

Simulación del Regenerador de una Unidad de Desintegración Catalítica Fluidizada (FCC)

Ing. Roberto Hernández Enríquez*, Dr. Daniel Salazar Sotelo**

*UNIVERSIDAD LA SALLE, Escuela de Ciencias Químicas

**Instituto Mexicano del Petróleo

E-mail: dsalazar@imp.mx

Recibido: Febrero de 2002. Aceptado: Marzo de 2002.

RESUMEN

Se presentan los resultados de aplicación de un modelo para simular el estado estacionario del regenerador de catalizador en una unidad de desintegración catalítica fluidizada, incluyendo una descripción cinética detallada del comportamiento de la fase densa y de la fase diluida, tanto en combustión parcial como en combustión total. El desarrollo del modelo está basado en considerar que los gases en flujo pistón, a través de las dos fases, y el catalizador en el lecho denso se encuentran bien mezclados y son isotérmicos.

Los balances de materia y energía quedan descritos por sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias, para la fase del gas en la cama densa y en la fase diluida, y por ecuaciones algebraicas no lineales para la fase del catalizador en la cama densa. Se ajustaron los parámetros cinéticos para representar un caso industrial y se estudió el comportamiento del modelo al modificar el flujo de aire alimentado.

Palabras Clave: FCC, Regenerador, Craqueo Catalítico, Fluidización, Simulación

ABSTRACT

The application results of a model to simulate the steady state of a catalyst regenerator in a Fluid Catalytic Cracking Unit are presented, including a detailed kinetic description of dense and diluted phase behavior. Both partial and complete combustion are handled. Model development is based on gas plug-flow assumption through both phases, with the dense phase catalyst well mixed and isothermal.

Material and heat balances are described by ordinary differential equations for the gas phase in dense and diluted phases. Algebraic non-linear equations describe the dense phase catalysis behavior. Kinetic parameters were adjusted to fit an industrial case, studying the model tendencies when air flow is changed.

Keywords: FCC, Regenerator, Catalytic Cracking, Fluidization, Simulation

INTRODUCCION

El proceso de Desintegración Catalítica Fluidizada (FCC) tiene por objeto convertir cortes pesados del crudo, provenientes de destilación atmosférica, de vacío y de procesos de coquización o reducción de viscosidad, en fracciones más ligeras y de mayor valor, ya sea como productos o bien como alimentaciones a otras unidades (MTBE, TAME, Isomerización y Alquilación). El proceso FCC contribuye con un alto porcentaje de la gasolina total producida por una refinería [1].

En el proceso FCC, las reacciones de desintegración de los hidrocarburos se llevan a cabo por contacto con un catalizador en el convertidor, donde también se lleva a cabo la separación mecánica de los productos desintegrados del catalizador mediante ciclones, el agotamiento del catalizador para la eliminación de hidrocarburos atrapados en el catalizador mediante arrastre con vapor y la regeneración del catalizador.

Esta regeneración consiste en la combustión del coque que se forma en la superficie del catalizador para reestablecer la actividad catalítica, con lo cual se proporciona el calor necesario en el proceso. El balance energético entre la reacción y la regeneración es de suma importancia en el proceso para asegurar la temperatura necesaria para el craqueo, así como la correcta reactivación del catalizador que permitirá obtener los rendimientos esperados de productos.

El catalizador gastado que entra al regenerador contiene entre 0.8 y 2.5% peso de coque, dependiendo del tipo de alimentación y las condiciones de operación. La combustión elimina el coque hasta niveles menores de 0.1% por medio de la combustión con aire a alta temperatura, manteniendo un estado fluidizado donde existen dos regiones: una fase densa y una fase diluída, con diferentes concentraciones de catalizador.

El aire entra al regenerador por medio de un distribuidor, con suficiente velocidad para mantener la fluidización y asciende a través de la fase densa arrastrando algunas partículas. En los ciclones del regenerador se separan los gases de la combustión que incluyen CO_2 , CO , H_2O , SO_x y NO_x . Estos gases de combustión salen del regenerador a través de dos etapas de ciclones. En la Figura 1 se puede apreciar un arreglo típico de un regenerador.

TECNOLOGÍA DEL REGENERADOR

Existen 2 métodos de regeneración en las unidades FCC: combustión parcial y combustión total.

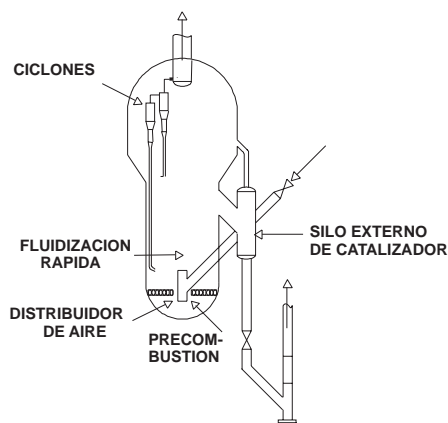


Figura 1. Esquema típico de un regenerador FCC

Algunas unidades FCC que procesan cargas de residuos pesados usan una regeneración en dos etapas. Existen varias tecnologías de regeneración con diferencias en condiciones de operación y en la eficiencia de remoción de carbón. [2].

En el modo de combustión parcial, parte del carbón sobre el catalizador gastado se quema solamente a CO . La oxidación de CO a CO_2 genera aproximadamente 2.5 veces más calor que la combustión de C a CO . Operar el regenerador en modo parcial sirve para no exceder las temperaturas que los internos del regenerador pueden soportar; además, puede permitir procesar cargas más pesadas y mantenerse dentro de los límites de temperaturas en el regenerador. En el modo de combustión parcial, la temperatura en el regenerador se controla regulando el flujo de aire para la combustión.

La combustión total utiliza exceso de oxígeno para completar la combustión del CO y una mayor reducción de carbón sobre el catalizador regenerado. El nivel reducido de carbón en el catalizador incrementa la actividad del catalizador y su selectividad. La conversión térmica de CO a CO_2 requiere de un diseño apropiado del regenerador; sin embargo, la mayoría de las unidades FCC usan un catalizador promotor de combustión de CO para completar la combustión en la fase densa. La combustión total tiene como principales ventajas el menor contenido de CO en el gas de combustión y la mayor liberación de calor.

MODELO DEL REGENERADOR

El modelamiento y simulación del proceso FCC ha sido objeto de numerosos estudios y publicaciones debido a que la unidad FCC ofrece un gran potencial para incrementar utilidades. Algunos trabajos se enfocan hacia el modelamiento del reactor [3], otros hacia el regenerador [4] y otros más a modelos integrados [5].

Se han propuesto distintos esquemas para modelar el regenerador, algunos autores proponen modelos heterogéneos en los que se consideran todas las interacciones entre la fase del gas y la fase del catalizador (por ejemplo, las velocidades de transferencia de masa y calor entre las fases, las velocidades lineales y el

tamaño de las burbujas por donde fluye el gas, etc.). Otros proponen el empleo de modelos pseudo homogéneos en los cuales, mediante el empleo de simplificaciones basadas en su experiencia al modelar y simular este tipo de reactores, se desprecia la resistencia a la transferencia de masa y calor entre una fase y otra.

Errazu y colaboradores [6] modelaron el estado estacionario del regenerador de una unidad industrial, empleando un modelo C.S.T.R. para el lecho denso del catalizador. En este modelo se desprecia la resistencia a la transferencia de calor entre las fases, pero no así la resistencia a la transferencia de masa. Las pérdidas de calor al exterior son también despreciadas. No se modela la fase diluida por lo que no se toman en cuenta los efectos del catalizador arrastrado, que regresa al lecho denso a través de los ciclones, ni los efectos de la post-combustión del CO en la fase diluida. Además, en el lecho denso sólo se consideró el quemado de coque a CO, CO₂ y H₂O y se despreció la combustión de CO a CO₂.

López-Isunza y Ancheyta-Juarez [7] emplearon un modelo heterogéneo en flujo pistón para el estado estacionario del regenerador, con base en el modelo dinámico de López-Isunza [8]. En este modelo se considera la resistencia tanto a la transferencia de masa como de calor entre la fase burbuja (gas) y la fase emulsión (catalizador). También se considera la combustión homogénea y heterogénea de CO a CO₂. No se modeló la fase diluida y se despreció la pérdida de calor al exterior.

Arbel y colaboradores [9] propusieron un modelo pseudohomogéneo en el cual la cama densa del catalizador se modela como tres reactores continuos de tanque agitado. La fase diluida se modela de igual forma. Se desprecia la resistencia a la transferencia de masa y calor entre las fases del gas y del catalizador. Se toman en cuenta las pérdidas de calor hacia el exterior y las reacciones de combustión de CO a CO₂. Este modelo se desarrolló en estado dinámico para el estudio de la multiplicidad de estados estacionarios en el regenerador y para estudios de control [9,10].

Krishna y Parkin [11] desarrollaron un modelo pseudohomogéneo en estado estacionario en el

que se incluye tanto la cama densa como la fase diluida. Se desprecia la resistencia a la transferencia de masa y se asume que la cama densa puede considerarse como isotérmica, debido a las condiciones de mezclado. La cama densa se divide en dos fases, la fase del gas que se modela como reactor de flujo pistón y la fase del catalizador, que se modela como reactor de tanque agitado. La fase diluida se modela como flujo pistón y se toma en cuenta la post combustión del CO y el efecto del arrastre de catalizador a la fase diluida.

Los modelos de Errazu y de López-Isunza son heterogéneos, por lo que requieren de mucha información experimental con la que no se cuenta. Además, no consideraron muchos factores importantes para la correcta simulación del regenerador, tales como la fase diluida, la post combustión, las pérdidas de calor al exterior, etc. Los modelos de Arbel y colaboradores y de Krishna y Parkin son pseudo homogéneos, por lo que requieren menor cantidad de datos. Ambos modelos incluyen la fase diluida y los efectos del catalizador arrastrado y la post-combustión del CO, así como las pérdidas de calor al exterior.

En este trabajo se seleccionó el modelo de Krishna y Parkin, debido a que se desarrolló específicamente para evaluar el estado estacionario del regenerador. Por otra parte, se estima que la consideración de flujo pistón es más aproximada a la realidad que el modelo de tres reactores de tanque agitado en serie.

DESCRIPCIÓN DEL MODELO

El regenerador se describe por un modelo de tres regiones (ver Figura 2). La primera región es la línea de transferencia del catalizador. La segunda región es la cama densa del catalizador. La tercera región del modelo es la fase diluida sobre la cama densa.

El desarrollo del modelo en estado estacionario se basa en las siguientes suposiciones:

- La combustión de coque solo se lleva a cabo en la fase densa.
- El gas está en flujo pistón a través de la cama y en equilibrio térmico con la cama que lo rodea.

- El catalizador en el lecho denso se encuentra bien mezclado y es isotérmico con coque sobre catalizador uniforme.
- La resistencia a la transferencia de masa de la fase burbuja (gas) a la fase emulsión (catalizador) es despreciable.
- La temperatura del gas que entra a la fase diluida es igual a la temperatura en la cama densa.

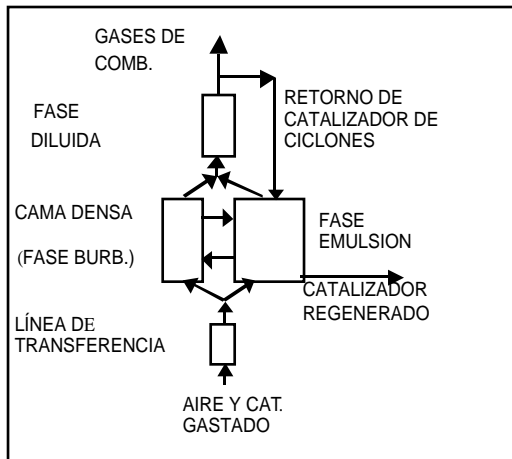
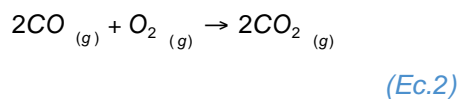
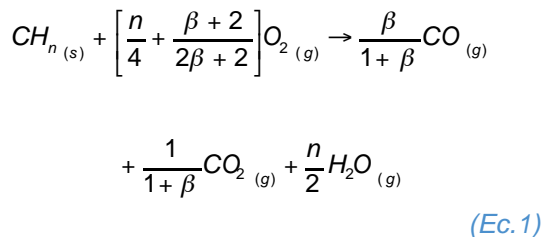


Figura 2. Modelo del regenerador.

- Los ciclones regresan todo el catalizador arrastrado.

Los balances de materia y energía quedan descritos por sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias para la fase del gas, en la cama densa y en la fase diluida, y por ecuaciones algebraicas no lineales para la fase del catalizador en la cama densa. La estequiometría de las reacciones en el regenerador se representa por:



donde $\beta = K_{\beta} e^{(-E_{\beta}/RT)}$ representa la relación molar CO/CO₂ en el catalizador.

El comportamiento en estado estacionario de la fase gas en el regenerador se describe por una serie de ecuaciones diferenciales ordinarias [12,13].

FASE DENSA

Por balance de masa en la fase densa se tiene:

$$\frac{dN_{O_2}}{dz} = A \left[\left(\frac{n}{4} + \frac{\beta + 2}{2\beta + 2} \right) \frac{r_C \rho_p}{PM_C} (1 - \varepsilon) + r_A \varepsilon + r_{A'} \rho_p (1 - \varepsilon) \right] \quad (Ec.3)$$

$$\frac{dN_{CO}}{dz} = A \left[- \frac{\beta}{1 + \beta} \frac{r_C \rho_p}{PM_C} (1 - \varepsilon) + 2r_A \varepsilon + 2r_{A'} \rho_p (1 - \varepsilon) \right] \quad (Ec.4)$$

$$\frac{dN_{CO_2}}{dz} = A \left[- \frac{1}{1 + \beta} \frac{r_C \rho_p}{PM_C} (1 - \varepsilon) - 2r_A \varepsilon - 2r_{A'} \rho_p (1 - \varepsilon) \right] \quad (Ec.5)$$

$$\frac{dN_{H_2O}}{dz} = -A (1 - \varepsilon) \left(\frac{n}{2} \frac{r_C \rho_p}{PM_C} \right) \quad (Ec.6)$$

$$\frac{dN_{N_2}}{dz} = 0 \quad (Ec.7)$$

La ecuación de balance de energía es:

$$\frac{dT}{dz} = 0 \quad (Ec.8)$$

La velocidad de reacción del consumo de carbono es (de Lasa, 2000)

$$r_C = - \frac{RTk_C}{P} e^{\left[- \frac{E_C}{RT} \right]} C_C C_{O_2} \quad (Ec.9)$$

donde se supone una dependencia de primer orden del carbono sobre el catalizador y la concentración del oxígeno. La oxidación del mo-

nóxido de carbono a dióxido de carbono está dada por,

$$r_A = -k_A e^{\left[-\frac{E_A}{RT}\right]} C_{CO} C_{O_2} \quad (\text{Ec. 10})$$

$$r_{A'} = -k_{A'} e^{\left[-\frac{E_{A'}}{RT}\right]} C_{CO} C_{H_2O}^{1/2} C_{O_2}^{1/2} \quad (\text{Ec. 11})$$

La ecuación (10) es la expresión de velocidad para la reacción homogénea no catalítica y la ecuación (11) representa la reacción heterogénea catalítica.

FASE DILUIDA

Las ecuaciones del balance de masa son:

$$\frac{dN_{O_2}}{dz} = A \left[r_A \varepsilon + r_{A'} \rho_p (1 - \varepsilon) \right] \quad (\text{Ec. 12})$$

$$\frac{dN_{CO}}{dz} = A \left[2r_A \varepsilon + 2r_{A'} \rho_p (1 - \varepsilon) \right] \quad (\text{Ec. 13})$$

$$\frac{dN_{CO_2}}{dz} = A \left[-2r_A \varepsilon - 2r_{A'} \rho_p (1 - \varepsilon) \right] \quad (\text{Ec. 14})$$

$$\frac{dN_{H_2O}}{dz} = 0 \quad (\text{Ec. 15})$$

$$\frac{dN_{N_2}}{dz} = 0 \quad (\text{Ec. 16})$$

La ecuación de balance de energía es:

$$\left[wC_p + \sum_{i=1}^{N_c} N_i \frac{dH_i}{dT} \right] \frac{dT}{dz} = \left[\Delta H_{CO} \frac{dN_{CO}}{dz} - A \frac{\Delta H_L}{V} \right] \quad (\text{Ec. 17})$$

RESULTADOS

En este trabajo se simuló el modelo matemático del regenerador en estado estacionario desarrollado por Krishna y Parkin. Para su solución se emplearon los métodos de Runge-Kutta de 4º orden y el de Newton-Raphson.

Se simuló el regenerador de una unidad industrial, tomando una corrida como caso base. Este regenerador tiene un diámetro de 10.2 m y una altura de 16 m. La entrada a los ciclones se sitúa a 11.71 m, mientras que la altura máxima de la fase densa es de 4.42 m. La densidad del catalizador empleada es de 1800 Kg/m³ y el diámetro de la partícula de 70.18µm. La composición del coque que se empleó es CH_{0.8} con un contenido de carbono de 93.75% y un contenido de hidrógeno de 6.25%.

De acuerdo con el planteamiento del modelo se simula el regenerador desde una altura de 0 hasta 11.71 m., que es en donde los gases de combustión y el catalizador arrastrado entran a los ciclones. Las pérdidas de calor al exterior se asumen como el 4% del calor generado por la reacción de combustión.

Krishna y Parkin publicaron los valores empleados en su trabajo para las energías de activación, pero no así de los factores de frecuencia; además, dichos valores son para combustión parcial, mientras que el caso problema es la simulación de un regenerador operado en modo de combustión total.

Arbel y colaboradores [9] publicaron en su trabajo los valores para las energías de activación y para los factores preexponenciales. Estos valores fueron modificados para ajustar el modelo con los datos del caso base. La Tabla 1 muestra los valores modificados. La energía de activación de la razón CO/CO₂ se aumentó para que β disminuyera y, por lo tanto, no se produjera mucho CO. La energía de activación de la combustión de CO homogénea se bajó para aumentar su velocidad de reacción.

Tabla 1. Constantes cinéticas modificadas

Parámetro	Valores
E_C/R (K)	18 888.88
E_A/R (K)	35 155.55
$E_{A'}/R$ (K)	13 888.89
E/R (K)	8 890
K_C 1/Kpa.s	3.974E05
K_A mol CO/m ³ .s.Kpa ^{1.5}	4.935988E13
$K_{A'}$ mol CO/Kg _{cat} .s.Kpa ^{1.5}	11.359269
K	2513

La Figura 3 muestra el perfil axial de concentraciones y la Figura 4, el perfil axial de temperaturas obtenidas.

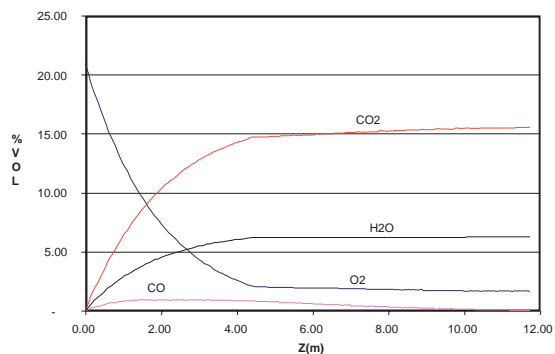


Figura 3. Perfil de concentraciones

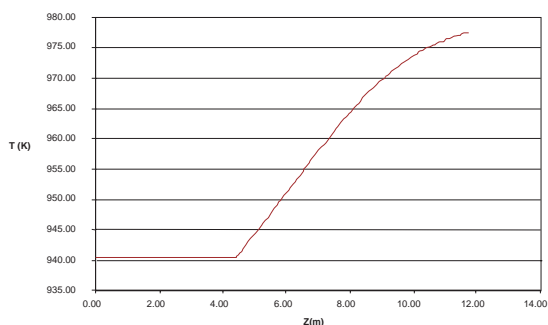


Figura 4. Perfil de temperaturas

El modelo simuló satisfactoriamente el comportamiento de una unidad industrial, ajustando las constantes cinéticas, tal como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la simulación comparados con los datos industriales

PARÁMETRO	UNIDAD INDUSTRIAL	MODELO
Carga de gasóleo al riser(BPD)	25,000	25,000
Densidad del gasóleo (Kg/m ³)	900	900
Relación C/O	9	9
Coque (%Peso)	5.5	5.5
Flujo aire (NM ³ H)	85000	85000
Fase densa (°C)	667.15	667.34
Fase diluida (°C)	703	704.42
Gases de combustión (%VOL)		
O ₂	1.5	1.67
CO	-	0.048
CO ₂	16.16	15.53
CRC (%Peso)	-	0.0696
Arrastre de cat. (Kg/s)	-	71.07

Cuando se hacen cálculos aumentando los flujos de aire, el modelo predice el comportamiento observado en las unidades industriales donde la temperatura de la fase densa presenta un máximo y después desciende, por un efecto de enfriamiento. Este comportamiento puede apreciarse en la Figura 5, donde se mueve el flujo de aire desde 81,000 hasta 96,000 NM³H (metros cúbicos normales por hora).

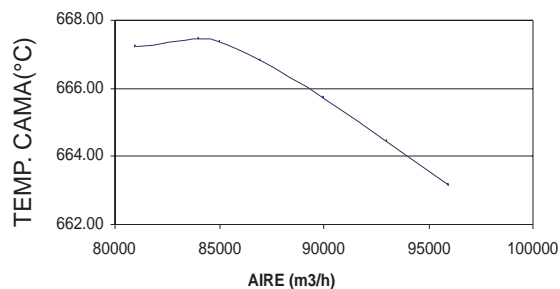


Figura 5. Efecto del flujo de aire sobre la temperatura de la fase densa.

CONCLUSIONES

En este trabajo se aplicó el modelo matemático de un regenerador de una unidad FCC en estado estacionario, desarrollado por Krishna y Parkin, comprobando la flexibilidad del método para simular tanto la regeneración en combustión parcial como la combustión total, por medio de ajustes en los parámetros cinéticos.

Este modelo, acoplado con un modelo del reactor, puede describir el comportamiento integrado del convertidor.

Nomenclatura

A = área de sección transversal del regenerador, m^2
 C = concentración de la especie i , $kmol/m^3$
 C_C = contenido de coque sobre el catalizador
 C_{ps} = capacidad calorífica catalizador, $kJ/kg\ K$
 E = energía de activación, $kJ/kmol$
 ΔH_L = pérdidas de calor en el regenerador, kJ/s
 ΔH_R = entalpía de reacción, $kJ/kmol$
 H = entalpía de gases de combustión, $kJ/kmol$
 N = concentración de gases de combustión, $kmol/s$
 P = presión, bar
 R = constante universal de los gases, $bar\ m^3/kmol\ K$
 T = temperatura, K
 R = velocidad de reacción, $kmol/m^3\ s$
 R_A = velocidad de reacción homogénea no catalítica de consumo de CO, $kmol/m^3\ s$
 R_A' = velocidad de reacción heterogénea catalítica de consumo de CO, $kmol/kg^3\ s$
 R_C = velocidad de reacción de consumo de carbono, s^{-1}
 PM_c = peso molecular del coque
 W = flujo de catalizador hacia ciclones, kg/s
 X = eje longitudinal del riser, adimensional
 Z = eje longitudinal del regenerador, m

Letras griegas

β = relación molar CO/CO₂
 ε = fracción vacía
 ρ_p = densidad de la partícula catalítica, kg/m^3

REFERENCIAS

1. Avidan, A. A., Edwards, M., Owen, H., "Fluid Catalytic Cracking, Past and Future Challenges", *Chemical Engineering*, vol. 6, p. 171, 1990.
2. Sadeghbeigi, R., "Fluid Catalytic Cracking Handbook", Gulf Publishing Company, E.U.A., 1995.
3. Jacob, S. M., Gross, B., Voltz, S. E., Weekman, V. M. Jr., "A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 22 (4), pp. 701–713, 1976.
4. De Lasa, H. I., Errazu, A., Barreiro, E., Solioz S., "Analysis of Fluidized Bed Catalytic Cracking Regenerator Models in an Industrial Scale Unit", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 59, pp. 549–553, 1981.
5. De Lasa, H. I., Arandes, J. M., Azkoiti, M. J., Bilbao, J., "Modelling FCC Units under Steady and Unsteady State Conditions", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 78, pp. 111–123, 2000.
6. Errazu, A. F., De Lasa, H. I. & Sarti, F., "A Fluidized Bed Catalytic Cracking Regenerator Model. Grid Effects", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 57, pp. 191–197, 1979.
7. López-Isunza F. & Ancheyta-Juarez J., "Steady State Model of an Industrial FCC Unit", *Computation Chemical Engineering*, vol. 28, pp. s123–s130, 1994.
8. López-Isunza, F., "Dynamic Modeling of an Industrial Fluid Catalytic Cracking Unit", *Computers and Chemical Engineering*, vol. 16, pp. s139–s148, 1992.
9. Arbel, A., Huang, Z., Rinard, I. H., Shinnar, R. & Sapre, A. V., "Dynamic and Control of Fluidized Catalytic Crackers. 1. Modeling of the Current Generation of FCC's", *Industrial Engineering Chemical Research*, vol. 34, pp. 1228–1243, 1995.
10. Arbel, A., Huang, Zu., Rinard, I. H., Shinnar, R. & Sapre, A. V., "Dynamic and Control of Fluidized Catalytic Crackers. 2. Multiple Steady States and Inestabilities", *Industrial Engineering Chemical Research*, vol. 34, pp. 3014–3026, 1995a.
11. Arbel, A., Huang, Z., Rinard, I. H., Shinnar, R., & Sapre, A. V., "Dynamic and Control of Fluidized Catalytic Crackers. 3. Designing the Control System: Choice of Manipulated and Measured Variables for Paratial Control", *Industrial Engineering Chemical Research*, vol. 35, pp. 2215–2223, 1995b.
12. Krishna, A. S., Parkin, E. S., "Modeling the Regenerator in Commercial Fluid Catalytic Cracking Units", *Chemical Engineering Progress*, vol. 81 (4), pp. 57–62, 1985.
13. Arandes, J.M., M.J. Azkoiti, J. Bilbao, y H.I. de Lasa, "Modelling FCC Units Under Steady and Unsteady State Conditions," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 78, pp. 111–123, 2000.