carta de control” se analizan las desviaciones obtenidas.

Tabla 8: Resultados experimentales caso de estudio 1 y 2.

Nº EXP	CASO 1			CASO 2		
	PROMEDIO	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	ERROR RELATIVO (%)	PROMEDIO	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	ERROR RELATIVO (%)
Recovery, wt%	100,43	1,44	1,43	99,36	0,47	0,48
Conv., wt%	63,28	0,41	0,65	67,90	0,55	0,80
YIELDS, wt%:						
Coke	4,25	0,07	1,69	5,29	0,07	1,37
Dry Gas	1,65	0,02	1,32	2,45	0,03	1,17
Hydrogen	0,20	0,01	4,05	0,33	0,01	2,50
Methane	0,55	0,01	1,49	0,87	0,01	1,36
Ethane	0,33	0,01	1,77	0,50	0,01	1,02
Ethylene	0,45	0,01	1,91	0,62	0,01	1,01
LPG	13,01	0,20	1,50	15,44	0,09	0,55
Propane	0,73	0,01	1,41	1,08	0,01	0,93
Propylene	3,94	0,06	1,41	4,76	0,03	0,64
n-Butane	0,62	0,01	1,51	0,80	0,01	0,74
Isobutane	2,96	0,05	1,64	3,58	0,03	0,76
C4 Olefins	4,76	0,10	2,12	5,22	0,04	0,71
1-Butene	1,04	0,02	1,78	1,14	0,01	0,75
Isobutylene	1,23	0,03	2,43	1,37	0,01	0,81
c-2-Butene	1,09	0,04	3,30	1,15	0,01	0,75
t-2-Butene	1,41	0,02	1,53	1,56	0,01	0,75
Butadiene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gasoline	44,36	0,26	0,58	44,73	0,57	1,28
LCO	19,61	0,30	1,54	18,13	0,47	2,61
HCO	4,09	0,08	1,85	3,37	0,11	3,38
Bottoms	13,02	0,28	2,15	10,60	0,29	2,74

Con los datos obtenidos, se analizan los resultados pudiendo afirmar:

- En las condiciones del caso 1, la desviación obtenida en los balances de materia es muy superior a las condiciones del caso 2.
- Sin embargo, la desviación obtenida en la conversión es mayor con las condiciones del caso 2 que en el caso 1.
- Las desviaciones obtenidas en los rendimientos obtenidos mediante cromatografía de gases y analizador online (fuel gas, LPG y coque) son similares en ambos casos.
- Las desviaciones obtenidas en los productos que dependen directamente de la destilación simulada del efluente son mayores (Gasolina, LCO, HCO y DO). Este hecho indica directamente que la reproducibilidad de este método analítico es peor que los usados en los productos gaseosos.

Los principales datos a analizar ante cualquier experimentación de FCC son siempre los balances de materia, la conversión y el rendimiento a coque, dada su relevancia en el proceso. Por ello, se analiza por separado estos valores representando gráficamente los datos obtenidos.

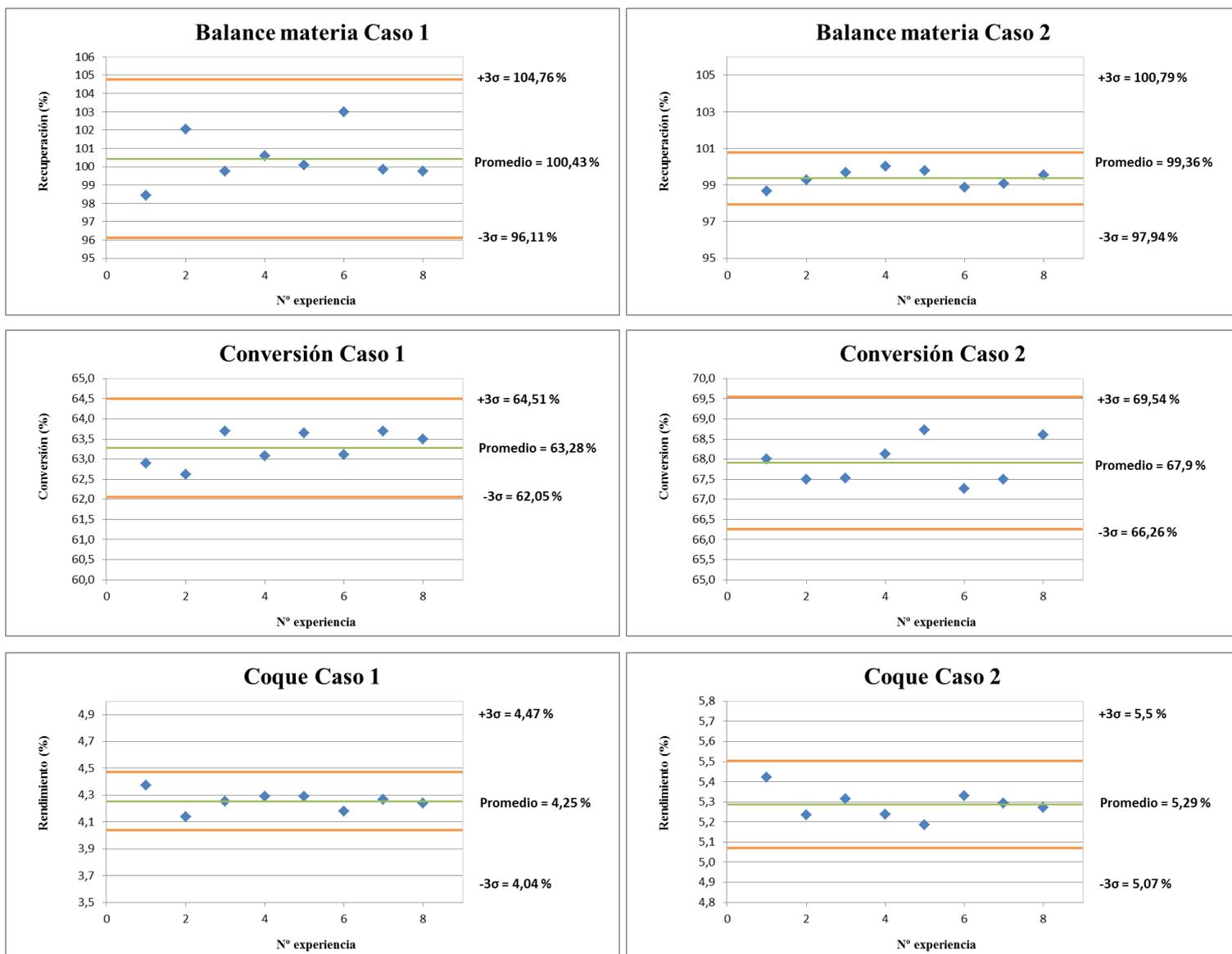


Figura 1: Análisis estadístico resultados.

Con los datos obtenidos, no resulta concluyente qué condiciones de operación resultan óptimas para establecer la carta de control. Por ello, se define y realiza la siguiente parte experimental.

Comparación en Asistencia Técnica.

Esta fase de la experimentación, consiste en comparar los obtenidos entre distintas muestras de catalizador de equilibrio de distintas refinerías analizadas expresamente para encontrar diferencias entre ellas. Esta parte de la experimentación, habitual en el Centro de Tecnología de Repsol, consiste en parte de la Asistencia Técnica prestada a las refinerías, en las que se debe discernir posibles problemas operativos debido a diferencias no esperadas en la actividad del catalizador de equilibrio. Dicha asistencia técnica, se completa siempre con el análisis de

la superficie de Área Total del catalizador según el método ASTM-4222 y con los resultados obtenidos por el proveedor del catalizador. Es decir, un cambio en el área total del catalizador, debe ir asociado a un cambio de conversión del catalizador y ser suficientemente discernible en el ACE para poder ser utilizado este equipo como apoyo a las refinerías.

Tabla 8: Resultados experimentales caso de estudio Asistencia Técnica.

MUESTRAS DEECAT				Proveedor	Repsol		
Muestra	Área total (m ² /g)				Caso1	Caso 2	Delta entre casos
UL-1	1	128	% Conv	64,8	68,7	72,5	3,8
	2	147		71,4	74,5	77	2,5
	Delta	19	Deltas	6,6	5,8	4,5	
UL-2	Muestra	Área total (m ² /g)		Proveedor	Caso1	Caso 2	Delta entre casos
	1	71	% Conv	50,2	52,4	60,2	7,8
	2	82		56,7	61,5	66,7	5,2
Delta	11	Deltas	6,5	9,1	6,5		
UL-3	Muestra	Área total (m ² /g)		Proveedor	Caso1	Caso 2	Delta entre casos
	1	156	% Conv	69,9	76,6	77,9	1,3
	2	157		75,3	76,1	78,3	2,1
Delta	1	Deltas	5,4	-0,5	0,4		

Analizando los datos se obtienen los siguientes resultados:

- Se confirma que un cambio significativo en el área total del catalizador es reproducible en los rendimientos obtenidos en ACE.
- Diferencias muy pequeña (1 m²/g) no implican un cambio en la actividad del catalizador.
- Las condiciones utilizadas en el caso de estudio 1 reproducen una mayor variación en la actividad del catalizador.
- Las condiciones del caso 1 resultan en datos de conversión más parejos a los reportados por el proveedor. Mencionar que parte de las diferencias obtenidas, se deben a que el proveedor no dispone de la alimentación real a cada una de las refinerías, si no que utiliza una carga estándar para todas las pruebas. En el caso del estudio, al estar disponible, se utiliza en cada caso la alimentación real a cada una de las unidades de FCC.
- Por todo lo anterior y conjunto a los datos estadísticos analizando previamente, se decide definir las condiciones del **Caso 1** para la Carta de Control y para los futuros estudios de Asistencia Técnica.

5.2 Validación y conformidad

En esta fase, se definen y analizan los resultados obtenidos en las experiencias realizadas orientadas evaluar la funcionalidad y versatilidad de la planta en modo comparativo frente a los datos obtenidos en la PP DCR y en la unidad industrial. Para ello se hace uso de alimentación y catalizador de equilibrio de la U.I-2, por contarse con datos recientes de

condiciones industriales, al igual que la correlación llevada a cabo en la Planta Piloto. Se muestran a continuación las caracterizaciones de alimentación y catalizador.

Tabla 9: Caracterización alimentación a FCC U.I-2.

ALIMENTACIÓN / MEZCLA	RMHC	DO	FOPI	CC
TIPO DE CARGA	RESIDUO DE MHC (CARGA FRESCA)	DECANTED OIL (RECICLO)	FUELÓLEO DE PIRÓLISIS (FOPI)	CARGA COMBINADA (73,2% p RMHC+ 25,3% p DO+1,5% p FOPI)
PROPIEDADES				
Densidad a 15 °C, kg/l	0,894	1,062	0,930	0,925
Azufre total, % p	0,0105	0,0532	0,047	205
Índice de refracción a 70 °C	1,479	1,607	1,517	1,509
C. Conradson, % p	0,06	3,49	0,09	0,58
ASTM-D-1160, °C				
PI	207,0	175,3	260,0	287,0
5% vol	207,0	315,6	274,0	403,0
10% vol	351,0	349,5	288,0	410,0
20% vol	396,0	371,0	306,0	423,0
30% vol	409,0	382,3	318,0	433,0
40% vol	423,0	392,6	327,0	438,0
50% vol	434,0	401,5	338,0	445,0
60% vol	445,0	411,3	350,0	463,0
70% vol	461,0	422,4	361,0	479,0
80% vol	475,0	436,1	374,0	524,0
90% vol	507,0	457,6	402,0	530,0
95% vol	536,0	478,7	408,0	540,0
PF	546,0	572,9	414,0	545,0

Tabla 10: Caracterización catalizador de FCC U.I-2.

CATALIZADOR/MUESTRA	E-CAT
ESTADO CATALIZADOR	EQUILIBRIO
PROVEEDOR	GRACE DAVISON
PROPIEDADES FÍSICAS	
Distribución Tamaño Partícula	
< 150 µm, %p	91,62
< 105 µm, %p	68,28
< 80 µm, %p	44,51
< 40 µm, %p	5,57
< 20 µm, %p	0,07
APS, µm	85,36
AS total, m ² /g	81,0
AS Zeolita, m ² /g	33,0
AS Matriz, m ² /g	48,0
Relación Z/M	0,7

5.2.1 Estudio de las variables de operación

Para poder analizar correctamente cómo afectan cada de unas variables operativas se define el siguiente set de pruebas experimentales. El objetivo es poder analizar el efecto de cada una de ellas de forma independiente sobre los rendimientos obtenidos. Para poder en un futuro realizar las correlaciones del ACE con cada una de las U.I de FCC de la compañía, es necesario conocer previamente cómo afecta cada una de las variables de proceso a cada rendimiento. Por ello, es importante aislar y estudiar el efecto de cada variable, incluido en la medida de lo posible el tiempo de contacto y el tiempo espacial.

Se definen las siguientes 21 prueba experimentales, aislando las variables operativas.

Tabla 11: Condiciones de operación para el estudio de variables operativas.

Nº Experiencia	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tº Rx (°C)	490	500	510	490	490	490	490	490	490	490	490
t inyección (s)	120	120	120	150	120	90	60	120	120	120	120
Masa total carga (g)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	4,8	3,2	2,4	1,9
Flujo Carga (g/min)	1,2	1,2	1,2	0,96	1,2	1,6	2,4	2,4	1,6	1,2	0,96
Masa catalizador (g)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
C/O	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	1,9	2,8	3,8	4,7
WHSV (h-1)	8	8	8	6,4	8	10,7	16	16	10,7	8	6,4
Caudal N ₂ sccm	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
t contacto (s)	2,395	2,366	2,338	2,557	2,395	2,173	1,865	1,829	2,178	2,395	2,55

Nº Experiencia	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Tº Rx (°C)	490	490	490	490	490	490	490	490	490	490
t inyección (s)	120	120	120	120	120	120	120	90	75	60
Masa total carga (g)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	1,8	1,5	1,2
Flujo Carga (g/min)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Masa catalizador (g)	7	9	12	9	9	9	9	9	9	9
C/O	2,9	3,8	5	3,75	3,75	3,75	3,8	5,0	6,0	7,5
WHSV (h-1)	10,3	8	6	8	8	8	8	8	8	8
Caudal N ₂ sccm	20	20	20	10	20	30	20	20	20	20
t contacto (s)	2,004	2,395	2,982	2,517	2,395	2,289	2,395	2,391	2,385	2,383

Se definen las siguientes variables operativas objeto de estudio:

- Temperatura de reacción: variable completamente independiente que se estudia en incrementos de 10°C (Exp1-3).
- Tiempo de inyección de la carga sin variación de C/O: variable operativa que afecta inevitablemente al tiempo de contacto y tiempo espacial. Para evitar sumar además el efecto de un cambio de C/O, se debe modificar el caudal de hidrocarburo para mantener la C/O constante en un valor de 3,8. Se estudiará su efecto modificándolo desde 60 a 144 s (Exp 4-7).
- C/O con el caudal de hidrocarburo: afecta al tiempo de contacto y al tiempo espacial. Si no se modifica el tiempo de inyección, implica modificar a la vez la C/O. Se estudia su efecto entre 0,96-2,4 g/min (Exp 8-11).
- C/O con la masa de catalizador: se pretende estudiar cómo afecta a los rendimientos y selectividades la modificación de la C/O a través del catalizador. Nótese que al modificar la altura de lecho, inevitablemente se modifica también el tiempo de contacto (Exp 12-14).
- C/O con el tiempo de inyección: se pretende estudiar cómo afecta a los rendimientos y selectividades la modificación de la C/O a través del tiempo de inyección. En este caso de debe mantener el caudal de hidrocarburo constante (Exp 18-21).
- Tiempo de contacto: aunque no constituye en sí misma una variable operativa, requiere de estudio, ya que con cualquier cambio de las variables operativas se verá afectada. Para ello, se decide modificar el caudal de N₂ que se alimenta por la parte superior del reactor (operativamente supone una variación muy pequeña, pero no se pueden modificar los caudales de N₂ que aseguran la fluidificación del lecho) (Exp 15-17).

Nótese de la tabla anteriores, que existen condiciones en común para todas las variables, señaladas estas experiencias en verde, ya que comparten condiciones de operación.

Para el análisis de los datos obtenidos, se representará el rendimiento en coque y conversión de segundo orden en el ACE junto con el dato real de la U.I y los datos obtenidos al realizar la curva de C/O en planta piloto para poder comparar los resultados.

Tabla 12: Condiciones de operación en la Unidad Real (Test Run) y en Planta piloto.

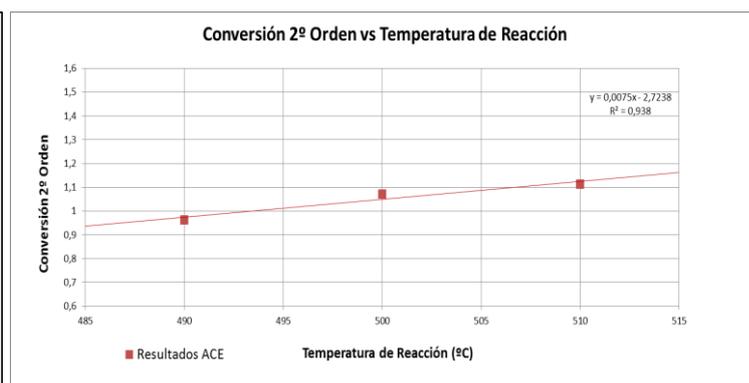
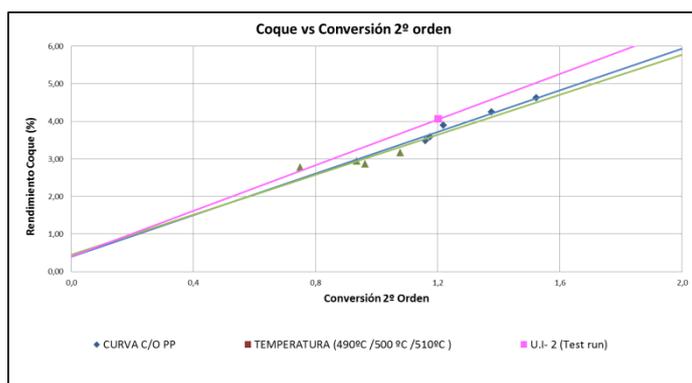
CONDICIONES DE OPERACIÓN	TEST RUN	CURVA C/O PP				
CAT/OIL	3,9	7,1	7,5	6,2	6,1	7,8
Temperatura RX °C	490	490	490	490	490	490
Tiempo de residencia, s	8	3	3	3	3	3

El primer paso para una futura correlación entre equipos es ajustar el rendimiento a coque y la conversión de segundo orden con los valores reales de la U.I. , haciendo uso como se explicó en el apartado 4 (Herramientas de cálculo para los rendimientos en FCC) de una hoja Excel que incluye los ajustes de cada producto en función de la termodinámica de las reacciones químicas. Se representará posteriormente los rendimientos de los todos los productos para las condiciones que más se asemejen a los datos de la refinería.

- Temperatura de reacción

Tabla 13: Resultados estudio del efecto de la Temperatura.

	Conversión 2º Orden constante		Coque constante	
	Conversión 2º orden	Coque	Coque	Conversión 2º orden
U.I- 2 (Test run)	1,20	4,06	4,06	1,20
CURVA C/O PP	1,20	3,73	4,06	1,32
TEMPERATURA ACE	1,20	3,37	4,06	1,48



Figuras 8: Análisis gráfico resultados efecto de la Temperatura.

Análisis de resultados:

- Existe una tendencia lineal entre la temperatura de reacción y la conversión de segundo orden en el equipo de laboratorio ACE. Siguiendo la tendencia lineal de la conversión con la temperatura, harían falta 524°C de temperatura de reacción en el ACE para alcanzar la misma conversión que en la U.I.

- La selectividad a coque en estas condiciones es menor en el ACE: comparando los resultados a conversión de segundo orden constante, la producción de coque es menor en el equipo de laboratorio que en la U.I y en planta piloto (3,37% coque frente al 4,06% de la unidad real de FCC).
- En este caso, debido a la menor selectividad del ACE a coque, se requiere una conversión mayor para alcanzar el mismo nivel de coque. Se tendría que aumentar la conversión hasta 1,48 para reproducir el rendimiento a coque de 4,06%.
- Conclusión general: se debe operar el ACE con un incremento aprox. 34°C respecto de la unidad real para obtener el mismo nivel de conversión pero se obtendrá un rendimiento menor en coque, que deberá ser ajusta con otra variable operativa.

- Tiempo de inyección de la carga

Tabla 14: Resultados estudio del efecto del tiempo de inyección.

	Conversión 2º Orden constante		Coque constante	
	Conversión 2º orden	Coque	Coque	Conversión 2º orden
U.I- 2 (Test run)	1,20	4,06	4,06	1,20
CURVA C/O PP	1,20	3,73	4,06	1,32
TIEMPO DE INYECCIÓN	1,20	3,65	4,06	1,35

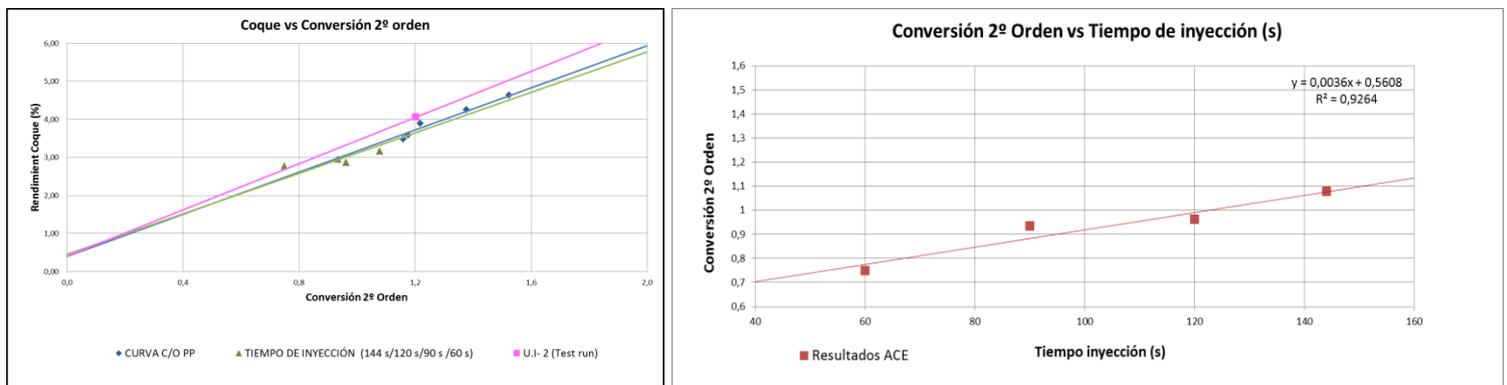


Figura 9: Análisis gráfico resultados efecto del tiempo de inyección.

Análisis de resultados:

- Operando el ACE con una C/O similar a la U.I pero mayores tiempos de contacto, se obtienen conversiones más similares a las reales.
- Existe una relación lineal entre el tiempo de inyección y la conversión. Siguiendo la tendencia lineal de la conversión con el tiempo de inyección, harían falta operar con 175 s de tiempo de inyección en el ACE para alcanzar la misma conversión que en la U.I.
- La selectividad a coque aumenta con el tiempo de contacto, que se incrementa al aumentar el tiempo de inyección. El rendimiento a coque resulta muy parejo al dato obtenido con la

planta piloto y suficientemente cercano a la unidad industrial, siendo éste de 3,65% frente al 4,06% de la unidad real.

- Comparando la conversión a coque constante, se observa que el ACE requiere una conversión mayor para alcanzar el mismo nivel de coque. Se tendría que aumentar la conversión hasta 1,35 para reproducir el rendimiento a coque de 4,06%.

- Conclusión general: se debe operar el ACE con tiempo de inyección suficientemente alto para que represente un tiempo de contacto mayor y una mejor selectividad a coque.

- C/O con el caudal de hidrocarburo

Tabla 15: Resultados estudio del efecto del caudal de hidrocarburo.

	Conversión 2º Orden constante		Coque constante	
	Conversión 2º orden	Coque	Coque	Conversión 2º orden
UI- 2 (Test run)	1,20	4,06	4,06	1,20
CURVA C/O PP	1,20	3,73	4,06	1,32
CAUDAL DE HIDROCARBURO	1,20	3,50	4,06	1,42

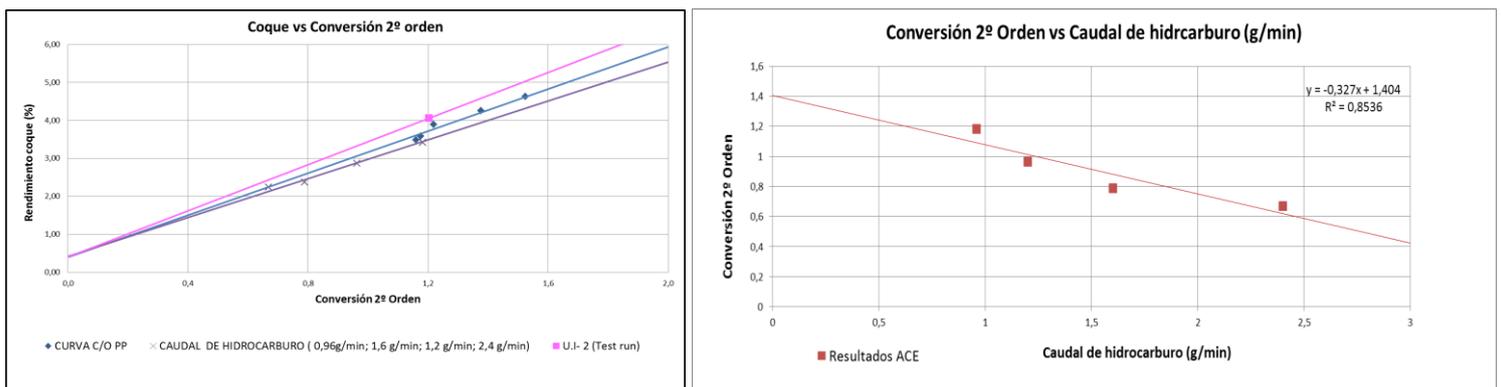


Figura 10: Análisis gráfico resultados efecto del caudal de hidrocarburo.

Análisis de resultados:

- Operando el ACE con una C/O superior a la U.I y mayores tiempos de contacto, se obtienen conversiones más similares a las reales, encontrándose el óptimo una diferencia de 1 punto de C/O.

- Existe una relación lineal entre el caudal de hidrocarburo y la conversión. Siguiendo la tendencia lineal de la conversión con el caudal de hidrocarburo harían falta operar con 0,65 g/min en el ACE para alcanzar la misma conversión que en la U.I. Sin embargo este valor no será posible ya que se encuentra muy por debajo del límite operativo del equipo, siendo este de 1,0 g/min.

- La selectividad a coque aumenta al disminuir el caudal de hidrocarburo y aumentar la C/O. El rendimiento a coque resulta muy parejo al dato obtenido con la planta piloto y

suficientemente cercano a la unidad industrial, siendo éste de 3,5% frente al 4,06% de la unidad real.

- Comparando la conversión a coque constante, se observa que el ACE requiere una conversión mayor para alcanzar el mismo nivel de coque. Se tendría que aumentar la conversión hasta 1,42 para reproducir el rendimiento a coque de 4,06%.

- Conclusión general: se debe operar el ACE con un caudal de hidrocarburo bajo para que represente un tiempo de contacto mayor, una mayor C/O y una mejor selectividad a coque. Pero este caudal está limitado por límite operativo del equipo, siendo el tiempo de contacto máximo de 2,55 s.

- C/O con la masa de catalizador

Tabla 16: Resultados estudio del efecto de la masa de catalizador.

	Conversión 2º Orden constante		Coque constante	
	Conversión 2º orden	Coque	Coque	Conversión 2º orden
U.I- 2 (Test run)	1,20	4,06	4,06	1,20
CURVA C/O PP	1,20	3,73	4,06	1,32
MASA DE CATALIZADOR	1,20	3,61	4,06	1,37

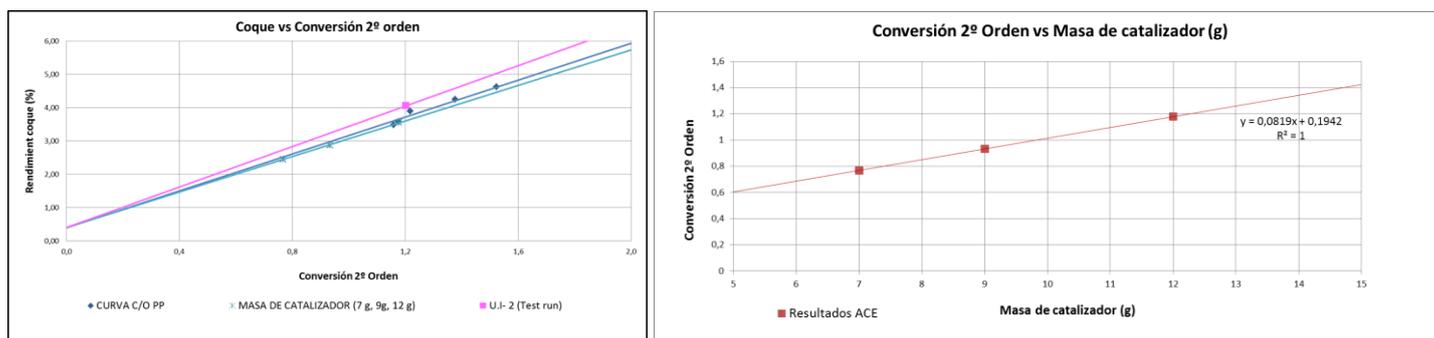


Figura 11: Análisis gráfico resultados efecto de la masa de catalizador.

Análisis de resultados:

- Operando el ACE con una C/O superior a la U.I y mayores tiempos de contacto, se obtienen conversiones más similares a las reales, encontrándose el óptimo una diferencia de 1 punto de C/O y mismo tiempo de contacto que en la planta piloto.

- Existe una relación lineal entre la C/O y la conversión. Siguiendo la tendencia lineal de la conversión con la masa de catalizador harían falta operar con 12,3 g de catalizador en el ACE para alcanzar la misma conversión que en la U.I. Sin embargo este valor no será posible ya que se encuentra encima del límite operativo del equipo, siendo este de 12 g.

- La selectividad a coque aumenta al aumentar la C/O modificando la cantidad de catalizador. El rendimiento a coque resulta muy parejo al dato obtenido con la planta piloto y

suficientemente cercano a la unidad industrial, siendo éste de 3,61% frente al 4,06% de la unidad real.

- Comparando la conversión a coque constante, se observa que el ACE requiere una conversión mayor para alcanzar el mismo nivel de coque. Se tendría que aumentar la conversión hasta 1,37 para reproducir el rendimiento a coque de 4,06%.

- Conclusión general: se debe operar el ACE con una masa de catalizador alta para que represente un tiempo de contacto mayor, una mayor C/O y una mejor selectividad a coque. Pero esta masa de catalizador está limitada por límite operativo del equipo, siendo el máximo posible de 12 g.

- Tiempo de contacto:

Tabla 17: Resultados estudio del efecto del tiempo de contacto.

	Conversión 2º Orden constante		Coque constante	
	Conversión 2º orden	Coque	Coque	Conversión 2º orden
UI- 2 (Test run)	1,20	4,06	4,06	1,20
CURVA C/O PP	1,20	3,73	4,06	1,32
TIEMPO DE CONTACTO	1,20	3,70	4,06	1,33

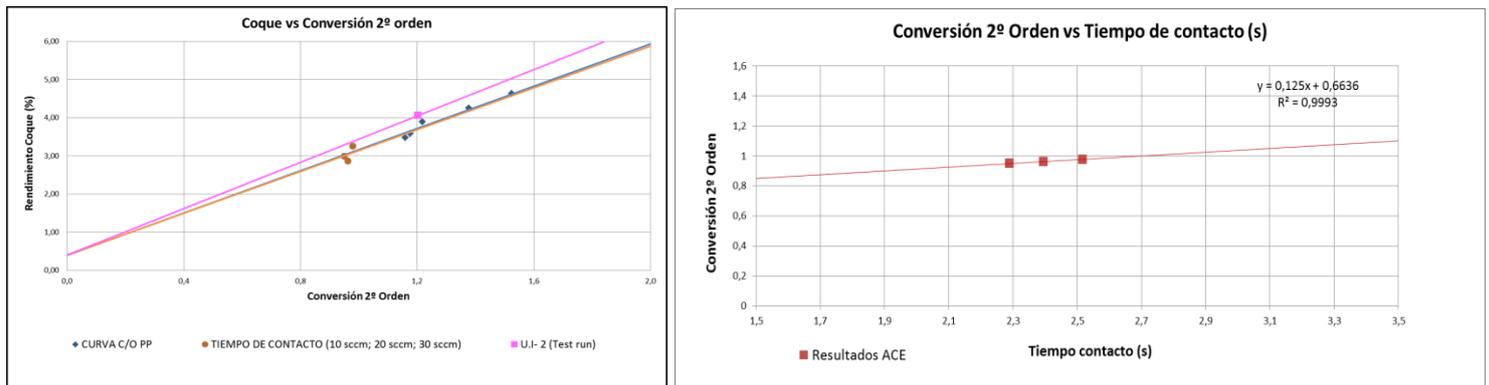


Figura 12: Análisis gráfico resultados efecto del tiempo de contacto.

Análisis de resultados:

- Se observa una clara relación entre el tiempo de contacto y el rendimiento a coque. Este efecto es mucho más acusado que su impacto en la conversión. Véase que en la gráfica de conversión frente a tiempo de contacto, esta permanece prácticamente constante.

- Es decir, cuando se requiera modificar el rendimiento en coque sin realizar un cambio en la conversión, lo más adecuado será modificar el tiempo de contacto.

- El caudal de N₂ modificado para este estudio, no resulta práctico como variable operativa, ya que el margen de actuación es demasiado pequeño para producir un cambio significativo en el tiempo de contacto.

- Modificando el caudal de hidrocarburo dentro de los márgenes operativos se consiguen las mayores variaciones en el tiempo de contacto.
- Con estas modificaciones, se ha conseguido mayor rendimiento a coque resultando éste a conversión constante de 3,7%.
- Conclusión general: se debe operar el ACE con el tiempo de contacto que mejor reproduzca el rendimiento a coque y alcanzar la conversión necesaria modificando otras variables como temperatura de reacción y/o C/O.

- C/O con el tiempo de inyección:

Tabla 18: Resultados estudio del efecto de la C/O con el tiempo de inyección.

	Conversión 2º Orden constante		Coque constante	
	Conversión 2º orden	Coque	Coque	Conversión 2º orden
UI- 2 (Test run)	1,20	4,06	4,06	1,20
CURVA C/O PP	1,20	3,73	4,06	1,32
TIEMPO DE INYECCIÓN	1,20	4,22	4,06	1,15

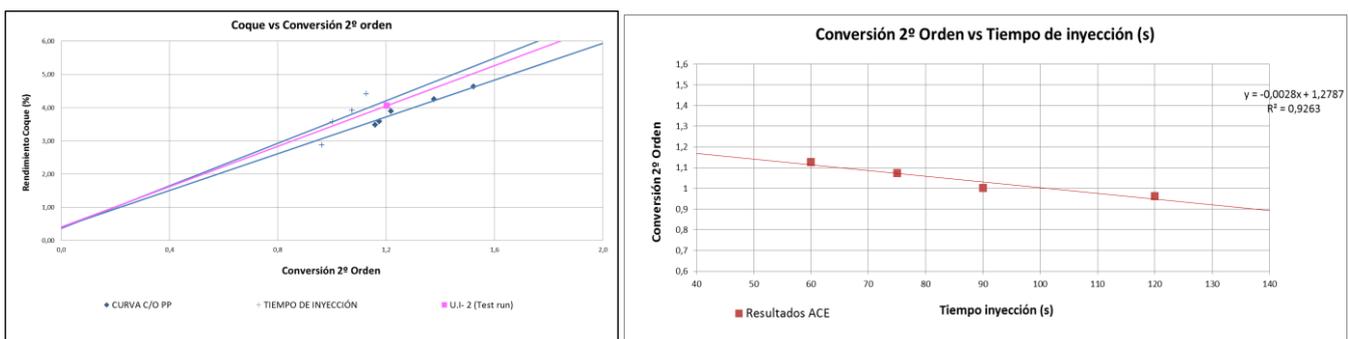


Figura 13: Análisis gráfico resultados efecto de la C/O con el tiempo de inyección.

Análisis de resultados:

- Se confirma la misma tendencia que modificando sólo el tiempo de contacto. Este efecto es mucho más acusado en el rendimiento en coque que su impacto en la conversión. Véase que en este caso se están sumando varios efectos: el aumento en el tiempo de contacto y aumento de C/O.
- Este forma de operar sobre las variables es la que genera mayores variaciones tanto en la conversión como en el coque.
- Modificando el caudal de hidrocarburo dentro de los márgenes operativos se consiguen las mayores variaciones en el tiempo de contacto.
- Con estas modificaciones, se han conseguidos los mejores resultados, tanto en coque como en conversión.
- Conclusión general: se debe operar el ACE con el tiempo de inyección y C/O que mejor reproduzca el rendimiento a coque y la conversión.

5.2.2 Correlación U.I vs PP vs ACE

Con los resultados en el estudio de variables de operación, se prosigue con la experimentación dedica a conseguir una buena correlación entre la unidad industrial y el equipo de laboratorio ACE. Como se explicó anteriormente, para las evaluaciones de catalizadores de FCC ofertados por diferentes proveedores, históricamente se ha hecho uso de la planta piloto de FCC. Por ello, se comparan los mejores resultados obtenidos con el equipo de laboratorio con los obtenidos en planta piloto y se verificará su posible uso. Se realizará una curva de conversión, modificando la C/O al igual que se realiza en la planta piloto, para evaluar las selectividades de todos los productos en un rango de conversión cercano al actual de la unidad real. Se muestran las condiciones seleccionadas a modo de tabla:

Tabla 19: Condiciones de operación para correlación.

	UI-2 (TEST RUN)	PLANTA PILOTO	ACE		
Nº Experiencia			1	2	3
Temperatura de Reacción (°C)	490	490	530	530	530
Tiempo de inyección (s)			90	90	90
Flujo Carga (g/min)			1,2	1,2	1,2
Masa total carga (g)			1,8	1,8	1,8
Masa catalizador (g)			6,0	9,0	12,0
C/O	3,9	7,07	3,3	5,0	6,7
WHSV (h-1)			12	8	6
Caudal N ₂ sccm			20	20	20
Tiempo de contacto (s)	8,55	2,61	1,78	2,36	2,94

Para poder establecer una buena correlación, los objetivos primarios son reproducir los valores de conversión y coque de la unidad real:

Tabla 20 Objetivos a conseguir en la correlación.

OBJETIVOS	
Conversión 2º Orden	1,20
Conversión (%)	54,6
Coque (%)	4,06

Se incrementa la temperatura de reacción en 40°C respecto de la unidad real.

El tiempo de inyección debe ser suficientemente alto para que represente un tiempo de contacto mayor y una mejor selectividad a coque, dentro de los límites operativos.

Es preferible operar con caudal de hidrocarburo bajo para que represente un tiempo de contacto mayor, una mayor C/O y una mejor selectividad a coque.

Como se discutió anteriormente, la variación del caudal de N₂ no supone un aumento de tiempo de contacto suficiente, por lo que se decide no tenerlo en cuenta en el futuro como variable operativa y dejar este fijo en 20 sccm (Ncm³/min).

Forma de realizar la curva de C/O

- La variación del caudal de hidrocarburo no resulta práctica y se perdería la principal ventaja del equipo por tiempos experimentales. El equipo no está diseñado para tener que cambiar el caudal de hidrocarburo en cada experimentación y por ello, le limita el hecho de que es necesaria la calibración de la bomba de forma manual por el operador antes de cada cambio de consigna. Por ello, no se podrían realizar de forma automática una secuencia de 6 experiencias cambiando entre ellas el caudal.

- La variación del tiempo de inyección sí resulta práctica, ya que una vez elegido el caudal, el tiempo de inyección es programado de forma independiente para cada experiencia. Sin embargo, la tendencia en el rendimiento a coque resulta mucho más acusada que la mostrada en planta piloto y en la unidad industrial. Además, posee un mal ajuste al principio siguiente: “El rendimiento en coque es lineal con la conversión de 2º orden (9) (10). A conversión de 2º orden cero, el rendimiento en coque no es cero y es equivalente al coque aportado por la carga (calculado como el 50-100% del carbono Conradson).” Es decir, todos los ajustes realizados con la misma alimentación, deben tener una ordenada en el origen común, y en el caso de la curva del ACE resulta en un ajuste muy pobre, con un coeficiente de determinación del 93,0%.

- Se observa claramente, que desviaciones del tiempo de inyección no siguen la misma tendencia lineal que debería por principios de la química del proceso. Si se dejase libre este ajuste, resultaría en un valor de rendimiento a coque negativo para un valor de C/O de cero, lo cual contradice los principio de que existe parte de cracking térmico.

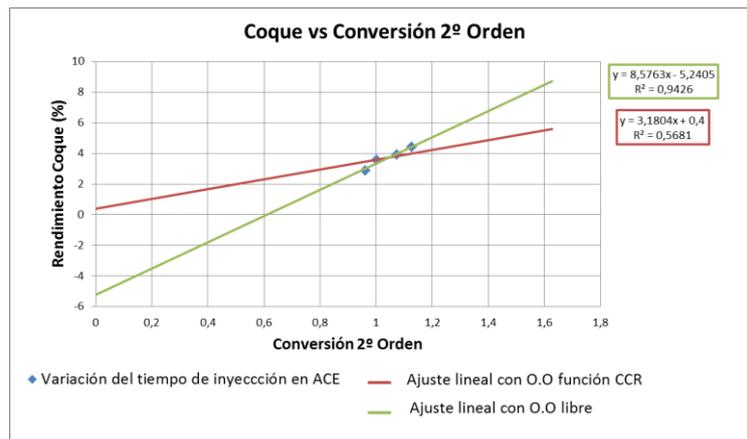


Figura 14: Análisis gráfico resultados efecto de la C/O con el tiempo de inyección.

- Al modificar la C/O a través del cambio de masa de catalizador, también se modifica el tiempo de contacto, pero la tendencia mostrada es más similar a la obtenida en el FCC real.

- Se debe comenzar operando a una relación de C/O superior a 1 respecto de la llevada por la U.I, por lo que se tomará para el punto central de la curva una C/O de 5.

- Conclusión general: debido a las grandes diferencias en los tiempos de contacto entre el ACE y la U.I-2, el equipo deberá operar a unas condiciones de caudales de hidrocarburos bajos y tiempos de inyección altos (para llevar el tiempo de contacto más alto posible) y aún así, compensar con una temperatura de reacción y C/O más severas para alcanzar los mismos niveles de conversión.

Análisis de resultados:

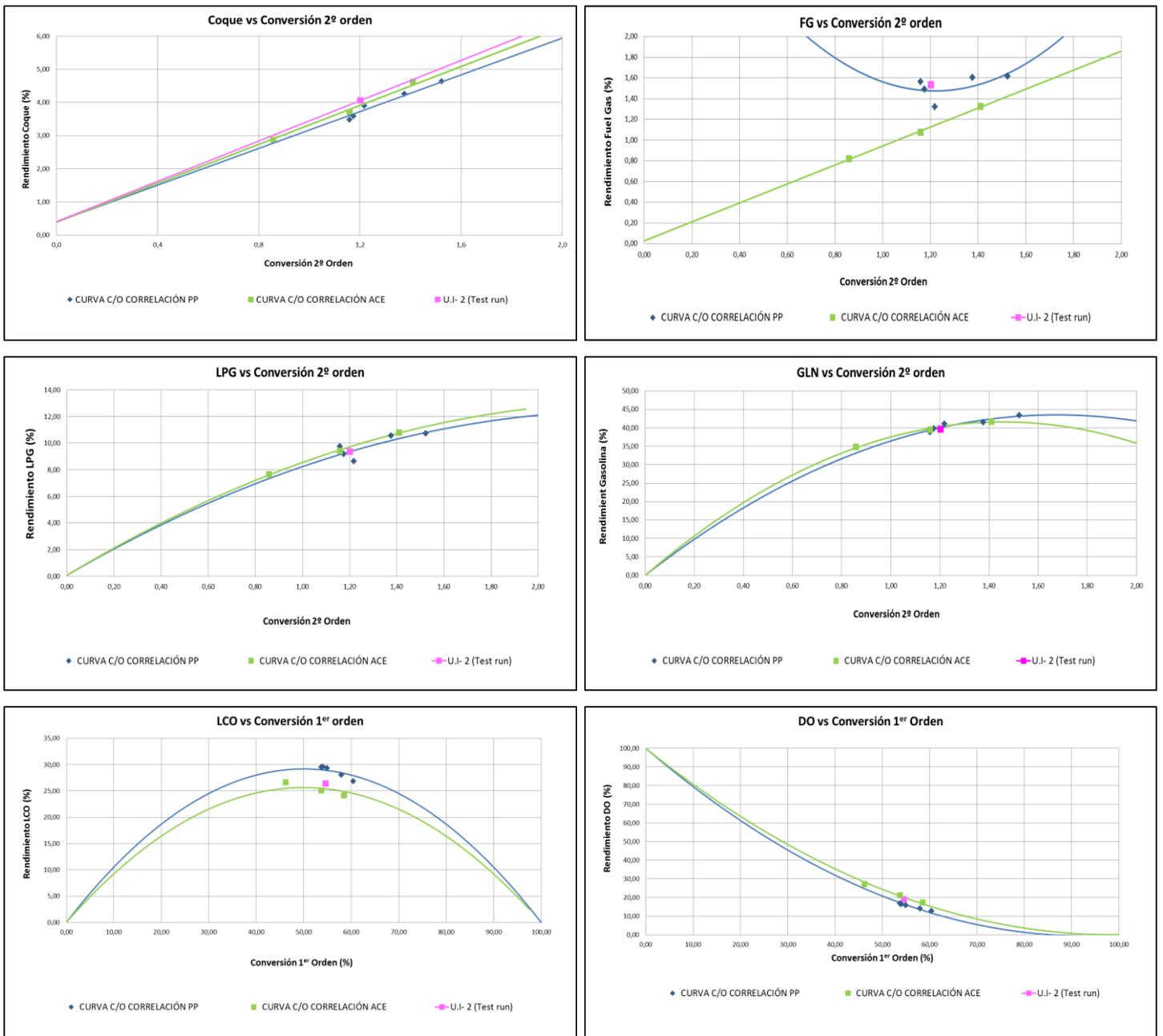


Figura 15: Análisis gráfico rendimientos frente a conversión.

- Como se puede observar en todas las gráficas, se consigue un muy buen ajuste de los datos del ACE frente a la U.I en casi todos los productos.

- En todos los productos a excepción del Fuel Gas, la correlación incluso es más cercana a los datos de la U.I que los de la Planta piloto.

- El ACE no reproduce correctamente el rendimiento en Fuel Gas, no infraestima. Es debido a que no sigue el principio del craqueo térmico: A conversión de 2° orden igual a cero el rendimiento en FG tampoco es cero (aunque no hay forma teórica de calcularlo) (9). La tendencia es cuadrática y tiene forma de U. Esto es debido a que es función de la temperatura del fondo del riser, no de la conversión. (11)

- Repasando brevemente las diferencias en los equipos: al no contar el ACE con un Riser al uso, el hidrocarburo no se encuentra con el catalizador circulante a temperatura de regeneración en el fondo del Riser, y por eso no se produce tanto craqueo térmico. En el ACE el catalizador y el hidrocarburo se ponen en contacto directamente a la temperatura de reacción, por lo que difiere mucho de la configuración real. Tanto en la U.I como en la Planta Piloto, el hidrocarburo sufre un choque térmico llamado “Efecto plancha” por encontrarse con el catalizador a temperaturas de hasta 750°C, que repercute en un primer craqueo térmico que se produce en la base del Riser. Al no suceder así en el ACE, el rendimiento a Fuel Gas resulta muy inferior.

Interpolando los datos obtenidos a conversión constante y a coque constante se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 21: Selectividad a productos interpolada a conversión constante.

Rendimientos (% p)	UI-2 (TEST RUN)	PLANTA PILOTO	ACE
Conversión	54,60	54,60	54,60
Conv. 2° orden	1,20	1,20	1,20
FUEL-GAS	1,53	1,48	1,13
LPG	9,36	9,34	9,67
GNL	39,61	40,06	40,35
LCO (190-370°C)	26,40	28,94	25,42
DO (370+ °C)	19,00	16,46	19,98
COQUE	4,06	3,73	3,92

Tabla 22: Selectividad a productos interpolada a coque constante.

Rendimientos (% p)	UI-2 (TEST RUN)	PLANTA PILOTO	ACE
Conversión	54,6	56,9	54,6
Conv. 2° orden	1,20	1,32	1,25
FUEL-GAS	1,53	1,49	1,17
LPG	9,36	9,84	9,94
GNL	39,61	41,35	40,53
LCO (190-370°C)	26,40	28,63	25,32
DO (370+ °C)	19,00	16,46	19,1
COQUE	4,06	4,06	4,06

6. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se han obtenido en este estudio son:

- La unidad de laboratorio ACE tiene una elevada repetitividad y es robusta en los resultados.
- Del estudio de las diferentes variables de operación, de forma general se puede afirmar:
 - La temperatura de reacción en el ACE debe ser al menos 40°C superior a la real para alcanzar la misma conversión.
 - La relación de C/O en el ACE debe ser al menos 1 punto superior a la real para alcanzar la misma conversión.
 - La selectividad a coque en el ACE es altamente dependiente del tiempo de contacto, por lo que será la variable a modificar cuando se requiera ajustar este rendimiento sin modificar significativamente la conversión.
 - La forma de variar la C/O en el ACE que tiene un impacto mayor en el coque y en la conversión es modificando el tiempo de inyección, resultando esta pendiente exagerada en comparación con los datos reales y los obtenidos en Planta Piloto.
 - La forma de variar la C/O en el ACE con el caudal de carga, se descarta por no resultar operativa.
 - La forma de variar la C/O en el ACE aconsejada es modificando la cantidad de catalizador, por resultar la más próxima a los datos de Planta Piloto.
 - Se deberá analizar independientemente las condiciones de correlación para otras unidades reales con tiempos de residencia más cortos y más semejantes a los alcanzables en el ACE.
- La unidad ACE no reproduce correctamente el rendimiento en Fuel Gas de un FCC real y por ello no es válida para comparar la resistencia a la contaminación por metales de diferentes catalizadores, ya que este factor resulta en cambios significativos en el Fuel Gas.
- La unidad ACE reproduce correctamente los demás rendimientos obtenidos en un FCC, de forma que resulta válido para correlacionar las unidades reales.
- Cuando una evaluación de catalizadores esté condicionada a la calidad de los productos líquidos (por ejemplo, aumentar el octanaje de la gasolina o mejorar el índice de cetano del LCO), la unidad ACE podría emplearse como pase previo a planta piloto, con el fin de optimizar los recursos disponibles y disminuir el tiempo y coste asociado a dicha actividad. Pero no es útil para caracterización de productos por la poca muestra generada.
- La microplanta ACE podría emplearse para evaluar catalizadores de FCC al reproducir correctamente casi todos los productos obtenidos en las condiciones óptimas de correlación.

7 BIBLIOGRAFÍA

1. **Repsol, Centro de Tecnología.** *Procedimiento de evaluación de catalizadores de FCC.* s.l. : Resol, 2015.
2. *"Laboratory Evaluation of Cracking Catalyst in a Fluid Bed: Effects of Bed Dynamics and Catalyst Deactivation"*. **Kelkar, C.P., Mingting, X. y Mandon, R.J.** 2003, Ind. Eng. Chem. Res., págs. 42, 426-433.
3. **INC, K.T.** Kayser Technology Inc. [Online] 2018. www.kaysertech.com.
4. **Dirección de Tecnología, Repsol.** *"Revisión de las mejores practicas en FCC: comparación MAT-ACE-PP DCR"*. 2010.
5. **Parra Iglesias, Enrique.** *"Petróleo y gas natural: industria, mercados y precios"*. s.l. : Ediciones AKAL, 2003.
6. **Ramos Carpio, Miguel Ángel.** *"Refino de petróleo, gas natural y petroquímica"*. s.l. : Autor-Editor, 1997.
7. **Sadeghbeigi, Reza.** *"Fluid catalytic Cracking Handbook. Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities."*. s.l. : Gulf Professional Publishing, 2000.
8. **Hernández Prieto, Andrés.** *"Procesos de Refino"*. *Máster en Refino, petroquímica y gas.* s.l. : Instituto Superior de la Energía (Repsol), 2007-2008, págs. 52-84.
9. **Grace Davison.** *"Guide to Fluid Catalytic Cracking. Part Three"*. s.l. : Grace, 1993.
10. *Latest developments in microactivity testing: influence os operational parameters on the performance of FCC catalysts.* **Harding, R.H., Wallenstein, D. y Haas, A.** 2000, págs. 203 (1) 23-36.
11. *"Bulk Molecular Characterization Approach for the simulation of FCC Feedstocks"*. **Lappas, A.A., y otros, y otros.** 2004, Ind. Eng. Chem., págs. 43 (13), pp 3270–3281.
12. **UOP.** *"The art of Evaluating Laboratory Fixed Be and Fluid Bed Catalytic Cracking Data"*. Des Plaines, Illinois : s.n., 2005.

8 ANEXOS

Anexos 1 y 2: P&ID Planta Piloto DCR

 1- P&ID FCC SHEET 1.pdf

 2- P&ID FCC SHEET 2.pdf

Anexo 3: RGA Bruker 450 GC

 3- Bruker RGA 450 GC.pdf

Anexo 4: Agilent 6890 N GC

 4- Agilent 6890 N GC.pdf

Anexo 5: Diseño reactor ACE

 5- Reactor ace.pdf

Anexos 6 y 7: P&ID Microplanta ACE

 6- P&ID ACE R+MM_1010.pdf

 7- P&ID ACE R+MM_1010.pdf

Anexo 8: BOM ACE

 8- BOM ACE R+MM 220V UNIT 104.pdf

Anexo 9: Catalizador de óxido de cobre

 9- FDS en_COPPER OXIDE (RARE EARTH)

Anexo 10: Analizador online Servomex- 01440D1STD

 10- SERVOMEX AT-100.pdf

Anexo 11: Balanza de precisión Radwag PS 750/Y

 11- Balanza de precisión Modelo PS 7

Anexo 12: Mufla de calcinación Nannetti

 12- Mufla Nannetti.pdf

Anexo 13: Estufa de laboratorio Memmert

 13- Estufa Memmert.pdf