

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

VALPARAÍSO – CHILE



“EVALUACIÓN DEL USO DE CRACKING  
CATALÍTICO EN LA PRODUCCIÓN DE  
HIDRÓGENO A PARTIR DE PETRÓLEO  
PESADO”

IGNACIO JESÚS SIERRA HERNÁNDEZ

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

INGENIERO CIVIL MECÁNICO, MENCIÓN ENERGÍA

PROFESOR GUÍA: DR. ING. MARIO TOLEDO T.

PROFESOR CORREFERENTE: ING. DANIEL RAMIREZ L.

JUNIO-2017

*A todos mis seres queridos, sin ustedes nada de esto habría sido posible*

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi familia y en especial a mi madre, Cecilia, por su amor incondicional, su constante apoyo e infinito sacrificio han sido fundamentales en el logro de mis metas.

A mi abuelo, que ya ha partido, por enseñarme que el trabajo duro y esfuerzo son fundamentales en la vida.

A mi polola Alejandra, por nuestro encuentro, por enriquecer mi vida con su amor, por impulsarme en este último periodo académico y por nunca perder la fe en mí.

A mis amigos, a quienes están, y a quienes estuvieron y ya no están, por acompañarme en el camino de la vida y brindarme su cariño.

A mis profesores, que cumpliendo con su deber han sabido transmitirme los conocimientos necesarios para enfrentar los desafíos profesionales.

Quisiera también agradecer a mi profesor guía, Mario Toledo, por la buena guía y excelente disposición. A los profesores del laboratorio de termofluidos y termodinámica, Daniel Galleguillos, Juan Vidal, José Duque, Miguel Cubillos, Jaqueline Souza y Rodrigo Morales, por la paciencia y el apoyo, sin ustedes este trabajo no habría sido posible. También a Sebastián Ángel y Gabriel Trujillo, con quienes compartí la experiencia del trabajo experimental.

Finalmente quisiera agradecer a todos aquellos con quienes he compartido las aulas, los pasillos y los patios de esta gran institución posada frente al mar, gracias por su aporte a esta experiencia vital llamada universidad.

## RESUMEN

En el marco del proyecto FONDECYT 1121188 denominado “Hydrogen and syngas production by partial oxidation of heavy fuel oil”, en el presente trabajo de título se estudia la influencia del craqueo catalítico en la producción de gas de síntesis, en particular de hidrógeno, previo al proceso de oxidación parcial de petróleo pesado. Para ello se realiza el diseño e implementación de dos sistemas catalíticos en un reactor de medio poroso: a) basado en el ingreso del catalizador en el flujo de aire y b) como lecho fijo de material catalítico peletizado.

En primer lugar se realiza una investigación del estado del arte del craqueo catalítico en la industria. Se encontró que en la actualidad los principales procesos que lo llevan a cabo son el craqueo catalítico fluidizado (FCC) y el hidrocrqueo. De acuerdo con la factibilidad técnica que tiene un reactor de medio poroso, consistente de un cilindro de acero relleno con esferas de alúmina de 5 mm de diámetro, además de un sistema de pulverización de F.O. 6, se diseñaron dos sistemas catalíticos. Para el sistema de configuración fluidizada se conectó un silo portador de zeolita a la línea de inyección de aire del reactor, cuya dosificación se realizó de forma manual de acuerdo al grado de apertura de una válvula de guillotina. Para el sistema de lecho fijo se realizaron pruebas de empastillamiento del catalizador, utilizando una prensa hidráulica, permitiendo la fabricación de un pelet estable y por ende de la generación de un lecho de 1.5 cm de espesor ubicado en el medio poroso.

Los parámetros de operación a monitorear fueron la temperatura de la zona de craqueo, fijada entre 500 y 550 °C, y el tiempo de residencia de la mezcla. Solamente se realiza una prueba experimental preliminar de funcionamiento de cada sistema, y se compara con la línea base (sin craqueo catalítico), para una relación de equivalencia de 1.9 y una velocidad de filtración igual a 28 cm/s. Para la configuración fluidizada se obtiene una temperatura de zona de craqueo de 805.4 °C, un tiempo de residencia de 0.14 segundos y una concentración de hidrógeno producido de 3.21%. En el caso del lecho fijo, dichos valores fueron de 978 °C, 0.05 segundos y 9.44%, respectivamente. Finalmente, se recomiendan posibles mejoras a los sistemas diseñados con miras a futura experimentación.

## **ABSTRACT**

In the framework of the FONDECYT project 1121188 called "Hydrogen and syngas production by partial oxidation of heavy fuel oil", in the present work, the influence of catalytic cracking in the production of synthesis gas, in particular of hydrogen, prior to the partial oxidation process of heavy oil is studied. For this purpose, the design and implementation of two catalytic systems in a porous medium reactor is performed: a) based on the entrance of the catalyst in the air flow and b) as fixed bed of pelletized catalytic material.

First, a state-of-the-art research on catalytic cracking in the industry is carried out. It was found that at present the main processes that carry out are the fluidized catalytic cracking (FCC) and the hydrocracking. According to the technical feasibility of a porous medium reactor consisting of a steel cylinder filled with 5 mm diameter alumina spheres, in addition to an F.O. 6 spray system, two catalytic systems were designed. For the fluidized configuration system, a silo carrying zeolite was connected to the reactor air injection line, the dosage of which was performed manually according to the degree of opening of a guillotine valve. For the fixed bed system, pelletizing tests of the catalyst were carried out using a hydraulic press, allowing the manufacture of a stable pellet and, consequently, the generation of a 1.5 cm thick bed located in the porous medium.

The operating parameters to be monitored were the temperature of the cracking zone, fixed between 500 and 550 ° C, and the residence time of the mixture. Only a preliminary experimental test of each system is performed and compared to the baseline (without catalytic cracking) for an equivalence ratio of 1.9 and a filtration rate of 28 cm/s. For the fluidized configuration a cracking zone temperature of 805.4 ° C, a residence time of 0.14 seconds and a hydrogen concentration of 3.21% is obtained. In the case of the fixed bed, these values were 978 °C, 0.05 seconds and 9.44%, respectively. Finally, possible improvements to systems are recommended for future experimentation

## GLOSARIO

$x_C$	: Fracción Másica de Carbono
$x_H$	: Fracción Másica de Hidrógeno
$x_S$	: Fracción Másica de Azufre
$x_O$	: Fracción Másica de Oxígeno
$\rho_{comb}$	: Densidad del Combustible
$V_a$	: Volumen de Aire
$V_{a,e}$	: Volumen de Aire Estequiométrico
$\dot{V}_a$	: Flujo de Aire (l/min)
$\dot{V}_{a,e}$	: Flujo de Aire Estequiométrico
$\dot{V}_{comb}$	: Flujo de Combustible (l/min)
$\dot{V}_{GLPR}$	: Flujo de Gas Licuado de Petróleo Real (l/min)
$\dot{V}_{GLPC}$	: Flujo de Gas Licuado de Petróleo Controlador (l/min)
$\dot{V}_{F.O.6}$	: Flujo de Fuel Oil N°6 (l/min)
$\dot{V}_{Total}$	: Flujo Total de Mezcla Aire-Combustible (l/min)
$P_i$	: Presión de Inyección de F.O. 6 (bar)
$R_{C/Petróleo}$	: Razón Catalizador-Petróleo
$\dot{m}_{cat}$	: Flujo Másico de Catalizador (g/s)
$\phi$	: Relación de Equivalencia
$A$	: Área Transversal Interna de Reactor de Medio Poroso
$\varepsilon$	: Porosidad
$u$	: Velocidad de la Mezcla Aire-Combustible (cm/s)
$u_f$	: Velocidad de Filtración de la Mezcla Aire-Combustible (cm/s)
$u_p$	: Velocidad de Propagación del Frente de Combustión (cm/s)
$F.O.6$	: Fuel Oil N°6
$GLP$	: Gas Licuado de Petróleo
T1	: Termocupla N°1
T2	: Termocupla N°2
T3	: Termocupla N°3
T4	: Termocupla N°4
T5	: Termocupla N°5
T6	: Termocupla N°6

# ÍNDICE

DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTOS .....	ii
RESUMEN .....	iii
ABSTRACT.....	iv
GLOSARIO .....	v
ÍNDICE.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS .....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
1 INTRODUCCIÓN .....	1
2 OBJETIVOS .....	2
3 MARCO TEÓRICO .....	3
3.1 COMBUSTIÓN .....	3
3.1.1 COMBUSTIÓN INCOMPLETA.....	3
3.1.2 VOLUMEN DE AIRE ESTEQUIOMÉTRICO .....	4
3.1.3 RELACIÓN DE EQUIVALENCIA .....	4
3.2 COMBUSTIÓN EN MEDIOS POROSOS.....	5
3.2.1 QUEMADORES DE MEDIOS POROSOS.....	5
3.2.2 CONCEPTOS RELACIONADOS CON LA COMBUSTIÓN EN MEDIOS POROSOS .....	9
3.3 CRAQUEO CATALITICO DEL PETRÓLEO EN PROCESOS INDUSTRIALES 11	
3.3.1 PETRÓLEO CRUDO .....	11
3.3.2 REFINACIÓN DEL PETRÓLEO.....	12
3.3.3 CATALIZADORES.....	20

3.3.4	CRAQUEO CATALÍTICO.....	21
3.4	GAS DE SÍNTESIS .....	46
3.4.1	PROCESOS DE OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS.....	46
3.5	COMBUSTIBLES .....	48
3.6	COMPOSICIÓN ELEMENTAL .....	50
4	DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	51
4.1	REACTOR DE MEDIOS POROSOS .....	51
4.2	SISTEMA DE INYECCIÓN DE AIRE.....	53
4.3	SISTEMA DE INYECCIÓN DE GLP .....	54
4.4	SISTEMA DE INYECCIÓN DE FUEL OIL 6 .....	56
4.5	SISTEMA DE MONITOREO Y ADQUISICIÓN DE DATOS.....	58
4.6	DISEÑO DE SISTEMAS CATALÍTICOS EN REACTOR DE MEDIOS POROSOS.....	59
4.6.1	SISTEMA CATALÍTICO CON CATALIZADOR FLUIDIZADO .....	60
4.6.2	SISTEMA CATALITICO CON LECHO FIJO DE CATALIZADOR .....	62
4.7	TOMA DE MUESTRA DE GASES .....	65
4.8	CROMATOGRAFÍA DE GASES.....	68
4.9	OPERACIÓN DEL REACTOR DE MEDIO POROSO .....	69
4.9.1	PARAMETROS DE OPERACIÓN.....	69
4.9.2	PROTOCOLO DE SEGURIDAD .....	70
4.9.3	ENCENDIDO DEL REACTOR .....	71
4.9.4	INYECCIÓN DE F.O. 6 .....	73
4.9.5	OPERACIÓN CON CATALIZADOR FLUIDIZADO .....	74
4.9.6	OPERACIÓN CON LECHO FIJO .....	75
5	ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	76
5.1	PRUEBA DE PUESTA EN MARCHA: GLP .....	76

5.2 PRUEBA CON FUEL OIL N°6, CON ADICIÓN DE CATALIZADOR FLUIDIZADO.....	78
5.3 PRUEBA CON FUEL OIL N°6, CON LECHO FIJO DE CATALIZADOR .....	83
6 ANÁLISIS COMPARATIVO .....	87
7 CONCLUSIONES .....	91
8 REFERENCIAS.....	95
ANEXOS .....	99
ANEXO A: Banco de Trabajo .....	100
ANEXO B: Reactor de Medio Poroso .....	101
ANEXO C: Sistema de Inyección de F.O. 6.....	102
ANEXO D: Silo utilizado en el Sistema Catalítico con Catalizador Fluidizado .....	103

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1: Productos Unidad de Destilación Atmosférica. ....	16
Tabla 3.2: Productos Unidad de Destilación al Vacío. ....	17
Tabla 3.3: Resumen Proceso Craqueo Catalítico Fluidizado.....	24
Tabla 3.4: Porcentaje de Energía Consumido por Etapa del Proceso FCC.....	27
Tabla 3.5: Principales Características Proceso DCC. ....	31
Tabla 3.6: Principales Características Proceso CPP, según Modalidad.....	32
Tabla 3.7: Principales Características Proceso PetroFCC.....	33
Tabla 3.8: Características Proceso HS-FCC. ....	34
Tabla 3.9: Características Proceso INDMAX.....	36
Tabla 3.10: Condiciones Típicas de Operación Proceso PCC. ....	38
Tabla 3.11: Resumen Principales Características Hidrocraqueo. ....	40
Tabla 3.12: Especificación ATSM para Fuel Oil N°6. ....	49
Tabla 3.13: Propiedades Físicas y Químicas GLP.....	50
Tabla 3.14: Composición Típica GLP. ....	50
Tabla 3.15: Composición Elemental F.O. 6 y GLP.....	50
Tabla 4.1: Componentes del Sistema de Inyección de Aire.....	54
Tabla 4.2: Componentes del Sistema de GLP.....	56
Tabla 4.3: Componentes del Sistema de Inyección F.O. 6. ....	57
Tabla 4.4: Componentes Sistema Muestreo de Gases. ....	66
Tabla 4.5: Parámetros Encendido Reactor de Medio Poroso.....	72
Tabla 4.6: Parámetros de Operación Catalítica Sistema Fluidizado.....	74
Tabla 5.1: Tabla Parámetros de Encendido del Reactor. ....	76
Tabla 5.2: Parametros Ensayo F.O. 6 con Catalizador Fluidizado. ....	78
Tabla 5.3: Resultados Análisis Cromatográfico Ensayo con Catalizador Fluidizado.....	83
Tabla 5.4: Resultados Análisis Cromatográfico Ensayo con Lecho Fijo de Catalizador.....	86
Tabla 6.1: Resumen Comparativo Ensayos con Sistemas Catalíticos. ....	87

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Fenómeno de Exceso de Entalpía.....	6
Figura 3.2: Reactor de Medio Poroso Inerte. ....	8
Figura 3.3: Esquema Típico Refinería .....	14
Figura 3.4: Esquema de Flujos Unidad de Destilación Atmosférica. ....	16
Figura 3.5: Esquema Unidad FCC .....	25
Figura 3.6: Estructura Faujasita Zeolita Tipo Y .....	29
Figura 3.7: Tecnología HS-FCC .....	35
Figura 3.8: Diagrama de Flujo Proceso INDMAX .....	36
Figura 3.9: Esquema Unidad de Hidrocraqueo de Una Etapa. ....	41
Figura 3.10: Reactor del Proceso de Hidrocraqueo .....	42
Figura 3.11: Esquema Unidad de Hidrocraqueo de Una Etapa con Reciclado.....	43
Figura 3.12: Esquema Unidad de Hidrocraqueo de Dos Etapas con Reciclado. ....	44
Figura 3.13: Esquema Unidad de Hidrocraqueo de Dos Etapas con Alimentación de Hidrógeno Independiente.....	44
Figura 4.1: Esferas de Alúmina Utilizadas como Medio Poroso. ....	52
Figura 4.2: Esquema Reactor Medios Porosos Utilizado en la Investigación. ....	52
Figura 4.3: Diagrama Sistema de Inyección de Aire. ....	54
Figura 4.4: Diagrama Sistema de Inyección GLP.....	55
Figura 4.5: Diagrama Sistema de Inyección F.O. 6 .....	57
Figura 4.6: Esquema Disposición de Elementos Sistema de Adquisición de Datos.....	58
Figura 4.7: Esquema de Funcionamiento del Sistema Catalítico Fluidizado.....	60
Figura 4.8: Diseño Implementado de Catalizador Fluidizado. ....	62
Figura 4.9: Pastillero Utilizado en la Investigación.....	63
Figura 4.10: Prensa Hidráulica Comprimiendo el Catalizador. ....	64
Figura 4.11: Pastillas de Catalizador Obtenidas. ....	64
Figura 4.12: Diseño Implementado Sistema de Lecho Fijo.....	65
Figura 4.13: Esquema Sistema de Muestreo de Gases.....	66
Figura 4.14: Esquema Típico de un Cromatógrafo de gases .....	68
Figura 5.1: Perfil Térmico Ensayo de Puesta en Marcha GLP. ....	77
Figura 5.2: Perfil Térmico Ensayo F.O. 6 con Catalizador Fluidizado.....	79

Figura 5.3: Gráfico Posición-Temperatura al Momento de la Inyección de F.O. 6.....	80
Figura 5.4: Gráfico Posición-Temperatura Momento Ingreso del Catalizador.....	82
Figura 5.5: Gráfico Posición-Temperatura Fin del Ingreso del Catalizador. ....	82
Figura 5.6: Perfil Térmico Ensayo F.O. 6 con Lecho Fijo de Catalizador.....	84
Figura 5.7: Gráfico Posición-Temperatura Momento de Inyección de F.O. 6.....	85
Figura A.1: Banco de Trabajo.....	100
Figura B.2: Reactor de Medio Poroso Utilizado en la Investigación.....	101
Figura C.3: Sistema de Inyección F.O. 6. ....	102
Figura D.4: Silo Sistema Catalítico con Catalizador Fluidizado. ....	103

# 1 INTRODUCCIÓN

Actualmente la tendencia mundial en relación al consumo y generación de energía, consiste en una migración paulatina y controlada hacia métodos de producción limpios y sostenibles, además de fomentar el uso eficiente de los recursos. La creación de políticas públicas que fomentan e incentivan el desarrollo e implementación de energías renovables ha sido fundamental en los avances del sector. Tal es el caso, que la generación renovable es, y se proyecta, como la fuente de energía de más rápido crecimiento, con una tasa promedio anual de 2.6% [1]. La última estimación del año 2016 señala que el 8.8% del consumo mundial de energía proviene de fuentes renovables, en la cuales se incluye la nuclear.

Este auge viene impulsado por métodos consolidados de producción energética, como lo son: la hidroeléctrica, eólica, solar y geotérmica, los cuales apuntan principalmente al sector eléctrico. No obstante, existen además combustibles alternativos que buscan abarcar un mayor porcentaje del mercado del transporte e industrial, el cual se encuentre fuertemente dominado por los combustibles fósiles, causantes de las emisiones de gases efecto invernadero asociadas al calentamiento global. En este contexto el hidrógeno se perfila como un prometedor portador energético, no solamente porque posee un poder calorífico muy superior a las fuentes tradicionales, sino que además su combustión no produce CO<sub>2</sub>, convirtiéndolo en un candidato ideal en la reducción del efecto invernadero. Por otro lado, la tecnología de celdas de combustible impulsadas por hidrógeno, consideradas una tecnología de cero emisión, ha dado importantes avances en sortear las principales barreras que le impiden una comercialización masiva (costos de fabricación, tecnología de almacenamiento y transporte). De una u otra forma, se hace evidente que la producción de hidrógeno jugará un papel fundamental en el futuro.

Dentro de los métodos actuales de obtención de hidrógeno, los principales corresponden a: reformado con vapor de hidrocarburos livianos, electrolisis de agua, gasificación de carbón, pirolisis de petróleo y oxidación parcial de hidrocarburos pesados. Es con respecto a este último método donde se introduce la tecnología de medios porosos. Muy atractiva por presentar una combustión sin flama en la que interactúan una fase sólida y otra gaseosa, donde la transferencia de calor entre ellas es primordial. Posee un extenso rango de

flamabilidad, logrando operar con mezclas extremadamente ricas o pobres, y la capacidad modular la potencia del reactor. Por último, dependiendo de los parámetros utilizados, es posible obtener una combustión que genere temperaturas super-adiabáticas. La operación de un reactor poroso con razones de equivalencia superiores a uno, de modo que, se obtenga una oxidación parcial del hidrocarburo, permitiría la generación de una serie de compuestos asociados a la combustión incompleta, dentro de los que se encuentra el preciado hidrógeno.

En el presente trabajo de título se desarrolla un estudio experimental que busca la producción de Syngas ( $H_2 + CO$ ), y en particular hidrógeno, utilizando tecnología de medios porosos para oxidar parcialmente petróleo pesado en presencia de un catalizador zeolítico. Desde el punto de vista de la eficiencia es altamente interesante enfocar esta tecnología al trabajo con combustibles residuales, especialmente bajo el contexto actual de eficiencia energética. Por otra parte, la utilización de un catalizador genera una gran oportunidad para evaluar la influencia de posibles reacciones de craqueo catalítico, en la zona previa a la combustión de los reactantes, en la producción de gas de síntesis.

## **2 OBJETIVOS**

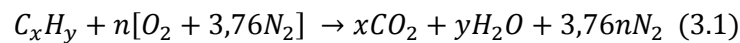
- Realizar un estudio del estado del arte del uso de cracking catalítico de petróleo en procesos industriales.
- Diseñar e implementar dos sistemas catalíticos (con zeolita) en reactor de medio poroso.
- Operar un reactor poroso con inyección de material catalítico en el flujo de aire.
- Operar un reactor poroso con esferas de alúmina recubiertas con zeolita.
- Comparar los resultados experimentales obtenidos y definir el punto óptimo de operación (máxima generación de hidrógeno).

### 3 MARCO TEÓRICO

La siguiente sección tiene por propósito introducir los conceptos teóricos que constituyen la base de la investigación expuesta en este trabajo. Se describe la combustión en medios porosos, introduciendo con anterioridad conceptos de combustión y transferencia de calor que son fundamentales para su entendimiento. Además se realiza la caracterización de los combustibles utilizados en la investigación. Finalmente se expone el proceso de cracking catalítico de petróleo, características más relevantes, parámetros de operación y presencia en la industrial actual.

#### 3.1 COMBUSTIÓN

Es una reacción química durante la cual se oxida un combustible y se libera una gran cantidad de energía. El oxidante empleado con mayor frecuencia en los procesos de combustión es el aire. La reacción de combustión completa para un hidrocarburo en general se presenta a continuación:



##### 3.1.1 COMBUSTIÓN INCOMPLETA

Es una reacción que ocurre cuando no hay suficiente oxígeno para permitir una oxidación completa del combustible. En términos generales solo una fracción del hidrocarburo se oxida hasta  $CO_2$  y  $H_2O$ , mientras que el resto solo se oxida hasta  $CO$  y  $H_2$ . Dependiendo de la insuficiencia de oxígeno, otras especies intermedias de la combustión pueden presentarse en los gases productos, como  $C$ ,  $OH$ , o restos del combustible.

### 3.1.2 VOLUMEN DE AIRE ESTEQUIOMÉTRICO

Es el volumen de aire necesario para producir la oxidación completa de un combustible. Teóricamente cuando un combustible se quema por completo con aire estequiométrico, no estará presente el oxígeno sin combinar en los gases productos. Mediante un balance de masa a la ecuación de combustión es posible obtener una expresión para el volumen de aire estequiométrico, para obtener el resultado es necesario poseer el análisis elemental del combustible. La ecuación se presenta a continuación:

$$V_{a,e} = \frac{22,39}{0,21} \left( \frac{x_C}{12,01} + \frac{x_H}{4,032} + \frac{x_S}{32,06} - \frac{x_O}{32} \right) \frac{m_{aire}^3}{kg_{comb}} \quad (3.2)$$

### 3.1.3 RELACIÓN DE EQUIVALENCIA

La relación de equivalencia ( $\phi$ ) se define como el inverso de la relación aire – combustible ( $\lambda$ ). En términos precisos, relaciona el volumen de aire estequiométrico y el volumen de aire real, mediante un cociente:

$$\phi = \frac{V_{a,e}}{V_a} \quad (3.3)$$

Para los propósitos de la investigación, se utilizará una expresión equivalente a la ecuación (3.4), en base a flujos de aire:

$$\phi = \frac{\dot{V}_{a,e}}{\dot{V}_a} \quad (3.4)$$

Un análisis de la ecuación (3.4) permite catalogar las mezclas aire – combustible, de acuerdo a la cantidad de aire o exceso de combustible que se utilizan:

- Mezcla rica: Exceso de Combustible ,  $\phi > 1$ .
- Mezcla estequiométrica: Aire Teórico ,  $\phi = 1$ .
- Mezcla Pobre: Exceso de Aire ,  $\phi < 1$ .

## **3.2 COMBUSTIÓN EN MEDIOS POROSOS**

Es un proceso de combustión, el cual es sostenido dentro de un sólido poroso inerte. Esto se logra gracias a la filtración y reacción de un oxidante y combustible gaseosos en el sólido poroso. La presencia de un sólido, que posee una excelente conductividad térmica a altas temperaturas y una alta porosidad que permite el libre desplazamiento de la mezcla de gases, provee un medio interno de recirculación del calor.

Al ser un proceso con recuperación de calor, la combustión en medios porosos difiere significativamente de los métodos convencionales de combustión. La diferencia entre estos dos procesos se atribuye, principalmente, a los siguientes factores:

- La gran superficie interna desarrollada por el medio poroso, que permite una eficiente transferencia de calor entre el gas y el sólido.
- La dispersión del flujo gaseoso a través del medio poroso, que incrementa la difusión efectiva y la transferencia de calor en la fase gaseosa.

### **3.2.1 QUEMADORES DE MEDIOS POROSOS**

Los quemadores de medios porosos, son una tecnología mediante la cual mezclas de aire-combustible son quemadas dentro de las cavidades de un sólido poroso. Sus diseños utilizan la presencia de un sólido poroso inerte, que posee excelentes características térmicas y que brinda un medio interno de recirculación de calor, para obtener ventajas sobre otros métodos convencionales.

El proceso de recirculación de energía, posibilita el desarrollo del fenómeno de exceso de entalpía (ver Figura 3.1), en el que la flama producida en la zona de combustión transfiere calor conectivamente hacia la inmensa superficie del medio poroso circundante, que mediante conducción y radiación transfiere calor hacia aguas arriba precalentando la mezcla de combustible. La recirculación de energía desde la zona de post flama hacia la zona de combustión da como resultado temperaturas súper adiabáticas que sustentan altas tasas de reacción.

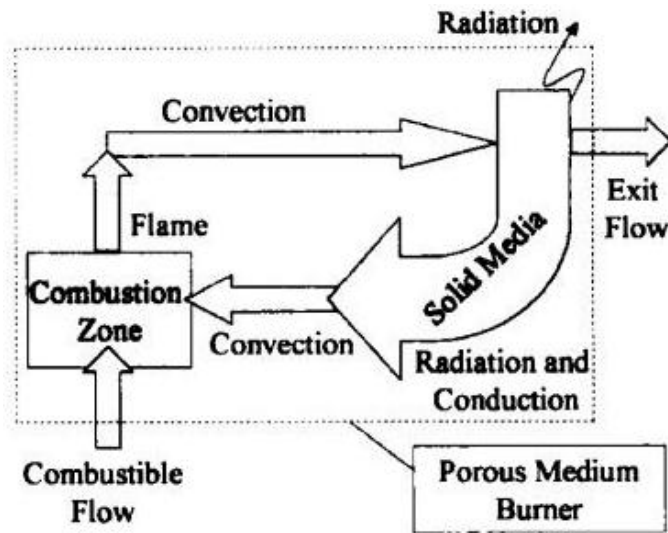


Figura 3.1: Fenómeno de Exceso de Entalpía. [2]

Sistemas estacionarios y transientes son los dos principales enfoques, utilizados en el diseño de tecnologías de combustión en medios porosos [3]. El primero es usado ampliamente en quemadores radiantes, superficies de cámaras de combustión y calentadores, debido a la alta emisividad del sólido. En este sistema la zona de combustión se estabiliza en el elemento finito de una matriz porosa mediante la imposición de condiciones de contorno. En el segundo enfoque, una zona de reacción inestable posee la libertad de propagarse libremente como un frente de combustión. La dirección de propagación dentro del medio poroso, agua arriba o aguas abajo, dependerá de los flujos de energía positivos o negativos.

En general, en un quemador de medios porosos se pueden diferenciar principalmente tres zonas (Figura 3.2):

1. Zona de precalentamiento. En esta zona la temperatura del sólido poroso excede a la de los reactantes (mezcla aire-combustible), en consecuencia se produce transferencia de calor por convección entre la matriz porosa y los reactivos gaseosos. Por consiguiente, la mezcla es precalentada a medida que avanza a través del medio poroso, hasta alcanzar la temperatura de ignición. Si el combustible en los reactivos es líquido, la primera zona también puede utilizarse para vaporizar la mezcla, dependiendo de las características del quemador [4].
2. Zona de Combustión. En esta zona ocurre la reacción exotérmica (combustión), debido a que la mezcla aire-combustible alcanza la temperatura de ignición. La zona de reacción o frente de combustión, puede desplazarse o estabilizarse en el medio poroso [5]. Ello dependerá del equilibrio térmico entre las fases sólida y gaseosa.
3. Zona Post-flama. En esta zona los gases productos se encuentran a mayor temperatura que el sólido poroso, por ende el calor es transferido por convección al medio poroso.

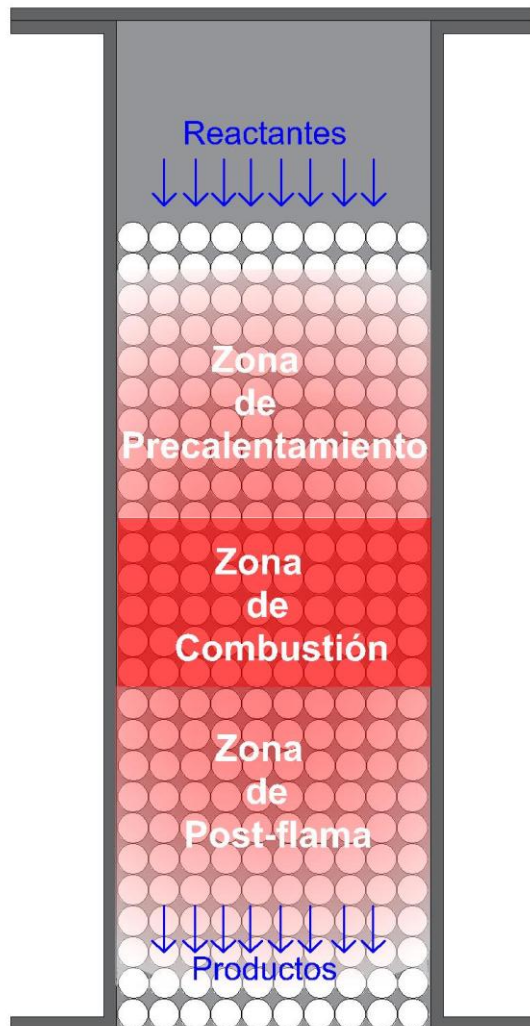


Figura 3.2: Reactor de Medio Poroso Inerte.

### 3.2.1.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS QUEMADORES DE MEDIOS POROSOS

Como se mencionó en 3.2.1., la tecnología de medios porosos brinda características únicas en el funcionamiento de los quemadores, que los aventajan de otros métodos tradicionales. A continuación se enlistan las principales características de la combustión en medios porosos:

- Gran estabilidad del proceso de combustión, debido a la alta capacidad térmica del medio poroso asegurada por el exceso de entalpía.
- Extenso rango de flamabilidad, lográndose quemar mezclas extremadamente ricas o pobres. Esto gracias a la, antes mencionada, estabilidad del proceso de combustión.
- Baja emisión de contaminantes. Debido al eficiente control de las temperaturas en el frente de combustión es posible disminuir las emisiones de NO<sub>x</sub> y CO.
- La estabilidad en la combustión, así como las características físico-química del medio poroso, permiten una amplia modulación de potencia.

### **3.2.2 CONCEPTOS RELACIONADOS CON LA COMBUSTIÓN EN MEDIOS POROSOS**

Los siguientes conceptos permiten comprender y definir el funcionamiento de un reactor de medios porosos. Estos se usarán posteriormente para describir el comportamiento del reactor y analizar los resultados experimentales.

#### **3.2.2.1 POROSIDAD DEL MPI**

La porosidad es una medida para los espacios vacíos en un material. En el caso del medio poroso, se expresa como la fracción del volumen de huecos sobre el volumen total, dando como resultado un porcentaje entre 0-100%.

#### **3.2.2.2 VELOCIDAD DE LA MEZCLA**

Se define como la velocidad que posee la mezcla aire-combustible, antes de ingresar al medio poroso. Puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$u = \frac{\dot{V}_{Total}}{A} \quad (3.5)$$

$$u = \frac{4\dot{V}_{Total}}{\pi D^2} \quad (3.6)$$

### 3.2.2.3 VELOCIDAD DE FILTRACIÓN

Se define como la velocidad que posee la mezcla aire-combustible dentro del medio poroso inerte. Este parámetro se relaciona con la porosidad del medio, diámetro del reactor y la velocidad de la mezcla.

$$u_f = \frac{4\dot{V}_{Total}}{\varepsilon\pi D^2} \left[ \frac{cm}{s} \right] \quad (3.7)$$

### 3.2.2.4 FLUJO DE COMBUSTIBLE

Para los propósitos específicos de esta investigación, el flujo de combustible se obtuvo relacionando el volumen de aire estequiométrico, la relación de equivalencia, el flujo total de la mezcla y la densidad del combustible. Según a lo anterior, se relacionan las siguientes ecuaciones:

$$\dot{V}_{a,e} = V_{a,e} \cdot \rho_{comb} \cdot \dot{V}_{comb} \quad (3.8)$$

$$\dot{V}_{Total} = \dot{V}_{aire} + \dot{V}_{comb} \quad (3.9)$$

Combinando las ecuaciones 4,7 y 8, se obtiene la siguiente expresión para el flujo de combustible:

$$\dot{V}_{comb} = \frac{\dot{V}_{Total}}{\left[ \frac{V_{a,e} \cdot \rho_{comb}}{\phi} + 1 \right]} \frac{lt}{min} \quad (3.10)$$

### 3.2.2.5 VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DEL FRENTE DE COMBUSTIÓN

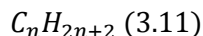
Se define como la velocidad a la cual se desplaza el frente de combustión, con respecto al medio poroso inerte. Así, la dirección del movimiento puede ser aguas arriba o aguas abajo. La velocidad de propagación del frente de combustión depende de múltiples factores, tales como: propiedades termo-físicas del combustible, velocidad de filtración, relación de equivalencia, porosidad de medio y conductividad térmica del medio poroso [6]. En esta investigación la velocidad se obtuvo monitoreando el paso del frente de combustión, a través de las termocuplas instaladas en el reactor de medios porosos.

### 3.3 CRAQUEO CATALITICO DEL PETRÓLEO EN PROCESOS INDUSTRIALES

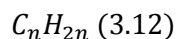
#### 3.3.1 PETRÓLEO CRUDO

El petróleo crudo es una combinación de cientos de hidrocarburos, que van desde el más liviano, metano, con solo un átomo de carbono, a los más pesados que contienen más trescientos átomos de carbono. La teoría más aceptada sobre su origen, se basa en la descomposición de materia orgánica acumulada en la corteza terrestre, durante cierta cantidad de tiempo y en condiciones de presión y calor. Está formado, principalmente, por compuestos pertenecientes a los siguientes grupos:

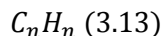
- **Parafinas (Alcanos):** Hidrocarburos saturados acíclicos, es decir, compuestos de cadena lineal saturada. Su fórmula es la siguiente:



- **Naftenos:** También conocidos como cicloalcanos, son hidrocarburos saturados monocíclicos, es decir, compuestos que poseen una estructura principal en forma de anillo, formada únicamente por átomos de carbono, la cual está saturada por átomos de hidrógeno. Su fórmula genérica es la siguiente:



- **Aromáticos:** Hidrocarburo cíclico insaturado. Su fórmula general es la siguientes:



No todos los elementos que conforman al petróleo crudo son hidrocarburos, también se encuentran presentes impurezas y pequeñas cantidades de azufre, nitrógeno y metales (níquel, vanadio). El más importante, sin duda, es el azufre, cuya presencia puede dañar las instalaciones de una refinería, además de comprometer la calidad sus productos finales. Sin

embargo en lo referente a procesos de craqueo catalítico, las impurezas metálicas también juegan un rol importante, debido a que son retenidas permanentemente por el catalizador disminuyendo su actividad.

### **3.3.2 REFINACIÓN DEL PETRÓLEO**

Las refinerías son las instalaciones industriales encargadas de la refinación del petróleo crudo. Su objetivo es la obtención de productos refinados que posean un alto valor económico, tales como: gasolina, jet fuel, GLP, diesel, materias primas petroquímicas, combustible de calefacción residencial (queroseno), fuel oil y asfalto. Esencialmente una refinería realiza dos procesos:

1. Separar al petróleo crudo en diferentes fracciones, cada una con específicos puntos de corte y rango de números de carbono en las moléculas contenidas.
2. Procesar las fracciones en productos refinados finales, mediante una secuencia de transformaciones físicas y químicas.

#### **3.3.2.1 PROCESOS DE REFINACIÓN DEL PETRÓLEO**

Las transformaciones físicas y químicas que sufre el petróleo crudo en una refinería, ocurren en numerosos procesos, cada uno llevado a cabo en una instalación o unidad determinada. Las grandes refinerías modernas, comprenden alrededor de cincuenta procesos distintos, operando en estrecha interacción. Estos pueden ser agrupados en siete categorías diferentes, que representan las operaciones básicas realizadas por toda instalación de esta naturaleza [7].

1. **Separación (destilación del crudo):** Separa al petróleo crudo en fracciones, las cuales están definidas según puntos de ebullición. La fracción es catalogada según un rango de temperaturas, compuesto por el punto de ebullición del componente más liviano y más pesado, dentro de la fracción.

- 2. Conversión (Craqueo):** Descompone o “fractura” las fracciones más pesadas del petróleo crudo, dando lugar a productos más ligeros y aptos para procesos posteriores.

El craqueo o “cracking” se puede definir como el proceso químico mediante el cual moléculas orgánicas complejas, se descomponen o fraccionan en compuestos más simples. El craqueo del petróleo, hace referencia a un proceso de conversión donde se generan reacciones químicas, que fracturan moléculas de hidrocarburos de alto peso molecular, alto punto de ebullición y bajo costo económico, en moléculas más livianas y de mayor valor. El aumento en la valoración, se debe a que poseen características más cercanas a los productos finales transados en el mercado, tales como: combustible de avión, gasolina, combustible diesel, materias primas petroquímicas, etc.

- 3. Reformado:** Reorganiza las estructuras moleculares, con el objetivo de mejorar las propiedades de los componentes de la gasolina y diesel.
- 4. Tratamiento:** Remueve impurezas y contaminantes, que pueden estar presentes en el petróleo crudo o en flujos pertenecientes a alguna unidad de procesamiento intermedio.
- 5. Combinación:** Combina diversos productos, y/o subproductos, con el objetivo de ajustar las propiedades del producto final, a las especificaciones requeridas por el mercado.
- 6. Soporte y Utilidades:** Hace referencia a la generación de elementos requeridos por los procesos, así como el reciclaje de estos, y la utilización de subproductos para suplir las necesidades energéticas de la refinería. Por ejemplo, producción y recuperación de hidrógeno, recuperación de azufre, generación de vapor y generación de electricidad (cogeneración).
- 7. Control Ambiental:** Se refiere al control de emisiones, tratamiento de aguas residuales y gestión de residuos.

### 3.3.2.2 UNIDADES O INSTALACIONES TÍPICAS EN UNA REFINERÍA

Las configuraciones y características operacionales, de cada una de las refinerías existentes, son únicas y están determinadas principalmente por su ubicación, antigüedad, materia prima (procedencia del crudo), requerimientos del mercado y especificaciones de calidad de los productos finales [8].

Una instalación moderna de esta categoría es extensa y compleja, esto le brinda flexibilidad y eficiencia en su operación. En concordancia con el punto 3.3.2.1, un gran número de procesos implica un gran número de unidades procesadoras. A pesar de lo anterior, es posible definir una configuración típica, para una refinería de alto rendimiento (ver Figura 3.3) con instalaciones estándar, las cuales se describen a continuación.

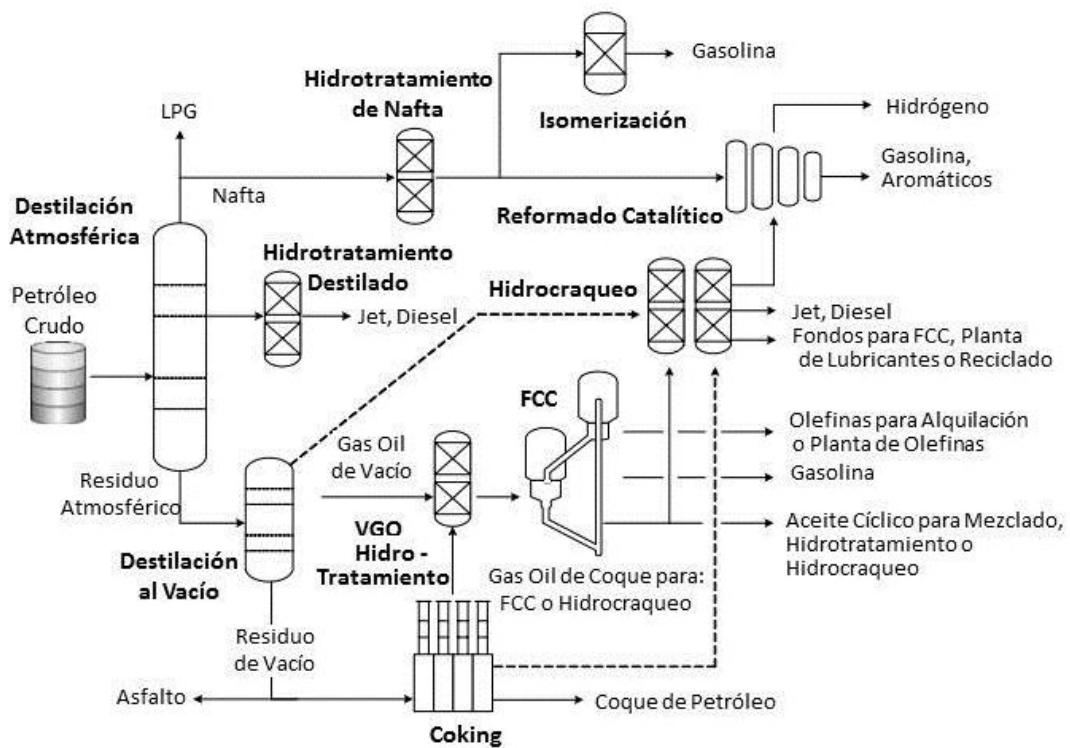


Figura 3.3: Esquema Típico Refinería. [8]

## **1. Unidad de Destilación Atmosférica:**

Es la primera unidad en el proceso de refinación, su función es separar el petróleo crudo en fracciones con un rango de ebullición (número de carbono) específico. Opera a presiones positivas cercanas a la atmosférica, entre 0.3 y 0.7 Bar, y a temperaturas que pueden llegar a los 400 °C. El principal parámetro de funcionamiento de esta unidad es la temperatura.

En términos generales la unidad consiste en una torre de hasta 50 metros de altura, que contiene múltiples bandejas de fraccionamiento, espaciadas a intervalos regulares, las que permiten la colección selectiva de los destilados del petróleo. El fraccionamiento se logra mediante la aplicación de calor, lo que permite la ebullición del crudo. La variable más influyente en este proceso de separación es la temperatura.

Como se mencionó previamente, el fraccionamiento se basa en la separación por temperatura. Para ello, antes de ingresar a la torre, el petróleo es precalentado a una temperatura 343 °C, y una vez dentro gran parte de este se vaporiza y asciende a través de la estructura. A medida que el gas sube, las fracciones son condensadas selectivamente por las bandejas de fraccionamiento y son evacuadas por los costados de la torre. Los productos que no se vaporizan ni condensan, son colectados por la parte inferior y superior de la unidad, respectivamente.

Cada fracción está conformada por cientos o miles de hidrocarburos distintos, todos ellos con un rango de ebullición, dentro de los puntos propios del corte. Debido a que las fracciones son posteriormente dirigidas a diferentes procesos dentro de la instalación, el desempeño de la unidad de destilación atmosférica afecta el funcionamiento de toda la refinería. La Figura 3.4, presenta un esquema que resume los flujos salientes de esta unidad, seguida de una tabla que especifica las temperaturas de ebullición.

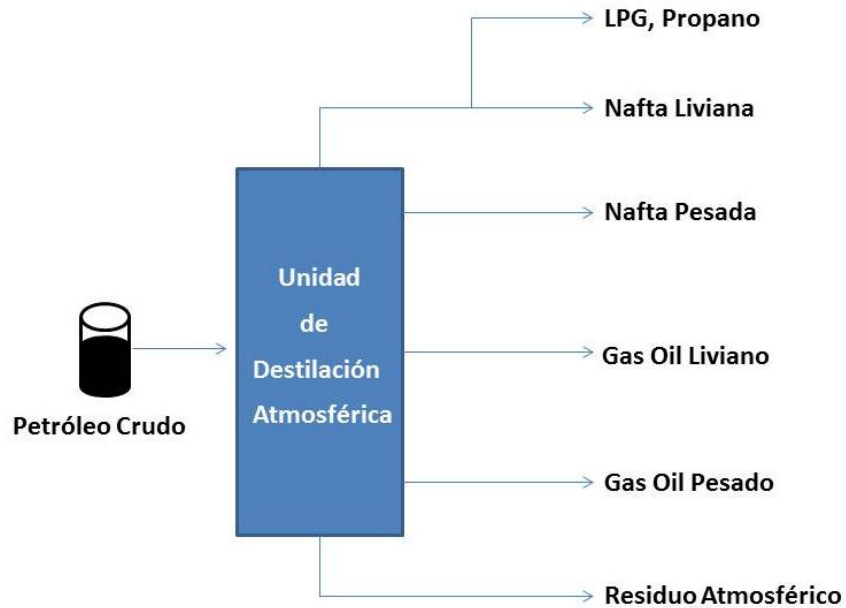


Figura 3.4: Esquema de Flujos Unidad de Destilación Atmosférica.

Tabla 3.1: Productos Unidad de Destilación Atmosférica.

<b>Productos</b>	<b>Temperatura de Ebullición °C</b>
GLP	-40 – 0
Nafta Liviana	39 – 85
Nafta Pesada	85 – 200
Queroseno	170 – 270
Gasóleo	180 – 340
Residuo Atmosférico	>340

## 2. Unidad de Destilación al Vacío:

Se encarga de destilar el residuo que se extrae del fondo de la Unidad de Destilación Atmosférica. La destilación al vacío se realiza a una presión muy por debajo de la atmosférica, entre 0.05 – 0.1 Bar. Los productos usuales, generados por esta unidad se exponen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Productos Unidad de Destilación al Vacío.

Productos	Temperatura de Ebullición °C
Gasóleo de Vacío Ligero	365 – 398
Gasóleo de Vacío Pesado	398 – 529
Bitumen	> 529

### 3. Unidades “Light End”:

La planta “light End”, está constituida por cuatro unidades conectadas en serie, encargadas de separar todo el rango de las naftas en sus compuestos básicos. Esto se realiza mediante la extracción de los alcanos más livianos utilizando destilación. Las unidades se describen a continuación:

- **De-Butanizador:** Esta unidad se encarga de separar las naftas del butano y los gases más ligeros. Los productos son dirigidos al De-Propanizador y al Separador de Naftas, respectivamente.
- **De-Propanizador:** Extrae el propano y gases más ligeros del Butano proveniente de la unidad anterior. El flujo más liviano es dirigido al De-Etanizador y el butano se destina a la producción de GLP.
- **De-Etanizador:** El propano es separado de los compuestos más livianos. El material ligero, principalmente etano, es dirigido al sistema de combustibles que alimenta a la refinería. El propano se utiliza en la producción de GLP.
- **Separador de Naftas:** Las naftas provenientes del De-Butanizador son dirigidas a esta unidad para ser separadas en naftas pesadas y naftas livianas. Los compuestos pesados se destinan a la Unidad de reformado Catalítico, mientras que los compuestos livianos se utilizan en la producción de gasolina.

### 4. Unidad de Reformado Catalítico:

La Unidad de Reformado Catalítico se encarga de convertir la nafta de bajo octanaje, proveniente del Separador de Naftas, en un compuesto de alto octanaje, apto para mezclarse con la gasolina. La mezcla se realiza con el propósito de ajustar la gasolina

a las especificaciones finales del producto. El proceso de reformado libera moléculas de hidrógeno, que son posteriormente utilizadas en procesos de hidrotratamiento.

#### **5. Unidades de Hidrotratamiento:**

La mayoría de los flujos provenientes de la Unidad de destilación al vacío contienen azufre y otras impurezas como nitrógeno, y metales. El azufre es la impureza más común y perjudicial, su presencia baja la calidad del producto final y afecta el funcionamiento adecuado de las unidades presentes en la refinería, comprometiendo su integridad. El hidrotratamiento remueve significativamente la presencia de azufre de los flujos. Este hace reaccionar la molécula de azufre con hidrógeno, para formar sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ). La reacción ocurre en presencia de un catalizador desulfurizante, usualmente Co Mo en un soporte de alúmina. Con frecuencia el hidrógeno utilizado en este proceso es reciclado, mientras que el flujo desulfurizado se dirige a otros procesos.

#### **6. Unidad FCC (“Fluid Catalytic Cracking Unit”):**

La Unidad FCC realiza un proceso de craqueo, o conversión, en presencia de un catalizador. Los productos de esta unidad van dirigidos principalmente a la producción de gasolina. A través de esta tecnología, el proceso de craqueo catalítico del petróleo se hace presente masivamente en la industrial. Para los propósitos de este trabajo, esta unidad será referida con mayor profundidad en las próximas secciones.

#### **7. Unidad de Hidrocraqueo (“Hydrocracking Unit”):**

Tecnología relativamente nueva, su uso se hace prominente a finales de la década de los sesenta. Durante este proceso el petróleo es craqueado o fracturado en presencia de hidrógeno y un catalizador. Utiliza altas presiones, operando normalmente alrededor de los 138 Bar, lo que lo hace bastante costoso en comparación a la Unidad FCC o unidades de craqueo térmico. Sin embargo, esto le brinda una gran flexibilidad, pudiendo manejar un amplio rango de materias primas. Los productos de

esta unidad van dirigidos principalmente a la producción de diesel, jet diesel o lubricantes. Esta unidad será referida con mayor profundidad en próximas secciones.

## 8. Unidades de Craqueo Térmico:

El término craqueo térmico, es asignado a aquellos procesos que aplicando solamente calor, convierten oils pesados, usualmente fuel oil o residuos, en productos más ligeros y aptos para la producción de GLP, naftas o destilados medios.

Las Unidades de Craqueo Térmico, realizan esta clase de procesos. Su presencia dentro de la industria de refinación de petróleo es masiva, ya que presentan un costo de operación menor que sus pares (Unidad FFC e Hydrocracking). El inconveniente, es que su producción requiere un tratamiento mayor, para ajustarse a las necesidades de los productos finales. Las Unidades que realizan este tipo de proceso son las siguientes:

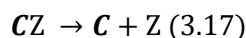
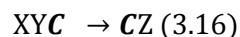
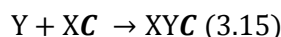
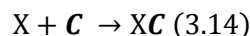
- **Craqueador Térmico:** Convierte los residuos provenientes de la Unidad de destilación atmosférica.
- **Visbreakers:** Convierte los residuos de la Unidad de Destilación al Vacío. El objetivo principal es reducir la viscosidad de estos.
- **Coker:** Convierte los residuos provenientes tanto de la Unidad de Destilación Atmosférica como de la Unidad de Destilación al Vacío. Su objetivo es la producción de destilados ligeros y coque de petróleo.

Las tres unidades descritas anteriormente, presentan la misma configuración básica y forma de operación. Las temperaturas de craqueo empleadas exceden los 493 °C.

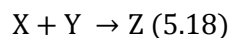
### 3.3.3 CATALIZADORES

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción química sin ser consumido y sin alterar el equilibrio termodinámico de esta. En procesos industriales, el rol de los catalizadores, es acelerar la velocidad a la cual la reacción alcanza el punto de equilibrio químico.

Un catalizador genera catálisis. La catálisis es entendida como un proceso cíclico, durante el cual el catalizador reacciona con uno o más reactantes para formar especies intermedias, que posteriormente dan lugar a los productos finales de la reacción en el proceso de regeneración del catalizador. Las ecuaciones numeradas desde la 5.14 a la 5.18, presentan un esquema del funcionamiento de un catalizador en una reacción química, donde C representa el catalizador, X e Y los reactantes y Z el producto final.



Se observa que, aunque el catalizador es “consumido” por la reacción 5.14, este es posteriormente “producido” en 5.17. Por lo tanto, si hablamos de especies producidas, el catalizador puede ser eliminado de la reacción global.



Desde el punto de vista industrial, los catalizadores poseen tres propiedades principales [9].

- 1 Actividad:** Se refiere a la habilidad del catalizador de acelerar la reacción. A nivel industrial, la actividad es medida como la cantidad de producto generado por unidad de volumen de catalizador por unidad de tiempo.
- 2 Selectividad:** Es la capacidad del catalizador, de dirigir la reacción a la generación de determinados productos (a expensas de otros). En procesos industriales, es la proporción entre productos útiles y cantidad de materia prima convertida.

- 3 Estabilidad:** Esta propiedad hace referencia a la vida útil y desempeño operacional del catalizador. Existen diversos factores que influencia la estabilidad del catalizador, pero en general todos ellos están relacionados con la operación fuera de las condiciones de diseño del proceso. Por lo general, la disminución de la estabilidad del catalizador se determina midiendo la actividad y /o la selectividad en función del tiempo.

### **3.3.4 CRAQUEO CATALÍTICO**

El craqueo o “cracking” catalítico, es un proceso de refinación del petróleo, que consiste en la descomposición térmica de hidrocarburos pesados (rotura de enlaces carbono-carbono) en presencia de un catalizador. El objetivo es craquear aquellas fracciones pesadas, provenientes de otras unidades, que poseen puntos de ebullición por sobre los 344 °C, para obtener hidrocarburos livianos de cadena corta, con menor punto de ebullición y mayor valor económico.

#### **3.3.4.1 RESEÑA HISTORICA**

Este proceso de craqueo está entre los más antiguos en la industria. Aunque desarrollado a mediados de los años veinte por Eugene Houdry, no fue hasta 1936 que la Socony Vacuum Oil Co., basándose en los descubrimientos de Houdry, comercializó la primera unidad de craqueo catalítico en lecho fijo. El funcionamiento de la unidad se basaba en la purga con vapor del catalizador desactivado y la posterior regeneración de este. Posteriormente se desarrolló el concepto de lecho móvil, lo que permitía que el proceso fuese continuo. Esta Tecnología fue aplicada a través del proceso “Thermoform Catalytic Cracking” (TCC), que utilizaba un elevador de recipiente para mover el catalizador desde el horno de regeneración hasta el reactor. Luego el sistema de movimiento mecánico fue mejorado y reemplazado por uno neumático.

Con el propósito de evitar el pago de patentes de Houdry, en 1938 la Estándar Oil Co. junto a otras compañías se unieron para formar un grupo de investigación (“Catalytic Research Associates” o CRA). Ya para 1942 las investigaciones permitieron la puesta en marcha de la primera unidad comercial de craqueo catalítico fluidizado (FCC).

Las primeras unidades introducidas al mercado eran altas, poseían reactores con lechos densos de catalizador y estaban hechas de acero al carbono. Bobinas de enfriamiento y sistemas de fase diluida eran empleados para enfriar el catalizador y así limitar las temperaturas del regenerador. Tasas de reciclado de 100-150% eran necesarias para alcanzar la conversión deseada de los hidrocarburos. Posteriores diseños (principio de los años cincuenta) redujeron la altura de las unidades, haciéndolas más compactas para las pequeñas refinerías.

A mediados de los años cincuenta se desarrolló el reactor tipo “riser”, tecnología que permitió reducir considerablemente el tiempo de residencia del catalizador con respecto al lecho denso (entre 5 y 15 segundos). Esto permitió incrementar la capacidad de producción. Paralelamente la utilización de catalizadores mejores y más especializados, aumento la actividad, estabilidad y selectividad del proceso.

El comienzo de los años sesenta marcó una revolución para el proceso de craqueo catalítico, gracias a la introducción de catalizadores altamente activos y selectivos, las zeolitas. La combinación de las nuevas tecnologías en catalizadores con las técnicas de craqueo en reactores tipo “riser”, hicieron posible la producción de más y mejores destilados, a partir de materias de menor calidad. Además permitió la reducción de los costos de consumo al disminuir el inventario de catalizador.

Debido a la crisis energética de los años 70, fue necesario incrementar la rentabilidad del proceso mediante la introducción de un porcentaje cada vez mayor de residuo de destilación.

En las siguientes décadas, el aumento de la preocupación por el medio ambiente afecto evolución del proceso de FCC. Las restricciones medio ambientales, enfocadas principalmente en las emisiones de gases nocivos, afecto a estas unidades y a los vehículos que utilizaban la gasolina del proceso FCC. A consecuencia de esto, se mejoran las tecnologías que lo componen, permitiéndole flexibilizar y precisar el funcionamiento de la unidad, manteniendo la esencia del proceso.

En la actualidad, de los diferentes sectores consumidores de petróleo a nivel mundial, el sector transporte presenta los mayores volúmenes de adquisición. Sin embargo, debido a las nuevas exigencias ambientales, la diversificación de fuentes de energía y la introducción al mercado de tecnologías para la automoción más amigables con el medio ambiente, se espera que en el corto plazo exista una disminución en la tasa de crecimiento del sector. Caso contrario presenta la industria petroquímica, donde el consumo de hidrocarburos crudos espera un crecimiento más acelerado.

La base de la industria petroquímica se encuentra en la producción de olefinas livianas, principalmente etileno, propileno y aromáticos, incluidos benceno, tolueno y xileno (BTX). La producción de propileno (segundo compuesto orgánico más utilizado en el mundo), bajo los métodos actuales de obtención, posee una baja selectividad. Situación que podría agravarse frente al inminente cambio en las materias primas utilizadas en estos procesos. Lo anterior generaría un desbalance en la proporción global de etileno/propileno, resultando difícil satisfacer la futura expansión en la demanda. Bajo este escenario, se espera que el craqueo catalítico juegue un rol significativo en la producción de olefinas livianas. Los últimos avances en esta tecnología apuntan a operar en un rango más amplio de materias primas ("low-grade oil"), generar procesos con una razón etileno-propileno ajustable y aumentar la producción de propileno. Lo anterior permitiría flexibilizar la producción de las refinerías, en post de una optimización de procesos y una integración de propósitos a nivel macro industrial.

#### **3.3.4.2 CRAQUEO CATALITICO FLUIDIZADO (FCC)**

Actualmente el proceso de craqueo catalítico fluidizado, a cargo de la Unidad FCC, produce más del 50% de la gasolina a nivel mundial. Dentro de la compleja estructura de una refinería este método es, tal vez, el de mayor rentabilidad e importancia económica global. Se caracteriza por ser muy versátil adaptándose a las necesidades de la planta y del mercado. La Tabla 3.3 resume los aspectos principales del proceso FCC.

Tabla 3.3: Resumen Proceso Craqueo Catalítico Fluidizado. [8]

<b>Propósito</b>	Convertir hidrocarburos pesados en gasolina y/u olefinas ligeras	
<b>Catalizadores y Aditivos</b>	Zeolita (altamente ácida, cataliza el craqueo) Óxido de tierras raras (Incrementa la estabilidad de catalizador) ZSM-5 (aumenta el octanaje y la producción de olefinas ligeras) Desox (Transfiere el SO <sub>x</sub> del regenerador al reactor “riser”)	
<b>Materias Primas</b>	Gasóleo Atmosférico	Gasóleo de Vacío
	Gasóleo de Coque	Oil Desasfaltado
	Extractos de Lubricante	Residuo de Vacío (hasta 20 vol%)
<b>Propiedades Típicas de las Materias Primas</b>	Nitrógeno	< 3000 ppm en peso
	Residuo Carbonoso	< 5.0 % peso
	Níquel + vanadio	< 50 ppm en peso
	Punto de Ebullición, 90%	< 704 °C
<b>Condiciones Típicas del Proceso</b>	Temperatura Materia Prima	150 – 370 °C
	Temperatura Reactor	493 – 550 °C
	Temperatura Regenerador	650 – 732 °C
	Razón Catalizador/Oil	4.0 – 10.0
	Presión Reactor	1.7 – 2.41 Bar
<b>Rendimientos Típicos de Productos</b>	Conversión	70 – 84 % vol.
	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, Metano, Etano	3.0 – 3.5 % vol.
	Propano y Propileno	4.5 – 6.5 % vol.
	Butanos y Butenos	9.0 – 12.0 % vol.
	Gasolina	44 – 56 % vol.
	Aceite Cíclico Ligero	13 – 20 % vol.
	Slurry Oil	4 – 12 % vol.
	Coque	5 – 6 % vol.
	Total C <sub>3</sub> +	106 – 112 % vol.

## 1. Funcionamiento:

La Figura 3.5 muestra un esquema de la Unidad FCC. El proceso consiste en un reactor y un regenerador interconectados, de manera de permitir el flujo de catalizador entre ellos. La materia prima es introducida (atomizada) en la base del reactor “riser”, aquí entra en contacto con el catalizador regenerado que se encuentra a alta temperatura. El calor del catalizador es el que vaporiza la carga y la lleva a la temperatura de reacción. La mezcla de catalizador y vapores de hidrocarburos reacciona mientras es transportada a lo largo del reactor “riser”. En este tipo de reactores los tiempos de contacto en el interior del reactor “riser”, donde se producen las reacciones, son del orden de 1 a 3 segundos [10]. En los sistemas modernos, la mayor parte de la conversión se realiza en los primeros metros del reactor “riser”, mientras que el resto de este actúa como un medio de transporte neumático hasta el separador [11].

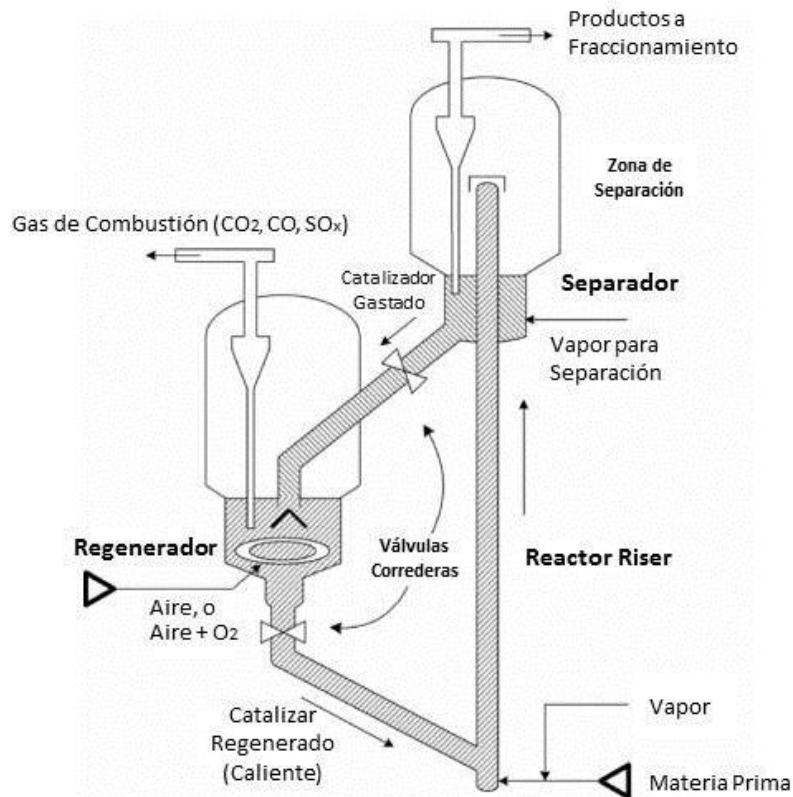


Figura 3.5: Esquema Unidad FCC. [8]

La reacción de craqueo es muy rápida. Esta produce gases livianos; gasolina de alto octanaje; y productos más pesados llamados aceites cíclicos ligeros (LCO o “Light Cycle Oil”), aceites cíclicos pesados (HCO o “Heavy cycle Oil”), Slurry Oil y aceite decantado (“Decant oil”). También deja una capa de coque sobre las partículas del catalizador, desactivándolas y haciendo necesaria su regeneración.

La temperatura a la salida del reactor, es un factor clave para la conversión y selectividad de los productos, es por eso que es cuidadosamente controlada. Puede alcanzar valores entre 482 y 549 °C. Temperaturas altas, favorecen la obtención de gases ligeros ricos en olefinas, a expensas de la producción de gasolina; temperaturas moderadas, favorecen la obtención de gasolina; y temperaturas bajas, producen mayor cantidad de destilados medios.

En la sección de separación, vapor es utilizado para separar el catalizador desactivado de los productos del craqueo. El catalizador es dirigido al regenerador, donde se inyecta aire o aire enriquecido, para mantenerlo en estado fluidizado e iniciar la combustión. Al entrar en contacto con el aire, el coque en el catalizador es quemado, dando como resultado un catalizador regenerado. El catalizador caliente, a temperaturas de hasta 732 °C, retorna a la zona del reactor donde el ciclo comienza nuevamente. Cabe destacar que el proceso de regeneración es altamente exotérmico y es el que brinda la energía necesaria para el craqueo de los hidrocarburos.

## **2. Balance de Energía:**

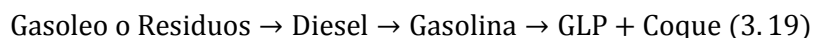
Las unidades FCC están balanceadas térmicamente, lo que permite que desde el punto de vista energético, sean autosuficientes. La clave de esta independencia, se encuentra en la regeneración del catalizador, ya que la combustión del coque proporciona todo el calor requerido por el proceso. La Tabla 3.4 realiza un desglose general, de las necesidades energéticas del proceso FCC.

Tabla 3.4: Porcentaje de Energía Consumido por Etapa del Proceso FCC. [8]

<b>Fase</b>	<b>Porcentaje de Energía Consumida</b>
Calentar y Vaporizar Materia Prima Entrante	40 – 50 %
Calentar Oil Reciclado	0 – 10 %
Reacción de Craqueo (Endotérmica)	15 – 30 %
Calentar Vapor	2 – 8 %
Calentar Aire a Temperatura de Regenerador	15 – 25 %
Calentar Coque del Reactor a Temperatura de Regenerador	1 – 2 %
Perdidas de Calor	2 – 5 %
<b>Necesidad Energética Total</b>	<b>1160 – 2325 KJ/Kg</b>

### 3. Mecanismos de Reacción:

El craqueo catalítico de hidrocarburos es una reacción en cadena que se cree que sigue la teoría del ion carbenio [12,13]. Este proceso está compuesto por un gran número de reacciones. Para las materias primas típicas de esta unidad, es decir, que poseen un punto de ebullición entre 343 y 371 °C, es posible resumir las reacciones consecutivas del proceso, señalando la formación de ciertos compuestos.



La ecuación 3.19 es una clara simplificación del complejo proceso del craqueo catalítico, sin embargo, ofrece una visión general de este y permite visualizar su versatilidad. Bajo esta perspectiva, conviene señalar que el proceso puede ser centrado alrededor de un determinado producto, dependiendo de las características del catalizador utilizado, es decir, actividad y selectividad.

Dentro de una Unidad FCC y bajo ciertas condiciones de alta temperatura, puede ocurrir craqueo térmico, esto es desfavorable debido a la baja selectividad y

rendimiento de los productos. Debido a lo anterior, los parámetros del proceso son cuidadosamente controlados y técnicas de enfriamiento son aplicadas en puntos críticos de la unidad [14].

#### **4. Catalizadores:**

El craqueo catalítico, desde su invención y uso comercial, ha evolucionado en conjunto con los catalizadores empleados en el proceso. Los avances en tecnología de producción de catalizadores permitieron generar sustancias cada vez más activas, selectivas y estables. Los primeros catalizadores utilizados eran arcillas naturales acidificadas, las cuales fueron desplazadas, posteriormente, por catalizador sintético de sílice/alúmina. Ambas sustancias presentaban una estructura amorfa y eran relativamente inactivas, por lo que era necesario reciclar la materia prima no craqueada, repetidas veces, para alcanzar el porcentaje de conversión deseado.

En la década de los sesenta se introdujeron los catalizadores con contenido de zeolitas sintéticas. Esto supuso una gran revolución para la industria, pues las zeolitas presentaban mayor actividad, selectividad y estabilidad que sus predecesoras. Su uso en el proceso FCC permitió la expansión de su producción, enfocada a generar más y mejor gasolina.

Las zeolitas son aluminosilicatos, naturales o sintéticos, que poseen una estructura cristalina formada por tetraedros de átomos de Silicio y Aluminio ( $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ ), los cuales se unen entre si compartiendo oxígenos. La disposición de los átomos hace que la estructura presente cavidades conectadas por canales, las cuales generan una superficie porosa de gran área. La presencia de los átomos de aluminio produce una deficiencia de carga eléctrica local que debe ser compensada por distintos cationes, esto se traduce en la creación de centros ácidos, los cuales están directamente relacionados con la capacidad de intercambio iónico de la zeolita y, en consecuencia, con su actividad catalítica [15].

La zeolita más utilizada en el proceso FCC, la cual también es utilizada en esta investigación, es la tipo Y. Esta presenta una estructura faujasita (ver Figura 3.6), un tamaño de poro de 7.5 Å, y su composición química está dada por la ecuación 3.20 [14].

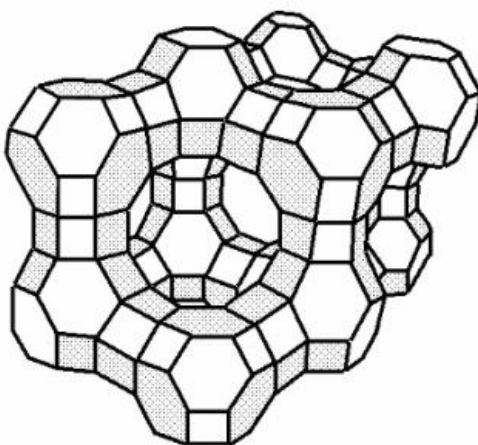
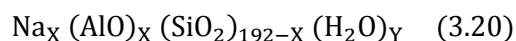


Figura 3.6: Estructura Faujasita Zeolita Tipo Y. [14]



- Con X: 54 – 58.

### 3.3.4.3 NUEVAS TECNOLOGÍAS EN EL CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO

Por más de medio siglo el proceso “Steam Cracking”, perteneciente a la industria petroquímica, ha sido la principal fuente de olefinas ligeras. La nafta es actualmente la materia prima dominante, contabilizando entre 50 y 55% del total. Sin embargo, se espera que el etano, gas asociado y otros condensados, sustituyan gradualmente a la nafta, ya que son más fáciles de obtener, a un precio más bajo, en los yacimientos petrolíferos más productivos.

Tal como se señala en la sección 3.3.4.1. El cambio en materias primas amenaza con producir un desbalance sobre la proporción etileno/propileno global, del proceso “Steam Cracking”.

Esta consecuencia es atribuible a que, típicamente, el etano entrega una selectividad del 79% al etileno e inferior al 1% al propileno (a 70% de conversión). Mientras que el “Steam Cracking” de nafta obtiene, aproximadamente, 30% de etileno y 15% de propileno. Una variedad de nuevos métodos se han desarrollado y mejorado, con el objetivo de atacar este problema. A continuación se muestran los últimos avances en procesos de craqueo catalítico fluidizado, que tienen por objetivo, incrementar la producción de propileno.

### 1. Craqueo Catalítico Profundo (DCC):

Es un proceso de craqueo catalítico basado en una forma modificada del FCC [11,16]. Utiliza un sistema fluidizado y su objetivo es obtener olefinas ligeras a partir de fracciones pesadas. Se caracteriza por utilizar un catalizador patentado, basado en la zeolita ZSM-5, que permite el craqueo selectivo sobre una amplia gama de materias primas.

El proceso fue desarrollado por RIPP (“Research Institute of Petroleum Processing”) de la corporación SINOPEC. Con respecto a la factibilidad en el mercado, las pruebas comerciales comenzaron en 1990 con la construcción de siete unidades, seis en China y dos en Tailandia.

En craqueo catalítico profundo existen dos tipos de sistemas o enfoques operacionales, los cuales son descritos a continuación:

- **DCC-I:** Es similar a un proceso FCC convencional, con la diferencia que el reactor ha sido modificado, ya que al final de este se ubica un lecho fluidizado denso. Esto permite mayores tiempos de residencia y altas relaciones catalizador/materia prima, lo que aumenta la producción de propileno a costa de la obtención de gasolina.
- **DCC-II:** Este sistema presenta aún mayores similitudes con un proceso FCC convencional, ya que aquí el lecho fluidizado denso es removido. El objetivo es flexibilizar la producción de propileno/gasolina de acuerdo a las demandas del mercado.

Tabla 3.5: Principales Características Proceso DCC.

<b>Proceso</b>	<b>DCC</b>
Materia Prima	Amplio rango de Oils Pesados (En especial Parafínicos)
Catalizador	Zeolita de Estructura Pentasil Modificada
Temperatura de Reacción	525 – 565 °C
Temperatura de Regeneración	670 – 700 °C
Razón Catalizador/Oil	7 – 15
Tiempo de Residencia	2 segundos
Rendimiento Olefínico	28 ~ 44 % en peso
Razón Etileno/Propileno	~ 1/3 – 1/8

Las pruebas comerciales de estas unidades, en instalaciones que integran la refinación del petróleo y la producción petroquímica, han demostrado su rentabilidad y factibilidad a nivel industrial. Esto es particularmente importante si se tiene en cuenta que el incremento en la producción de propileno es a expensas de la gasolina.

## **2. Proceso de Pirolisis Catalítica (CPP):**

Este proceso, también desarrollado por RIPP, es una extensión del DCC que incrementa el rendimiento de etileno, manteniendo una buena producción de propileno. A continuación se listan sus principales características:

- Se desarrolló un nuevo material catalítico que disminuye la energía de activación, así la reacción ocurre a menor temperatura en comparación con la requerida en “Steam Cracking”, y también favorece la producción de olefinas livianas.
- El catalizador es hidrotermalmente muy estable y tiene una alta resistencia a la atrición.
- El proceso puede auto-sostenerse, ya que la energía requerida para el craqueo puede ser proporcionada por la combustión de coque y HCO en el regenerador.

- Un dispositivo de separación especialmente diseñado se ubica entre el regenerador y el reactor. El separador está encargado de remover el gas de combustión remanente del proceso de regeneración.
- Las condiciones de operación son relativamente más severas que un proceso FCC convencional, es decir, las temperaturas de reacción y regeneración son mayores. Esto hacen necesario la inclusión de un sistema de enfriamiento post-riser, que permite la recuperación de calor e impide las reacciones secundarias que puedan degradar térmicamente los productos.

En 2001 se completaron pruebas comerciales del CPP en la PetroChina Daqing Refining & Chemical Co. Se utilizó una Unidad DCC modificada con una capacidad de 80000 t/a. Tres modos de operación fueron empleados: modo 1 para máximo rendimiento de propileno, modo 3 para máximo rendimiento de etileno y modo 2 que es un intermedio entre el 1 y el 3.

Tabla 3.6: Principales Características Proceso CPP, según Modalidad.

<b>Proceso CPP</b>	<b>Modo 1</b>	<b>Modo 2</b>	<b>Modo 3</b>
Temperatura de Reacción. °C	575	610	640
Temperatura Regeneración. °C	720	725	760
Razón Catalizador/Oil	14.5	16.9	21.1
Rendimiento Olefínico % en peso	47.56	46.5	46.12
Razón Etileno/Propileno	~ 1/3	~ 1/2	~ 1/1

Para más detalles sobre parámetros de operación, distribución de productos y características de materias primas, revisar la referencia [16].

### 3. PetroFCC:

Proceso cuya licencia pertenece a Honeywell UOP. Utiliza la tecnología RxCAT, caracterizada por incrementar la conversión y selectividad mediante el reciclado de una porción del catalizador “gastado”, desde el separador, de vuelta a la base del reactor “riser” [17]. Con respecto a los productos, entrega altos rendimientos de propileno, olefinas livianas y aromáticos para aplicaciones petroquímicas. Utiliza materias primas típicas del proceso FCC o con mayores puntos de ebullición.

La Unidad PetroFCC es estructuralmente similar a la FCC. En cuanto al flujo del proceso, este emplea ciertas medidas para mejorar el rendimiento y selectividad de las olefinas livianas y bajar el rendimiento del gas seco. Las principales características son listadas a continuación:

- El catalizador PetroFCC está conformado por dos tipos de zeolitas. La primera corresponde a una zeolita de poros grandes, con estructura similar a las tipo Y. La segunda es una zeolita de poro mediano o pequeño, de estructura tipo ZSM-5 o ST-5, con alta resistencia a la coquización.
- El reciclaje de parte del catalizador gastado permite disminuir la temperatura de entrada del reactor “riser”(a alrededor de 620 °C), además de independizar la cantidad de catalizador, circulando por el reactor, del catalizador que ingresa al regenerador.
- La disminución de la temperatura de contacto entre el catalizador y el oil, eleva la selectividad del proceso y disminuye la generación de gas seco y coque.
- Independizar el catalizador que circula por el reactor permite aumentar la razón catalizador/oil, lo que incrementa la conversión de las materias primas.
- El tiempo de residencia de la materia prima en el reactor, es decir, el tiempo en contacto con el catalizador, es menor igual a 2 segundos. Esto permite generar los productos deseados, al limitar la conversión (craqueo) de la materia prima.

Tabla 3.7: Principales Características Proceso PetroFCC.

<b>Proceso</b>	<b>PetroFCC</b>
Materia Prima	Similar a FCC o más
Catalizador	Zeolita Tipo Y más Zeolita Pentasil
Temperatura de Reacción	~ 630 °C
Temperatura de Regeneración	~ 711 °C
Razón Catalizador/Oil	15.6
Tiempo de Residencia	Menor igual a 2 segundos
Rendimiento Olefínico	~ 42 % en peso
Razón Etileno/Propileno	~ 1/4

#### 4. Craqueo Catalítico de Alta Severidad (“HS-FCC”):

Tecnología desarrollada en conjunto por Saudi Aramco, JX Nippon Oil & Energy (JX) y King Fahd University of Petroleum and Minerals (KFUPM) [18,19]. Su objetivo principal es la producción de olefinas ligeras, buteno y en especial propileno, y gasolina de alto octanaje. Posee una gran flexibilidad lo que le permite adaptarse a las necesidades del mercado. Utilizando condiciones severas de operación y un catalizador zeolítico patentado, es capaz de aumentar la selectividad a olefinas ligeras con poca pérdida en el rendimiento de gasolina. La Tabla 3.8 resume las principales características del proceso.

Tabla 3.8: Características Proceso HS-FCC.

Proceso	HS-FCC
<b>Condiciones Típicas de Operación</b>	
Temperatura de Reacción	550 – 650 °C
Tiempo de Residencia	<0.5 – 1 segundos
Razón Catalizador/Oil	20 – 40
<b>Materias Primas</b>	Gasóleo de Vacío Hidrotratado, Residuo Atmosférico Hidrotratado, Fondos de Hidrocraqueo o Mezclas de los anteriores
<b>Rendimientos a Productos (% en peso)</b>	
Olefinas Ligeras	31 – 40
Gasolina	31 – 35

El catalizador utilizado posee una zeolita tipo Y ultra estable (USY), con baja densidad de sitios ácidos, además de aditivos el tipo ZSM-5. Lo que brinda alta selectividad a olefinas, suprimiendo las reacciones de transferencia de hidrógeno e isomerización.

Estructuralmente el proceso se basa en un sistema de craqueo catalítico Fluidizado, con la diferencia, que se emplea un reactor de flujo descendente. Es decir, el catalizador y la materia prima reaccionan desde su ingreso en la parte superior del reactor hasta el separador que se encuentra en la parte inferior (ver Figura 3.7). Esta tecnología, posibilita trabajar con mayores razones catalizador/oil y reducir el tiempo

de residencia de los reactantes. Lo que en combinación con elevadas temperaturas (hasta 650 °C), promueve las reacciones de craqueo catalítico y la selectividad hacia olefinas ligeras.

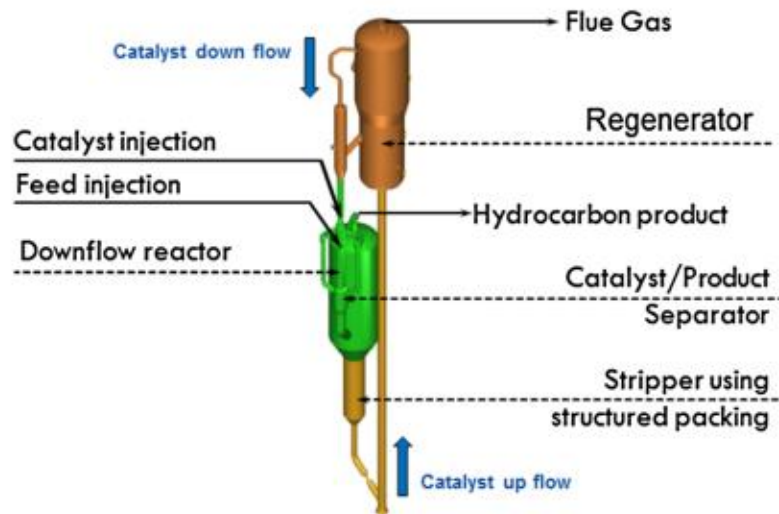


Figura 3.7: Tecnología HS-FCC. [18]

## 5. Proceso INDMAX:

Tecnología desarrollada por la Indian Oil Corporation Ltd. y licenciada por CB&I [20,21]. Se caracteriza por convertir selectivamente fracciones pesadas de petróleo, incluso residuales, en etileno, propileno, butileno y gasolina (con propileno en GLP y etileno en gas seco). Utiliza una configuración estructural similar a una unidad FCC convencional, es decir, un sistema riser-regenerador (ver Figura 3.7). Además de junto con un catalizador patentado y condiciones operacionales particulares. El catalizador Indmax, desarrollado por Indian Oil Corp. Ltd., está específicamente adaptado a las exigencias y condiciones de cada instalación (materia prima, productos deseados) y posee componentes que reducen la formación de coque y gas seco, aumentan la selectividad hacia olefinas ligeras y le dan alta tolerancia al metal. La tabla 3.8 expone las principales características del proceso.

Tabla 3.9: Características Proceso INDMAX.

Proceso	INDMAX
<b>Condiciones Típicas de Operación</b>	
Temperatura de Reactor	560 – 600 °C
Razón Catalizador/Oil	12 – 20
Materia Prima	Desde Gasóleo de Vacío a Residuo (10 % en peso de CCR)
<b>Rendimientos a Productos (% en peso)</b>	
GLP	30 – 50
Gasolina	20 – 40
Propileno	12 – 27
Butilenos	10 – 20
Etileno	3 – 14

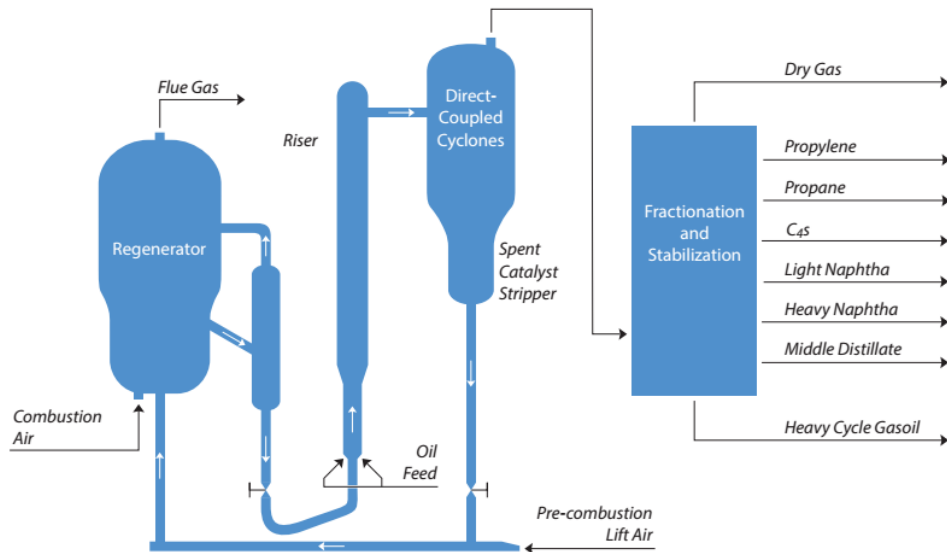


Figura 3.8: Diagrama de Flujo Proceso INDMAX. [21]

## **6. Mobil Olefin Inconversion (MOI):**

Este proceso fue desarrollado por la Corporación Mobil Oil. Se caracteriza por utilizar un catalizador con contenido de zeolitas ZSM-5 y/o ZSM-11. Su objetivo es convertir hidrocarburos livianos que contienen olefinas en el rango  $C_4-C_7$ , en olefinas livianas más valiosas [22].

Las materias primas utilizadas son flujos de bajo valor, provenientes de refinerías o plantas petroquímicas. Típicos son los subproductos del “Steam Cracker” ricos en  $C_4$ 's, que poseen una baja selectividad de propileno cuando son reciclados dentro de la misma unidad. Se pueden incluir refinados, nafta craqueada catalíticamente, nafta de coque, nafta alta en aromáticos (Pygas), entre otros flujos que posean suficientes olefinas en el rango  $C_4-C_7$ .

El funcionamiento del proceso es similar al de una unidad FCC convencional. Se utiliza un lecho fluidizado en fase densa, a través del cual la materia prima pasa y es convertida. El catalizador circula de manera continua entre el lecho fluidizado y el regenerador. El Catalizador regenerado suple cierta fracción de las necesidades térmicas del proceso, el cual es altamente endotérmico.

Con respecto a los parámetros de operación, se opera a temperaturas entre 540 y 650 °C y a presiones entre 1 y 4.5 Bar. La razón catalizador/oil se ubica entre 0.1 y 10. El catalizador utilizado posee una menor actividad que las zeolitas típicas del proceso FCC, debido a eso se utilizan mayores temperaturas, comparativamente, a fin de obtener altos rendimientos de olefinas livianas.

La proporción en peso de propileno/etileno obtenida, está relacionada con el porcentaje de conversión y el tipo de materia, pero usualmente supera el valor de 3. El rendimiento combinado de etileno más propileno es de aproximadamente 20 a 30% en peso.

## **7. Craqueo Catalítico de Propileno (PCC):**

Es un proceso de craqueo de nafta, propiedad de Exxon Mobil [16]. Convierte olefinas de nafta en olefinas livianas, tales como etileno y propileno. Utiliza un

catalizador solido-fluido optimizado y condiciones de operación patentadas, además de un reactor/regenerador especialmente diseñado. Esto permite obtener alta selectividad olefínica en la reacción, además de la posibilidad de variar la razón propileno-etileno en los productos. Típicamente, los rendimientos de etileno y propileno están en el intervalo de 10-20% y 30-40% en peso, del contenido de olefinas de la materia prima, respectivamente.

Estructuralmente esta tecnología se basa en una típica unidad de craqueo catalítico Fluidizado. Utilizando un reactor “riser”, además una tecnología de enfriamiento y un dispositivo de desgasificación de corriente cruzada para minimizar el gas de combustión adsorbido y arrastrado por el catalizador regenerado. En relación a las condiciones de operación, estas tienden a ser más severas que las utilizadas en un proceso FCC convencional. El hecho que las materias primas empleadas sean principalmente naftas, u otros hidrocarburos ligeros, limita la cantidad de coque producida. Lo que hace necesario suministrar calor al regenerador para mantener las temperaturas requeridas por el reactor. La Tabla 3.10 muestra las condiciones típicas de operación en el Proceso PCC.

Tabla 3.10: Condiciones Típicas de Operación Proceso PCC.

<b>Proceso</b>	<b>PCC</b>
Temperatura Reacción	560 – 670 °C
Tiempo de Residencia	1 – 3 segundos
Razón Catalizador/Oil	15 – 25

## **8. Tecnología de Conversión de Olefinas (OCT):**

Esta tecnología no se encuentra relacionada directamente con el proceso FCC, ya que emplea otro tipo reactor y un esquema de proceso diferente. Actualmente la licencia de este proceso la posee CB&I. Se utiliza para la producción de propileno a partir de etileno y 2-buteno, mediante metátesis [16,24]. El catalizador utilizado en el proceso es altamente selectivo y puede operar sobre un amplio rango de temperaturas y presiones. Existen dos tipos de catalizadores, los basados en tungsteno, que operan a altas temperaturas (300 – 400 °C), y los basados en renio, que trabajan a bajas temperaturas (20 – 50 °C).

El reactor de la unidad posee un lecho de catalizador fijo. La desactivación del lecho, producto de la operación, es contrarrestada periódicamente usando aire diluido en nitrógeno. Los efluentes del proceso son dirigidos a fraccionamiento, donde el propileno es separado de las impurezas (metano, etano), materia prima que no ha reaccionado (butanos, butenos, pentanos, etc.) y productos secundarios que se reciclan a la unidad (etileno). La reacción posee una selectividad al propileno mayor a 92%.

#### **9. Proceso de Metanol a Olefina (MTO):**

El proceso MTO, por sus siglas “Methanol to Olefin”, fue descubierto en 1977 por Mobil Oil. Se utiliza para la conversión de metanol en olefinas ligeras [16,25]. Utiliza el catalizador sintético SAPO-34, que es un tamiz molecular de metaloaluminofosfato altamente selectivo, y que produce principalmente etileno y propileno. También se emplea la zeolita de poro medio ZSM-5, cuyo principal producto olefínico es el propileno.

La unidad consta de un reactor, que funciona en estado estacionario estable en fase de vapor, y un regenerador de lecho fluidizado, donde el catalizador recobra la actividad disminuida por la deposición de coque. La reacción es exotérmica, alcanzando temperaturas entre 350 y 600 °C, con tiempos de residencia muy cortos. La operación se realiza a presiones entre 0.1 y 0.3 MPa.

Los resultados obtenidos de una unidad piloto MTO, entregan un 100% de conversión de metanol con una selectividad a etileno y propileno de 40 %, para ambos.

#### **3.3.4.4 HIDROCRAQUEO**

El hidrocrqueo es un proceso de refinación catalítico que tiene por objetivo la conversión de hidrocarburos pesados en productos más livianos y valiosos. Esto se logra mediante la adición de hidrógeno, la remoción de impurezas y craqueo de las materias primas. En

términos generales, el hidrocrqueo es un proceso de craqueo catalítico con presencia de hidrógeno.

El hidrocrqueo es una de las tecnologías de conversión más antiguas en la industria de refinación del petróleo. Se origina en los trabajos de Sabatier y Senderens, quienes en 1897, descubrieron que los hidrocarburos insaturados podían ser hidrogenados en la fase de vapor sobre un catalizador de níquel. Sin embargo, no tomo fuerza hasta la década de los cincuenta, cuando se desarrollaron procesos que permitían la obtención económica de hidrógeno (“Steam Reforming”), además de la necesidad de procesar los flujos pesados del craqueo catalítico, para producir gasolina de alto octanaje y combustible de aeronaves.

Tabla 3.11: Resumen Principales Características Hidrocrqueo. [8]

<b>Propósito</b>	Convertir hidrocarburos pesados en hidrocarburos livianos	
<b>Catalizadores y Aditivos</b>	NiMo o NiW sobre zeolita NiMo o NiW sobre sílice-alumina Pd sobre Zeolita	
<b>Materias Primas</b>	Gasóleo Pesado Gasóleo de Coque	Gasóleo de Vacío Oil Residual
<b>Condiciones Típicas del Proceso</b>	Temperatura Reactor 315 – 425 °C Presión Reactor 83.75 – 173.38 Bar Consumo de Hidrógeno 175 – 525 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> Conversión 20 – 90 % vol. Conversión (con Reciclado) 90 – 99 % vol. materia prima fresca	
<b>Rendimientos Típicos de Productos</b>	C <sub>4</sub> + Hasta 120 % vol. materia prima fresca Destilados Medios (Diesel – Jet Fuel) hasta 90 % vol. materia prima fresca	

## 1 Funcionamiento

Como todas las unidades presentes en una refinería, la Unidad de Hidrocrqueo es compleja. Esta contempla equipos que permiten: el precalentamiento de la materia prima, la circulación de la materia prima, el fraccionamiento de los productos, el reciclado de los productos no convertidos, la circulación y recirculación del hidrógeno, entre otros. Sin embargo, centrándose en los elementos fundamentales, es posible definir de manera relativamente simple, el proceso al cual son sometidos los hidrocarburos. La figura 3.7 muestra un esquema de una unidad de hidrocrqueo, correspondiente a la configuración de funcionamiento más simple.

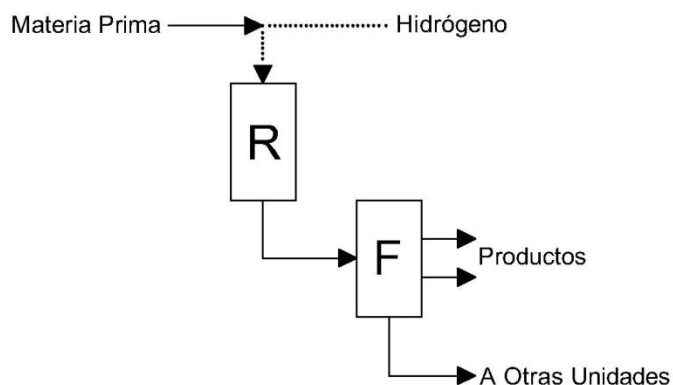


Figura 3.9: Esquema Unidad de Hidrocrqueo de Una Etapa.

Como se puede observar en la Figura 3.7, la materia prima se mezcla con el hidrógeno para luego ingresar al reactor (ver Figura 3.8), lugar donde ocurre la conversión de los hidrocarburos. La mezcla de reactantes ingresada por la parte superior, se mueve aguas abajo a través del catalizador y en presencia de hidrógeno. El efluente del reactor es dirigido a unidades de separación, donde el hidrógeno es recuperado y mezclado con hidrógeno “fresco”, para ser utilizado nuevamente en el proceso. Finalmente los productos líquidos restantes son enviados a fraccionamiento, para separar a los productos finales de la materia prima no convertida.

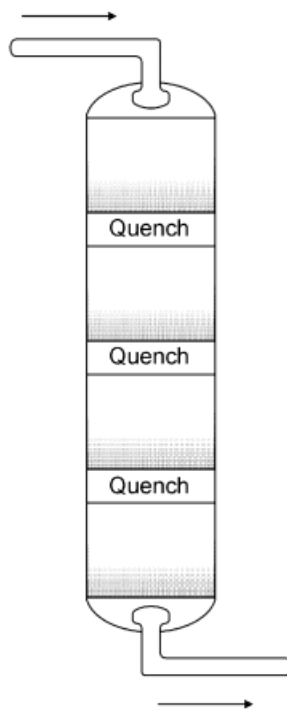


Figura 3.10: Reactor del Proceso de Hidrocraqueo. [26]

El reactor es el corazón de la unidad y el lugar donde ocurren las reacciones que permiten el mejoramiento de los hidrocarburos. Como se puede observar en la Figura 3.8, el reactor está conformado por varios lechos fijos de catalizador, ubicados horizontalmente y separados por zonas de enfriamiento. El hidrocraqueo es exotérmico, por lo que, para evitar daños en la unidad, el control de temperaturas debe ser realizado rigurosamente. Para ello, hidrógeno frío es inyectado en las zonas de enfriamiento. La presencia de este gas no solo permite la refrigeración del proceso, sino que también actúa como promotor de las reacciones que lo componen.

## 2 Configuraciones Operacionales:

Existen diferentes configuraciones para el funcionamiento de las Unidades de Hidrocraqueo. El diseño implementado responden a las necesidades generales de la

refinería y pueden ser agrupados en dos grandes categorías: de una etapa y de dos etapas.

- **Unidad de Hidrocraqueo de una sola etapa:** La Figura 3.7 muestra esta configuración. Las unidades diseñadas bajo este concepto son las más simples y poseen el menor costo de inversión. Dependiendo las condiciones de funcionamiento el porcentaje de conversión, de la materia prima a productos, se puede ubicar entre un 60 y 70 %, pero una operación severa lo puede elevar a 90%.
- **Unidad de Hidrocraqueo de una sola etapa con reciclado:** Este tipo de unidades son las más comunes. En ellas la materia prima no convertida es enviada de vuelta al reactor para completar su reacción. Si se desea obtener una conversión cercana al 100%, este tipo de unidad es la más rentable. La Figura 3.9 presenta este tipo de unidad.

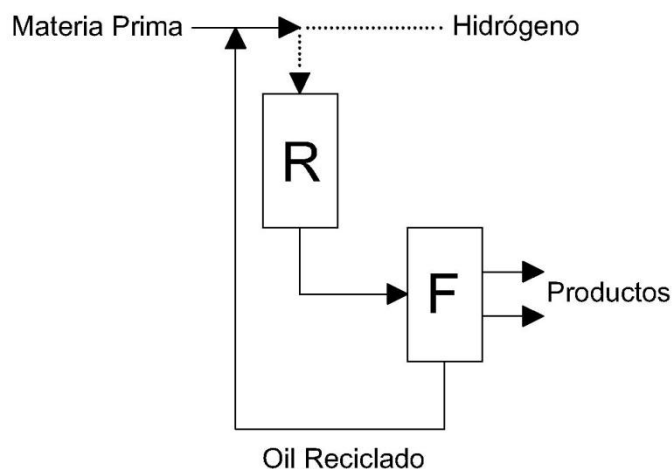


Figura 3.11: Esquema Unidad de Hidrocraqueo de Una Etapa con Reciclado.

- Unidad de Hidrocraqueo de dos Etapas con reciclado:** Este tipo de diseño es empleado si se desea una mayor capacidad de producción. Como se observa en la Figura 3.10, los productos del primer reactor, o primera etapa, son separados y fraccionados, siendo la parte no convertida de ellos la que es enviada a la segunda etapa.

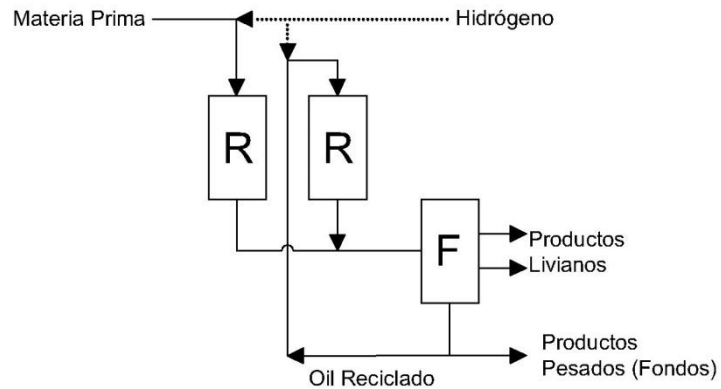


Figura 3.12: Esquema Unidad de Hidrocraqueo de Dos Etapas con Reciclado.

- Unidad de Hidrocraqueo de dos Etapas con alimentación de hidrógeno independiente:** Similar a la configuración anterior, con la diferencia que, cada una de las etapas posee una línea de alimentación de hidrógeno independiente. La Figura 3.11 representa una unidad de hidrocraqueo con este tipo de configuración.

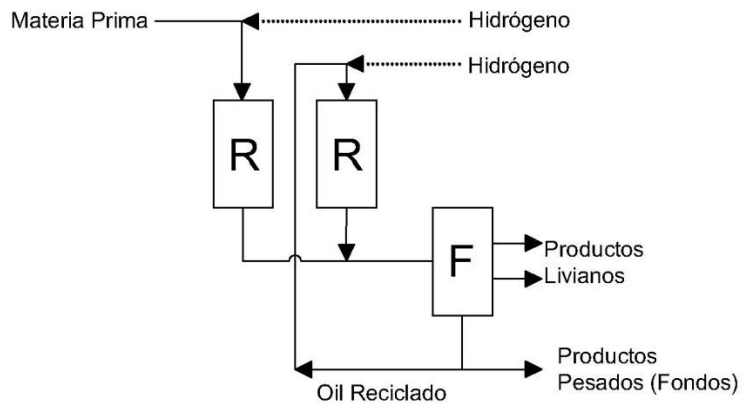


Figura 3.13: Esquema Unidad de Hidrocraqueo de Dos Etapas con Alimentación de Hidrógeno Independiente.

### 3 Reacciones del Proceso:

Son numerosas las reacciones que componen el proceso de hidrocrqueo. Estas puede ser agrupada en: reacciones de tratamiento o pre-tratamiento, cuyo principal objetivo es la remoción de contaminantes que puedan deteriorar el, o los, catalizadores presentes; y reacciones de craqueo, en el cual las moléculas de alto peso molecular son craqueadas y convertidas en productos más livianos. En general el hidrocrqueo es un proceso exotérmico y el calor liberado es una función de la cantidad de hidrógeno consumida.

- **Reacciones de Tratamiento:** Las reacciones de tratamiento que ocurren, si el respectivo contaminante está presente, son las siguientes: eliminación de azufre, eliminación de nitrógeno, eliminación de compuestos organometálicos, saturación de olefinas, eliminación de oxígeno, eliminación de haluros. Las reacciones son exotérmicas y el hidrógeno es consumido en todas ellas. Para detalles sobre los mecanismos de reacción revisar la referencia [26].

- **Reacciones de Craqueo:**

Las reacciones de hidrocrqueo proceden a través de un mecanismo bifuncional [26]. Un mecanismo bifuncional, es aquel que requiere dos tipos distintos de sitios catalíticos (en el catalizador) para catalizar etapas separadas en la secuencia de la reacción. En general los pasos del craqueo involucran: formación, hidrogenación y deshidrogenación de olefinas; y formación, isomerización y craqueo iones carbenio.

Aunque las reacciones de craqueo son endotérmicas, la hidrogenación de los elementos es alta, lo que hace esta etapa sea, en total, exotérmica.

### 4 Catalizadores:

Los catalizadores utilizados en este proceso poseen una doble función. Es decir, poseen dos sitios activos, un sitio ácido y uno metálico, que realizan el craqueo y la hidrogenación, respectivamente. El sitio ácido actúa como soporte en el catalizador, es decir, una estructura sólida de gran área a la cual son fijados los elementos que conforman el sitio metálico.

Dependiendo de los objetivos del proceso y las condiciones de diseño, los elementos que conforman ambas funcionalidades pueden variar, tanto en tipo como en porcentaje de presencia. El soporte ácido lo conforman óxidos amorfos, por ejemplo, sílice-alumina, una zeolita cristalina (zeolita tipo Y modificada) o una mezcla de ambos. El sitio metálico lo pueden proveer metales nobles, como paladio o platino, o sulfuros de metales como molibdeno, tungsteno, cobalto o níquel.

### **3.4 GAS DE SÍNTESIS**

El gas de síntesis, es un combustible gaseoso formado principalmente por monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H<sub>2</sub>), y en menor medida por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y vapor de agua. La proporción de los componentes, depende fuertemente de las materias primas y el método de obtención utilizados.

Las aplicaciones del gas de síntesis son variadas, este es utilizado para obtener un amplio rango de productos químicos y combustibles. En la industria es utilizado, principalmente, como un producto intermedio en la generación de hidrógeno. A continuación se enlistan las principales aplicaciones del gas de síntesis:

- Síntesis de Amoníaco.
- Hidrógeno para refinerías.
- Síntesis de Metanol.
- Generación de Electricidad.
- Tecnologías GTL (gas a líquido).

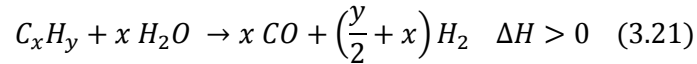
#### **3.4.1 PROCESOS DE OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS**

A nivel industrial y comercial, la obtención del gas de síntesis implica la presencia de combustible fósiles. Las materias primas más utilizadas para su producción son el agua y gas natural; algunos gases de refinería como el metano, etano, propano, etc.; y en menor medida,

fracciones pesadas de petróleo y carbón. A continuación, se describen los principales métodos de producción de gas de síntesis.

- **Reformado con Vapor o “Steam Reforming”:**

Este proceso consiste en la conversión endotérmica de hidrocarburos y vapor de agua, en hidrógeno y dióxido de carbono. Se puede expresar según la ecuación 3.21:

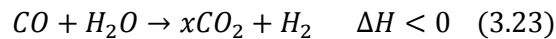


En la actualidad, lo más usual es reformar gas natural con vapor de agua sobre un catalizador metálico, habitualmente compuesto por níquel soportado en alúmina (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [28]. Ver ecuación 3.22.



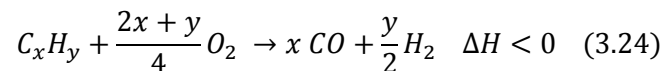
La energía de reacción es usualmente obtenida de la combustión del metano que alimenta el proceso. Las temperaturas de reacción se ubican entre 700 y 850 °C y las presiones empleadas van de 3 a 25 Bar [29].

Es posible maximizar la producción de hidrógeno a costa del CO. Para ello se realiza la reducción del vapor de agua con CO, mediante la reacción denominada “Water Gas Shift” [28]. Esta procede según la ecuación 3.23.



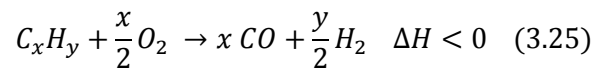
- **Oxidación Parcial no Catalítica:**

Proceso que consiste en la combustión parcial de una mezcla subestequiométrica de aire-combustible, y que produce un gas de síntesis rico en hidrógeno [29]. La naturaleza exotérmica del proceso permite utilizar reactores compactos, ya que no es necesaria la adición externa de calor. Al no utilizar catalizadores, deben ser empleadas altas presiones y temperaturas (superiores a 1200 °C) para una correcta reacción. La ecuación 3.24 muestra la reacción de oxidación parcial [30].



- **Oxidación Parcial Catalítica:**

Es similar al proceso anteriormente descrito, con la diferencia que se agrega un catalizador [29]. Esto disminuye la energía de activación de la reacción y permite que las condiciones de operación sean menos severas. Las temperaturas requeridas se ubican entre 800 y 900 °C. Usualmente se utilizan catalizadores en base a níquel y se debe controlar la presencia de contaminantes en la materia prima (especialmente azufre), ya que estos podrían dañar el catalizador. La ecuación 3.25 resume la reacción de oxidación parcial catalítica [30].



- **Reformado Autotérmico:**

El reformado autotérmico combina el reformado con vapor y la oxidación parcial. A nivel global el proceso es exotérmico, ya que parte de la energía del proceso de oxidación aporta todo el calor necesario para el reformado. La temperatura del reactor se ubica entre 950 y 1100 °C, y la presión puede ascender a 100 Bar. La reacción queda descrita por las ecuaciones 3.21 y 3.25.

### 3.5 COMBUSTIBLES

En la presente sección, se exponen y describen los combustibles utilizados en la investigación.

- **FUEL OILS:**

Son combustibles líquidos derivados del petróleo, que se obtienen de la destilación fraccionada y/o craqueo. A grosso modo, pueden ser clasificados en fuel oils destilados, residuales y mezclados. La norma ASTM D396-06 clasifica al fuel oil en seis grados diferentes [31]. Cada uno posee características específicas de viscosidad, densidad y punto de ebullición.

Para las pruebas experimentales expuestas en el presente trabajo, se utilizó Fuel Oil N°6. Este grado se caracteriza por ser un combustible residual pesado, de alta viscosidad y punto de ebullición. Se utiliza en quemadores industriales y generalmente requiere precalentamiento para su manejo y combustión; de 60 a 90 °C, para su bombeo y almacenamiento; y de 90 a 120 °C para la atomización y combustión. La Tabla 3.12 expone las principales propiedades del Fuel Oil N°6.

Tabla 3.12: Especificación ATSM para Fuel Oil N°6.

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Densidad a 15 °C máx. Kg/m <sup>3</sup>	989
Poder Calorífico Superior mín. KJ/Kg	42566
Punto de Inflamación mín. °C	60
Punto de Ebullición °C	180
Viscosidad a 50 °C mín. mm <sup>2</sup> /s	370
Punto de Fluidez mín. °C	18
Azufre % masa máx.	2,0
Ceniza % masa máx.	0,1
Agua % vol. máx.	1,0
Sedimentos % masa máx.	0,1

- **Gas Licuado de Petróleo (GLP):**

Combustible gaseoso obtenido de los procesos de refinación del petróleo. Es una mezcla de hidrocarburos livianos que está compuesta principalmente por propano y butano, y pequeñas cantidades de propeno y buteno. El propano y butano se obtienen de la destilación fraccionada de petróleo crudo (Unidad de Destilación Atmosférica), mientras que el propeno y buteno, provienen de procesos de craqueo (FCC, hidrocrqueo). Las Tablas 3.13 y 3.14, exponen las propiedades y composición del GLP, respectivamente.

Tabla 3.13: Propiedades Físicas y Químicas GLP

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Poder Calorífico Superior. kJ/Nm <sup>3</sup>	92050
Densidad a 20 °C. kg/l	0.5
Punto de Inflamación. °C	-42.1 a -0.5
Punto de Ebullición. °C	42
Temperatura Autoignición. °C	493

Tabla 3.14: Composición Típica GLP.

<b>Gas</b>	<b>% en vol.</b>
Etano	4
Etileno	0.5
Propano	40
Propeno	10
Butano	40
Buteno	4
Pentano	1.4
Butadieno	0.1

### 3.6 COMPOSICIÓN ELEMENTAL

Los datos presentados en la Tabla 3.15, se utilizan en combinación con la ecuación 3.2 de la sección 3.1.2. El objetivo es obtener el volumen de aire estequiométrico de los combustibles empleados en la investigación. De manera que sea posible realizar un control preciso de los parámetros operacionales.

Tabla 3.15: Composición Elemental F.O. 6 y GLP

	<b>Peso Molecular</b>	<b>Fracción Másica (x)</b>	
	<b>Kg/mol</b>	<b>F.O. 6</b>	<b>GLP</b>
C	12.010	0.866	0.810
H	1.008	0.106	0.190
O	16.000	0.004	0.000
N	14.007	0.001	0.000
S	32.060	0.020	0.000

## **4 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En la presente sección se expone la fase experimental de esta investigación. Se describen los elementos y sistemas que permitieron el correcto desarrollo de las pruebas, así como las variables experimentales y parámetros de operación. Finalmente se presenta el protocolo experimental utilizado.

### **4.1 REACTOR DE MEDIOS POROSOS**

El reactor de medios porosos, o como se llamó en 3.2.1, quemador de medios porosos, es un elemento que permite la combustión de mezclas de aire-combustible dentro de las cavidades de un sólido poroso inerte. En términos generales, el reactor de medios porosos utilizado en esta investigación, lo constituye un cilindro de acero cuyo interior se encuentra relleno con esferas de alúmina. La presencia conjunta de las esferas dentro del cilindro contenedor, es lo que genera el medio poroso inerte, ya que estas, al estar en estrecho contacto, permiten la formación de cavidades.

Una variable importante a considerar es la porosidad del medio. Término que representa la proporción de espacios vacíos con respecto al volumen total del medio poroso. En el caso de las esferas de alúmina utilizadas (ver Figura 4.1), estas poseen un diámetro de 5 mm y una porosidad de  $\varepsilon = 40\%$ .



Figura 4.1: Esferas de Alúmina Utilizadas como Medio Poroso.

Con respecto al reactor, complementando lo antes mencionado, está fabricado en tubería de acero inoxidable Sch. 40, con un diámetro nominal de 8 pulgadas. Tiene una tapa superior, del mismo espesor y material, con una perforación central que permite ingreso del inyector de Fuel Oil N°6. Además, posee perforaciones axiales para situar las termocuplas, elemento que será descrito posteriormente. La Figura 4.2 muestra un dibujo del reactor de medios porosos utilizado en la investigación, se incluyen las dimensiones.

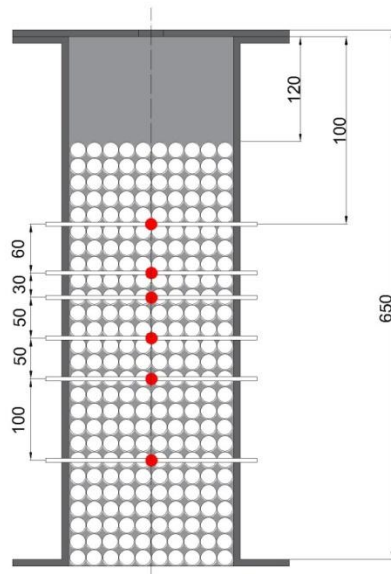


Figura 4.2: Esquema Reactor Medios Porosos Utilizado en la Investigación.

Como se puede apreciar, el reactor consta de dos zonas: la zona superior, que se encuentra desprovista de material poroso, y que cumple la función de cámara de mezcla entre el combustible y el aire; y la zona inferior, que contiene el sólido poroso, y cuyas características fueron descritas en la sección 3.2.1. El ingreso de los reactantes se realiza por la parte superior, a través de conexiones a los sistemas de inyección. Los gases producto de la combustión son evacuados por un ducto situado bajo el reactor, el cual está conectado a la base de este.

## **4.2 SISTEMA DE INYECCIÓN DE AIRE**

Es el sistema encargado de suministrar el aire necesario para realizar las pruebas. Cuenta con una capacidad estable de aproximadamente 240 l/min, a una presión de 2 Bar. Está compuesto por los siguientes elementos:

- Dos compresores de aire, con 100 y 50 litros de capacidad, respectivamente.
- Filtros de aire, que aseguran la calidad del aire utilizado, filtrando agua, partículas y aceite.
- Dos rotámetros, uno por cada compresor, que permiten medir y regular el caudal de aire ingresado al reactor.
- Resistencia eléctrica, utilizada para calentar el aire suministrado durante la inyección de Fuel Oil N°6. Esto mitiga el enfriamiento del combustible, al momento de entrar en contacto con el aire, en la cámara de mezcla del reactor.
- Válvulas de bola, para controlar el paso del aire en diferentes secciones del sistema.

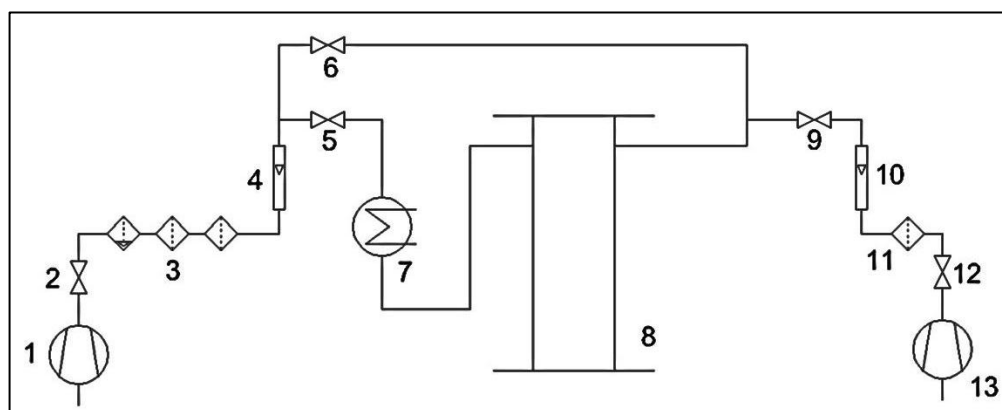


Figura 4.3: Diagrama Sistema de Inyección de Aire.

Tabla 4.1: Componentes del Sistema de Inyección de Aire.

Numeración	Componente
1	Compresor
2	Válvula de Bola
3	Filtros
4	Rotámetro
5	Válvula de Bola
6	Válvula de Bola
7	Resistencia Eléctrica
8	Reactor de Medio Poroso
9	Válvula de Bola
10	Rotámetro
11	Filtro
12	Válvula de Bola
13	Compresor

### 4.3 SISTEMA DE INYECCIÓN DE GLP

Se encarga de suministrar el gas licuado de petróleo (GLP) durante las pruebas. La principal labor del GLP, en esta investigación, es encender y acondicionar el reactor de medios porosos para la posterior inyección de Fuel Oil N°6. Es necesario precalentar el medio para el manejo

del petróleo pesado, ya que parte de la energía se utiliza en la evaporación del combustible líquido. El sistema de inyección de GLP está formado por los siguientes elementos:

- Balón de gas de 45 kg. Utilizado generalmente para fines domésticos, sus características son adecuadas para las pruebas, ya que permite mantener un caudal estable de inyección, a una presión regulada (2 Bar), de forma prolongada.
- Válvula reguladora de presión. Se instala directamente en el balón de gas y regula la presión a la que el gas ingresa al sistema.
- Controlador de flujo. Dispositivo electrónico que permite regular el caudal de GLP con una resolución de 0.1 l/min y una precisión de  $\pm 1\%$  escala completa. Se encuentra ubicado después de la reguladora de presión.
- Válvula de Aguja. Ubicada entre la reguladora de presión y el controlador de flujo, evita que el gas alcance bruscamente al controlador.
- Manómetro. Ubicado después de la válvula de aguja, facilita el monitoreo de la presión del sistema.
- Válvulas de bola. Controlan el paso del GLP en diferentes secciones del sistema.

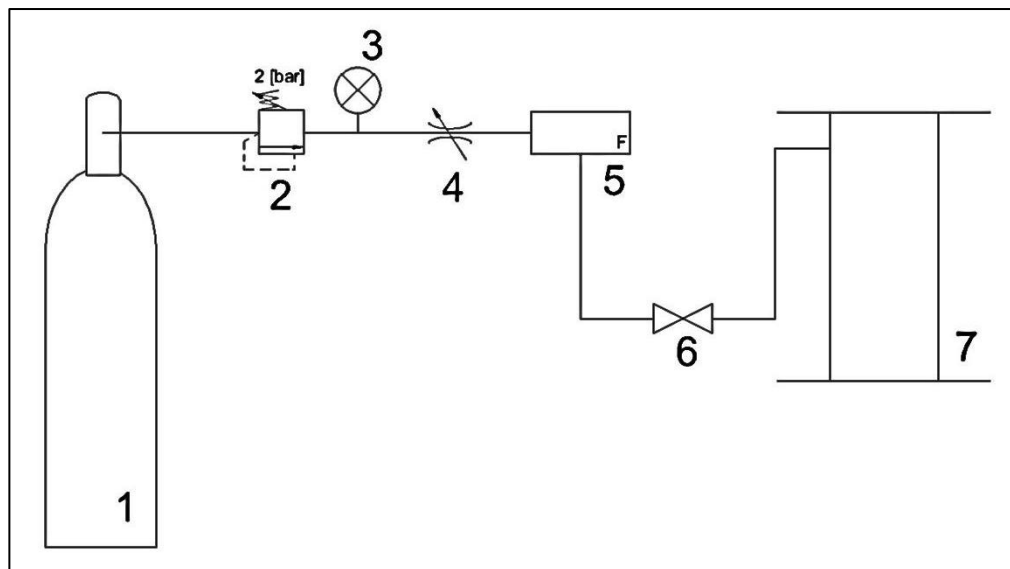


Figura 4.4: Diagrama Sistema de Inyección GLP.

Tabla 4.2: Componentes del Sistema de GLP.

<b>Numeración</b>	<b>Componente</b>
1	Balón GLP
2	Válvula Reguladora de Presión GLP
3	Manómetro
4	Válvula de Aguja
5	Controlador de Flujo
6	Válvula de Bola
7	Reactor de Medio Poroso

#### **4.4 SISTEMA DE INYECCIÓN DE FUEL OIL 6**

Este sistema proporciona el flujo de Fuel Oil N°6 requerido en las pruebas. Posee los elementos necesarios para el precalentamiento, bombeo y atomización del combustible dentro del reactor. Funciona en base a un circuito cerrado de precalentamiento, que permite la aclimatación de la línea antes de la inyección, el objetivo de esto, es evitar cambios de viscosidad en el fuel oil que pudiesen afectar la correcta atomización del combustible. Su diseño e implementación, en detalle, puede verse en el trabajo de título de Sebastián Ángel [32]. A continuación se presenta un diagrama del sistema de inyección de fue oil, seguido de la enumeración de sus componentes.

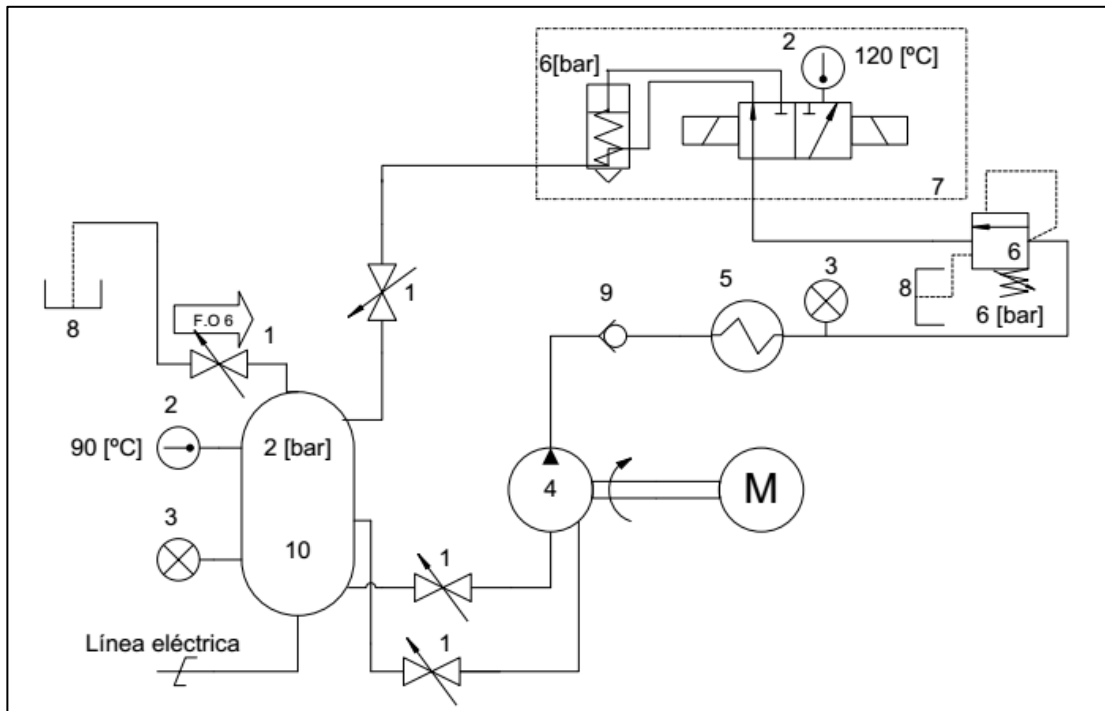


Figura 4.5: Diagrama Sistema de Inyección F.O. 6. [32]

Tabla 4.3: Componentes del Sistema de Inyección F.O. 6.

Numeración	Componente
1	Válvulas de Bola
2	Termómetro
3	Manómetro
4	Bomba de Engranaje
5	Calentador Eléctrico
6	Válvula Reguladora de Presión
7	Módulo de Inyección
8	Estanque Atmosférico
9	Válvula Check
10	Estanque Presurizado

## 4.5 SISTEMA DE MONITOREO Y ADQUISICIÓN DE DATOS

Este sistema permite monitorear y almacenar las temperaturas del reactor. El registro se realiza sobre los puntos rojos señalados en la Figura 4.2. El funcionamiento se basa en la interpretación de la señal generada por termocuplas tipo S ubicadas dentro del medio poroso, cuyas uniones eléctricas se encuentra en los puntos mencionados previamente. El sistema está compuesto por los siguientes elementos:

- Seis Termocupla tipo S, numeradas de 1 a 6, partiendo por la más cercana a la base del reactor.
- Varillas de cerámica.
- Cables de compensación
- Módulo de Adquisición de datos.
- PC.
- Software Personal Daqview.

La Figura 4.6 presenta un diagrama con la disposición de los elementos principales del sistema.

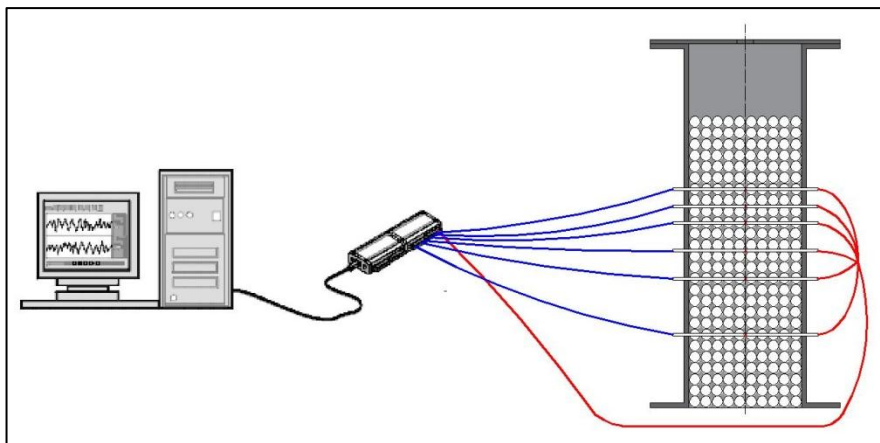


Figura 4.6: Esquema Disposición de Elementos Sistema de Adquisición de Datos.

## **4.6 DISEÑO DE SISTEMAS CATALÍTICOS EN REACTOR DE MEDIOS POROSOS**

Para mensurar y comparar la influencia del craqueo catalítico en la producción de hidrógeno se implementaron dos sistemas catalíticos, utilizando zeolita tipo Y, en un reactor de medio poroso. Uno se basó en la fluidización del catalizador y el otro en la generación de un lecho fijo dentro del medio poroso.

El diseño de los sistemas intentó emular la mecánica de funcionamiento de reactores industriales de craqueo catalítico y sus condiciones operacionales. Considerando a estas últimas, necesarias para la generación de un ambiente propicio para el craqueo catalítico. De esa forma, tomando en cuenta la factibilidad técnica, los parámetros seleccionados como criterios para evaluación del desempeño catalítico de los sistemas, fueron: la temperatura de reacción entre el catalizador y el Fuel Oil 6, estimada entre 500 y 550 °C para condiciones de operación industrial estándar; tiempo de residencia de los reactantes dentro de las condiciones de reacción establecidas previamente, estimado entre 1 y 3 segundos; y la razón catalizador-petróleo, que relaciona los volúmenes utilizados de cada reactante y fijada en 6.

El análisis del impacto de la adición del catalizador al reactor, y a la reacción de oxidación parcial, se basa en los resultados de la cromatografía de gases producto, en el perfil de temperaturas del reactor, en los parámetros de operación (encendido, inyección F.O. 6 e ingreso del catalizador) y en los valores obtenidos para los parámetros de evaluación catalítica. De esa forma, es posible analizar y comparar las pruebas realizadas. Cabe destacar que, según planteamiento teórico de funcionamiento de los sistemas, el objetivo del catalizador es craquear las moléculas pesadas del petróleo, de manera que los hidrocarburos que ingresan a la zona de reacción sean más simples y de menor peso molecular. El análisis de los posibles mecanismos de reacción generados por el catalizador, ya sea por el ingreso de este a la zona de combustión o por las temperaturas a las cuales se ve expuesto en compañía del F.O. 6, excede los objetivos de este trabajo.

#### 4.6.1 SISTEMA CATALÍTICO CON CATALIZADOR FLUIDIZADO

La fluidización del catalizador en presencia de los reactantes los reactantes, es el método empleado en el reactor “riser” de las unidades FCC. Homologando esto, el sistema catalítico implementado consiste en la fluidización del catalizador con el aire de inyección, de manera que la zeolita se añade a los reactantes antes del ingreso al medio poroso. La mezcla con el F.O. 6 se realiza en la cámara de mezcla del reactor. La Figura 4.7 presenta un esquema del funcionamiento del sistema.

El diseño del sistema pretende que el craqueo catalítico del petróleo ocurra en la zona precalentamiento del reactor, de esa forma, los productos del craqueo puede ser oxidados parcialmente en la zona de reacción. La energía de reacción es entregada por el medio poroso caliente, por lo que es necesario precalentar el reactor, mediante el desplazamiento del frente de combustión, previo al ingreso del catalizador. La mezcla aire-combustible-catalizador, inicialmente a temperaturas alrededor de 120 °C, se calienta mientras circula a través del medio poroso. Las temperaturas de reacción, es decir, en las que ocurre o podría ocurrir craqueo catalítico, están determinadas por la posición del frente de combustión.

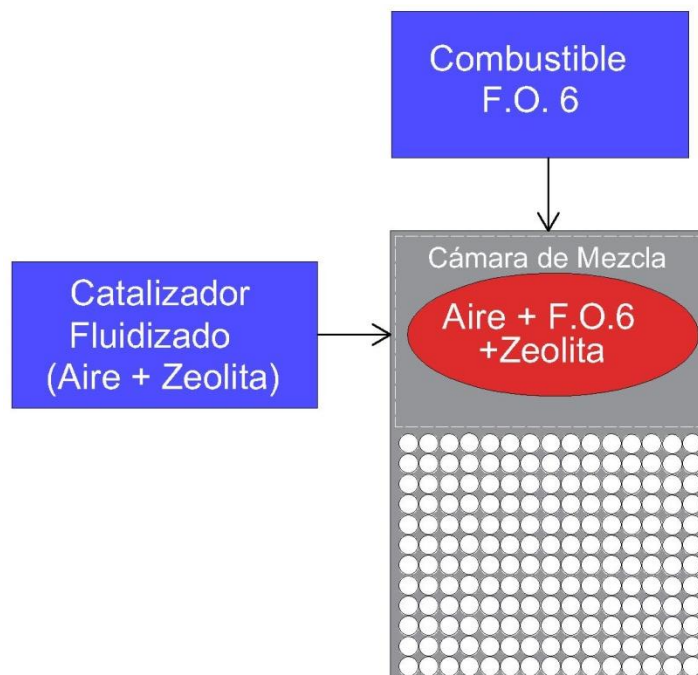


Figura 4.7: Esquema de Funcionamiento del Sistema Catalítico Fluidizado.

El sistema está conformado por el reactor de medio poroso, descrito en 4.1, y un silo, que es un embudo de separación adaptado, conectado a la línea de inyección de aire, tal como se presenta en la Figura 4.8. El silo almacena el catalizador, que al ser un polvo granulado fino es fluidizado fácilmente al entrar en contacto con el aire de inyección. La alimentación del material se controla manualmente mediante una válvula de guillotina de ¼". La inyección del catalizador al reactor se comporta como un sistema de transporte neumático en fase diluida. La extensión (en ángulo) de la línea de inyección de aire dentro del reactor le brinda cierta vorticidad al fluido entrante, lo que asegura una buena distribución del catalizador y una mezcla uniforme con el F.O. 6 en interior de la cámara de mezcla.

Para determinar la cantidad mínima de catalizador que debe ser almacenada es necesario conocer la razón catalizador-petróleo, el flujo másico de F.O. 6 y el tiempo en que se operara con catalizador. La razón catalizador-petróleo se fijó en 6, en base a las recomendaciones del fabricante para una operación estándar de un proceso FCC. Los valores de los otros parámetros se obtuvieron de pruebas experimentales y estimaciones.

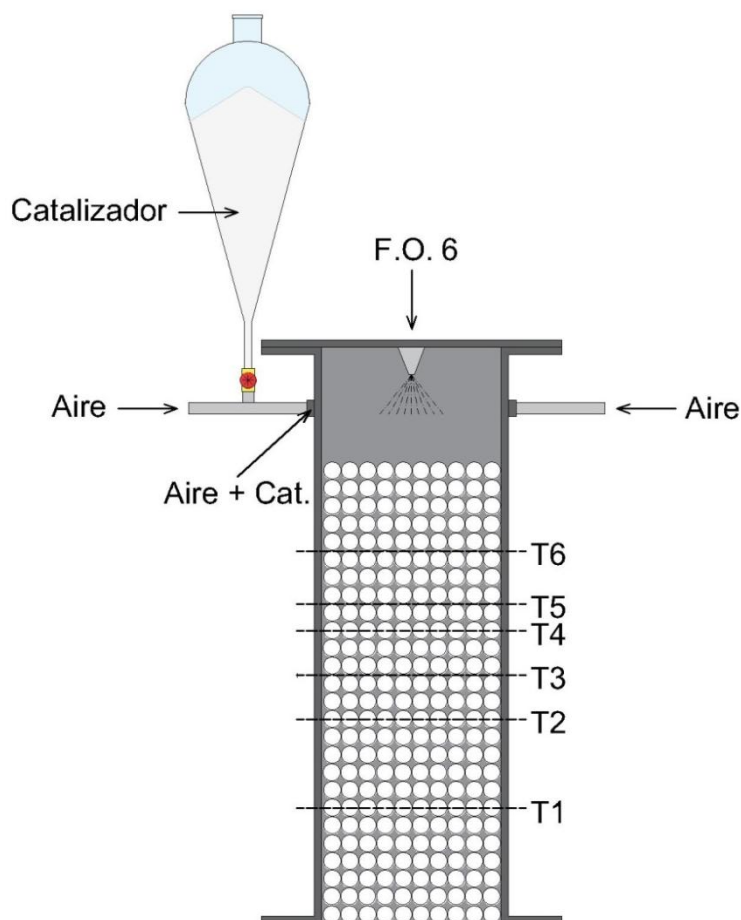


Figura 4.8: Diseño Implementado de Catalizador Fluidizado.

#### 4.6.2 SISTEMA CATALITICO CON LECHO FIJO DE CATALIZADOR

Las primeras unidades de craqueo catalítico utilizaban sistemas de lecho fijo. En la actualidad, son empleadas ampliamente en procesos como hidrocraqueo y reformado catalítico, además de usarse en la investigación científica, ya que constituyen una forma relativamente sencilla de evaluar el rendimiento de un catalizador con respecto a determinadas materias primas. Dado que la utilización de un lecho fijo, constituye una alternativa técnicamente viable para la evaluación de la influencia del craqueo catalítico en la oxidación parcial de petróleo pesado, el sistema implementado consiste en la inserción de un lecho fijo de catalizador dentro del medio poroso.

La energía de reacción es suministrada por el medio poroso, que mediante transferencia de calor por conducción y radiación, eleva la temperatura del catalizador. En este caso, el lecho se ubica en una posición que le podría permitir alcanzar a este, al menos, la temperatura de trabajo, es decir, entre 500 y 550 °C. De esa forma el combustible, mezclado con aire, pasa por un proceso de craqueo, generando productos livianos que luego serán oxidados parcialmente en la zona de reacción.

Para ubicar el catalizador de manera segura, dentro del medio poroso, es necesario peletizarlo, ya que este es un polvo fino y puede ingresar en las cavidades del medio y afectar sus propiedades. Para esto se realiza un proceso de empastillado, empleando el pastillero mostrado en la Figura 4.9.



Figura 4.9: Pastillero Utilizado en la Investigación

El proceso consiste en: rellenar parcialmente los orificios del pastillero con catalizador, ubicar los vástagos dentro de los orificios y finalmente comprimirlos con la ayuda de una prensa hidráulica (Ver figura 4.10). Con pruebas de compresión para obtener una pastilla lo suficientemente compacta, de manera que sea resistente y no se desmorone con facilidad, se obtuvo que se debe aplicar una carga de 1tnf (tonelada fuerza) por vástago, dando una carga total de 22 tnf sobre el pastillero para una producción de 22 pastillas por vez.



Figura 4.10: Prensa Hidráulica Comprimiendo el Catalizador.

Las pastillas de catalizador obtenidas corresponden a un total de 1380. Para el diámetro interno del reactor, de 21,2 cm, se logra una zona catalítica de 1,5 cm de espesor.



Figura 4.11: Pastillas de Catalizador Obtenidas.

Con el objetivo de cumplir las condiciones de temperatura, mencionadas anteriormente, el lecho de catalizador se ubica a 17 cm dentro del medio poroso. La Figura 4.12 presenta un diagrama del reactor con el lecho de catalizador dentro.

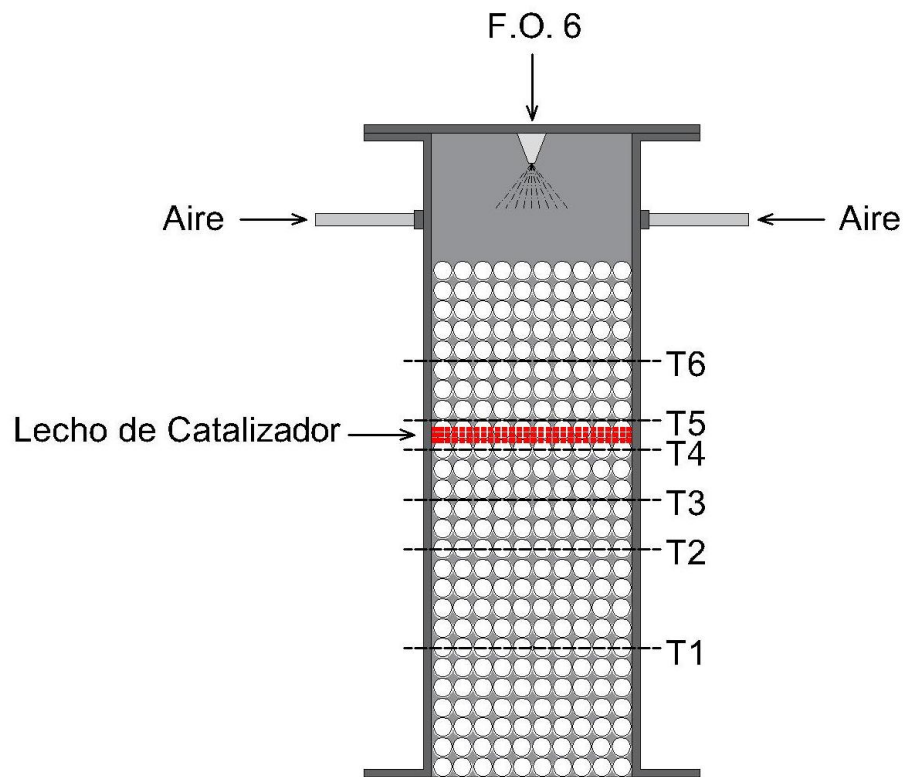


Figura 4.12: Diseño Implementado Sistema de Lecho Fijo.

#### 4.7 TOMA DE MUESTRA DE GASES

El análisis de gases es esencial para la evaluación y comparación de la influencia del craqueo catalítico en la oxidación parcial del petróleo pesado. Es por eso que la toma de muestra de los gases debe realizarse de forma precisa, en el momento adecuado y siguiendo pasos específicos. Para extraer gases se dispone de una varilla de cerámica en la base del reactor, la cual ingresa al medio poroso inerte. La Figura 4.13 muestra un esquema del sistema de muestreo de gases seguido de la enumeración de sus componentes.

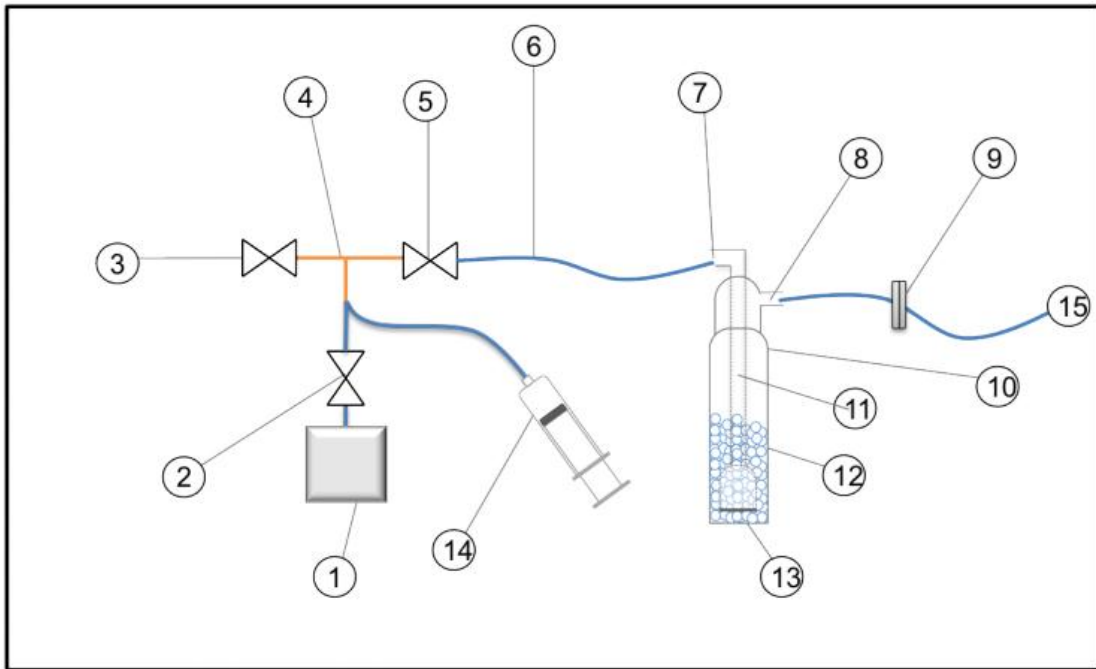


Figura 4.13: Esquema Sistema de Muestreo de Gases. [33]

Tabla 4.4: Componentes Sistema Muestreo de Gases.

Numeración	Componente
1	Bolsa de Muestra
2	Válvula
3	Válvula
4	Fitting Válvulas
5	Válvula
6	Flexible
7	Salida Recipiente Filtrante
8	Entrada Recipiente Filtrante
9	Filtro de Material Particulado
10	Recipiente Filtrante
11	Conducto de Vidrio
12	Sílica Gel
13	Filtro de Material Particulado
14	Jeringa
15	Conexión a varilla de cerámica

De acuerdo a la Figura 4.13, el procedimiento de toma de muestra de gases se describe a continuación:

- Aclimatación del Sistema de Muestreo de gases:
  1. Conectar el extremo del flexible (15) a la varilla de cerámica ubicada en la base del reactor.
  2. Conectar la bolsa (1) al sistema de muestreo de gases.
  3. Verificar que el embolo de la jeringa (14) se encuentre en su tope inferior y que la válvula (5) esté abierta. Cerrar las válvulas (2) y (3) y succionar gas del interior del reactor desplazando el embolo de la jeringa (14) a su tope superior.
  4. Cerrar la válvula (5) y abrir la válvula (3). Expulsar el gas de la jeringa (14) moviendo el embolo a su tope inferior.
  5. Para una aclimatación completa, es decir, un desplazamiento total del volumen del Sistema de Muestreo de gases, repetir el procedimiento quince veces.
  
- Toma de muestra de gases:
  1. Verificar que el embolo de la jeringa (14) se encuentre en su tope inferior y que la válvula (5) esté abierta. Cerrar las válvulas (2) y (3) y succionar gas del interior del reactor desplazando el embolo de la jeringa (14) a su tope superior.
  2. Cerrar la válvula (5) y abrir la válvula (2). Vaciar el contenido de la jeringa (14) dentro de la bolsa de muestra (1) moviendo el embolo a su tope inferior.
  3. Repetir el procedimiento hasta llenar la bolsa de muestra (1). Una vez llena retirar la bolsa (1) del sistema de muestreo de gases.

## 4.8 CROMATOGRAFÍA DE GASES

Las muestras de gases producto de la combustión son analizadas mediante cromatografía de gases. Esta técnica permite la detección de los componentes de mezclas complejas, especies que lo componen y concentración de ellas en la mezcla, mediante la separación de estos en fase gaseosa. Para estos procedimientos se utiliza un cromatógrafo de gases. El equipo utilizado en esta investigación es el Cromatógrafo de Gases, Modelo Clarus 580, marca PerkinElmer.

El método consiste en la inyección de una cantidad de muestra, generalmente un volumen pequeño y conocido, en una columna cromatográfica que separa los componentes de la mezcla por medio de absorción. La muestra es transportada, a través de la columna, por medio de un gas portador inerte (para evitar interacciones con el gas y el medio separador). La columna se encuentra dentro de un horno que eleva la temperatura del medio y facilita la separación de la muestra en fase gaseosa. Los componentes de la muestra, separados, salen de la columna a intervalos discretos donde un detector analiza la sustancia y envía los datos a registro. La Figura 4.14 muestra un esquema de un cromatógrafo de gases con sus principales elementos.

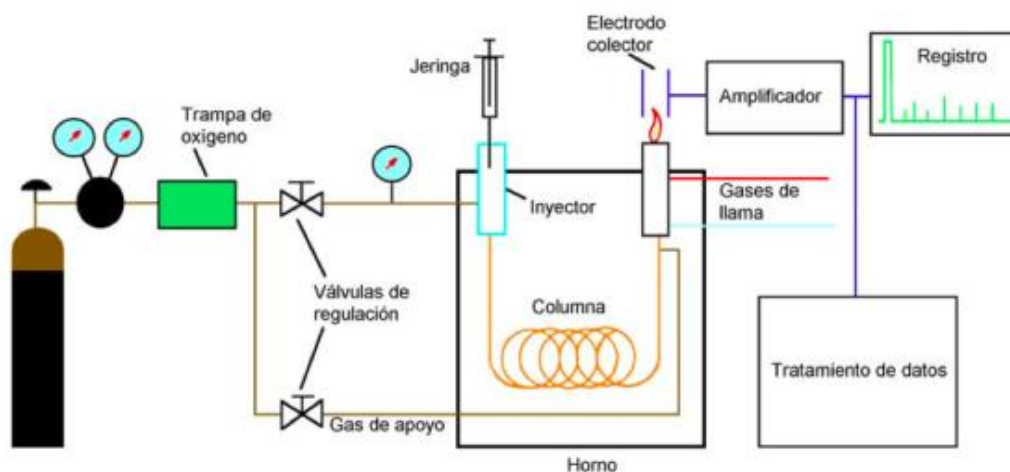


Figura 4.14: Esquema Típico de un Cromatógrafo de gases. [32]

## 4.9 OPERACIÓN DEL REACTOR DE MEDIO POROSO

El desarrollo exitoso de las pruebas experimentales depende de la correcta operación del reactor. Es por eso que poseer un método estructurado, que permita trabajar de forma segura y eficaz, es fundamental para el logro de los objetivos de la investigación. A continuación se exponen los tópicos relevantes en la operación del reactor de medio poroso.

### 4.9.1 PARAMETROS DE OPERACIÓN

Los parámetros operacionales son aquellos datos o valores, previos a la experimentación, que permiten operar el reactor poroso de manera eficaz. De esa forma, existen parámetros para encendido del reactor, inyección de F.O. 6 y trabajo con catalizador. Estos también ofrecen un punto de vista mediante el cual es posible examinar y comparar los resultados obtenidos, gracias a la utilización de los flujos de reactantes para el cálculo de variables como la relación de equivalencia ( $\phi$ ) y la velocidad de filtración ( $u_f$ ). Los parámetros de operación son los siguientes:

#### 1. Encendido del reactor:

- $\dot{V}_{aire}$  : Flujo de Aire (l/min).
- $\dot{V}_{GLP_R}$  : Flujo de Gas Licuado de Petróleo Real (l/min).
- $\dot{V}_{GLP_C}$  : Flujo de Gas Licuado de Petróleo Controlador (l/min).
- $\dot{V}_{Total}$  : Flujo de Mezcla (l/min).
- $u_f$  : Velocidad de Filtración de la Mezcla en el Medio Poroso (cm/s).
- $\phi$  : Relación de Equivalencia.

#### 2. Inyección de F.O. 6:

- $\dot{V}_{aire}$  : Flujo de Aire (l/min).
- $\dot{V}_{F.O.6}$  : Flujo de Fuel Oil N°6 (l/min).

- $u_f$ : Velocidad de Filtración de la Mezcla en el Medio Poroso (cm/s).
- $\emptyset$ : Relación de Equivalencia.
- $P_i$ : Presión de Inyección (bar).

### 3. Ingreso Catalizador:

- Ubicación del Frente de Combustión.
- $R_{C/P}$ : Razón Catalizador-Petróleo.
- $\dot{m}_{cat}$ : Flujo Másico de Catalizador (g/s).

Los valores de los parámetros están basados en investigaciones anteriores. En el caso del encendido del reactor este se realiza con GLP y los valores empleados fueron obtenidos por Sebastián Ángel, en su trabajo de título [32]. Estos, a su vez, están corroborados por los trabajos de Rubén Cisternas y Javiera Garrido [33, 34]. Con respecto a la operación con petróleo pesado, el protocolo y parámetros también se basan en la investigación de Sebastián Ángel. Para el manejo del catalizador, los parámetros emulan los utilizados en la industria, por ende los valores fueron extraídos de literatura relacionada con la refinación del petróleo [8, 12, 14].

## 4.9.2 PROTOCOLO DE SEGURIDAD

Las condiciones de trabajo durante la realización de las pruebas, comprenden el manejo de combustibles y la posible exposición a altas temperaturas. Esto hace necesario la existencia de un protocolo de seguridad que permita asegurar la integridad de las personas en el laboratorio. El protocolo consta del equipamiento de seguridad personal y medidas a adoptar en caso de alguna emergencia.

### 1. Equipamiento de Seguridad Personal:

- Careta de Seguridad.
- Zapatos de Seguridad.

- Overol.
- Guantes de Cuero.

**2. Equipamiento de Seguridad General:**

- Extintor.
- Detector de Gas.
- Silbato.

**3. Medidas de Emergencia:**

Si bien la operación del reactor prioriza la seguridad de la persona a cargo, al existir focos de ignición térmicos dentro del laboratorio se debe desarrollar un procedimiento en caso de alguna eventualidad.

- En caso de la generación de un foco de incendio, cortar el suministro de aire y combustible al reactor y utilizar el extintor para suprimir el foco.
- En caso de fuga de combustible, cortar el suministro de aire y combustible al reactor, ventilar y limpiar el área afectada.
- En caso de no poder controlar el foco de incendio, utilizar silbato para alertar al personal del laboratorio, abandonar el área y alertar a las entidades competentes.

### **4.9.3 ENCENDIDO DEL REACTOR**

El encendido del reactor de medio poroso se realiza con combustible GLP. Para ello se dispone de un balón de gas de 45 kg y dos compresores de 100 y 50 litros de capacidad. A continuación se enlistan los pasos necesarios para el correcto encendido del reactor:

1. Estar equipado con el equipamiento de seguridad personal, señalando de la sección 4.9.2, y poseer el equipamiento de seguridad general también mencionado en dicha sección.
2. Verificar que las válvulas de los sistemas de inyección de aire y GLP, Figura 4.3 y 4.4, estén cerradas.

3. Encender los siguientes equipos:
  - Computador y adquisidor de datos.
  - Controlador de flujo para GLP.
  - Compresores, para cargar sus estanques acumuladores.
4. Preparar el Software pDaqView para ser utilizado. Verificar que las temperaturas entregadas por las termocuplas se encuentren dentro del rango esperado; si el reactor no ha sido utilizado previamente, estas debieran ser cercanas a la temperatura ambiente.
5. Disponer de los valores de los parámetros de encendido del reactor. Los utilizados en esta investigación se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5: Parámetros Encendido Reactor de Medio Poroso.

Parámetro	Unidad	Valor
$\dot{V}_{aire}$	l/min	233
$\dot{V}_{GLP_R}$	l/min	11.65
$\dot{V}_{GLP_C}$	l/min	24
$\dot{V}_{Total}$	l/min	245
$u_f$	cm/s	29.2

6. Ajustar la presión de entrega de cada compresor a 3 Bar. De acuerdo a la Figura 4.3, abrir las válvulas (2), (5), (9) y (12) para que ingrese el aire al reactor. Ajustar los rotámetros (4) y (10) a 2.23 l/s y 100 l/min respectivamente.
7. Previo a la inyección del GLP al reactor, es necesario ingresar un elemento que genere el encendido del combustible dentro del medio poroso. El elemento consiste en un soplete encendido, cuya llama se ingresa a la cámara de encendido. La cámara está ubicada al comienzo del escape del reactor y se accede a ella mediante un orificio de tamaño apropiado.
8. De acuerdo a la Figura 4.4, fijar el controlador de flujo (5) en cero. Abrir la válvula reguladora de presión (2) y regular a 2 Bar. Abrir la válvula de aguja (4), lentamente, dando paso completo al GLP. Finalmente abrir el controlador de flujo (5), fijando el caudal deseado, y esperar unos minutos.

9. Transcurrido ciertos minutos, apagar y retirar el soplete. Realizar una inspección visual, a través del orificio de la cámara de mezcla, verificando que el reactor se encuentre encendido.

#### 4.9.4 INYECCIÓN DE F.O. 6

Para operar con Fuel Oil N° 6, es necesario que el reactor se encuentre encendido, con un frente de combustión (zona de reacción) avanzado y ubicado a la altura de la termocupla 4. La razón de esto es que, como se mencionó en 3.2.1, la zona de precalentamiento se utiliza primero para la vaporización del F.O. 6 y luego para el precalentamiento de la forma gaseosa de la mezcla. Por ende mientras mayor temperatura tenga la zona de medio poroso previa al frente de combustión, más óptima será la operación. Por otro lado el cambio de GLP a F.O. 6 implica un retroceso del frente de combustión por las razones expuestas previamente. La posición del frente de combustión en que se inicia la inyección de F.O. 6 ha sido establecida en base a investigaciones previas, en particular el trabajo de Sebastián Ángel [32].

Para la inyección de Fuel Oil N°6 es necesario seguir los siguientes pasos:

1. Conectar al suministro eléctrico el sistema de inyección de F.O. 6. De acuerdo a la Figura 4.5 verificar que el estanque (8) se encuentre con suficiente combustible para realizar la prueba.
2. De acuerdo a la Figura 4.3 encender el calentador de aire (7) el cual elevará la temperatura de inyección de aire a 120 °C.
3. Verificar que las válvulas (x) estén cerradas. De acuerdo a la Figura 4.5, encender la primera etapa de calentamiento, ubicada en el estanque (8). Las temperaturas están reguladas por termostatos calibrados.
4. De acuerdo a la Figura 4.5, abrir la válvula (1) para dar paso al F.O. 6 al tanque presurizado (10). Una vez lleno el tanque, cerrar la válvula (1) e iniciar la segunda etapa de calentamiento. Esta elevará la temperatura del petróleo hasta 90[°C], haciéndolo apto para el bombeo. El calentamiento está regulado por termostatos.
5. De acuerdo a la Figura 4.5, abrir las válvulas (x) e iniciar el bombeo a través del circuito de calentamiento. Para ello operar adecuadamente el panel de control del sistema de inyección.

6. De acuerdo a la Figura 4.5 iniciar la tercera etapa de calentamiento mediante el encendido del calentador eléctrico (5). El panel de control permite operar el calentador y monitorear la temperatura del F.O. 6 a la salida de este, mediante un sensor de temperatura digital.
7. De acuerdo a la Figura 4.5, cuando el termómetro (2), del módulo de inyección (7), indique temperaturas cercanas a los 120 °C energizar la servoválvula para iniciar la inyección de Fuel Oil N°6 al reactor.

La presión del sistema es regulada mediante la válvula reguladora de presión (6) que ventila al estanque (8). En caso de disminución de la temperatura de inyección por debajo de los 100 °C, monitoreada en el termómetro (2), desenergizar la servoválvula y permitir el calentamiento mediante la circulación en circuito cerrado.

#### 4.9.5 OPERACIÓN CON CATALIZADOR FLUIDIZADO

Como se mencionó en 4.6.1, el sistema de catalizador fluidizado se adiciona a la línea de inyección de aire caliente (ver Figura 4.8). Para ingresar catalizador al reactor se debe seguir los siguientes pasos:

1. Estar operando de manera estable con F.O. 6, es decir, que exista un frente de combustión estable. Idealmente, en una posición que permita que el comienzo del medio poroso (después de la cámara de mezcla) se encuentre al menos a la temperatura de reacción del proceso FCC, es decir, entre 500 y 550 °C.
2. Establecer los valores de los parámetros de operación. Los utilizados en esta investigación se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.6: Parámetros de Operación Catalítica Sistema Fluidizado.

Parámetro	Unidad	Valor
$R_{C/O}$	-	6
$\dot{m}_{F.O.6}$	g/s	0.7 [g/s]
$\dot{m}_{Cat}$	g/s	4.2 [g/s]

3. De acuerdo a la Figura 4.8, abrir la válvula de guillotina hasta que se alcance el flujo másico de catalizador establecido en la Tabla 4.5. El grado de apertura de la válvula, para ingresar los 4.2 [g/s] de catalizador, fue establecido mediante pruebas.

#### **4.9.6 OPERACIÓN CON LECHO FIJO**

La operación con lecho fijo es relativamente más sencilla que con catalizador fluidizado. Dado que la zeolita se encuentra inserta dentro del medio poroso el único parámetro a monitorear es la temperatura de esta. De esa forma, se inyecta GLP hasta que la posición del frente de combustión permita que la temperatura, aproximada, del lecho de catalizador fijo sea, al menos, la del proceso FCC (entre 500 y 550 °C). Luego de eso se procede a la inyección del petróleo pesado, siguiendo los pasos señalados en la sección 4.9.4. Se debe tener en cuenta que el cambio de combustibles, de GLP a F.O. 6, genera un retroceso de la zona reacción y por ende una disminución en la temperatura del medio poroso que se encuentra aguas arriba (zona de precalentamiento).

## 5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 5.1 PRUEBA DE PUESTA EN MARCHA: GLP

La prueba de puesta en marcha, utilizando solo GLP, tiene por objetivo comparar el funcionamiento del reactor con respecto a investigaciones anteriores, donde se realizó la instalación y puesta en marcha de todo el banco de pruebas [32, 33, 34]. La idea es comprobar que los parámetros de encendido, expuestos en 4.9.3, permitan obtener un perfil térmico del reactor y un comportamiento del frente de combustión (velocidad y desplazamiento) óptimo para operar con F.O. 6. En concordancia con lo anterior se utilizan los siguientes parámetros de operación:

Tabla 5.1: Tabla Parámetros de Encendido del Reactor.

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor</b>
$\dot{V}_{aire}$	l/min	233
$\dot{V}_{GLP_R}$	l/min	11.65
$\dot{V}_{Total}$	l/min	245
$u_f$	cm/s	29.2
$\emptyset$	-	1.2

La prueba se realiza siguiendo los pasos indicados en la sección 4.9.3 lográndose el perfil térmico expuesto en la Figura 5.1.

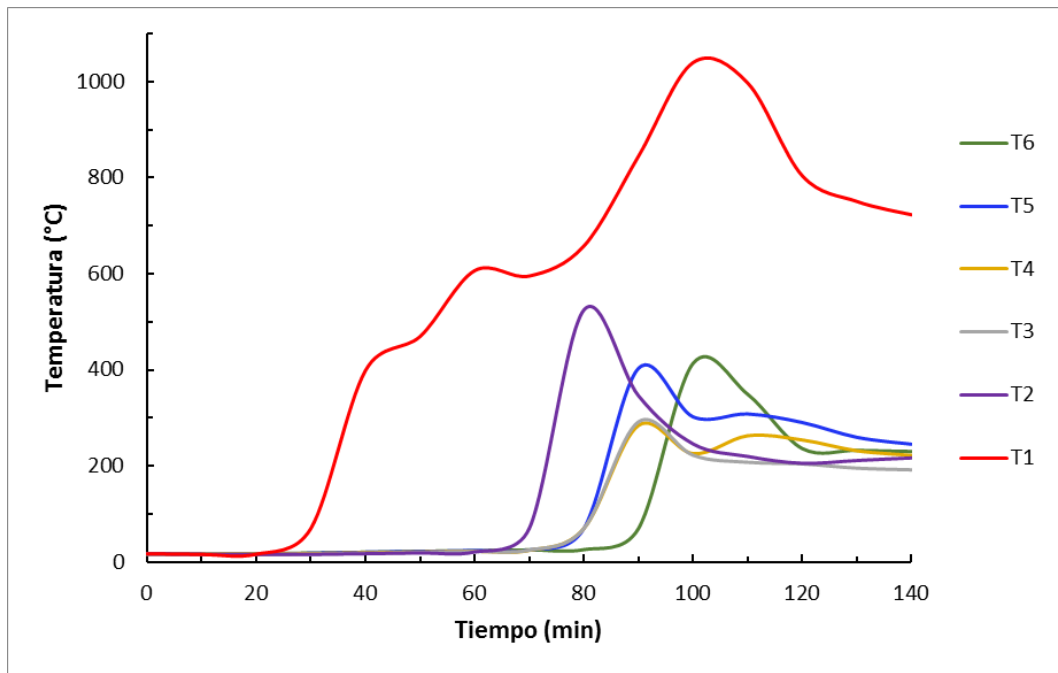


Figura 5.1: Perfil Térmico Ensayo de Puesta en Marcha GLP.

Como se puede observar en la Figura 5.1, el perfil térmico generado por el GLP no coincide, en términos generales, con lo esperado para estos parámetros de operación. Según lo visto en investigaciones previas, el desplazamiento del frente de combustión debe ser uniforme, aguas arriba y a velocidad constante, lo que se refleja en curvas similares que alcanzan temperaturas alrededor de los 1000 °C, valor que debería mantenerse relativamente constante reflejo de un calentamiento homogéneo de la zona aguas abajo. Sin embargo, dadas las curvas de la Figura 5.1, se observan variaciones en los perfiles a partir del minuto 40 para T1 y del minuto 70 en adelante para el conjunto de termocuplas. Esto sugiere un comportamiento errático de la zona de reacción, donde primero existe una variación en la velocidad de avance del frente de combustión y luego un cambio en la dirección de propagación. Con respecto a las temperaturas obtenidas, se alcanza un máximo de 1000 °C en T1 a los 100 minutos de iniciando el experimento. Las demás termocuplas muestran aumentos menores con temperaturas cercanas a los 600 °C. El hecho que se registraran alzas de temperaturas en todos los puntos de medición, indica que el recorrido del frente de combustión fue completo, aunque este no genere un calentamiento homogéneo de la zona aguas abajo.

A pesar que el funcionamiento del reactor no es el ideal, se decide realizar las pruebas con F.O. 6 y catalizador utilizando los parámetros de encendido antes señalados. La razón de esto es que, de acuerdo en lo establecido en la sección 4.6, las temperaturas alcanzadas cumplen con los requerimientos térmicos para la generación de un ambiente propicio para el craqueo catalítico, es decir, entre 500 y 550 °C. Además, es posible agregar como ventaja, el hecho que el frente de combustión realiza un recorrido completo, de T1 a T6, en un tiempo aproximado de 100 minutos con una velocidad promedio de 0.008[cm/s], lo cual es altamente conveniente desde el punto de vista de los tiempos de experimentación.

## 5.2 PRUEBA CON FUEL OIL N°6, CON ADICIÓN DE CATALIZADOR FLUIDIZADO

Se realizó una prueba utilizando el sistema catalítico expuesto en el punto 4.6.1. El objetivo de la prueba es inyectar una mezcla de aire, F.O. 6 y catalizador dentro del reactor de medio poroso para evaluar la influencia del craqueo catalítico en la producción de Syngas (H<sub>2</sub> y CO) mediante la oxidación parcial de petróleo pesado. Como se ha señalado previamente, se pretende operar con un reactor que posea condiciones térmicas óptimas, de manera que se genere craqueo catalítico del combustible antes de la oxidación parcial. Para ello se operó siguiendo los pasos expuestos en las secciones 4.9.3, para el encendido del reactor; 4.9.4, para inyección de F.O. 6; y 4.9.3, para el ingreso del catalizador en el flujo de aire del reactor. La Tabla 5.2 resumen los parámetros utilizados.

Tabla 5.2: Parametros Ensayo F.O. 6 con Catalizador Fluidizado.

Inyección de F.O. 6			Ingreso del Catalizador		
Parámetro	Unidad	Valor	Parámetro	Unidad	Valor
$\dot{V}_{aire}$	l/min	235	$\dot{m}_{F.O.6}$	g/s	0.7
$\dot{V}_{F.O.6}$	l/min	0.05	$\dot{m}_{Cat}$	g/s	4.2
$\dot{V}_{Total}$	l/min	235.1	$R_{C/O}$	-	6
$u_f$	cm/s	28			
$\emptyset$	-	1.9			

La Figura 5.2 presenta el perfil de temperaturas resultado de la prueba con catalizador fluidizado.

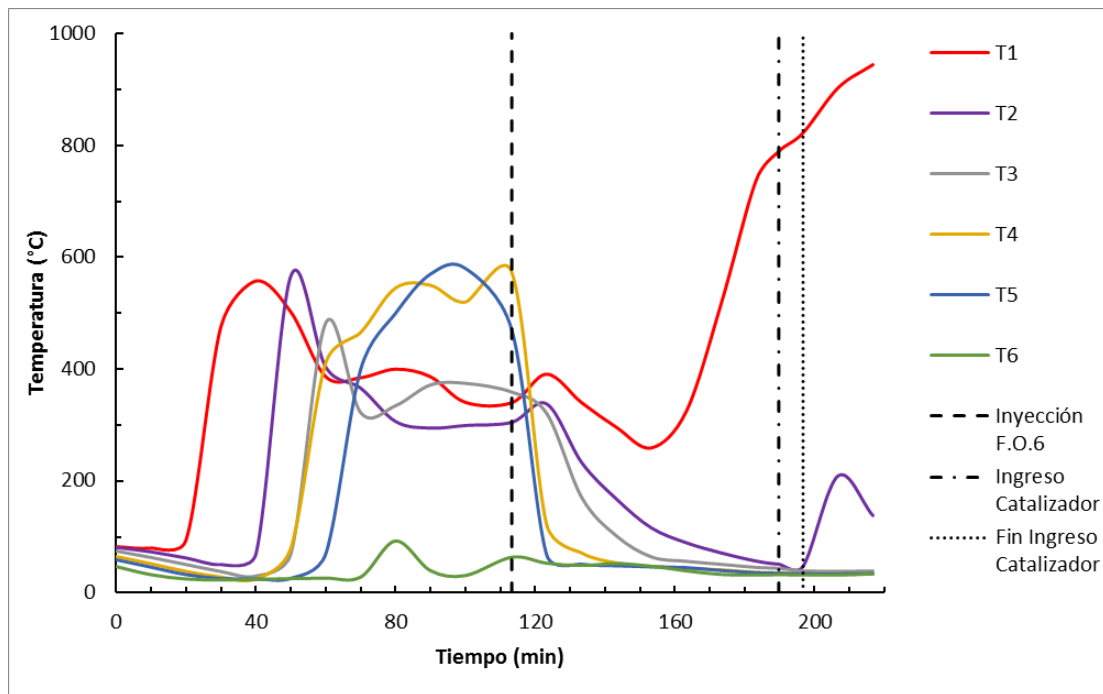


Figura 5.2: Perfil Térmico Ensayo F.O. 6 con Catalizador Fluidizado.

Dada la Figura 5.2, un análisis de la primera sección del gráfico, hasta aproximadamente el minuto 60 de iniciada la prueba, muestra un avance constante y aguas arriba del frente de combustión. Se observa que las curvas de temperatura son similares y alcanzan valores máximos cercanos a los 600 °C, lo que concuerda con los resultados de la prueba de puesta en marcha. Desde el minuto 60 hasta el momento de la inyección del F.O. 6, el perfil térmico ubica a la zona de reacción en la posición marcada por T4 y T5, manteniendo las temperaturas máximas alrededor de 600 °C. La zona post flama, situada aguas abajo del frente de combustión, disminuye su temperatura hasta un rango entre 300 y 400 °C, lo que se observa en la caída de las curvas generadas por T1, T2 y T3. Lo anterior hace suponer un calentamiento no homogéneo del reactor. La leve fluctuación en los valores térmicos

registrados por las termocuplas, dentro de esta fracción de la prueba, permite inferir que el frente de combustión no se desplazó de forma constante aguas arriba, sin embargo, es posible aproximar la velocidad de avance en 0.008 cm/s.

La inyección de F.O. 6 se realizó aproximadamente a los 110 minutos de iniciado el experimento, con el frente de combustión ubicado en T4 y registrando una temperatura de 573.1°C. La Figura 5.3 presenta un gráfico posición-temperatura del reactor al momento de la inyección, es posible observar con mayor facilidad el perfil térmico y ubicar la posición de la zona de reacción.

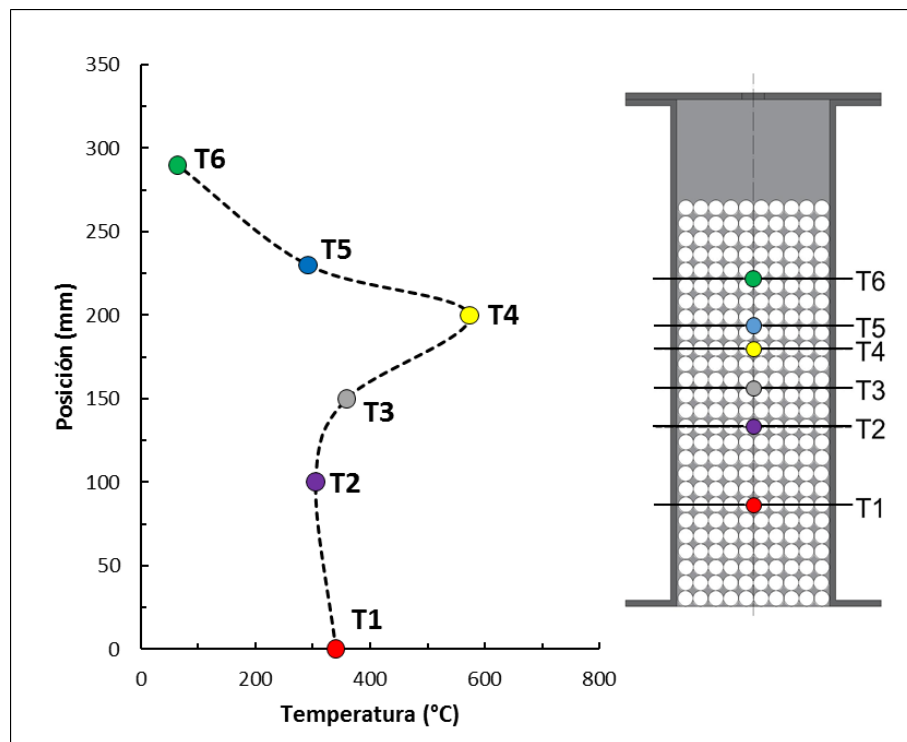


Figura 5.3: Gráfico Posición-Temperatura al Momento de la Inyección de F.O. 6.

Posterior a la inyección del F.O. 6, las temperaturas registradas por las termocuplas disminuyen, indicando un desplazamiento aguas abajo del frente de combustión. Este fenómeno se asocia a la entrega de calor que realiza el medio poroso para la evaporación y precalentamiento del combustible líquido. De este punto en adelante el perfil de temperaturas

coincide con lo visto en investigaciones previas, ya que evidencia un retroceso y posterior avance, aguas arriba, de la zona de reacción [32, 33, 34]. Esto se observa con claridad en las temperaturas registradas por T1, debido a que existe un cambio en la pendiente de la curva los 150 minutos de iniciado el experimento, que supone la inversión en la dirección de propagación del frente.

Al observar el periodo de operación del reactor con F.O. 6, es posible establecer que los parámetros de inyección empleados (ver Tabla 5.2) permiten generar un frente de combustión estable, que se propaga aguas arriba, bajo lo que se propone es un régimen de baja velocidad que genera temperaturas sub-adiabáticas [35].

El ingreso del catalizador se realiza aproximadamente a los 190 minutos de iniciado el experimento, cuando el frente de combustión se encuentra ubicado a la altura de T1. Siguiendo los pasos descritos en la sección 4.9.5, el catalizador es inyectado durante 6 minutos, sumando un total de 1512 g. Es posible observar que, según el comportamiento de la curva generada por T1 durante el periodo de operación catalítica, existe una disminución en la velocidad de avance de la zona de reacción, situación que se presume se debe a la absorción de energía por parte del catalizador para promover las reacciones de craqueo catalítico.

La Figura 5.4 presenta un gráfico posición-temperatura del reactor al momento de la inyección del catalizador. De acuerdo a lo establecido en 4.6, se considera que las condiciones propicias para un craqueo catalítico, con un grado de conversión importante del petróleo pesado, son aquellas en que la mezcla se expone a temperaturas superiores a los 500 °C, con tiempos de residencia entre 1 y 3 segundos. Lo anterior se basa en la literatura disponible por parte de la industria, donde se detalla las condiciones de operación estándar para un proceso FCC, además de las recomendaciones del fabricante para el uso del catalizador [36]. Tomando en cuenta lo expuesto previamente, la observación de la Figura 5.4 establece que la zona propicia para el craqueo catalítico se encuentra entre T2 y T1, y posee una extensión aproximada de 40 mm. Para una velocidad de filtración de 28 cm/s, se calcula un tiempo de residencia de 0,14 segundos.

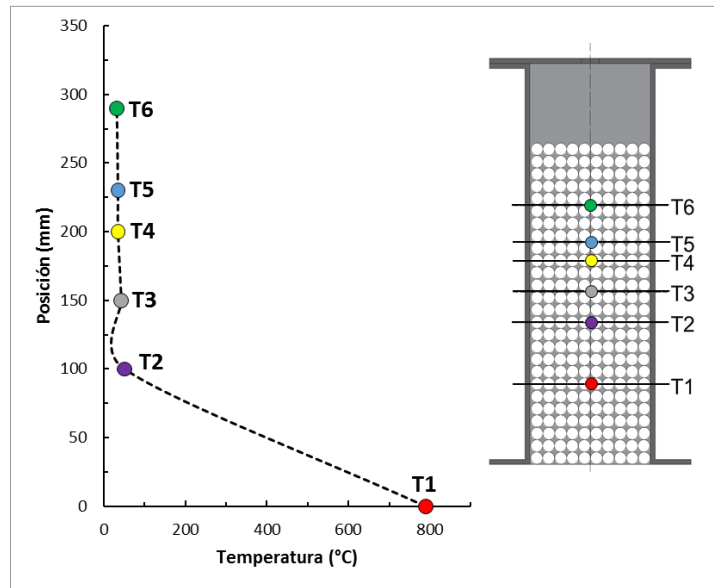


Figura 5.4: Gráfico Posición-Temperatura Momento Ingreso del Catalizador.

Durante los 6 minutos de inyección de catalizador, la temperatura medida por T1 registra un aumento de 33.4 °C, desde 788.7 °C a 822.1 °C. Esto indica un pequeño avance aguas arriba del frente de combustión. La Figura 5.5 expone el perfil de temperaturas del reactor al momento de finalizar el ingreso del catalizador.

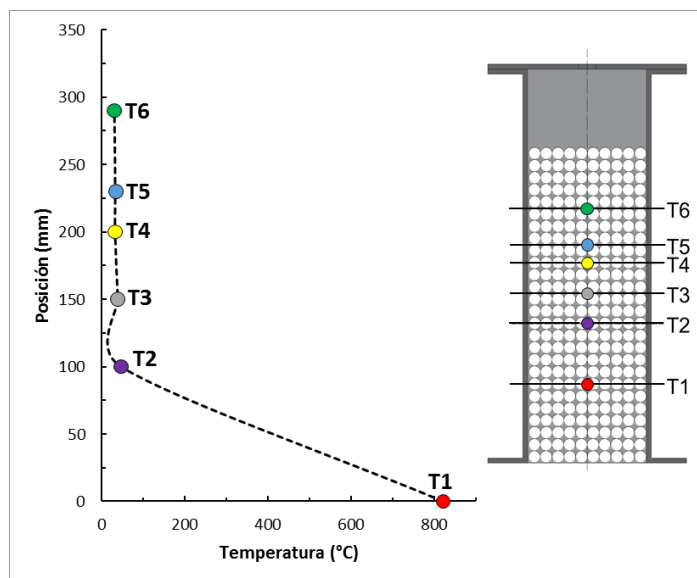


Figura 5.5: Gráfico Posición-Temperatura Fin del Ingreso del Catalizador.

Al comparar la Figura 5.4 y 5.5, no se observa gran variación en la posición del frente de combustión, por lo tanto, la zona de craqueo catalítico y el tiempo de residencia de la mezcla se mantuvieron relativamente constantes durante la inyección del catalizador. Cabe destacar que la toma de muestra de gases se realizó a los cinco minutos de iniciado el ingreso del catalizador.

Finalmente, dado el perfil térmico del reactor durante el periodo de operación con catalizador, es posible establecer que el craqueo catalítico del petróleo pesado ocurrió mientras el frente de combustión se propagaba aguas arriba en un régimen sub-adiabático. Esto sugiere que para periodos de operación prolongados, con este sistema y esta configuración específica de parámetros de operación, la zona de craqueo catalítico se movilizaría junto con el frente de combustión.

Se tomaron dos muestras de gases para análisis cromatográfico. La primera, momentos antes del ingreso del catalizador, con un frente de combustión desarrollado. Y la segunda, 5 minutos después de iniciada la inyección del catalizador. Los resultados se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Resultados Análisis Cromatográfico Ensayo con Catalizador Fluidizado.

<b>Muestra No - Catalítica</b>		<b>Muestra Catalítica</b>	
<b>Gas</b>	<b>% (V/V)</b>	<b>Gas</b>	<b>%(V/V)</b>
H <sub>2</sub>	5.60	H <sub>2</sub>	3.21
CO	-	CO	-
CO <sub>2</sub>	6.98	CO <sub>2</sub>	-
CH <sub>4</sub>	7.65	CH <sub>4</sub>	5.68

### **5.3 PRUEBA CON FUEL OIL N°6, CON LECHO FIJO DE CATALIZADOR**

El objetivo de esta prueba es analizar la influencia del craqueo catalítico en la producción de Syngas mediante el uso de un lecho fijo de catalizador. La prueba se realiza utilizando el sistema expuesto en la sección 4.6.2, el cual consiste en un lecho fijo de catalizador peletizado, de 1.5 cm de espesor, ubicado entre T4 y T5 (ver Figura 4.12). Como ha sido

señalado con anterioridad se espera que el combustible sea craqueado al ingresar en la zona catalítica, generando productos ligeros que posteriormente serán oxidados parcialmente en la zona de reacción. El sistema catalítico se opera siguiendo los pasos señalados en la sección 4.9.6. Los parámetros de encendido del reactor e inyección de F.O. 6 son los mismos que los empleados en la prueba anterior (ver tablas previas).

La Figura 5.6 presenta el perfil térmico del reactor, partiendo desde el minuto 20 de iniciado el experimento. Nótese que se incluyen el momento de inyección del petróleo pesado y el perfil térmico aproximado del lecho fijo de catalizador. Este último fue calculado como el promedio de las temperaturas registradas por T4 y T5.

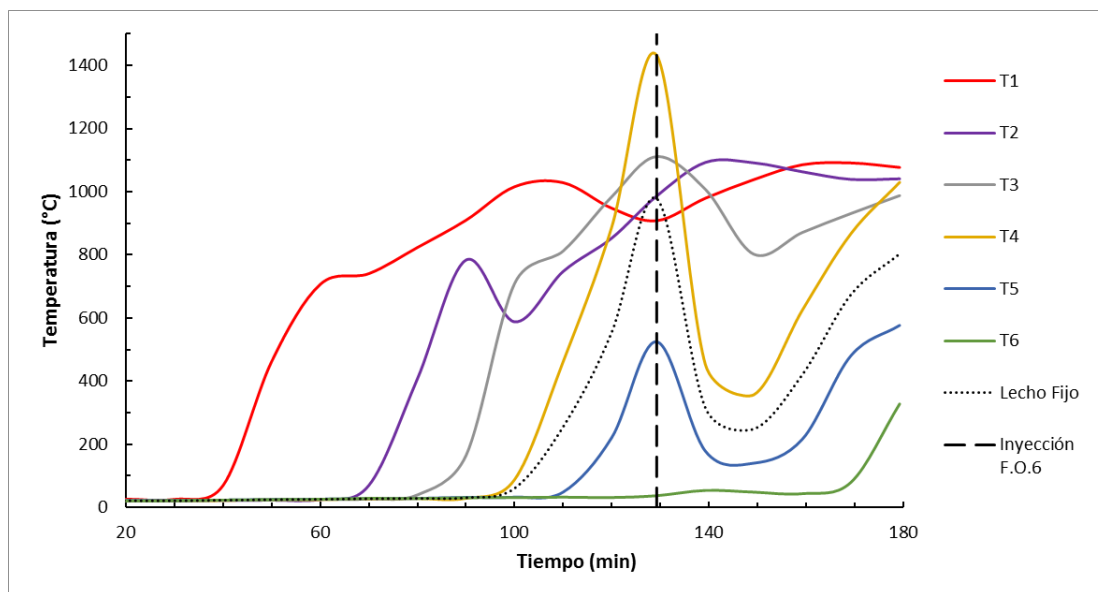


Figura 5.6: Perfil Térmico Ensayo F.O. 6 con Lecho Fijo de Catalizador.

Dada la Figura 5.6, un análisis del perfil térmico del reactor durante el periodo previo al ingreso del F.O. 6, entrega un comportamiento estable producto del avance relativamente constante y aguas arriba de la zona de reacción. En esta sección las temperaturas máximas del reactor se encuentran cercanas a los 1000 °C, con un pico de 1402.32 °C, registrado por T4, previo al momento de la inyección del F.O. 6. La velocidad de avance del frente se calcula en 0.006 cm/s. Según lo previamente expuesto es posible establecer que los parámetros de

encendido del reactor se ajustan a lo esperado en base a investigaciones previas, ya que permiten generar un frente de combustión que opera en un régimen sub-adiabático y de baja velocidad.

La inyección de F.O. 6 se realiza aproximadamente a los 130 minutos de iniciada la prueba. En ese momento el frente de combustión se encuentra posicionado en T4, como se puede observar con facilidad en la Figura 5.7. Con el lecho de catalizador ubicado entre T5 y T4, se estima una temperatura de 978 °C para el momento exacto del ingreso del petróleo pesado. Esta condición es muy favorable para la generación de craqueo catalítico, ya que cumple con holgura con las condiciones mínimas de funcionamiento del sistema.

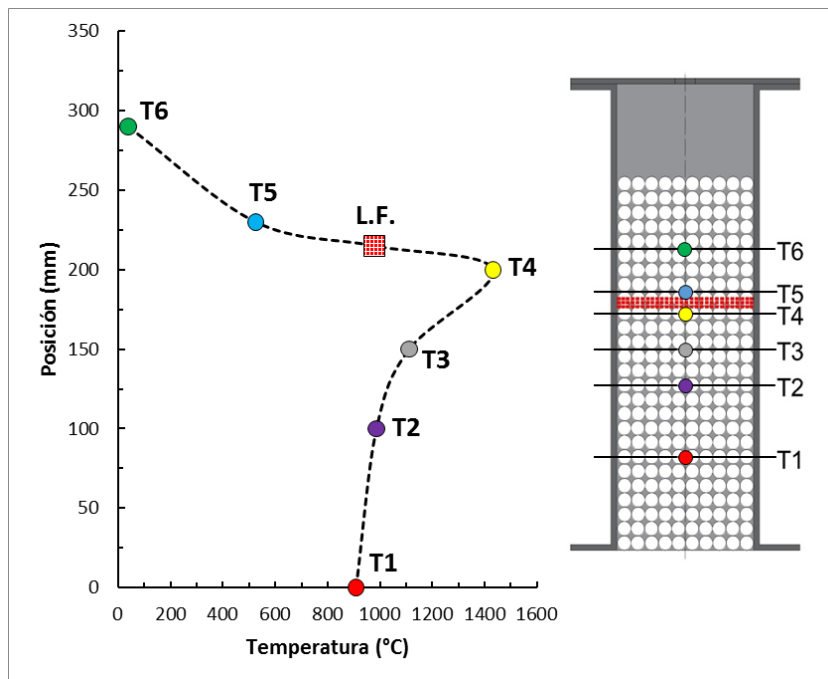


Figura 5.7: Gráfico Posición-Temperatura Momento de Inyección de F.O. 6.

Con la inyección de F.O. 6 existe una caída en las temperaturas registradas por T5, T4 y T3. Esto indica un retroceso del frente de combustión, asociado al calor cedido por el medio poroso al petróleo pulverizado. Aproximadamente 20 minutos después de iniciado el ingreso del combustible se revierte la dirección de propagación de la zona de reacción, esto se

establece en base al cambio en la pendiente de las curvas generadas por las termocuplas antes mencionadas. Durante el periodo de operación con F.O. 6 la temperatura máxima registrada asciende a 1095.2 °C y la velocidad aproximada del frente se calcula en 0.09 cm/s. El comportamiento descrito previamente enmarca al frente de combustión generado en el reactor en un régimen sub-adiabático (desplazamiento aguas arriba) y de baja velocidad.

Con respecto a la operación del lecho fijo, se esperó a que el frente de combustión se posicionara en T4 para inyectar el F.O. 6, por dos razones. Primero para optimizar la temperatura del lecho fijo y asegurar condiciones que promuevan el craqueo catalítico de los hidrocarburos. Y dos para aumentar la probabilidad de la formación y propagación de un frente de combustión [32]. El tiempo de residencia del combustible en la zona catalítica es de 0.05 segundos, bastante inferior a los 1 a 3 segundos utilizados en los procesos de refinación industrial.

Debido al desconocimiento del efecto de las reacciones de craqueo catalítico sobre la estructura del pelet de catalizador, la muestra de gases se extrajo inmediatamente iniciada la inyección de F.O. 6. De esa forma, se asegura la presencia de un pelet catalizador íntegro y fresco. El resultado obtenido del análisis cromatográfico se presenta en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4: Resultados Análisis Cromatográfico Ensayo con Lecho Fijo de Catalizador.

<b>Gas</b>	<b>%(V/V)</b>
H <sub>2</sub>	9.44
CO	-
CO <sub>2</sub>	-
CH <sub>4</sub>	3.06

## 6 ANÁLISIS COMPARATIVO

Es necesario realizar un análisis de los sistemas catalíticos implementados. Cabe destacar que al no existir replicabilidad de las pruebas realizadas, no es posible evaluar la influencia de los parámetros operacionales en cada configuración individual. Sin embargo, el comparar los resultados obtenidos y las condiciones experimentales de ambas pruebas permite: contrastar el desempeño, localizar las fortalezas y debilidades técnicas y, por último, proponer mejoras ante la factibilidad de futuros experimentos. La Tabla 6.1 resume las principales características de ambos sistemas.

Tabla 6.1: Resumen Comparativo Ensayos con Sistemas Catalíticos.

Parámetro	Sistema Catalítico		No-Catalítico
	Fluidizado	Lecho Fijo	
<b>Pre calentamiento del Medio Poroso</b>			
$\emptyset$	1.2	1.2	1.2
$u_f$	29.2 cm/s	29.2 cm/s	29.2 cm/s
$u_p$	0.008 cm/s	0,006 cm/s	0.008 cm/s
<b>Operación con F.O. 6</b>			
$\emptyset$	1.9	1.9	1.9
$u_f$	28 cm/s	28 cm/s	28 cm/s
$u_p$	-	0.09 cm/s	-
<b>Operación Catalítica</b>			
Temperatura de Operación	788.7 – 822.1 °C	978 – 797 °C	-
Tiempo de Residencia	0.14 s	0.05 s	-
Tiempo de Operación	6 min	2 min	-
<b>Resultado Cromatográfico</b>			
$H_2$	3.21 %	9.44 %	5.60
$CO$	-	-	-
$CO_2$	-	-	6.98
$CH_4$	5.68 %	3.06 %	7.65

Los parámetros de evaluación para la operación de los sistemas catalíticos son la temperatura de operación, el tiempo de residencia y la razón catalizador-petróleo. Se esperaba que la temperatura de operación fuera al menos de 500 °C y los tiempos de residencia estuvieran entre 1 y 3 segundos. Al observar la Tabla 5.6 es posible observar que solo se cumplió la exigencia establecida para la temperatura de operación, pues los tiempos de residencia calculados son de 7 a 20 veces menores a lo necesitado. Dado que no se cumplió con la totalidad de condiciones especificadas para la generación de craqueo catalítico, es difícil establecer que el catalizador se desempeñó con todo su potencial, sin embargo, estudios plantean que este tipo de reacciones ocurren en un rango mucho más holgado [13, 23, 37], lo que sugiere que el craqueo catalítico existió en ambas pruebas.

Dado el análisis cromatográfico, no es posible evaluar el desempeño de los sistemas y la influencia del craqueo catalítico con respecto a la producción de Syngas, ya que limitaciones técnicas hacen imposible determinar la proporción de CO en las muestras. Las concentraciones de hidrógeno y metano para la configuración fluidizada entregan valores de 3.21 y 5.68 % respectivamente. Mientras que para el lecho fijo la presencia de estos asciende a 9.44 y 3.06 %. Para la muestra no catalítica el porcentaje de hidrógeno y metano es de 5.60 y 7.65 respectivamente. Puesto que en ambas pruebas se usaron los mismos parámetros de precalentamiento e inyección de F.O. 6 y se obtuvieron concentraciones de hidrógeno diferentes, se sugiere que la presencia del catalizador afecta la producción de H<sub>2</sub>. Se observa que, para los parámetros experimentales utilizados, el sistema catalítico con lecho fijo es superior en la producción de hidrógeno. Esto, lejos de generar una postura categórica ante la superioridad de un diseño sobre el otro, abre interrogantes sobre el rol que juega el tiempo de residencia de la mezcla en la zona catalítica. Sabiendo que una residencia más prolongada es positiva desde el punto de vista del craqueo del combustible, el hecho que la mayor presencia de hidrógeno se obtenga en una configuración con un periodo de residencia tres veces menor, permite suponer que los sistemas muestran poca sensibilidad a este parámetro o que el craqueo catalítico juega un rol negativo en la producción de H<sub>2</sub>. Si se agrega la temperatura de operación al análisis, es posible descartar la última proposición, ya que la mayor temperatura, asociada también a más reacciones de craqueo, es precisamente la obtenida en la configuración con lecho fijo. Con respecto a la concentración de metano, la menor presencia de este en los gases productos de la combustión indica una mayor conversión del combustible, ya sea mediante oxidación o reformado por vapor [38, 39]. La menor cantidad

de metano en las muestras no catalíticas podría estar asociada a la disponibilidad de hidrocarburos ligeros, producidos mediante craqueo catalítico. Sin embargo, no es posible establecer una relación directa entre la cantidad de metano e hidrógeno, debido a la limitada cantidad de pruebas.

En lo referido a la operación de los sistemas, la generación de condiciones favorables para el craqueo catalítico, es decir, el cumplir con los valores establecidos para los parámetros de evaluación depende en gran medida de la propagación adecuada del frente de combustión (inyectando F.O. 6). Para la configuración fluidizada la temperatura de operación está garantizada con la existencia de un frente, ya que la mezcla catalítica se filtrará en el medio poroso y aumentará su temperatura a medida que se acerca a la zona de reacción. Mientras que para el lecho fijo el parámetro debe monitorearse cuidadosamente, procurando mantener la ubicación del frente de combustión por debajo de los pelets de catalizador. Con respecto al tiempo de residencia, en el primer sistema este periodo depende del perfil térmico de la zona de precalentamiento, en tanto que para el lecho de material catalítico, del grosor o extensión del mismo dentro del medio poroso. Tomando en cuenta lo anterior, es posible establecer que la configuración fluidizada se aventaja en la facilidad del control de ambos parámetros, debido a que las temperaturas de craqueo son independientes de la ubicación de la zona de reacción y el tiempo de residencia se puede controlar y alterar según el perfil térmico de la zona de precalentamiento. Finalmente es importante mencionar la principal ventaja de la inyección de catalizador, y es que permite una operación ininterrumpida, ya que la renovación del material catalítico es constante.

Por último, existieron complicaciones en la operación de los sistemas que deben ser tratadas y mejoradas en caso de pretender futura experimentación con catalizador. Para la configuración fluidizada el tiempo de residencia estimado fue demasiado bajo, lo cual se explica por el poco avance o propagación que tuvo el frente de combustión. Por otro lado el desarme del reactor hecho posterior a la prueba, para la inserción del material peletizado, reveló la existencia de catalizador gastado (coquizado) acumulado en el medio poroso. Si bien la cantidad encontrada es pequeña, no se descarta que pudiese haber afectado el avance de la zona de reacción. El material acumulado se removió utilizando aire a presión. Con respecto a las dificultades asociadas al sistema de lecho fijo, para los parámetros de operación utilizados la extensión del lecho no permitió alcanzar el tiempo de residencia requerido. Esto ya se tenía en consideración, sin embargo, el agrandar el lecho requiere de la fabricación de

una mayor cantidad de pelets (ver sección 4.6.2), lo cual no fue posible debido a limitaciones técnicas que extendían demasiado el tiempo de fabricación. En relación a la temperatura de operación, el comportamiento errático del frente de combustión hizo difícil seleccionar el momento óptimo para la inyección de F.O. 6.

## 7 CONCLUSIONES

Se realizó un estudio del estado del arte del uso del craqueo catalítico de petróleo en procesos industriales. Estudiándose la refinación del petróleo y las instalaciones dedicadas a ello, se encontró que en la actualidad los procesos más importantes que lo utilizan, a nivel industrial, son el Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) y el Hidrocraqueo. El primero, ya desde la década de los sesenta constituye una pieza fundamental en las refinerías. Se caracteriza por ser un proceso muy versátil que se adapta a las necesidades de la planta y del mercado. Se utiliza principalmente para la producción de gasolina, aportando cerca del 40% de la producción de la instalación. Desde el punto de vista técnico, posee la capacidad de autosustentar sus necesidades térmicas mediante la regeneración del catalizador gastado. El segundo es llevado a cabo por la Unidad de Hidrocraqueo y se caracteriza por ser un proceso globalmente exotérmico que utiliza un catalizador bifuncional para craquear hidrocarburos pesados en presencia de hidrógeno. Posee una rápida adaptabilidad y sus principales productos son destilados medios (Diese, Jet Fuel). Los recientes avances en ambos procesos apuntan principalmente al mejoramiento de los catalizadores mediante la inclusión de aditivos, que les permitan desempeñarse en condiciones más adversas de manera de obtener mejores rendimientos de las fracciones residuales del petróleo. A largo plazo la industria apunta a la integración de los procesos de refinación y fabricación petroquímica para afrontar una posible disminución en la demanda de los combustibles fósiles, en este contexto la posición del Craqueo Catalítico Fluidizado es sólida al estar consolidado como productor de olefinas ligeras. En base al estudio de estos procesos se diseñaron los sistemas que se implementaron en esta investigación.

Basándose en el estudio del craqueo catalítico se logró diseñar e implementar dos sistemas catalíticos (con zeolita) en reactor de medio poroso. Tomando en cuenta la factibilidad técnica, se desarrolló una configuración fluidizada y otra de lecho fijo. El sistema de catalizador fluidizado emula a un sistema de transporte neumático en fase diluida. Este consiste en un silo, que contiene la zeolita, conectado a la línea de inyección de aire del reactor y que ingresa el catalizador según la dosificación regulada manualmente por una válvula de guillotina. El sistema de lecho fijo consta de una sección, de 1.5 cm de espesor, de pelets de catalizador ubicados dentro del medio poroso. Estos fueron fabricados mediante un proceso de empastillado, de forma que el material catalítico se pudiese sostener al interior

del reactor. Para la operación y evaluación de los diseños se establecieron tres parámetros de importancia: temperatura de la zona de craqueo, tiempo de residencia de la mezcla y razón catalizador-petróleo. Los que constituyen una adaptación a la tecnología de medios porosos de las variables de control utilizadas en los procesos industriales de craqueo catalítico. Por otro lado, la relación de equivalencia y velocidad de filtración se fijó en 1.2 y 29.2 cm/s, para el precalentamiento con GLP, y en 1.9 y 28 cm/s, para la inyección de petróleo pesado. Cabe destacar que, originalmente el lecho de material catalítico estaría formado por esferas de alúmina (material poroso del reactor) recubiertas con zeolita, sin embargo, limitaciones técnicas impidieron obtener un recubrimiento resistente y duradero de las esferas.

Se logró operar un reactor poroso con inyección de material catalítico en el flujo de aire, realizando una prueba con carácter de puesta marcha. Utilizando el sistema de catalizador fluidizado la zeolita fue efectivamente ingresada al reactor. El flujo resultante producto de la mezcla de aire, catalizador y F.O. 6 se filtró a través del medio poroso aumentando su temperatura a medida que se acercaba a la zona de reacción. Para los parámetros de evaluación seleccionados se establecieron valores que permitieran suponer con bastante certeza la generación de craqueo catalítico. De esa forma, para que existiese una catálisis significativa de reacciones, la temperatura de operación se fijó entre 500 y 550 °C; el tiempo de residencia entre 1 y 3 segundos; y la razón catalizador-petróleo en 6. La operación con petróleo pesado, con y sin inyección de catalizador, generó un frente de combustión en régimen sub-adiabático. Sin embargo, la propagación del frente no permitió fijar una zona de craqueo que asegurara el tiempo de residencia necesitado, obteniéndose un periodo estimado de 0.15 segundos. Los otros dos parámetros fueron correctamente alcanzados, con una razón catalizador/petróleo de 6 y temperaturas entre 788.7 y 822.1 °C en la zona de craqueo. Los resultados cromatográficos arrojaron una concentración de 3.21 % de hidrógeno en los gases de escape. El desarme del reactor, posterior a la prueba, mostro la presencia de catalizador acumulado en el medio poroso, para solucionar este problema se sugiere que en futuras investigaciones se utilice un medio que posea una porosidad mayor, de manera de permitir una filtración completa de la mezcla. En caso de replicar los parámetros operacionales utilizados en esta prueba, se deberán ajustar los flujos de combustible y aire.

Se operó un reactor poroso con un lecho fijo de catalizador, logrando realizar una prueba tipo puesta en marcha. En reemplazo de la propuesta original de esferas de alúmina recubiertas con zeolita se utilizó material catalítico peletizado. Los valores fijados para los parámetros de

evaluación del sistema catalítico fueron los mismos que los empleados en la configuración fluidizada. A excepción de la razón catalizador-petróleo, cuya validez fue descartada al no existir una relación directa con lechos fijos, dejando la cantidad de catalizador solo en función del tiempo de residencia requerido. La inyección continua de GLP al reactor poroso permitió la propagación aguas arriba de un frente de combustión. El avance de la zona de reacción hasta la posición marcada por T4 permitió la superación de la energía mínima de operación catalítica, logrando generar una temperatura, al momento de la inyección de petróleo pesado, de 978 °C. El espesor de la zona catalítica no fue suficiente para alcanzar el tiempo de residencia especificado, obteniéndose un valor de 0.05 segundos. Cabe destacar, que esto ya se tenía en consideración previo a la realización del experimento, sin embargo, el prolongado tiempo de fabricación, utilizando el pastillero descrito en la sección 4.6.2, impidió generar una cantidad mayor de pelets. Para la operación con F.O. 6, se observó la propagación del frente de combustión en régimen sub-adiabático. Los resultados del análisis cromatográfico de los gases producto arrojaron una concentración de 9.44% para el hidrógeno. El desarme del reactor poroso, posterior a la prueba, mostró un lecho de catalizador estructuralmente intacto, aunque recubierto de coque. Esto es significativo desde el punto de vista del funcionamiento del sistema, ya que confirma la integridad del pelet al ser sometido a altas temperatura. Con miras a futuras investigaciones sería posible insertar una sección mayor de lecho de catalizador dentro del medio poroso, sin temor a que este colapse al ser sometido a condiciones severas de operación.

Debido a que solo dos pruebas fueron ejecutadas, una por cada sistema implementado, no es factible definir un punto óptimo de operación para máxima generación de hidrógeno. Sin embargo, para los parámetros de operación específicos utilizados en ambas pruebas, es decir,  $\emptyset = 1.9$  y  $u_f = 28$  cm/s, y para los valores de los parámetros de evaluación catalíticos obtenidos, la mayor concentración de hidrógeno en los gases producto se obtuvo en el sistema con lecho fijo. Esto podría estar asociado a las mayores temperaturas de operación que permitieron un mejor desempeño catalítico. Relacionado con lo anterior, el hecho que el tiempo de residencia de la mezcla sea mayor para la configuración fluidizada, sugiere que los sistemas muestran poca sensibilidad a este parámetro para los rangos de temperatura y tiempo abarcados en las pruebas.

Con respecto al manejo de los sistemas, es posible establecer que la inyección de material catalítico aventaja ampliamente al lecho fijo. Principalmente desde el punto de vista de los tiempos de operación, ya que el ingreso del catalizador fresco en la mezcla al reactor poroso posibilita la extensión indefinida del experimento. Limitada solamente por la cantidad de catalizador disponible y, dependiendo del régimen de combustión, de la extensión del medio poroso. Por otro lado, debido a que la zona de craqueo corresponde a la porción de medio poroso utilizada en el precalentamiento de la mezcla, los parámetros de evaluación catalíticos, temperatura de craqueo y tiempo de residencia, poseen una mayor flexibilidad en este sistema. De esa forma, ambas variables estarían relacionadas con la forma de propagación del frente de combustión.

Finalmente, es necesario mencionar que al no existir una mayor cantidad de pruebas cualquier análisis expuesto en este trabajo no es concluyente. De manera que con el fin de definir un punto de máxima generación de hidrógeno, se recomienda continuar experimentado con el sistema de catalizador Fluidizado. Teniendo en cuenta la necesidad de alterar la porosidad del medio, mejorar el control sobre los parámetros catalíticos y, por ende, precisar la propagación del frente de combustión durante la inyección de F.O. 6. Sumado a lo anterior se sugiere realizar una caracterización de F.O. 6 utilizado, en específico para definir el contenido de metales en este (vanadio y níquel), ya que estos disminuyen la actividad del catalizador afectando el rendimiento de los productos del craqueo, por lo que conocer estas características ayudaría a optimizar la operación del reactor y a realizar un análisis más completo de los posibles resultados.

## 8 REFERENCIAS

- [1] U.S. Energy Information Administration. International Energy Outlook 2016. [En línea]. Washington, D.C. Estados Unidos. < <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>>. [Consulta: 01-Abril-2017].
- [2] Grupo de Investigación de Combustión en Medios Porosos. Quemadores de Medios Porosos. [En línea]. <<http://www.combustion.mediosporosos.usm.cl/index.html>>. [Consulta: 01-Julio-2016].
- [3] Abdul Mujeebu, M., Abdullaha, M.Z., Abu Bakar, M.Z., Mohamad, A.A., Muhad, R.M.N., y Abdullah, M.K. Combustion in porous media and its applications – a comprehensive survey. *Journal of Environmental Management*. (90): 2287-2312, Marzo, 2009.
- [4] Abdul Mujeebu, M., Abdullaha, M.Z., Abu Bakar, M.Z., Mohamad, A.A., Muhad, R.M.N., y Abdullah, M.K. (2009). A review of investigation on liquid fuel combustion in porous media. *Progress in Energy and Combustion Science*. (35): 216-230, Diciembre, 2008.
- [5] Wood, S., y Harris, A. Porous burners for lean-burn applications. *Progress in Energy and Combustion Science*. (34): 667-684, Junio, 2008.
- [6] Babkin, V.S. Filtrational combustion of gases. Present state of affairs and prospects. *Pure & Appl. Chem*. (65): 335-344, Enero, 1993.
- [7] MathPro. An Introduction to Petroleum Refining and the Production of Ultra Low Sulfur Gasoline and Diesel Fuel. [En línea]. Maryland, Estados Unidos. MathPro Inc. <<http://www.theicct.org/introduction-petroleum-refining-and-production-ultra-low-sulfur-gasoline-and-diesel-fuel>>. [Consulta: 07-Diciembre-2016].
- [8] Robinson, Paul R. Petroleum Processing Overview. En su: *Practical Advances in Petroleum Processing*. Estados Unidos, Springer, 2006, pp.1-78.
- [9] Lawrie, Lloyd. *Handbook of Industrial Catalysts*. Estados Unidos, Springer, 2011, 490 p.
- [10] Maxwell, I.E., y Stork W.H.J. Hydrocarbon Processing with Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*. (58): 571-630, 1991.
- [11] Mengual Cuquerella, Jesús. Craqueo Térmico y Catalítico, Con y Sin Vapor de Agua, De Alcanos Sobre Zeolitas. Cinética, Desactivación y Estabilización del Catalizador. Memoria para optar al grado de Doctor. Valencia, España. Universidad de Valencia, Departamento de Ingeniería Química, 2009.

- [12] O'Connor, P. Kinetics and Mechanisms of Fluid Catalytic Cracking. En: Samuel Hsu, Chang, Robinson, Paul R. Practical Advances in Petroleum Processing. Estados Unidos, Springer, 2006, pp.169-175.
- [13] Corma, A., y Orchillés, A.V. Currents Views on the Mechanism of Catalytic Cracking. Microporous and Mesoporous Materials. (35-36): 21-30, Abril, 2000.
- [14] Letsch, Warren. Fluid Catalytic Cracking. En: Jones, David S.J., Pujadó, Peter R. Handbook of Petroleum Processing. Países Bajos, Springer, 2006, pp.239-282.
- [15] Gómez Martín, José María. Síntesis, Caracterización y Aplicaciones Catalíticas de Zeolitas Básicas. Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas. Madrid, España. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, 2001.
- [16] Xieqing, Wang, Chaogang, Xie, Zaiting, Li, Genquan, Zhu. Catalytic Processes for Light Olefin Production. En: Samuel Hsu, Chang, Robinson, Paul R. Practical Advances in Petroleum Processing. Estados Unidos, Springer, 2006, pp.149-168.
- [17] Wolschlag, Lisa M., Couch, Keith A. UOP FCC Innovations Developed Using Sophisticated Engineering Tools. En: International Conference on Circulating Fluidized Beds and Fluidization Technology - CFB-10 (10<sup>mo</sup>, 2011, Oregón, Estados Unidos). Illinois, Estados Unidos, UOP LLC, 2010. 25p.
- [18] Parthasarathi, R. S., y Alabduljabbar, Sarah S. HS-FCC High-severity fluidized catalytic cracking: a newcomer to the FCC family. Applied Petrochemical Research. (4): 441-444, Septiembre, 2014.
- [19] Lambert, N., Ogasawara, I., Abba, I., Redhwi, H., y Krug, K. HS-FCC for Propylene: Concept to Commercial Operation. [En línea]. PetroFed the Journal of Petroleum Federation of India. Enero-Marzo, 2016. 15(1). <<http://petrofed.org/journal/Jan-Mar16.pdf>>. [Consulta: 04-Abril-2017].
- [20] Indian Oil Corporation Ltda. INDMAX Technology: Light olefins from petroleum residue. [En línea]. <[https://www.iocl.com/Aboutus/RND/r\\_d\\_1.pdf](https://www.iocl.com/Aboutus/RND/r_d_1.pdf)>. [Consulta: 01-Mayo-2017].
- [21] Chicago Bridge & Iron Company. Fluid Catalytic Cracking for Maximum Olefins. [En línea]. <<http://www.cbi.com/getattachment/4927a81e-8957-4581-8688-8a8cb4166fe0/I-FCC-SM-for-Maximum-Olefins.aspx>>. [Consulta: 01-Mayo-2017].
- [22] Johnson, David L., Nariman, Khushrav E., Ware, Robert A. Catalytic production of light olefins rich in propylene. US, 6,222,087. (CI C07C 4/06), 24-Abril-2001. Appl., 09/351,146. 12-Julio-1999. 9p.

- [23] Akah, Aaron, y Al-Ghrami, Musaed. Maximizing propylene production via FCC technology. *Applied Petrochemical Research*. (5): 377-392, Marzo, 2015.
- [24] de Barros, Jose. Olefins Conversion Technology Applications. En: 17th World Petroleum Congress. (17º, 2002, Río de Janeiro, Brasil). Estados Unidos de América, ABB Lummus Global, 2002, 9p.
- [25] Tian, Peng, Wei, Yingxu, Ye, Mao, y Liu, Zhongmin. Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. *ACS Catalysis*. (5): 1922-1938, Febrero, 2015.
- [26] Gruia, Adrian. Recent Advances in Hydrocracking. En: Samuel Hsu, Chang, Robinson, Paul R. *Practical Advances in Petroleum Processing*. Estados Unidos, Springer, 2006, pp.219-255.
- [27] Parkash, Surinder. Hydrocracking Processes. En su: *Refining Processes Handbook*. 1ª Ed. Estados Unidos de América, Gulf Professional Publishing, 2003, pp. 62-108.
- [28] Ocsachoque, Marco Antonio. Desarrollo de Catalizadores Metálicos Soportados Para la Obtención de Gas de Síntesis. Trabajo de Tesis Doctoral. Argentina, Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, 2012.
- [29] International Energy Agency. Hydrogen Production and Storage. [En línea]. <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/hydrogen-production-and-storage.html>>. [Consulta: 7-Febrero-2017].
- [30] Botas, J.A., Calles, J.A., Dufour, J., San Miguel, G. La Economía del Hidrógeno, Una Visión Global sobre la Revolución Energética del Siglo XXI - 1. Producción y Almacenamiento. Madrid, España. Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, 2006.
- [31] Rosales, Carlos. Apuntes asignatura MEC-311: Equipos de Procesos Térmicos. Combustibles II. Valparaíso, Chile. Universidad Técnica Federico Santa María, Departamento de Ingeniería Mecánica, 2015.
- [32] Ángel, Sebastián. Desarrollo Experimental del Proceso de Oxidación Parcial de Petróleo Pesado con y sin Uso de Cracking Catalítico. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico. Valparaíso, Chile. Universidad Técnica Federico Santa María, Departamento de Ingeniería Mecánica, Mención Energía, 2015.
- [33] Garrido, Javiera. Estudio Experimental del Proceso de Oxidación Parcial de Petróleo Pesado con Adición de Vapor de Agua. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil

- Mecánico, Mención Energía. Valparaíso, Chile. Universidad Técnica Federico Santa María, Departamento de Ingeniería Mecánica, 2013.
- [34] Cisternas, Rubén. Diseño e Implementación de Reactor Poroso para la Generación de Syngas a Partir de la Oxidación Parcial del Petróleo Pesado. Memoria para optar al título de Ingeniero Mecánico Industrial. Valparaíso, Chile. Universidad Técnica Federico Santa María, Departamento de Ingeniería Mecánica, 2013.
- [35] Toledo, Mario, Gracia, Francisco, Caro, Sebastián, Gómez, Jaime, y Jovicic, Vojislav. Hydrocarbons conversion to syngas in inert porous media combustion. *International Journal of Hydrogen Energy*. (41): 5857-5864, Abril, 2016.
- [36] Grace – High – Performance Specialty Chemicals and Materials. GENESIS® FCC Catalyst. [En línea]. <<https://grace.com/catalysts-and-fuels/en-us/fcc-catalysts/GENESIS>>. [Consulta: 15-Abril-2015].
- [37] Farshi, A., Shaiyegh, F., Burogerdi, S.H., y Dehgan, A. FCC Process Role in Propylene Demands. *Petroleum Science and Technology*. (29): 875-885, Marzo, 2011.
- [38] Gómez, J., Mmbaga, J.P., Hayes, R.E., Toledo, M., y Gracia, F. Modelling hydrogen production by the rich combustion of heavy fuel oil. *International Journal of Hydrogen Energy*. (41): 17933-17943, Octubre, 2016.
- [39] Toledo, Mario, Bunovich, Valeri, Saveliev, Alexei, y Kennedy, Lawrence. Hydrogen production in ultrarich combustion of hydrocarbon fuels in porous media. *International Journal of Hydrogen Energy*. (34): 1818-1827, Enero, 2009.

## **ANEXOS**

## ANEXO A: Banco de Trabajo



Figura A.1: Banco de Trabajo.

## ANEXO B: Reactor de Medio Poroso



Figura B.2: Reactor de Medio Poroso Utilizado en la Investigación.

## ANEXO C: Sistema de Inyección de F.O. 6



Figura C.3: Sistema de Inyección F.O. 6.

**ANEXO D: Silo utilizado en el Sistema Catalítico con Catalizador Fluidizado**



Figura D.4: Silo Sistema Catalítico con Catalizador Fluidizado.