



**UNIVERSIDAD DE CARABOBO**  
**AREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**DOCTORADO EN INGENIERÍA**  
**ÁREA QUÍMICA**



# **ESTUDIO CINÉTICO DE REACCIÓN EN EL PROCESO DE CRAQUEO TÉRMICO CATALÍTICO DE AMILENOS**

*Klaus Serny, MSc*

*Valencia, junio 2016*



**UNIVERSIDAD DE CARABOBO**  
**AREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**DOCTORADO EN INGENIERÍA**  
**ÁREA QUÍMICA**



# **ESTUDIO CINÉTICO DE REACCIÓN EN EL PROCESO DE CRAQUEO TÉRMICO CATALÍTICO DE AMILENOS**

*Tesis doctoral presentada ante la  
Dirección de Postgrado de la  
Facultad de Ingeniería de la  
Universidad de Carabobo para  
optar al grado de Doctor en  
Ingeniería*

*Autor: Klaus Serny, MSc*

*Tutor Académico: Pablo Baricelli, PhD*

**Valencia, junio 2016**

**ESTUDIO CINÉTICO DE REACCIÓN EN EL PROCESO  
DE CRAQUEO TÉRMICO CATALÍTICO DE AMILENOS**

*A mi Madre†*

## AGRADECIMIENTO

A la Universidad de Carabobo por haberme permitido cursar mis estudios de doctorado.

Al Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad de Carabobo por su apoyo en este trabajo de investigación.

*Al Dr. Pablo Baricelli por mostrarme el camino de las ciencias.*

A Refinería El Palito – Venezuela (PDVSA) por permitirme la visualización de este trabajo, en especial atención al Ing. William Arévalo por siempre confiar en mí.

A Refinería Isla - Curazao (PDVSA) por permitirme exponer este trabajo en el ámbito internacional, en especial atención al Ing. Edmundo Mirabal por compartir mi visión de cambio.

Al Instituto Tecnológico Venezolano del Petróleo (Intevep) por permitirme desarrollar este trabajo de investigación a escala banco, en especial atención al *Dr. Djamel Djaouadid por su apoyo en este trabajo de investigación.*

*A mi esposa, Dra. Milexi Pacheco, por su asesoría y compañía en todo momento.*

## RESUMEN

La industria petrolera representa la principal industria del Estado Venezolano por lo cual la valorización de las corrientes en las refinerías permite resolver dificultades operacionales y dar valor agregado al proceso. En esta línea estratégica, se visualizó la valorización de una corriente de amilenos (C5) proveniente de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCCU) con la potencialidad de ser convertida, bajo un proceso unitario inédito, en etilenos y propilenos proponiendo una sinergia con la industria petroquímica. Para ello se estudió la cinética de reacción en el proceso de craqueo térmico catalítico de amilenos. A través de la estimación del rendimiento teórico de etilenos y propilenos se sustentó la factibilidad del estudio bajo una simulación de la FCCU con menos del 2% de desviación. En ensayos experimentales a escala banco se determinó la influencia de la difusión en la velocidad de reacción conllevando a presentar un modelo matemático para ser usado como ecuación primaria de diseño en reactores catalíticos con la inclusión de parámetros intrínsecos de la especie catalítica. Finalmente, se presentó un análisis técnico y económico del método propuesto frente al diseño convencional. Como conclusiones principales se tienen: 1) la posibilidad de obtener la corriente C5 separada de la corriente C4 bajo índices de reparto 0,67 y 0,33 respectivamente. 2) una propuesta de un proceso industrial que permite el craqueo catalítico de los C5 con una conversión de 75% obteniendo 4%p/p de etilenos y 13%p/p de propilenos. 3) reducción de la energía de activación intrínseca del proceso, operando a 500°C el reactor catalítico, reportando un valor de 1,7 kJ/mol. 4) una propuesta de un modelo matemático para el diseño de reactores catalíticos con la inserción del transporte difusional,  $S = (\varepsilon L X F_0) / (D_c)$ . Con el uso de este modelo, y bajo el desempeño del catalizador en evaluación, se logró una reducción del 10% en el volumen estimado del reactor catalítico contra el cálculo convencional de diseño y una reducción del 12% en el costo total del equipo. Se recomienda: explorar el diseño de nuevos catalizadores para el proceso de catálisis heterogénea desde las configuraciones de poro, optimizando el diseño de la especie catalítica y del reactor, desarrollando la micro cinética como línea de investigación.

**Palabras claves:** amilenos, etilenos, propilenos, craqueo, difusión.

# CONTENIDO

<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>1</b>
PLANTEAMIENTO DE LA NECESIDAD.....	1
FORMULACIÓN DE LA PROPUESTA.....	5
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>6</b>
INTRODUCCIÓN.....	6
OBJETIVOS .....	11
<i>Objetivo General</i> .....	11
<i>Objetivos Específicos</i> .....	11
JUSTIFICACIÓN .....	11
<b>CAPÍTULO III</b> .....	<b>13</b>
MARCO TEÓRICO.....	13
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	<b>28</b>
DESARROLLO, RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
<i>Estimar el rendimiento teórico de etilenos y propilenos partiendo del craqueo de amilenos</i> <i>determinando la factibilidad de procesamiento de esta corriente. ....</i>	28
<i>Determinar la influencia de la difusión en la velocidad de reacción para el sistema de craqueo</i> <i>catalítico de amilenos a escala banco.....</i>	39
Planta banco.....	39
Síntesis y caracterización del catalizador .....	40
Proceso Catalítico.....	41
Corridas.....	44
Resultados de las Corridas Experimentales.....	45
<i>Determinación de las Velocidades de Reacción para el Régimen Cinético .....</i>	58
Determinación del Factor de Eficacia para el Régimen Cinético.....	70
Determinación de Gradientes de Concentración de Masa de Catalizador.....	74
<i>Propuesta de un modelo matemático asociado a la cinética de reacción incorporando el parámetro</i> <i>difusional para ser usado como ecuación primaria de diseño de un reactor catalítico.....</i>	78
<i>Análisis técnico – económico de la ecuación primaria de diseño propuesta contra el diseño</i> <i>convencional de un reactor catalítico.....</i>	79
<b>CAPÍTULO V</b> .....	<b>86</b>
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIÓN.....	86
BIBLIOGRAFÍA.....	88
ANEXO 1. <i>ESTIMACIÓN DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN</i> .....	94
ANEXO 2. <i>ESTIMACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN</i> .....	95
ANEXO 3. <i>CÁLCULO DEL TAMAÑO DE REACTOR VÍA QUÍMICA DE PORO</i> .....	96
ANEXO 4. <i>ESTIMACIÓN DEL DIMENSIONAMIENTO Y COSTO DEL REACTOR A ESCALA</i> .....	98

## Lista de Tablas

<b>Tabla</b>		<b>Pág.</b>
3.1	<i>Energías de activación y temperaturas promedios</i>	15
3.2	<i>Distancia efectiva del poro</i>	25
4.1	<i>Rendimientos estimados de las corrientes C3 y C4/C5</i>	31
4.2	<i>Índice de reparto para las corrientes C3 y C4/C5</i>	32
4.3	<i>Índice de reparto para las corrientes C4 y C5</i>	33
4.4	<i>Estimaciones del rendimiento de etilenos y propilenos</i>	38
4.5	<i>Rendimiento etileno y propileno a 80% y 15% de conversión para C5</i>	39
4.6	<i>Condiciones de operación en experiencias preliminares en el craqueo catalítico de amilenos a escala banco – Intevep</i>	42
4.7	<i>Diseño de experimentos</i>	45
4.8	<i>Experimento 1A</i>	46
4.9	<i>Experimento 1B</i>	47
4.10	<i>Experimento 1C</i>	48
4.11	<i>Experimento 1A 600</i>	49
4.12	<i>Experimento 2A</i>	50
4.13	<i>Experimento 2B</i>	51
4.14	<i>Experimento 3A</i>	52
4.15	<i>Experimento 3B</i>	53
4.16	<i>Experimento 4A</i>	54
4.17	<i>Experimento 4B</i>	55
4.18	<i>Experimento 5A</i>	56
4.19	<i>Experimento 5B</i>	57
4.20	<i>Comparación energía de activación para procesos similares soportados en zeolitas</i>	69
4.21	<i>Estimación del factor de eficacia. Experimentos 1A – 4B</i>	71
4.22	<i>Estimación del factor de eficacia. Experimentos 1B – 3B</i>	71
4.23	<i>Estimación del factor de eficacia. Experimentos 2B – 3A</i>	71
4.24	<i>Estimación del factor de eficacia. Experimentos 1A – 4A - 4B</i>	72



4.25	<i>Estimación del factor de eficacia durante el recorrido cinético. Experimentos 1A – 4B</i>	72
4.26	<i>Estimación del factor de eficacia durante el recorrido cinético. Experimentos 1B – 3B</i>	73
4.27	<i>Estimación del factor de eficacia durante el recorrido cinético. Experimentos 2B – 3A</i>	73
4.28	<i>Estimación del factor de eficacia durante el recorrido cinético. Experimentos 1A–4A–4B</i>	73
4.29	<i>Información técnica referida al craqueo catalítico de pentenos</i>	81
4.30	<i>Volumen estimado para un reactor de lecho catalítico. Escala banco</i>	81
4.31	<i>Volumen estimado para un reactor de lecho catalítico. Escalamiento escala industrial</i>	81
4.32	<i>Estimado de costo del equipo para el dimensionamiento a escala industrial</i>	82
4.33	<i>Dimensionamiento y costo del reactor a escala industrial</i>	84
4.34	<i>Ventajas del método de diseño vía química de superficie y química de poro</i>	84

## Lista de Figuras

<b>Figura</b>		<b>Pág.</b>
1.1	<i>Esquema propuesto refinería – petroquímica</i>	4
2.1	<i>Comparación de la energía de activación requerida para diferentes procesos.</i>	9
3.1	<i>Unidad estructural básica en la conformación de ZSM-5</i>	18
3.2	<i>Modelo computacional de la estructura de ZSM-5</i>	19
3.3	<i>Sistema de poros de ZSM-5</i>	19
3.4	<i>Transporte difusional para una zeolita</i>	20
3.5	<i>Representación del proceso de adsorción en zeolita tipo MFI</i>	21
3.6	<i>Concentración del poro vs distancia fraccional del poro.</i>	23
3.7	<i>Factor de eficacia vs modulo de Thiele</i>	24
3.8.	<i>Relación numérica – gráfica para la estimación del módulo de Thiele</i>	25
4.1.	<i>Esquema de procesamiento simulado para la unidad de FCC</i>	29
4.2.	<i>Inserción de una unidad inédita para el procesamiento de la corriente C5.</i>	36
4.3.	<i>Unidades de procesos propuestas para el procesamiento de los pentenos</i>	37
4.4	<i>Difractograma típico del sólido Zeolita MFI</i>	40
4.5.	<i>Esquema planta banco craqueo de amilenos – Intevep</i>	43
4.6.	<i>Esquema del lecho catalítico del reactor. Planta banco – Intevep</i>	44
4.7.	<i>Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno. Ensayo experimental 1A</i>	60
4.8.	<i>Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno. Ensayo experimental 1A 600</i>	60
4.9.	<i>Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno. Ensayo experimental 1B</i>	61
4.10.	<i>Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno. Ensayo experimental 2B</i>	61
4.11.	<i>Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y</i>	62

	<i>propileno. Ensayo experimental 1C</i>	
4.12.	<i>Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno. Ensayo experimental 2A</i>	62
4.13.	<i>Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno. Ensayo experimental 4A</i>	63
4.14.	<i>Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno. Ensayo experimental 5A</i>	63
4.15.	<i>Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno. Ensayo experimental 5B</i>	64
4.16.	<i>Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno. Ensayo experimental 4B</i>	64
4.17.	<i>Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno. Ensayo experimental 3A</i>	65
4.18.	<i>Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno. Ensayo experimental 3B</i>	65
4.19.	<i>Tendencia de la conversión de etileno en el recorrido cinético. Ensayos 1A – 2B – 2A</i>	75
4.20.	<i>Tendencia de la conversión de etileno en el recorrido cinético. Ensayos 5A – 5B – 4B – 3A – 3B</i>	75
4.21.	<i>Tendencia de la conversión de propileno en el recorrido cinético. Ensayos 1A – 2B – 2A</i>	76
4.22.	<i>Tendencia de la conversión de propileno en el recorrido cinético. Ensayos 5A – 5B – 4B – 3A – 3B</i>	76

## **CAPÍTULO I**

---

### **PLANTEAMIENTO DE LA NECESIDAD**

---

La industria petrolera representa la principal industria del Estado Venezolano, en torno a ella se han girado políticas que han conducido a valorar las corrientes de productos generados en las refinerías conllevando la vinculación con la industria petroquímica. Esta última, encargada de procesar corrientes refinadas y derivados del petróleo y producir, entre otros, materias primas que pueden ser utilizadas por pequeños y medianos empresarios conformados desde el seno de la sociedad con miras de aumentar su calidad de vida y sean aporte vivo a la nueva reformulación de la economía venezolana.

En este orden de ideas se ha visualizado la valorización de una corriente de refinería con potencialidad de ser convertida, bajo un proceso unitario inédito, en un producto que le permita a la industria petroquímica procesar bajo esquemas convencionales actuales, y generar como producto final una materia prima, como es el caso de las gomas sintéticas o plásticos, que bajo los procesos de transformación le otorguen la posibilidad a los pequeños y medianos empresarios su inserción en la economía del país.

En referencia a lo expuesto, se ha considerado importante definir y aclarar algunos conceptos técnicos que permitirán el entendimiento sobre el enfoque de la propuesta enmarcado en el circuito refinador de Venezuela.

El proceso de refinación de crudos de petróleo presenta secciones de refinación, como lo son: la destilación atmosférica, la destilación al vacío, reformación catalítica, craqueo catalítico, destilación catalítica, alquilación, entre otros. De cada una de estas etapas se obtienen productos con propiedades específicas que se destinan al pool de gasolina para la preparación de las mezclas correspondientes de las especificaciones y compromisos de mercado, y otros como producto terminado.

En una refinería local de Venezuela, perteneciente al circuito refinador venezolano, se tiene en la sección de destilación atmosférica, una planta definida como “planta de gasolina”, la cual se encarga de estabilizar y fraccionar la nafta que se obtiene del tope de la columna atmosférica. La estabilización consiste en eliminar los butanos y propanos (C4 y C3) y los gases disueltos en la nafta. En este proceso se obtiene una nafta estabilizada o de rango completo definida como FRN por sus siglas en inglés, full range naphtha, gases y butanos/ propanos licuados. La FRN se envía a una segunda etapa de fraccionamiento de la cual se obtienen dos porciones: nafta liviana o LSR por sus siglas en inglés, light straight run y nafta pesada o HSR por sus siglas en inglés, heavy straight run. La LSR contiene la fracción de C<sub>5</sub> mientras que la nafta HSR contiene la fracción más pesada (C<sub>6</sub><sup>+</sup>). Esta última es enviada a la unidad de reformación catalítica donde se transforma en gasolina de alto octanaje o reformada, utilizada como alimentación a las plantas de solventes industriales y de BTX. La LSR se dispone al pool de gasolina para ser incorporada a las mezclas de gasolina. Sin embargo, la incorporación de esta nafta a la mezcla final de la gasolina va en decremento del RON (research octane number) total en la mezcla de la corriente FRN, la cual es uno de los básicos. Este decremento impacta el RON alrededor de 5 puntos, por lo cual esta corriente se considera no deseada para las mezclas.

Adicionalmente, en la sección de destilación catalítica se obtiene, entre otras, la corriente definida como gasolina C5, la cual luego de pasar por un proceso de remoción de oxigenados se dispone una fracción a la unidad de alquilación, y otra a la mezcla de gasolina, presentando eventos similares con su inclusión al comportamiento del LSR.

El procesar amilenos en la unidad de alquilación conduce a un consumo mayor de ácido en la unidad, debido a la degeneración del mismo, mayor formación de polímeros, incremento de consumo de químicos y pérdida de octanaje en el alquilato, que es uno de los principales básicos en la mezcla de gasolina ya que posee un alto número de octano, > 96 RON.

Debido a lo expuesto, es de gran importancia para las refinerías disponer de procesos que logren otorgar valor al uso de las corrientes definidas como C5.

Una alternativa que se presenta para valorizar las corrientes C5 obtenidas de los procesos de refinación es el craqueo catalítico para la producción de propileno / etileno. La producción de propilenos y etilenos permitirá una entrada a la petroquímica con la intención de producir polímeros termoplásticos (polipropileno y polietileno).

Los polímeros termoplásticos son polímeros de cadenas largas que cuando se calientan se reblandecen y pueden moldearse a presión. Representan el 80% de consumo total de los diferentes tipos de polímeros. Los principales son:

- Polietileno, este es el termoplástico más usado en nuestra sociedad. Los productos elaborados de polietileno van desde materiales de construcción y aislantes eléctricos hasta material de empaque. Se puede moldear a casi cualquier forma, extruirse para hacer fibras o soplarse para formar películas delgadas. Según la tecnología que se emplee, se pueden obtener dos tipos de polietileno:

1) Polietileno de baja densidad o LDPE por sus siglas en inglés, low density polyethylen: Dependiendo del catalizador, este polímero se fabrica de dos maneras: a alta presión o a baja presión. En el primer caso se emplean los llamados iniciadores de radicales libres como catalizadores de polimerización del etileno. El producto obtenido es el polietileno de baja densidad ramificado.

Cuando se polimeriza el etileno a baja presión se emplean catalizadores tipo Ziegler Natta y se usa el buteno-1 como co-monómero. De esta forma se obtiene el propileno de baja densidad lineal, que posee características muy particulares, como poder hacer películas más delgadas y resistentes.

2) Polietileno de alta densidad o HDPE por sus siglas en inglés, hi density polyethylen: Cuando se polimeriza el etileno a baja presión y en presencia de catalizadores ZieglerNatta, se obtiene el polietileno de alta densidad. La principal diferencia es la flexibilidad, debido a las numerosas ramificaciones de la cadena polimérica a diferencia de la rigidez del HDPE.

Se emplea para hacer recipientes moldeados por soplado, como las botellas y tuberías plásticas (flexibles, fuertes y resistentes a la corrosión).

El polietileno en fibras muy finas en forma de red sirve para hacer cubiertas de libros y carpetas, tapices para muros, etiquetas y batas plásticas.

- Polipropileno, se produce desde hace más de veinte años, pero su aplicación data de los últimos diez, debido a la falta de producción directa pues siempre fue un subproducto de las refinerías o de la desintegración del etano o etileno.

Como el polipropileno tiene un grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ) más que el etileno en su molécula, cuando se polimeriza, las cadenas formadas dependiendo de la posición del grupo metilo pueden tomar cualquiera de las tres estructuras siguientes:

1. Isotáctico, grupos metilo unidos a la cadena en un mismo lado del plano.
2. Sindiotáctico, metilos están distribuidos en forma alternada en la cadena.
3. Atáctico, metilos se distribuyen al azar.

Posee una alta cristalinidad, por lo que sus cadenas quedan bien empacadas y producen resinas de alta calidad.

El polipropileno se utiliza para elaborar bolsas de freezer y microondas ya que tiene una buena resistencia térmica y eléctrica, baja absorción de humedad, Otras dureza, resistencia a la abrasión e impacto, transparencia, y no tóxico. Asimismo, se usa para fabricar carcazas, juguetes, valijas, jeringas, baterías, tapicería, ropa interior y ropa deportiva, alfombras, cables, selladores, partes automotrices y suelas de zapatos.

Con esta materia prima, de fácil manipulación e industrialización, se pueden sentar las bases para el establecimiento de pequeñas y medianas industrias conformadas por la propia sociedad. En la Figura 1.1 se muestra un esquema general de la propuesta citada.



Figura 1.1 Esquema propuesto refinería – petroquímica

## FORMULACIÓN DE LA PROPUESTA

---

En el uso de las corrientes C<sub>5</sub> desde los procesos de refinación se dispone en la actualidad del proceso de alquilación de amilenos bajo tecnología convencional directa en la unidad de alquilación, presentando limitantes operacionales como lo es el mayor consumo de ácido, debido a la degeneración del mismo, mayor formación de polímeros, incremento de consumo de químicos y pérdida de octanaje en el alquilato, que es uno de los principales básicos en la mezcla de gasolina ya que posee un alto número de octano > 96 RON.

Intevap, filial de PDVSA, que es el centro de investigación y desarrollo de nuevas tecnologías para la corporación petrolera venezolana, está desarrollando estudios para valorizar las corrientes C<sub>5</sub>, soportado bajo un proyecto de la corporación definido como “revalorización de las corrientes C<sub>5</sub>”. Estos estudios están enmarcados bajo la tendencia del craqueo catalítico para promover corrientes ricas en propileno, butilenos y generación de gas. La maximización de los productos generados de este proceso dependerá de la economía asociada a las unidades aguas abajo en cada una de las refinerías.

Este estudio de investigación consiste en evaluar la cinética de reacción referida al proceso de craqueo catalítico partiendo de la formulación de un catalizador base en desarrollo por Intevap en un sistema de catálisis heterogénea obteniendo mejores relaciones y condiciones de operación en las propiedades del catalizador para maximizar los productos a considerar determinando la influencia de la difusión en el comportamiento cinético de la reacción y posteriormente presentar una propuesta para el diseño del reactor catalítico.

De acuerdo al marco del proyecto planteado, el área de investigación a la cual pertenece este trabajo es: catálisis heterogénea, en referencia a las líneas de investigación presentada por la Facultad de Ingeniería / Área de Estudios de Postgrado de la Universidad de Carabobo / Venezuela.



## CAPÍTULO II

---

### INTRODUCCIÓN

---

En el proceso de refinación de crudos de petróleo se presenta en secciones de refinación, como lo son: destilación atmosférica, la destilación al vacío, reformación catalítica, craqueo catalítico, destilación catalítica, alquilación, entre otros. de cada una de estas etapas se obtienen productos con propiedades específicas que se destinan al pool de gasolina para la preparación de las mezclas correspondientes a las especificaciones y compromisos de mercado, y otros como producto terminado o productos intermedios.

Uno de los esquemas de refinación es utilizar la unidad de craqueo catalítico fluidizado o FCCU por sus siglas en inglés, fluid catalytic cracking unit, para craquear el gasóleo de la unidad de destilación al vacío y obtener, entre otros productos, una corriente combinada de C4 y C5 la cual se envía a la sección de destilación catalítica para producir aditivos, como lo son el metil ter butil éter (MTBE) y ter amil metil TAME) que mejoran el octanaje en la mezcla de gasolina. Sin embargo, la conversión a estos productos viene dada por reacciones de compuestos específicos,  $iC_4=$  para el MTBE y  $2M_1C_4=$ ,  $2M_2C_4=$ ,  $iC_5=$  y  $3M_1C_4=$  para el TAME, por lo cual se producen otros productos como lo son el refinado C4 (RC4) y el refinado C5 (RC5). El RC4 y una fracción del RC5 son enviados a la unidad de alquilación con la finalidad principal de producir alquilato, uno de los compuestos básicos de gasolina con alto octanaje > 96 RON. La otra fracción de RC5 es enviada al pool de gasolina. Es importante señalar que el procesar los pentenos en la unidad de alquilación conduce a un consumo mayor de ácido, debido a la degeneración del mismo, mayor formación de polímeros, incremento del consumo de químicos y pérdida de octanaje en el alquilato. La pérdida de octanaje, y un aumento en la presión de vapor son detrimentos en las especificaciones de la gasolina que se evidencian también cuando se incorporan los pentenos a la mezcla de gasolina.

Adicionalmente, desde comienzos de esta década, el crecimiento y la demanda del MTBE ha mermado y las compañías han desarrollado procesos y catalizadores

novedosos para la manufactura del iC4 partiendo del nC4 mediante proceso de isomerización (Mäurer & Kraushaar-Czametzk, 1999). Los autores también han indicado que el desarrollo en los procesos de isomerización de nC4 ha sido por la falta de disponibilidad de la corriente de pentenos como alimentación y esto es debido a la inexistencia de desarrollos en procesos industriales para la manufactura de productos partiendo de corrientes de pentenos, dando ponderación y soporte a la propuesta de este trabajo de investigación.

El craqueo catalítico de pentenos ha sido estudiado teóricamente por Redondo, Jeffrey & Guo, (1999), el cual plantea un estudio teórico del craqueo de pentenos sobre zeolitas y expone la posibilidad de generar dos especies de hidrocarburos más pequeños (propilenos y etilenos) mediante un producto intermedio llamado "ion Carbenium".

En concordancia con Redondo et al. (1999), una de las alternativas que se presentan para valorizar la corriente de pentenos provenientes de una refinería local es poder manufacturar productos con interés en el área de la petroquímica, como lo es la producción de propilenos y etilenos para su posterior conversión a polipropilenos y polietilenos.

El esfuerzo en el desarrollo de un proceso tecnológico para procesar una corriente de C5 y producir etileno y propileno, separados, asumiendo una relación de 2 entre C3/ C2= (Chen, Bozzano, Glover, Fuglerud, & Kvisle, 2005) conversión que pudiese ir de un 15% a un 80% tiene su asidero en la existencia del craqueo de los C5, bajo la operación de un aditivo comercial, dentro del reactor de la unidad de FCC con el resto de los multicomponentes que contiene su alimentación. Sin embargo, y en relación a lo expuesto en Sedran & de la Puente (1996) y Bortnovsky, Sazama, & Wichterlova, (2005), su conversión no es más de un 15%, sólo para los propilenos. Esta conversión ha sido atribuida a reacciones de competición que ocurren por la presencia de los multicomponentes presentes en la alimentación de FCC (Bortnovsky et al. 2005). Además, presenta la desventaja de la generación de gases craqueados que podrán impactar la operación del sistema de compresión de gases de la unidad y se obtienen los propilenos mezclados en la corriente de C3 que se dispone a la unidad de alquilación.

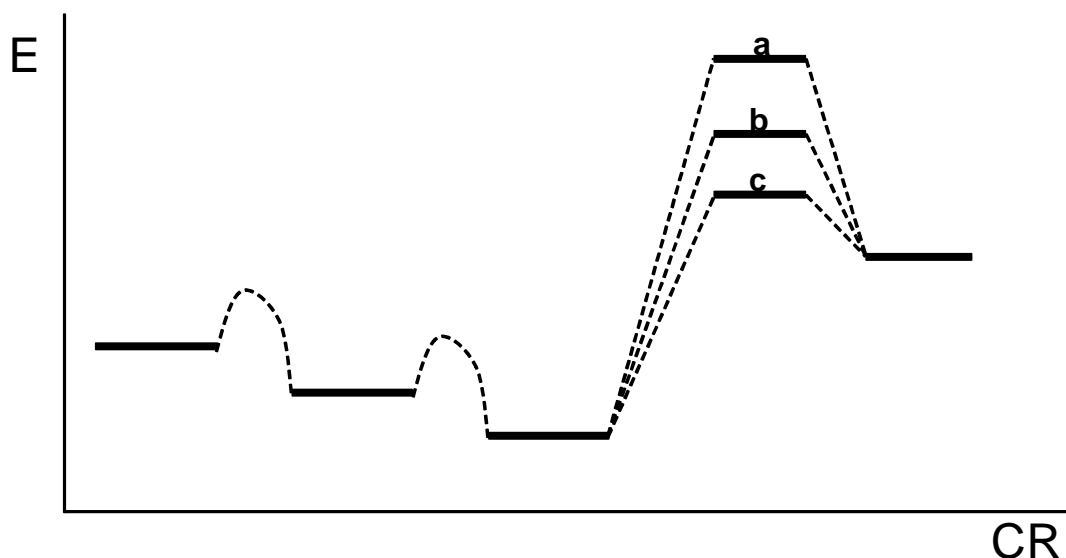
La producción de propilenos y etilenos permitiría una entrada a la petroquímica con la intención de producir polímeros termoplásticos (polipropileno y polietileno) los cuales son polímeros de cadenas largas que cuando se calientan se reblandecen y pueden moldearse a presión y representan el 80% del consumo total de los diferentes tipos de polímeros. Un esquema general de la propuesta para implantar desarrollos tecnológicos en las refinerías con interés petroquímico se ha mostrado en la Figura 1.1.

Las olefinas livianas son comúnmente generadas a través del proceso de pirolisis por vapor de los hidrocarburos tales como etano, propano o naftas. Este proceso lleva un alto consumo de energía debido a las temperaturas de operación mayores a 800 °C, dependiendo de la naturaleza de la carga al proceso.

Con el fin de optimizar el proceso de manufactura del etileno y propileno, ha sido importante estudiar un proceso donde se ha sugerido una catálisis heterogénea, el cual involucra el uso de un sólido poroso para la máxima selectividad y conversión a los productos en una operación a temperatura por debajo de la pirolisis.

En concordancia con Redondo et al. (1999), una alternativa presentada para el procesamiento de la corriente C5 es el procesamiento de la misma con interés en la manufactura petroquímica, como es la producción de propileno y etileno para la sucesiva conversión a polipropileno y polietileno.

El proceso de craqueo catalítico sugiere por su naturaleza una reducción en la energía de activación para la generación de los productos etileno y propileno bajo la comparación con la energía de activación requerida en el proceso de pirólisis para productos livianos (Belohlav, Zamosny, & Herink, 2003) y (Bortnovsky et al. 2005) y en otros procesos catalíticos bajo condiciones similares (Buchanan, 2000). La Figura 2.1 muestra una ilustración referida a la comparación de la energía de activación requerida para diferentes procesos.



- a** Craqueo por pirólisis de compuestos livianos
- b** Craqueo catalítico de compuestos livianos
- c** Craqueo catalítico propuesto para compuestos livianos

Figura 2.1 Comparación de la energía de activación requerida para diferentes procesos.  
*Propia.*

La producción de olefinas livianas partiendo de nafta liviana usando el proceso de pirólisis (craqueo térmico) ha sido estudiada y desarrollada ampliamente en la literatura y en la industria (Kunzru & Pant, 1996) y existen bases de los parámetros termodinámicos y cinéticos para su buen entendimiento (Franz, Camaioni, Autrey, J.Llinchan, y Alnajjar, 2000) y (Ranzi, Dente, Pierucci, & Biardi, 1983). Belohlav et al. (2003) han propuesto un estudio comparativo de cuatro tipos de reactores, tomando en cuenta sus conversiones individuales en las áreas de radiación, adiabática y de enfriamiento, mostrando su mejor conversión en el diseño "long single-row coil" versus el split coils y riser, este último con bajos rendimientos a tiempos de residencia de 0,1 s y altas temperaturas superiores a 800 ° C.

Rodríguez et al. (2006), condujeron ensayos experimentales evaluando la adsorción del propileno en zeolitas, mostrando la importancia de considerar el fenómeno de difusión

para corregir los modelos matemáticos usados, sus resultados muestran correspondencia con el trabajo teórico de Redondo et al. (1999).

De acuerdo con Kärger & Vasenkov, (2005), muchos de los procesos que tienen una íntima relación con la difusión presentan una conversión química en catalizadores sólidos. Esta relación ocurre porque el desempeño del catalizador depende de las velocidades de conversión dentro del catalizador (reactividad intrínseca) y las velocidades de intercambio molecular entre la partícula y su entorno. La más pequeña de estas velocidades domina todo el proceso.

La conversión total no puede procesarse más rápido que a la velocidad permitida por el transporte de moléculas involucrado debido a la independencia de la reactividad intrínseca.

Es por ello la importancia del conocimiento del proceso de difusión dentro de la estructura del catalizador en un proceso catalítico para entender mejor el comportamiento cinético y proponer nuevos diseños de catalizadores, optimización de condiciones de operación en el proceso (Marshall & Weisz, 1988) y mejoramiento en el diseño de los reactores catalíticos.

En este sentido, el diseño de reactores catalíticos, desde el punto de vista de procesos, ha sido realizado bajo el estimado del volumen del catalizador requerido previo conocimiento del flujo y composición de la alimentación, conversión deseada e información técnica experimental de la velocidad de reacción, donde la información técnica del catalizador y del proceso de difusión ha sido ignorada predominando la información técnica del proceso y de su operación.

Basado en los argumentos citados y considerando la importancia del fenómeno de difusión en la conversión química de productos livianos para el cálculo en el diseño de los reactores catalíticos se propone formular el objetivo general y los correspondientes objetivos específicos de la investigación.

## OBJETIVOS

---

### OBJETIVO GENERAL

---

Estudiar la cinética de reacción para el proceso de craqueo térmico catalítico de amilenos para la obtención de propilenos y etilenos.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

---

1. Estimar el rendimiento teórico de etilenos y propilenos partiendo del craqueo de amilenos determinando la factibilidad de procesamiento de esta corriente.
2. Determinar la influencia de la difusión en la velocidad de reacción para el sistema de craqueo catalítico de amilenos a escala banco
3. Proponer un modelo matemático asociado a la cinética de reacción incorporando el parámetro difusional para ser usado como ecuación primaria de diseño de un reactor catalítico.
4. Analizar técnica – económicamente la ecuación primaria de diseño propuesta contra el diseño convencional de un reactor catalítico.

## JUSTIFICACIÓN

---

El disponer de los datos cinéticos que predigan la cinética de reacción para el proceso de craqueo catalítico de amilenos permitirá establecer el desarrollo del diseño básico del reactor catalítico a ser implantado para la fase de escalamiento piloto, o bien comercial, lo cual permitirá la continuidad del proyecto de valorización de las corrientes C5 en el circuito refinador de PDVSA.

Adicionalmente, presenta beneficios en diferentes áreas enlazadas a nuestra nación, como lo son:

- 1) En el área científica:

1.1) Permitirá establecer el conocimiento referido a la cinética de reacción de uno de los procesos no convencionales a nivel mundial, como lo es el craqueo catalítico de amilenos.

1.2) Permitirá establecer un modelo matemático y nueva metodología en el diseño de reactores catalíticos.

2) En el área política:

2.1.) Permitirá afianzar la independencia tecnológica de la nación sobre nuestros procesos de refinación.

3) En el área económica:

3.1) Permitirá al sector de refinación, aumentar el margen de refinación, ya que se tendrá la disposición de aumentar la cantidad de alquilato producido en la unidad de alquilación con un aumento en su octanaje debido a la incorporación de butilenos en la alimentación.

3.2.) Al sector petroquímico, aumentar la flexibilidad de disponer el propileno como materia prima en sus procesos, o bien, adecuar las unidades de BTX para producir cumeno (isopropilbenceno, 2-fenil propano, cumol) con la finalidad de incluirlo en la síntesis de detergentes, fabricación de fenol y acetona, entre otros.

3.3.) Propiciar una plataforma donde enlace desde materia prima (crudo) hasta producto terminado (manufactura de plástico) para la inserción de la sociedad a la económica del Estado.

## CAPÍTULO III

---

### MARCO TEÓRICO

---

En el diseño de reactores se busca conocer qué tamaño y tipo de reactor, así como qué método de operación, son los más adecuados para lograr lo que supone su diseño. Esto conlleva a pensar en una integración apropiada de la ecuación cinética para tal operación, significando lidiar con dificultades debido a la temperatura y la composición del fluido reaccionante, el cual puede variar de un punto a otro dentro del reactor, lo que depende del carácter exotérmico o endotérmico de la reacción. De la velocidad de adición o sustracción de calor del sistema y del patrón de flujo a través del reactor. En efecto, para predecir el funcionamiento de un reactor se han de tener en cuenta muchos factores, lo que implica el mayor problema para el diseño de un reactor y encontrar el mejor tratamiento para esos factores.

Como se ha indicado, y en concordancia con lo expuesto por Levespiel (2006), el conocimiento y tratamiento de la ecuación cinética juega un papel fundamental en el diseño de reactor, la cual se podrá definir de una manera simple suponiendo una reacción en una sola fase  $aA + bB \rightarrow rR + sS$ , como sigue para el reactivo A:  $r_A = (-1/V) (dN_A / dt) = \text{cantidad de A que desaparece} / (\text{volumen} \times \text{tiempo})$

Adicionalmente, las velocidades de reacción de todos los compuestos implicados en la reacción están relacionados:  $-r_A / a = -r_B / b = r_R / r = r_S / s$

Ahora bien, la velocidad de la reacción influye sobre la composición y la energía del material, por lo cual se puede escribir la ecuación de velocidad de reacción para cualquiera de los compuestos de la reacción como:  $-r_A = f [\text{términos de temperatura, términos de concentración}] = kC_A^a = k_0 e^{-E/RT} C_A^a$ , para la cual la energía de activación disminuye cuando el factor pre exponencial incrementa. Esto se ha presentado en la literatura como "Window Effect" donde las moléculas grandes difunden más rápido que las pequeñas (Gorring, 1973).

La dependencia del término concentración con respecto a la velocidad de reacción corresponde a la cantidad que ha reaccionado del reactivo de interés, dando así, la



velocidad de desaparición de un reactivo, o bien, la velocidad de aparición de un producto, como se ha indicado anteriormente.

Basándose en la ecuación matemática formulada anteriormente toma también lugar la expresión:

$$\ln r_2/r_1 = E/R(1/T_1-1/T_2) \quad (3.1)$$

Donde

$r$  = velocidad de reacción, moles de producto  $\cdot m^{-3} \text{ cat} \cdot s^{-1}$

$E$  = Energía de activación,  $J \text{ mol}^{-1}$

$R$  = constante universal de gases,  $J \text{ mol}^{-1}K^{-1}$

$T$  = temperatura de reacción,  $K$

La dependencia de las reacciones con la temperatura está determinada por la energía de activación y por el nivel de temperatura en la reacción. Esto se observa en la Tabla 3.1 y se puede resumir de la siguiente forma:

- 1) A partir de la ley de Arrhenius, una gráfica de  $\ln k$  vs  $1/T$  produce una línea recta con pendiente grande si  $E$  es grande, y viceversa.
- 2) Las reacciones con energía de activación grande son muy sensibles a la temperatura, y aquellas con energía de activación pequeñas son poco sensibles a la temperatura.
- 3) Cualquier reacción es más sensible a la temperatura cuando la temperatura es baja.
- 4) A partir de la ley de Arrhenius, el valor del factor de frecuencia  $k_0$  no afecta la sensibilidad a la temperatura.

Tabla 3.1

Incrementos de temperatura para duplicar la velocidad de reacción bajo dependencia de la relación energía de activación - temperatura promedio

Temperatura prom, °C	Energía de activación, E. kJ/mol			
	40	160	280	400
0	11	2,7	1,5	1,1
400	65	16	9,3	6,5
1000	233	58	33	23
2000	744	185	106	74

En la Tabla 3.1 se ha tabulado la dependencia de la reacción, registrada y expuesta por Levespiel (2006) para lograr duplicar su velocidad de reacción bajo la relación de la energía de activación y la temperatura promedio de reacción, donde el incremento de temperatura se observa en las columnas intermedias de la Tabla. Como ejemplo, se puede indicar si una reacción se lleva a cabo a una temperatura de 400 °C y posee una energía de activación de 400 kJ/mol requerirá de al menos 6,5 °C para que la reacción pueda duplicar su velocidad de reacción. Por el contrario, si la misma reacción se lleva con los mismos 400 °C, y teniendo ahora una energía de activación de 40 kJ/mol, requeriría un incremento de temperatura de al menos 65 °C para que la misma reacción pudiese duplicar su velocidad de reacción.

La velocidad de un gran número de reacciones es afectada por la presencia de materiales que no son ni reactivos originales ni productos de la reacción. Estas sustancias, llamadas catalizadores, pueden acelerar un millón de veces o más la velocidad de la reacción.

Existen dos grandes grupos de catalizadores, aquellos que operan a una temperatura cercana a la ambiente en sistemas bioquímicos, y los catalizadores hechos por el hombre que operan a elevadas temperaturas. Estos catalizadores, la mayoría sólidos, generalmente apuntan a lograr la ruptura o la síntesis de materiales a elevadas temperatura. Estas reacciones juegan un papel muy importante en muchos procesos industriales relacionados con la refinación de hidrocarburos y petroquímica.

Debido a que el petróleo está formado por una mezcla de multicomponentes, principalmente hidrocarburos, su tratamiento en condiciones extremas origina múltiples reacciones, unas deseables y otras no. Es por ello que la selectividad en las reacciones catalíticas se considera como una propiedad de relevante importancia del catalizador significando esto que el catalizador solo cambie la velocidad de reacción de ciertas y determinadas reacciones, sin afectar las demás.

Es importante acotar que cuando se opera en un reactor, reacciones catalizadas soportadas en un sólido, y más aún cuando el sólido es poroso, la velocidad de reacción del reactivo A puede depender de:

1. La cinética de superficie, o lo que ocurre en las superficies interior y exterior de la partícula. Esto implica la adsorción, la reacción o la desorción del reactivo A.
2. La resistencia a la difusión en los poros, lo que podría causar que en el interior de la partícula no exista reactivo.
3. Gradiente de temperatura dentro de la partícula. Esto ocurre producto de la cantidad de calor producido o absorbido durante la reacción.
4. Gradiente de temperatura en la película, superficie exterior del catalizador y la corriente de gas.
5. La resistencia a la difusión en la película o gradiente de concentración a través de la película gaseosa que rodea la partícula.

Para sistemas gas/catalizador poroso, las reacciones lentas son afectadas únicamente por la cinética de superficie, en reacciones más rápidas irrumpe la resistencia a la difusión en los poros para disminuir la velocidad, después entran en escena la resistencia por gradiente de temperatura, y es improbable que la resistencia a la difusión en la película limite la velocidad global de reacción.

La resistencia por transferencia de masa está dividido en dos resistencias: la resistencia referida entre la fase del fluido en la superficie del catalizador y la otra en los poros del mismo. Ambas resistencias pueden ser significativas y deben ser tomadas en cuenta. Esta última empleando la ley de Fick, tomando en cuenta las propiedades del cuerpo del poro y el componente transportado a las condiciones de absorción/desorción (Bobok & Besedova, 2005)

Bajo la fundamentación teórica de Schuring (2002) y Xioa (1990), las zeolitas, son uno de los materiales microporosos cristalinos usados en los procesos catalíticos a nivel industrial. Estos materiales, muy similares a la arena, están compuestos principalmente de átomos de oxígeno y sílice. Todas las clases de estructuras pueden ser creadas con poros y cavidades de diversas dimensiones.

Flanigen (1980) recoge y muestra en su trabajo la evolución de los materiales zeolíticos usados como catalizador en un ámbito industrial, como ha sido: 1) el “molecular sieve” presentando relaciones de Si/Al bajas (1 – 1,5) conocidas como “A” y “X”, 2) intermedias (2 – 5) como las zeolitas naturales (erionite, chebazite, clinoptilolite, mordenite) y las sintetizadas (Y, L; mordenita de poro largo y las llamadas omega), 3) alta zeolita con relación Si/Al de 10 a 100 generada por modificación de la red, o bien, por síntesis directa (ZSM-5) y 4) los silicatos en general.

Investigaciones sobre la síntesis de nuevos tipos de zeolitas y exploración en reacciones novedosas sobre zeolitas han incrementado la actividad científica acentuando la importancia industrial en el uso de la zeolita como catalizador predominante en procesos de conversión de hidrocarburos a gasolina (Palekar & Rajadhyaksha, 1986)

La zeolita de tipo MFI o ZSM-5 es rica en sílica y constituye una serie sustitucional donde se ha evidenciado que las propiedades catalíticas, físicas y químicas soportadas en catalizadores dependen de la estructura de la zeolita (Olson, Haag, & Lago, 1980), como ejemplo se tiene la reacción de craqueo del n-hexano soportado en ZSM-5 (Palekar & Gielen, 1989).

La zeolita de tipo MFI es una zeolita de poro mediano que se le ha dado el nombre genérico de pentasil por su conformación básica de unidad estructural, como se observa en la Figura 3.1. Estas unidades se enlazan en cadenas, las cuales se unen formando capas. El apropiado apilamiento de estas capas genera las diversas estructuras de pentasil. ZSM-5 se caracteriza por presentar canales controlados por ventanas de anillos de 10 miembros con un diámetro de alrededor de 550 pm. Los sistemas porosos de estas zeolitas no vinculan grandes cavidades, pero contienen intersecciones con grandes cantidades de espacio libre donde tienen lugar las interacciones moleculares.

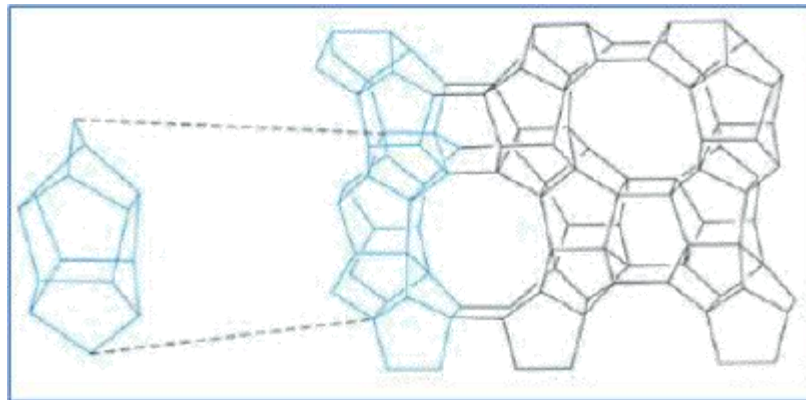


Figura 3.1 Unidad Estructural básica en la Conformación de ZSM-5. (Smart & Moore, 2005)

La Figura 3.2 representa el modelo computacional de la estructura de ZSM-5 y la Figura 3.3 muestra el sistema de poros de ZSM-5 con canales en zigzag casi circulares que se cruzan con canales rectos de sección transversal elíptica.

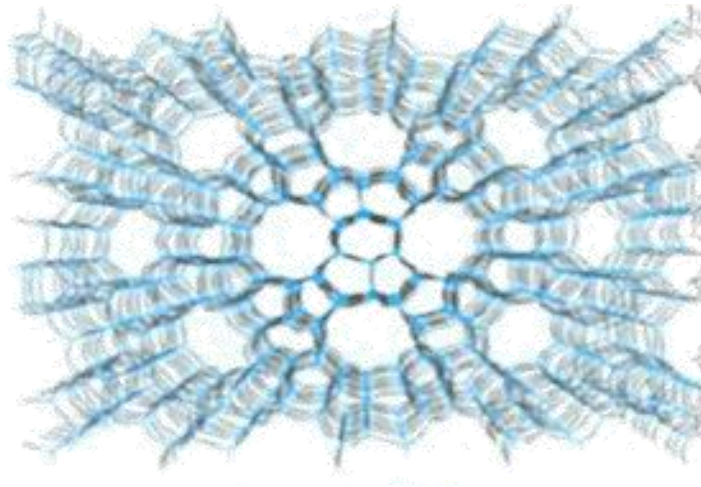


Figura 3.2 Modelo computacional de la estructura de ZSM-5. (Smart & Moore, 2005)

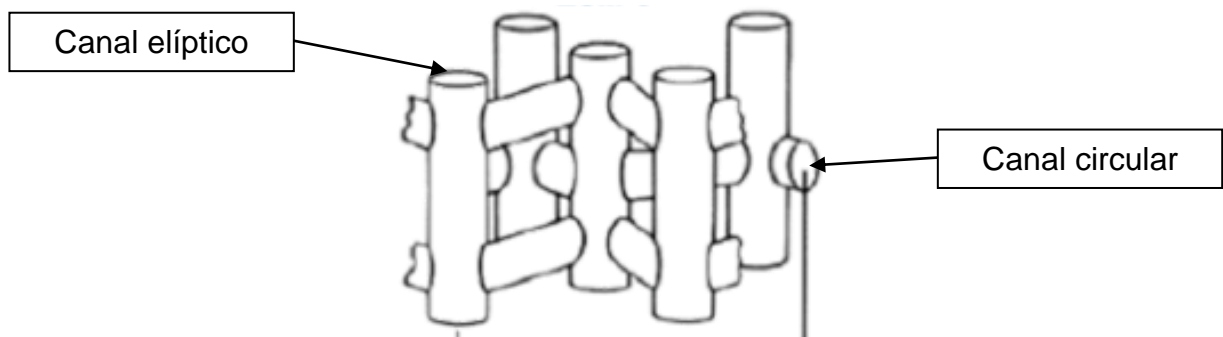


Figura 3.3 Sistema de poros de ZSM-5. (Smart & Moore, 2005)

Para que ocurra una reacción química con un catalizador soportado en zeolita, se necesita un número de pasos que llevarán a convertir los reactantes en productos deseados, estos pasos se pueden apreciar en la Figura 3.4, donde se esquematiza el proceso de transporte definido como difusión.

La difusión en las zeolitas es causada por el movimiento térmico y subsecuentes colisiones de las moléculas. Se pueden distinguir dos tipos de difusión: La difusión por transporte resultante del gradiente de concentración y la difusión intrínseca o propia

(self-diffusion), la cual toma lugar en sistemas en equilibrio. La determinación de la difusividad conlleva a la asunción de la Ley de Fick, además de la consideración de la forma y tamaño del cristal (Ruthven & Loughlin, 1971). De este modo el flujo debido a la difusión por transporte se expresa usando la primera ley de Fick para la difusión:  $\hat{J} = -D\nabla c$ , en la cual  $D$  es la constante de difusión y  $c$  la concentración. La difusión propia es usualmente expresada en términos de la constante de difusión propia  $D_c$ .

Los productos del craqueo catalítico soportados en zeolitas se ven influenciados por la transferencia de masa intracristalina debido a la geometría intrínseca del catalizador (Doelle, Heering & Riekert, 1981) y la relación entre la difusividad molécula-molécula con la difusividad intrínseca molécula-zeolita es consistente con la termodinámica irreversible del proceso de craqueo (Palekar & Rajadhyaksja, 1985)

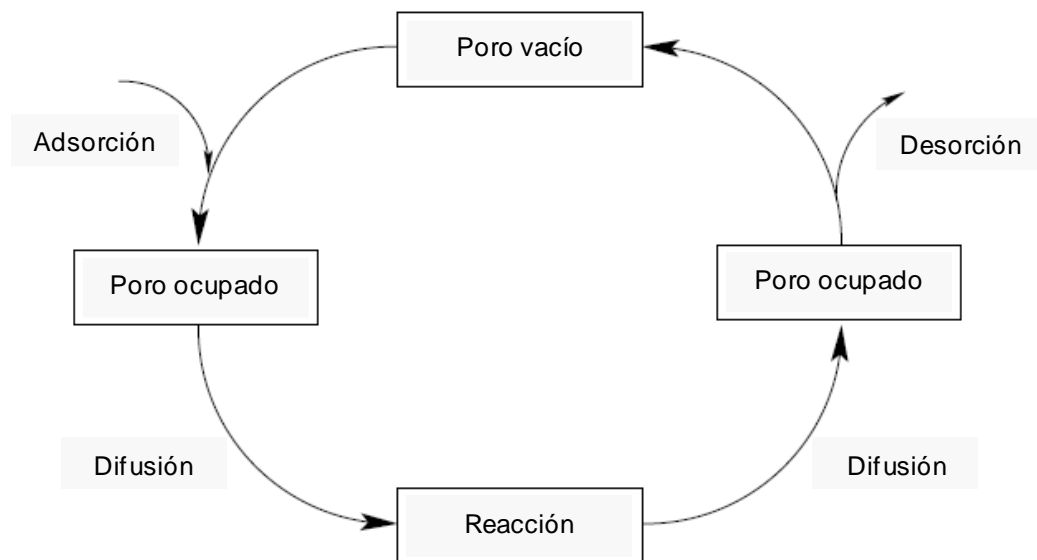


Figura 3.4 Transporte difusional para una zeolita. *Schuring, 2002.*

La difusión en los microporos de la zeolita implica la constante interacción entre las moléculas difundidas y la estructura (framework) de la zeolita, y por ende se tiene una fuerte influencia del tamaño y forma de los canales.

La adsorción de las estructuras de hidrocarburos no aromáticos en zeolitas de tipo MFI ha sido estudiada recientemente por Fujiyama et al en 2014 y han reportado algunas estructuras de adsorción, tal como n-butano, n-pentano, n-hexano, 1-buteno, cis y trans-2-buteno, 2-buteno e isopentano sobre silicalita-1 (zeolita tipo MFI). Los n-alcanos son inicialmente adsorbidos en los canales sinusoidales, mientras el 2-buteno son inicialmente adsorbido en los canales rectos. En el caso de los hidrocarburos normales, la configuración molecular (lineal o alternada) de los componentes determina cuál canal es preferido para la adsorción. Las moléculas tipo alternada prefieren el canal sinusoidal y las moléculas lineales prefieren los canales rectos. En contraste, el isopentano es inicialmente adsorbido en las intersecciones logrando una interacción intrínseca entre la molécula del hidrocarburo y los átomos de la red cristalina. En la Figura 3.5 se observa una representación del proceso de adsorción de las moléculas de hidrocarburo y sitios de preferencia en la zeolita.

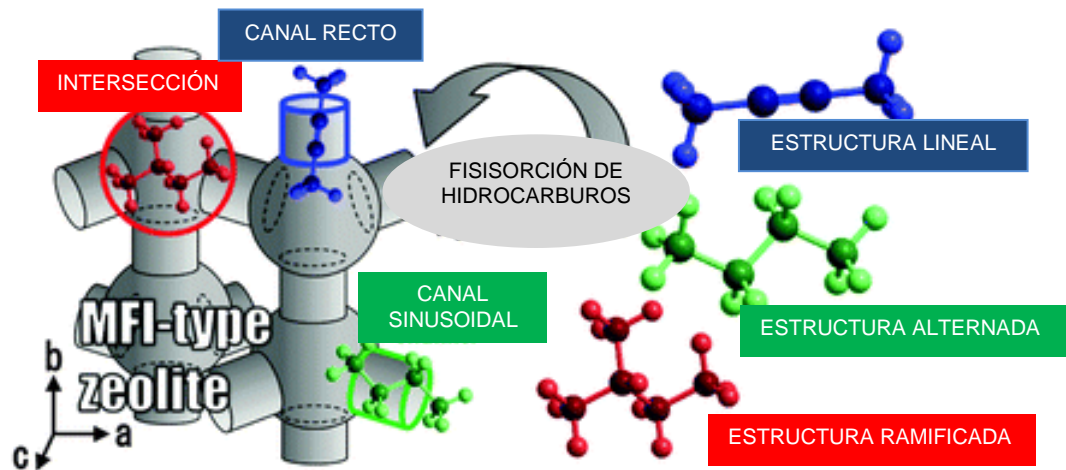


Figura 3.5 Representación del proceso de adsorción en zeolita tipo MFI. *Fujiyama et al 2014.*

Las difusidades en los cristales de zeolita pueden ser obtenidas desde la cinética de transferencia de masa proveniente de la resistencia debido al flujo de Knudsen entre la molécula y la zeolita (Doelle & Riekert, 1979)



Desde el punto de vista industrial, es importante ser capaz de predecir y describir la transferencia de masa en los reactores empacados, y poseer el mejor entendimiento de esta fenomenología conducirá a la optimización del proceso industrial y desarrollo de nuevas aplicaciones de estos materiales en referencia a la separación y procesos catalíticos. Por este motivo, la difusión de transporte es requerida y existen diferentes técnicas experimentales para lograr estimar estos valores, sin embargo se han presentado discrepancias entre los valores obtenidos desde ellas. Es de gran importancia, entonces, tener un buen entendimiento de qué pasa dentro de las zeolitas, y qué influencia tendrá en el reactor a escala.

Bajo lo expuesto por Schuring (2002), la técnica más común es el seguimiento del tiempo de respuesta de un sistema adsorbate-adsorbente después de cambiar la presión o composición de la atmósfera circundante. Analizando las curvas de respuestas se podrá estimar la contribución de los coeficientes de difusión. Schuring (2002) ha indicado que, recientemente, se han introducido dos técnicas capaces de medir el desplazamiento de las moléculas dentro de los poros de la zeolita directamente en la probeta, ellas son: 1) Pulse-field gradient (PFG-NMR) y la quasi elastic neutron scattering (QENS).

Debido al avance de la tecnología computacional, diferentes métodos originados desde la mecánica estadística podrían ser usados para estudiar la difusión y la adsorción en materiales microporosos. La técnica de Monte Carlo es una de ellas, en la cual se estudia la influencia de la topología sobre las reacciones y el fenómeno de transporte a través de simulaciones dinámicas moleculares donde el comportamiento de la difusión está relacionado al tamaño relativo de la molécula a difundir y el tamaño del canal de la zeolita usada (Ruthven & Doetsch, 1976)

Ahora bien, como se ha expuesto, la resistencia a la difusión juega un papel importante sobre la ecuación cinética de la velocidad de reacción, por lo cual la desviación de la velocidad de reacción a causa de la resistencia a la difusión del poro es evidenciada por el valor del factor de eficacia del catalizador ( $\mathcal{E}$ ). Este valor es la relación entre la velocidad real media de reacción dentro del poro con la velocidad sin tener en cuenta el efecto de la resistencia a la difusión.

Otra medida que se logra para el factor de eficacia es la relación entre la concentración del reactivo dentro del poro con la concentración inicial del reactivo. El descenso progresivo de esta relación de concentraciones, al moverse el reactivo hacia el interior del poro, fue estudiado por Thiele. En la cual Figura 3.6 se muestra el fundamento definido como módulo de Thiele. En la Figura 3.7 se observa la relación del factor de eficacia vs el modulo de Thiele, para lo cual se establece que cuando el modulo de Thiele es menor de 0,4 se observa que  $\mathcal{E} \cong 1$ , por lo que la concentración del reactivo no desciende apreciablemente dentro del poro, es decir es despreciable la resistencia a la difusión. También se infiere por este valor la presencia de un poro corto, una reacción lenta o una difusión rápida, pues los tres factores tienden a disminuir la resistencia a la difusión.

Para valores mayores de 4, el módulo de Thiele sugiere que la concentración del reactivo desciende rápidamente hasta cero al desplazarse hacia el interior del poro, por lo que la difusión tiene gran influencia sobre la velocidad de reacción. Este régimen es denominado de resistencia fuerte en el poro.

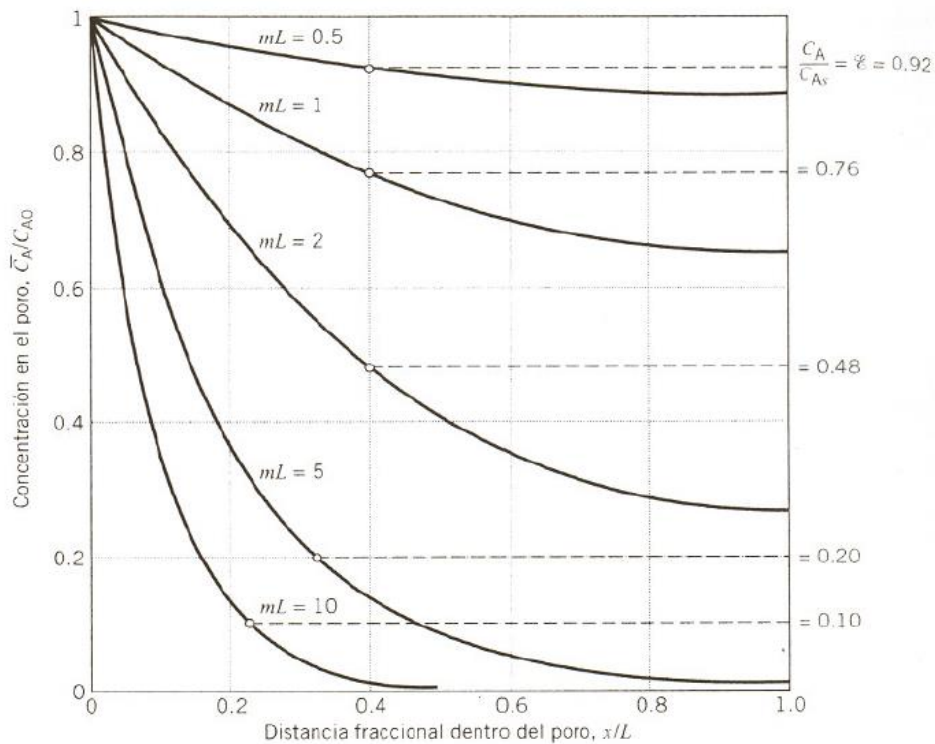


Figura 3.6 Concentración del poro vs distancia fraccional del poro. Levespiel, 2006

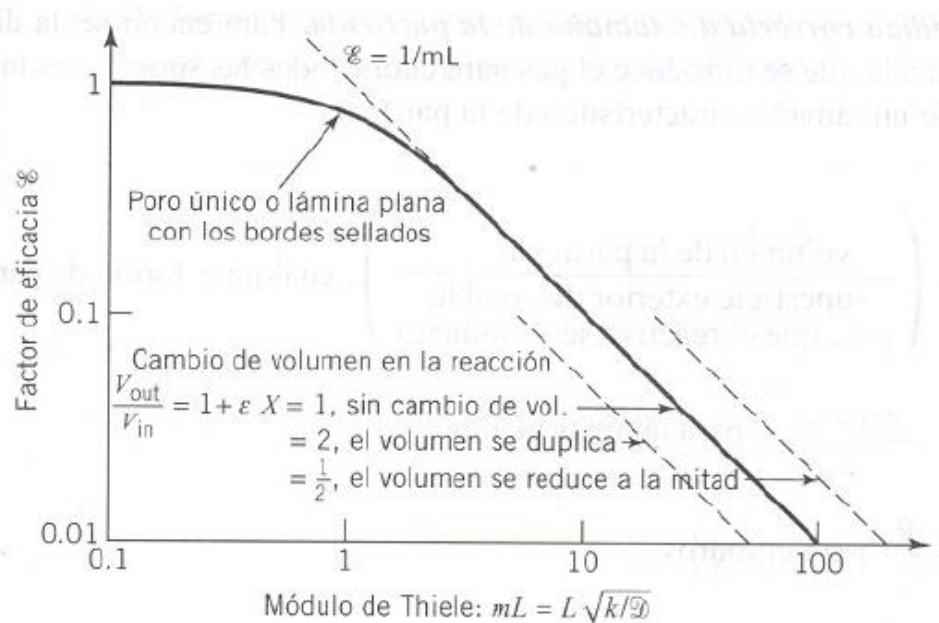


Figura 3.7 Factor de eficacia vs modulo de Thiele. *Levespiel, 2006*

El módulo de Thiele ( $M_T$ ) viene dado por el producto de la distancia efectiva del poro por la raíz de la razón entre la constante cinética de la reacción y el coeficiente de difusión. Esta expresión resulta como:  $M_T = L \times \sqrt{(k/D_e)}$ .

La distancia efectiva del poro se puede estimar de acuerdo al tamaño y forma de la partícula, tal como se observa en la Tabla 3.2.

La estimación de la constante cinética de la reacción viene presentada por la ecuación de velocidad bajo la forma equivalente por masa o volumen de catalizador empleado.

Adicionalmente, en la literatura se dispone de un desarrollo gráfico – numérico que permite estimar el módulo de Thiele conociendo el régimen cinético de una reacción catalítica heterogénea con sus respectivos tamaños de partícula para calcular dos parámetros,  $X_\eta$  y  $X_\phi$  los cuales se definen como:  $X_\eta$  = relación de velocidades de reacción referido a los ensayos y  $X_\phi$  = relación de tamaño de partícula referido a los ensayos. Conociendo  $X_\eta$  y  $X_\phi$  se utiliza la Figura 3.8 y se determina el módulo de Thiele.

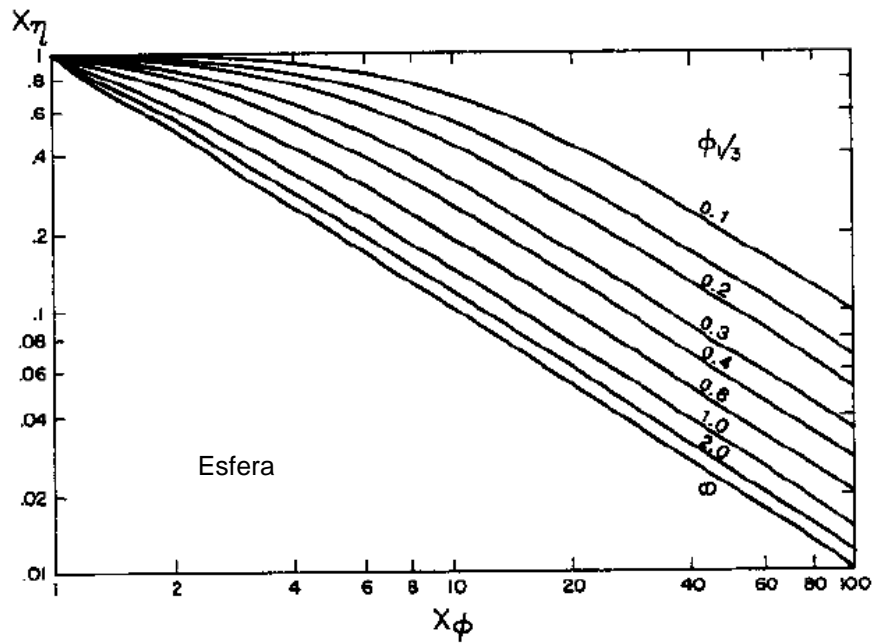


Figura 3.8. Relación numérica – gráfica para la estimación del Módulo de Thiele. *Marshall & Weisz, 1988.*

Para explorar la cinética de las reacciones catalíticas puede utilizarse cualquier tipo de reactor del que se conozca el esquema de contacto. La única precaución especial es asegurarse de que la ecuación de diseño utilizada sea dimensionalmente correcta y que sus términos estén cuidadosa y precisamente definidos.

Tabla 3.2

Distancia efectiva del poro

Forma de la partícula	Ecuación
Cualquier forma	Volumen de la partícula / superficie exterior disponible
Láminas planas	Espesor / 2
Cilindros	$R / 2$
Esferas	$R / 3$

La estrategia experimental cuando se estudia la cinética catalítica implica a menudo medir el grado de conversión del gas que pasa con flujo constante a través de un lecho de sólidos. Siempre y cuando se conozca el patrón seleccionado, se puede utilizar cualquier patrón de flujo; si no se conoce, entonces no se puede deducir la cinética. A continuación se presentan los diferentes dispositivos experimentales.

**Reactor diferencial .-** La velocidad de reacción es constante en todos los puntos del reactor. La ecuación de diseño de flujo pistón es:

$$W/F_0 = (X_{out} - X_{in})/(-r)_{media} \quad (3.2)$$

Donde,  $W$  es la masa del catalizador,  $F_0$  la alimentación al reactor,  $X$  la conversión del producto y  $r$  la velocidad de reacción.

**Reactor integral.-** La variación de la velocidad de reacción dentro del reactor es grande y se decide explicar en el método de análisis. A continuación se presentan los procedimientos a seguir:

- Análisis integral. En este caso, un mecanismo específico con su correspondiente ecuación cinética se pone a prueba por integración de la ecuación básica de diseño:

$$W/F_0 = \int dX/(-r)_{media} \quad (3.3)$$

- Análisis diferencial. Es un procedimiento rápido y directo para comprobar algunas de las experiencias más sencillas de la velocidad. Sin embargo, las formas integrales de estas expresiones resultan inadecuadas para ecuaciones de velocidad más complicadas. En estas situaciones resulta más ventajoso el método diferencial de análisis.

$$(-r)_{\text{media}} = dX / d(W/F_0) \quad (3.4)$$

Teniendo en cuenta el tipo de reactor y su ecuación de diseño se logra avanzar a un proceso de simulación o ensayos experimentales para obtener las variables que afectan la determinación de la velocidad de reacción. De este modo conocer la cinética de reacción involucrada y estimar los escalamientos respectivos deseados.

## **CAPÍTULO IV**

---

### **DESARROLLO, RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

Estimar el rendimiento teórico de etilenos y propilenos partiendo del craqueo de amilenos determinando la factibilidad de procesamiento de esta corriente.

---

Atendiendo a la necesidad de contar con información real del proceso de FCC para estimar los rendimientos de C<sub>2</sub>= y C<sub>3</sub>= y visualizar su factibilidad en el proceso, se dispuso de una simulación con un altísimo grado de complejidad y detalle, que permitió reproducir con fidelidad resultados de la planta, ya que la desviación estimada en su balance de masa y energía para cada sección de operación es menor al 2%, por lo cual el grado de incertidumbre en sus correlaciones y resultados es muy bajo.

Esta simulación permitió evaluar la planta de FCC para cualquier carga y composición de entrada a la misma, y estimar cualquier impacto y comportamiento en sus equipos principales, como lo son las torres de fraccionamiento en referencia a sus valores de inundación o “lloriqueo”, deficiencias térmicas por área de calor disponible en los intercambiadores de calor, estimar y optimizar los circuitos energéticos para aprovechar de manera eficiente el calor generado en la unidad, y más aún permite encontrar en cualquier punto de la red simulada las condiciones de operación referidas a flujo, composición, temperatura y presión, sin la necesidad de requerir instrumentos de medición físico y análisis de laboratorio alguno, que incluyan parámetros de seguridad y costos asociados a tiempo, equipo y reactivos, sin excluir el recurso humano.

La complejidad y el detalle de equipos y circuitos de la red de interconexiones que ameritó la simulación referida al balance de masa y energía y estimación de productos para la sección de fraccionamiento de una unidad de FCC de una refinería local se puede apreciar en la Figura 4.1, resaltando la torre definida como “Debutanizadora” donde se obtiene la corriente de C<sub>3</sub> por el tope y C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub> por el fondo.

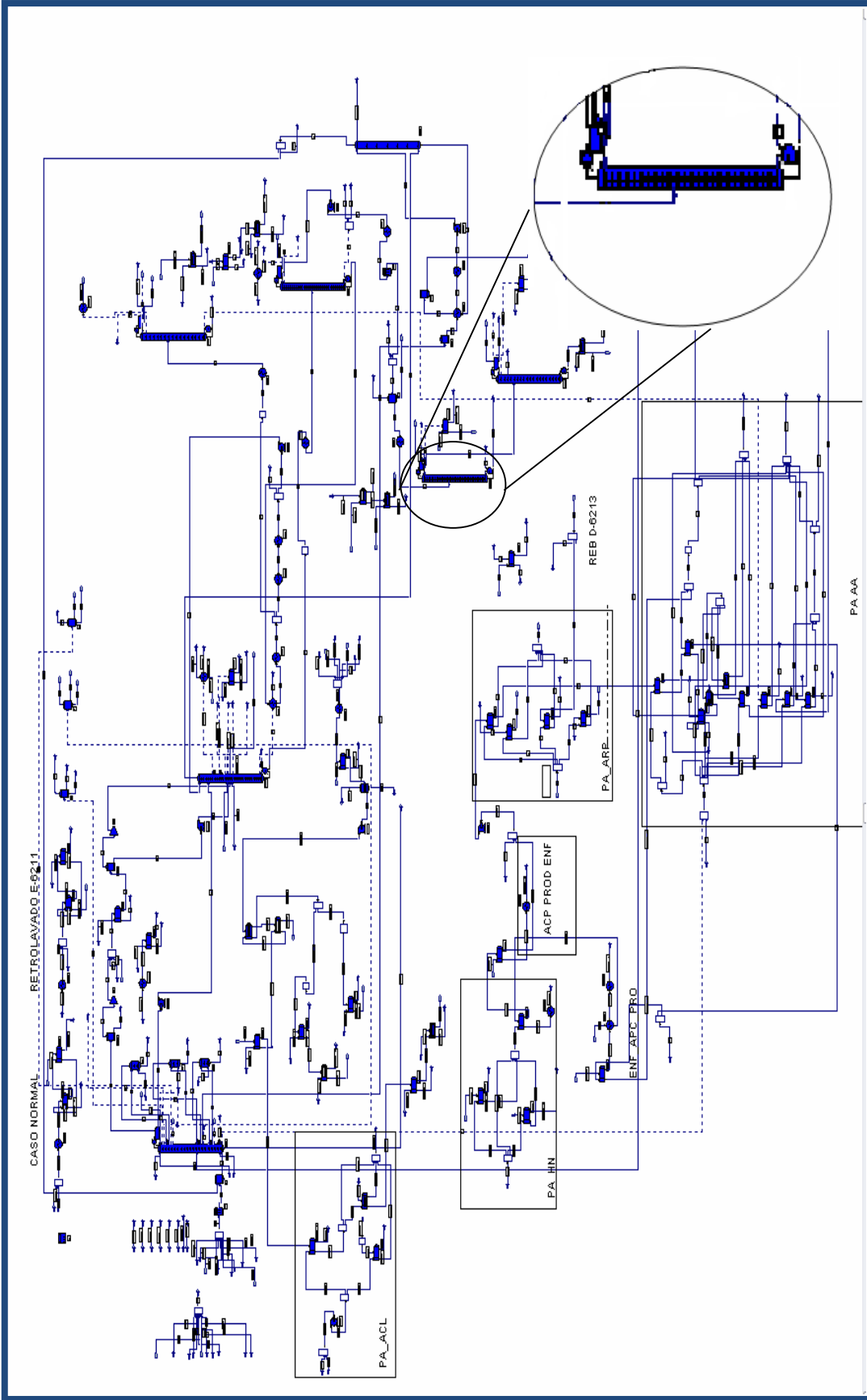


Figura 4.1. Esquema de procesamiento simulado para la unidad de FCC



Para la estimación de los rendimientos teóricos de etilenos y propilenos se requirió contar con valores reales referidos a las condiciones de diseño y operación de una planta de FCC en una refinería local con la intención de establecer aseveraciones con fundamentos reales. Con información consolidada referida a datos mecánicos, de diseño del proceso, internos de torres y condiciones de operación real se simuló las interconexiones de los circuitos de aceites catalíticos para lograr mantener el balance de energía en la unidad usando la plataforma computacional PROII v.7.1. Esta información técnica, así como las corridas generadas por la simulación y la propia simulación se encuentran en resguardo absoluto y confidencial de la refinería propiedad de PDVSA en Venezuela.

Seguidamente, se procedió a alimentar la simulación con datos provenientes de una corrida validada por el licenciante de la unidad basado en una calibración del modelo con diferentes corridas en planta a condiciones estables de operación (test run). En la Figura 4.1 se muestra el esquema de procesamiento simulado para la unidad de FCC.

Al disponer de la validación de la simulación, se estimó los rendimientos de las corrientes totales de C3 y C4/C5, ver Tabla 4.1. La corriente C4/C5 está contenida en una sola corriente debido a la filosofía de operación de la refinería en estudio.

Como se ha indicado, por disponer de una simulación con alta definición en sus procesos, se ha podido determinar la composición de los componentes ligeros de la corriente de pentenos, ver Tabla 4.1 la cual está conformada principalmente por: compuestos olefínicos altamente reactivos (27,8% total) propicio para llevar una reacción catalítica.

En base a las correlaciones de reparto indicadas y establecidas para la industria petrolera en las guías de diseño de procesos para torres de fraccionamiento, y validada con la información suministrada por la simulación de la torre Debutanizadora resaltada en el esquema de procesamiento de la FCC, Figura 4.1, se determinó el índice de reparto para esta torre (ver Tabla 4.2) estableciéndose así los mismos parámetros y valor de índice de reparto para la separación de los C4 y C5 estimando sus capacidades de producción bajo el esquema de procesamiento de esta refinería local, basándose en la condición real de operación de la torre Debutanizadora, los índices de

reparto para los compuestos C4 y C5 son de 0,33 y 0,67 respectivamente, ver Tabla 4.3.

Lo antes expuesto permitió conservar el planteamiento que bajo la inserción de un esquema de fraccionamiento de la corriente C4/C5 en el modelo original propicia un basamento teórico sobre la factibilidad de establecer un nuevo proceso, y por ende un nuevo esquema de refinación, donde se tenga la oportunidad de disponer la corriente C5 separada de la corriente C4.

Tabla 4.1

Rendimientos estimados de las corrientes C3 y C4/C5

<i>Productos de FCC</i>	<b>C3 Producto</b>		<b>C4/C5 Producto</b>	
	<b>BPD</b>	<b>VOL%</b>	<b>BPD</b>	<b>VOL%</b>
C2	3,947	0,0468	0,000	0,0000
C2=	0,013	0,0002	0,000	0,0000
C3	2214,393	26,2438	133,363	0,7872
C3=	4658,255	55,2071	58,626	0,3461
IC4	700,816	8,3057	2661,070	15,7075
NC4	119,390	1,4149	1557,734	9,1949
IC4=	304,004	3,6029	1538,752	9,0828
1-C4=	233,558	2,7680	1335,034	7,8803
T2-C4=	116,998	1,3866	1842,569	10,8762
C2-C4=/OTROS C4=	62,095	0,7359	1320,659	7,7955
1,3-C4==	24,076	0,2853	145,696	0,8600
NC5	0,003	0,0000	437,621	2,5832
IC5	0,129	0,0015	2740,254	16,1749
CYC5	0,000	0,0000	0,000	0,0000
2M-1C4=	0,019	0,0002	646,329	3,8151
2M-2C4=	0,002	0,0000	821,983	4,8519
3M-1C4=	0,069	0,0008	236,758	1,3975
1C5=	0,009	0,0001	309,779	1,8285
T2-C5=	0,005	0,0001	704,527	4,1586
C2-C5=	0,002	0,0000	373,078	2,2022
CYC5=/OTHER C5=	0,000	0,0000	0,000	0,0000
1,2-C5==	0,000	0,0000	0,436	0,0026
ISOPRENO	0,000	0,0000	0,000	0,0000
C-1,3-C5==	0,000	0,0000	2,201	0,0130
T-1,3-C5==	0,000	0,0000	8,477	0,0500
CYC5==	0,000	0,0000	37,248	0,2199
C6+ EN OLEF.	0,000	0,0000	29,166	0,1722
<b>TOTAL</b>	<b>8438</b>		<b>16941</b>	

Tabla 4.2

## Índice de reparto para las corrientes C3 y C4/C5

<i>Productos de FCC</i>	<b>Total C3 C4 C5, BPD</b>	<b>fracción C3</b>	<b>fracción C4/C5</b>
C2	3,9474	1,00	0,00
C2=	0,0128	1,00	0,00
C3	2347,7555	0,94	0,06
C3=	4716,8814	0,99	0,01
IC4	3361,8862	0,21	0,79
NC4	1677,1246	0,07	0,93
IC4=	1842,7553	0,16	0,84
1-C4=	1568,5923	0,15	0,85
T2-C4=	1959,5669	0,06	0,94
C2-C4=/OTROS C4=	1382,7533	0,04	0,96
1,3-C4==	169,7717	0,14	0,86
NC5	437,6242	0,00	1,00
IC5	2740,3831	0,00	1,00
CYC5	0,0000		
2M-1C4=	646,3482	0,00	1,00
2M-2C4=	821,9854	0,00	1,00
3M-1C4=	236,8269	0,00	1,00
1C5=	309,7877	0,00	1,00
T2-C5=	704,5320	0,00	1,00
C2-C5=	373,0799	0,00	1,00
CYC5=/OTHER C5=	0,0000		
1,2-C5==	0,4355	0,00	1,00
ISOPRENO	0,0000		
C-1,3-C5==	2,2007	0,00	1,00
T-1,3-C5==	8,4773	0,00	1,00
CYC5==	37,2479	0,00	1,00
C6+ EN OLEF.	29,1657	0,00	1,00
<b>TOTAL</b>	<b>25.379,1419</b>	<b>0,33</b>	<b>0,67</b>

Tabla 4.3

Índice de reparto para las corrientes C4 y C5

<i>Productos de FCC</i>	<b>C4, BPD</b>	<b>C5, BPD</b>
C2	-	-
C2=	-	-
C3	125,79	7,58
C3=	57,90	0,73
IC4	554,72	2106,35
NC4	110,89	1446,84
IC4=	253,85	1284,90
1-C4=	198,78	1136,25
T2-C4=	110,01	1732,56
C2-C4=/OTROS C4=	59,31	1261,35
1,3-C4==	20,66	125,03
NC5	0,00	437,62
IC5	0,13	2740,12
CYC5	0,00	0,00
2M-1C4=	0,02	646,31
2M-2C4=	0,00	821,98
3M-1C4=	0,07	236,69
1C5=	0,01	309,77
T2-C5=	0,00	704,52
C2-C5=	0,00	373,08
CYC5=/OTHER C5=	-	-
1,2-C5==	0,00	0,44
ISOPRENO	-	-
C-1,3-C5==	0,00	2,20
T-1,3-C5==	0,00	8,48
CYC5==	0,00	37,25
C6+ EN OLEF.	0,00	29,17
<b>TOTAL</b>	<b>5.632,48</b>	<b>11.308,88</b>

Ahora bien, manteniendo este basamento teórico de la factibilidad de disponer de la corriente C5, se diagramó y simuló un nuevo esquema de refinación con la inserción de una nueva e inédita unidad de procesos. Esta unidad está concebida con la inclusión de un reactor que opere con un catalizador comercial actualmente en desarrollo por Intevp y un fraccionador que logre separar los productos deseados, el etileno y propileno, ver Figura 4.2.

En la Figura 4.3 se presenta las unidades de proceso extraídas del esquema de procesamiento para una mejor comprensión.

Con los valores del índice de reparto estimado para los C4 y C5 de 0,33 y 0,67 respectivamente teniendo como alimentación una carga típica a la unidad de conversión media de 70MBSPD, y asumiendo la inserción de una nueva unidad de fraccionamiento de C4/C5, se podría obtener la corriente de C5 base para cualquier disposición de procesamiento industrial, como por ejemplo, su procesamiento en el esquema propuesto en este trabajo.

Es importante señalar que, partiendo de una alimentación a la FCC de 70 MBSPD, se ha logrado estimar un flujo total de 11.3 MBSPD de corriente C5 mayor que la corriente C4, 5.6 MBSPD, y 5.1 MBSPD de olefinas reactivas C5, evidenciando claramente la gran oportunidad que tendrán las compañías en desarrollar unidades para el procesamiento de los C5, y se abre la ventana en el área de la catálisis para evaluar los catalizadores convencionales que al día de hoy se han enfocado en el craqueo de la FCC y en los butadienos.

Para el proceso de craqueo catalítico pertinente a este estudio, Figura 4.3, se sugiere sea conformado por una unidad que permitiría fraccionar la corriente de C4 y C5 proveniente de la torre Debutanizadora de FCC para obtener una corriente de pentenos con la menor disposición de trazas C4. Luego entrará a un recibidor, definido como pulmón, ya que su función es garantizar la extracción de agua en la corriente C5 que entrará al equipo principal de la propuesta, un reactor catalítico que operaría a una temperatura de 500°C.

Ahora bien, según Buyevskaya, Wolf, & Baerns (2000), disponer de una corriente C5 pura sin interferencia de otros compuestos adaptando la temperatura de reacción sobre un catalizador favorecerán las reacciones del ion carbenium para producir etilenos y propilenos, la conversión de etano a etileno, mediante un proceso de pirólisis, es de 46% llevada a altas temperaturas. Sin embargo, es claramente evidente el impacto sobre las unidades de compresión de gases pertenecientes a la unidad de FCC. Sobre este hecho se ha logrado obtener una conversión de propano a propilenos en las mismas condiciones del proceso descrito entre 2 a 5%.

Es por ello que toma fuerza la idea de obtener conversiones mayores al 15% y muy cercanas al 80%, este último es el valor real máximo reportado en una planta de FCC

de conversión media con las características y controles de proceso indicados con anterioridad. Para este proceso se ha asumido la relación de 2 en los productos de etileno y propileno como lo expone Chen et al. (2005). Y finalmente, como parte del proceso propuesto se debe incluir el diseño de una torre fraccionadora que permitirá obtener los productos deseados, etileno y propileno, en corrientes separadas. Con lo cual se lograría una flexibilidad adicional de procesamiento industrial de estas corrientes según sea lo requerido, como lo es en la industria petroquímica.

Basándonos en lo anteriormente expuesto y asumiendo un valor teórico de conversión de 80% y una relación de 2 para  $C_2= / C_3=$  se podría estimar, mediante el nuevo proceso planteado, obtener aproximadamente 1,7 MBSPD y 3,4 MBSPD como etileno y propileno, respectivamente. De esta manera, se realizaron las estimaciones de los rendimientos para este proceso de avanzada en el procesamiento de los pentenos para obtener etilenos y propilenos. Los valores estimados se presentan en la Tabla 4.4.

Si se mantuviese el 15% de conversión como rendimiento más bajo esperado los valores estimados serían aproximadamente de 0,3 MBSPD y 0,6 MBSPD para el etileno y propileno respectivamente, ver Tabla 4.5.

En ambos casos se evidencia la oportunidad de disponer de los productos por separado sin impacto sobre la unidad de FCC y la flexibilidad de enviar a cualquier unidad de procesamiento industrial estos productos. Sólo el hecho de disponer la corriente de pentenos con la menor cantidad de trazas de los otros multicomponentes se genera un importante avance en procurar unidades de procesos de corrientes  $C_5$  tal como es el caso del proceso de craqueo catalítico planteado.

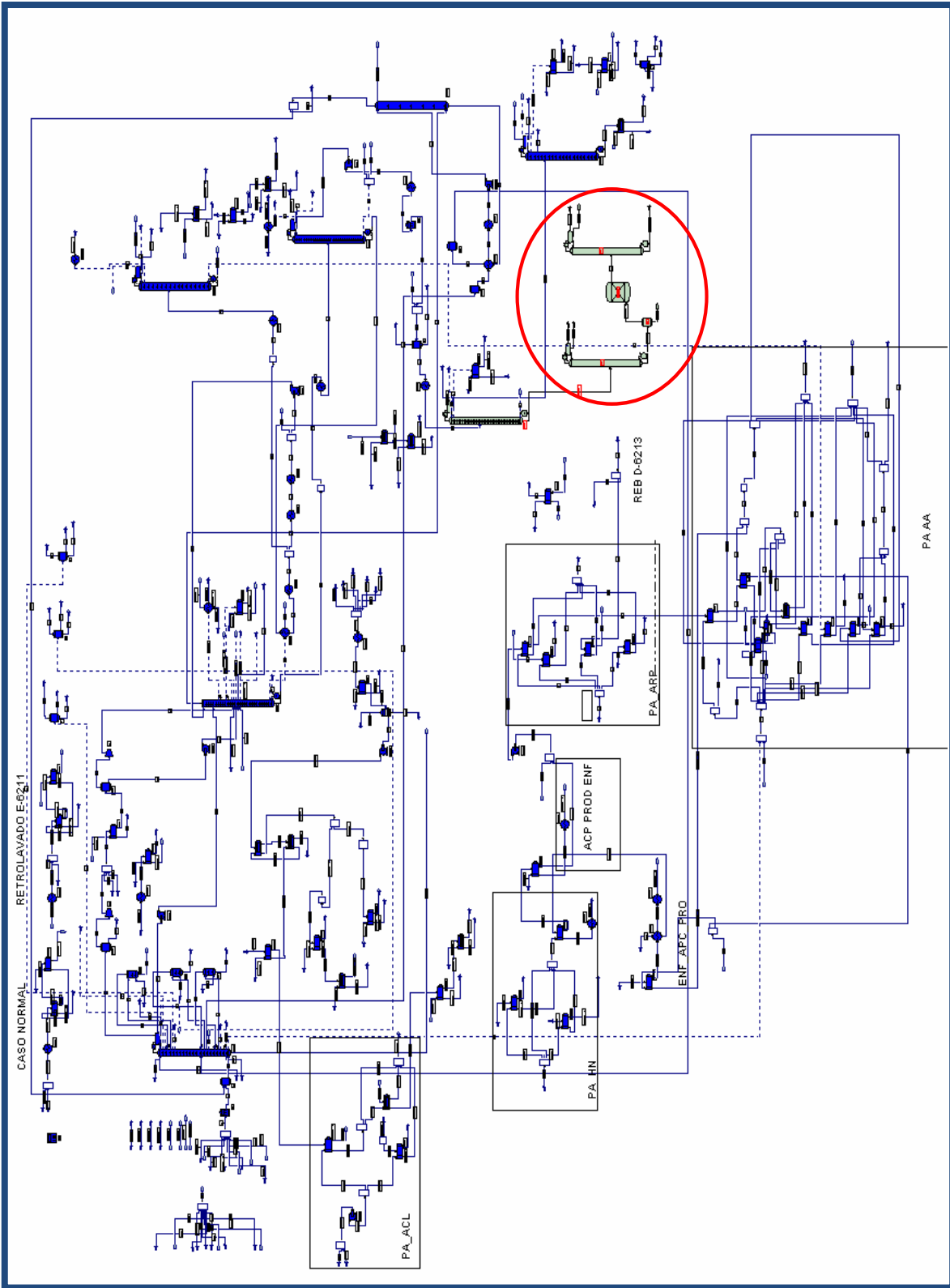


Figura 4.2. Inserción de una unidad inédita para el procesamiento de la corriente C5.

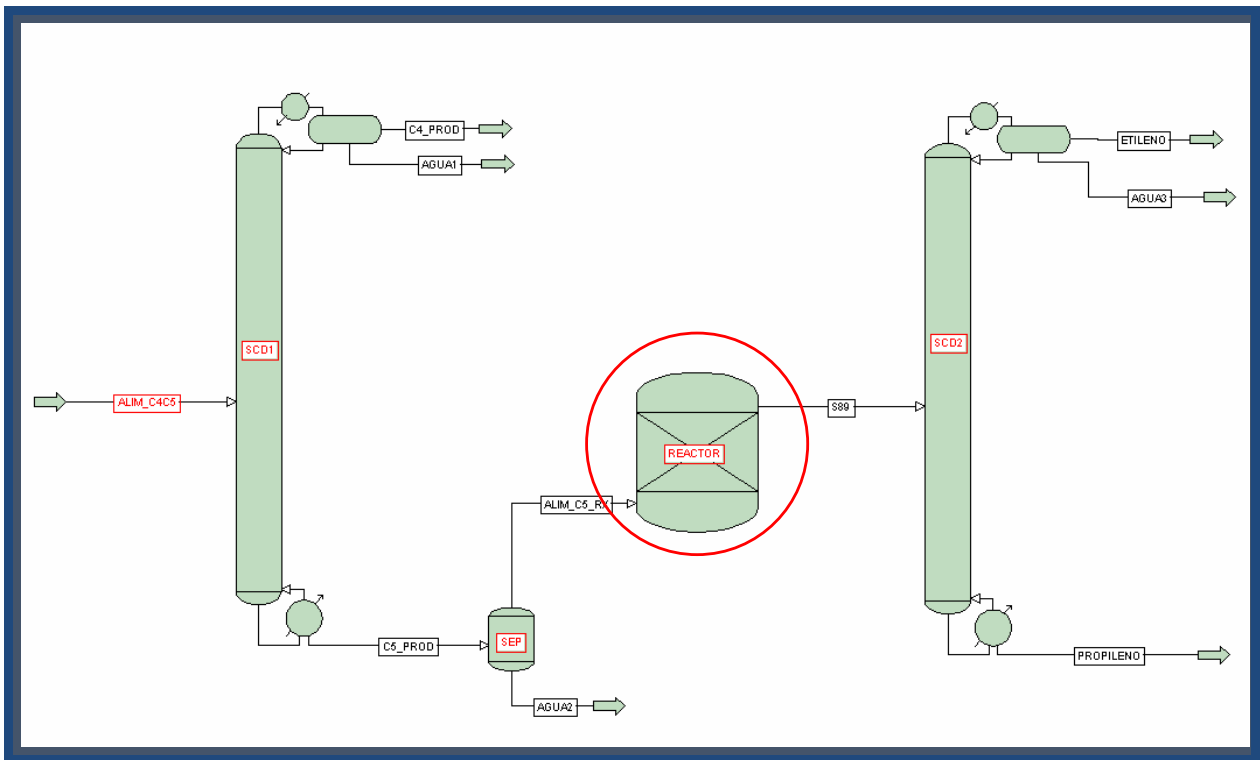


Figura 4.3. Unidades de proceso propuestas para el procesamiento de los pentenos.



Tabla 4.4

## Estimaciones del rendimiento de etileno y propileno

<i>Productos de FCC</i>	<b>C5, BPD</b>	<b>80% conv C5, BPD</b>	<b>C2=, BPD</b>	<b>C3=, BPD</b>
C2	-	-	-	-
C2=	-	-	-	-
C3	7,58	6,06	2,00	4,06
C3=	0,73	0,58	0,19	0,39
IC4	2106,35	1685,08	556,08	1129,00
NC4	1446,84	1157,47	381,97	775,51
IC4=	1284,90	1027,92	339,21	688,71
1-C4=	1136,25	909,00	299,97	609,03
T2-C4=	1732,56	1386,04	457,39	928,65
C2-C4=/OTROS C4=	1261,35	1009,08	333,00	676,09
1,3-C4==	125,03	100,03	33,01	67,02
NC5	437,62	350,09	115,53	234,56
IC5	2740,12	2192,10	723,39	1468,71
CYC5	0,00	0,00	0,00	0,00
2M-1C4=	646,31	517,05	170,63	346,42
2M-2C4=	821,98	657,58	217,00	440,58
3M-1C4=	236,69	189,35	62,49	126,87
1C5=	309,77	247,82	81,78	166,04
T2-C5=	704,52	563,62	185,99	377,62
C2-C5=	373,08	298,46	98,49	199,97
CYC5=/OTHER C5=	-	-	-	-
1,2-C5==	0,44	0,35	0,11	0,23
ISOPRENO	-	-	-	-
C-1,3-C5==	2,20	1,76	0,58	1,18
T-1,3-C5==	8,48	6,78	2,24	4,54
CYC5==	37,25	29,80	9,83	19,96
C6+ EN OLEF.	29,17	23,33	7,70	15,63
<b>TOTAL</b>	<b>11.308,88</b>	<b>9.047,10</b>	<b>2.985,54</b>	<b>6.061,56</b>
		<b>5054,76</b>	<b>1668,07</b>	<b>3386,69</b>

Tabla 4.5

## Rendimiento etileno y propileno a 80% y 15% de conversión para C5

Productos de FCC	C5, BPD	80% conv C5, BPD	C2=, BPD	C3=, BPD	15% conv C5, BPD	C2=, BPD	C3=, BPD
C2	-	-	-	-	-	-	-
C2=	-	-	-	-	-	-	-
C3	7,58	6,06	2,00	4,06	1,14	0,37	0,76
C3=	0,73	0,58	0,19	0,39	0,11	0,04	0,07
IC4	2106,35	1685,08	556,08	1129,00	315,95	104,26	211,69
NC4	1446,84	1157,47	381,97	775,51	217,03	71,62	145,41
IC4=	1284,90	1027,92	339,21	688,71	192,73	63,60	129,13
1-C4=	1136,25	909,00	299,97	609,03	170,44	56,24	114,19
T2-C4=	1732,56	1386,04	457,39	928,65	259,88	85,76	174,12
C2-C4=/OTROS C4=	1261,35	1009,08	333,00	676,09	189,20	62,44	126,77
1,3-C4==	125,03	100,03	33,01	67,02	18,76	6,19	12,57
NC5	437,62	350,09	115,53	234,56	65,64	21,66	43,98
IC5	2740,12	2192,10	723,39	1468,71	411,02	135,64	275,38
CYC5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2M-1C4=	646,31	517,05	170,63	346,42	96,95	31,99	64,95
2M-2C4=	821,98	657,58	217,00	440,58	123,30	40,69	82,61
3M-1C4=	236,69	189,35	62,49	126,87	35,50	11,72	23,79
1C5=	309,77	247,82	81,78	166,04	46,47	15,33	31,13
T2-C5=	704,52	563,62	185,99	377,62	105,68	34,87	70,80
C2-C5=	373,08	298,46	98,49	199,97	55,96	18,47	37,49
CYC5=/OTHER C5=	-	-	-	-	-	-	-
1,2-C5==	0,44	0,35	0,11	0,23	0,07	0,02	0,04
ISOPRENO	-	-	-	-	-	-	-
C-1,3-C5==	2,20	1,76	0,58	1,18	0,33	0,11	0,22
T-1,3-C5==	8,48	6,78	2,24	4,54	1,27	0,42	0,85
CYC5==	37,25	29,80	9,83	19,96	5,59	1,84	3,74
C6+ EN OLEF.	29,17	23,33	7,70	15,63	4,37	1,44	2,93
<b>TOTAL</b>	<b>11.308,88</b>	<b>9.047,10</b>	<b>2.985,54</b>	<b>6.061,56</b>	<b>4.849,25</b>	<b>1.600,25</b>	<b>3.249,00</b>
		<b>5054,76</b>	<b>1668,07</b>	<b>3386,69</b>	<b>947,77</b>	<b>312,76</b>	<b>635,00</b>

DETERMINAR LA INFLUENCIA DE LA DIFUSIÓN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA EL SISTEMA DE CRAQUEO CATALÍTICO DE AMILENOS A ESCALA BANCO.

### Planta banco

Para los ensayos experimentales referidos al craqueo catalítico de amilenos, se contó con una planta a escala banco ubicada en las instalaciones del centro de investigaciones de Petróleos de Venezuela, Intevp – filial de PDVSA. Esta planta ha sido diseñada para el craqueo catalítico de naftas livianas, incluyendo los amilenos (C5) para producir principalmente olefinas livianas de alto interés comercial. Además, se obtienen naftas que pueden ser valorizadas como gasolina o como fuente de BTX.

## Síntesis y caracterización del catalizador

Un catalizador tipo zeolita MFI ha sido modificado usando el método de intercambio iónico bajo el número de patente US 5254327 A, tratado con una solución de sulfato de amonio 1M ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en agitación continua por dos horas con reflujo. Luego, la zeolita fue filtrada y lavada. La muestra fue secada a 120 °C por 12 horas y calcinada a 700 °C por 5 horas.

La zeolita MFI modificada mostró un área específica de 383 m<sup>2</sup>/g usando el método BET, una relación molar Si/Al de 37 determinado a través de análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) y menos de 0,5 % peso de concentración de sodio bajo la técnica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP). La estructura típica del sólido referido a la zeolita MFI se muestra en la Figura 4.4

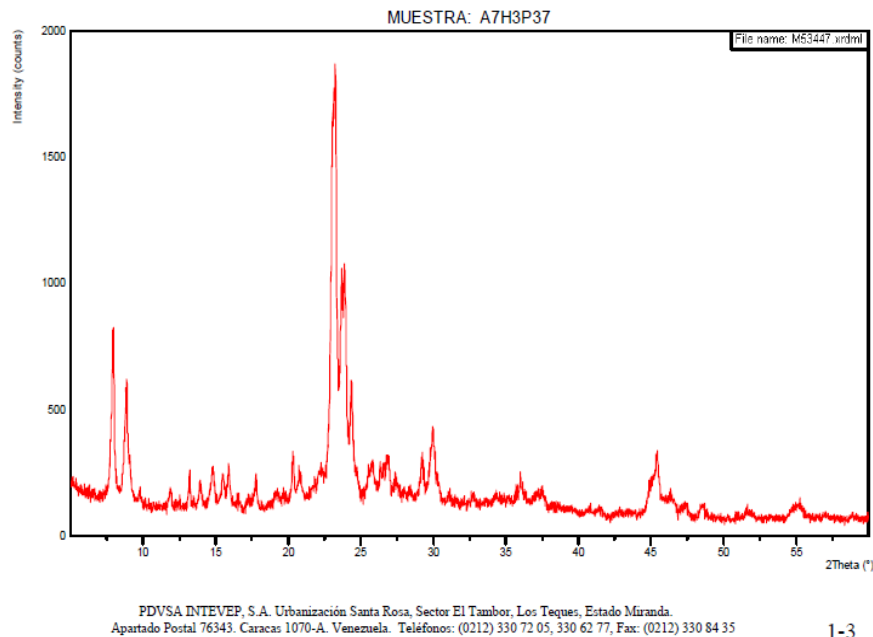


Figura 4.4. Difractograma típico del sólido zeolita MFI

## Proceso Catalítico

---

El proceso de craqueo catalítico fue llevado en escala banco. El reactor fue construido en acero inoxidable con capacidad de 25 ml. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 4.6.

En la Figura 4.5 se muestra un esquema de la planta y para un mejor entendimiento del proceso, se ha dividido en tres zonas: zona 1 (alimentación), zona 2 (reacción) y zona 3 (separación de efluentes del reactor y productos líquidos) las cuales se describen a continuación:

### Zona 1: Alimentación.

Está conformada por dos (2) tanques de vidrio TK1101 y TK1102, para almacenar la carga de agua desmineralizada, con una capacidad de 3000 ml. Estos tanques tienen una conexión para el suministro de nitrógeno como gas de inertización.

El sistema de alimentación está dotado por dos (2) bombas analíticas (P1101 y P1102), las cuales son utilizadas para el suministro de eluyentes en sistemas HPLC (high performance liquid chromatography), tienen un elevado grado de precisión, fiabilidad y un caudal de eluyente constante. La P1101 se utiliza para el bombeo de la carga y la P1102 para el manejo del agua desmineralizada.

### Zona 2: Reacción.

El reactor opera en forma isotérmica, para ello se dispone de un horno eléctrico infrarrojo el cual se encuentra programado por un controlador de proceso ubicado en el panel de control.

Para llevar a cabo el proceso de craqueo se utiliza un reactor de acero inoxidable (R1101) con una capacidad que varía desde 10ml hasta 25ml, soporta hasta 3000 psig y posee dos (2) termocuplas en la pared para control de temperatura.

El reactor utiliza diferentes tipos de lechos, como lo son la lana de vidrio, cerámica y el catalizador como superficie de reacción. En la Figura 4.6 se muestra una ilustración del lecho catalítico del reactor para un volumen de 15 ml.

Zona 3: Separación de efluentes del reactor y recepción de producto líquido.

A la salida del reactor R1101 el sistema cuenta con un intercambiador de calor (E11010 cuya corriente de enfriamiento proviene de un criostato C1101 y utiliza como refrigerante una mezcla 50% agua + 50% etilenglicol.

El producto de reacción enfriado pasa al separador gas-líquido V-1101 donde se separa la corriente craqueada. La parte gaseosa pasa por una trampa de gases donde se recolecta el producto gaseoso que es enviado al cromatógrafo de gases para realizar análisis posterior.

El producto líquido proveniente del separador V1101 es recolectado en los tanques TK1103 o TK1104 de 3000 ml y 500 ml de capacidad, respectivamente, con la finalidad de realizar balances de masa.

Para los tratamientos realizados se dispuso de información sobre condiciones de operación del proceso basada en experiencias preliminares para la evaluación del craqueo catalítico de amilenos donde se encontró estabilidad en el mismo. Esta información se presenta en la Tabla 4.6 y permitió establecer una guía para elaborar el esquema de diseño para los experimentos sin ser limitativo.

Tabla 4.6

Condiciones de operación en experiencias preliminares en el craqueo catalítico de amilenos a escala banco – Intevap

Variable	Condición de operación
Relación hidrocarburo/agua	2, 4, 6
Velocidad espacial, h <sup>-1</sup>	2, 3, 6
Temperatura de reacción, °c	500, 600, 700

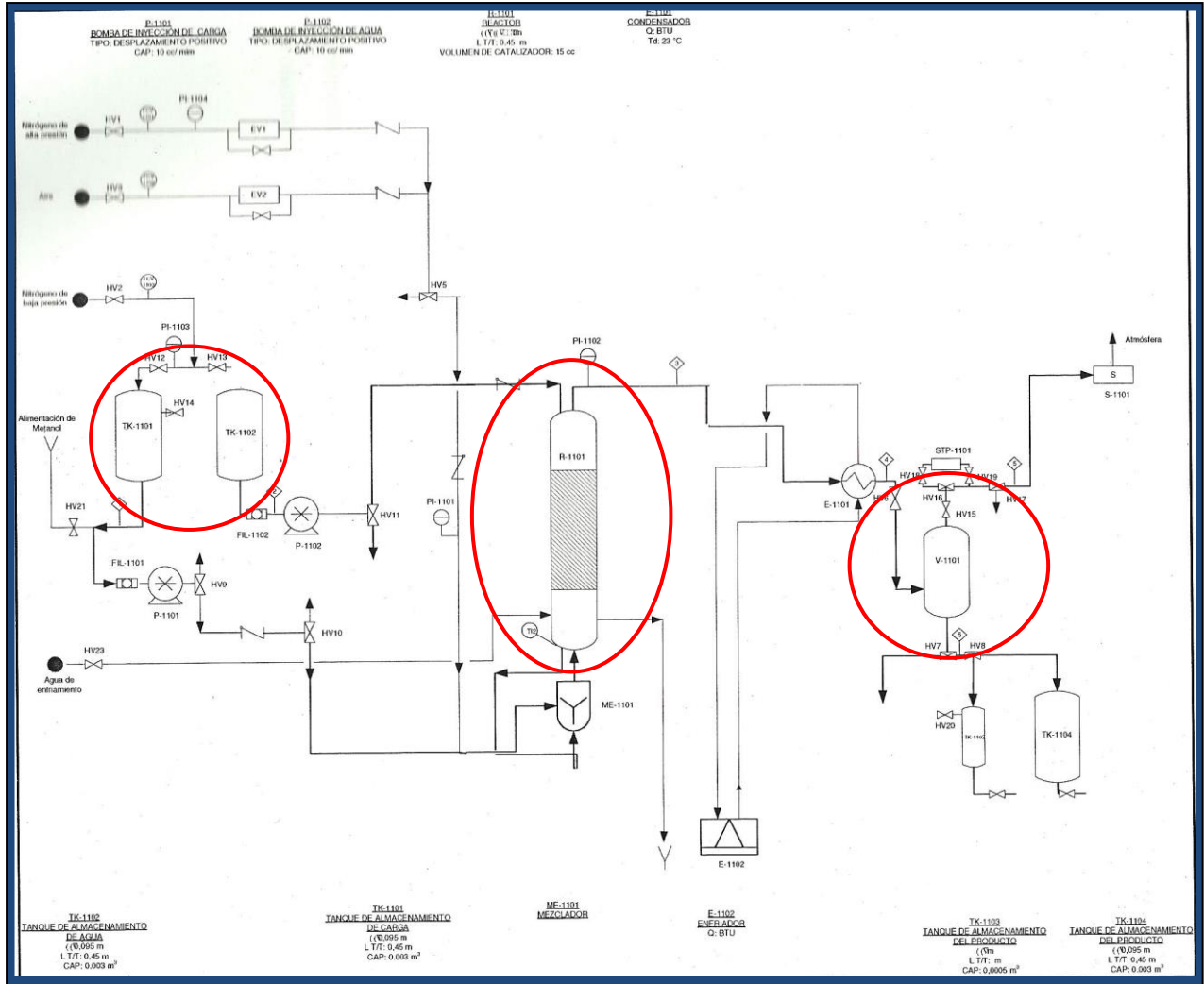


Figura 4.5. Esquema planta banco craqueo de amilenos – Intevap

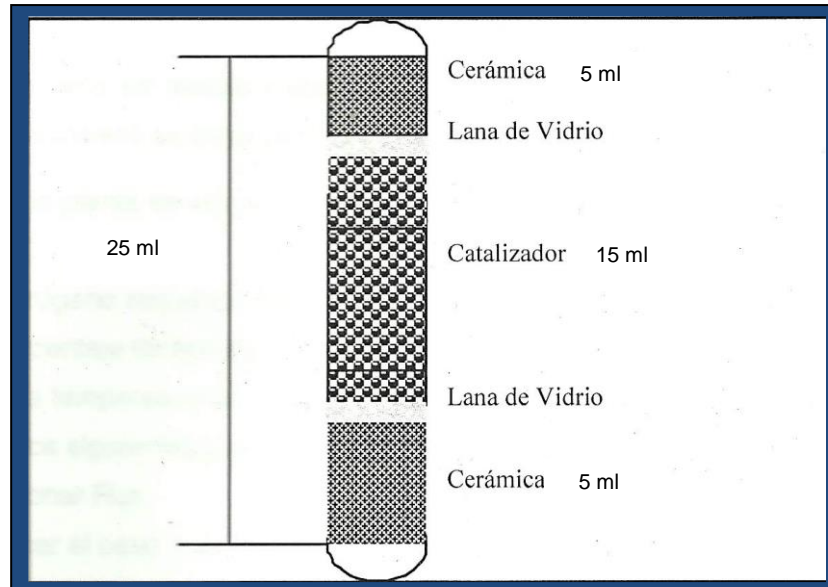


Figura 4.6. Esquema del lecho catalítico del reactor. Planta banco – Intevep

### Corridas

Los datos cinéticos y del catalizador empleado son necesarios para estimar las velocidades de reacción en los reactores químicos, así como también para su diseño. En el caso particular del craqueo catalítico fluidizado el reactor principal toma lugar en la zona de elevación del reactor operado desde el reactor de lecho fijo desde los datos de planta banco bajo condiciones controladas en un laboratorio (Jimenez-García et al. 2007).

Para la determinación de la influencia del fenómeno de difusión sobre el régimen cinético en el craqueo de naftas livianas soportado en un catalizador en desarrollo por Intevep, se diseñó un conjunto de experimentos para ensayar a escala banco y determinar la influencia de la difusión (resistencia del poro, gradiente de temperatura y concentración de película) en la velocidad de reacción para el sistema de craqueo catalítico de amilenos a escala banco manteniendo la consideración de marginalidad en los perfiles de presión axial y radial, y el perfil de temperaturas radiales (Van Geem et al. 2007). Los experimentos se presentan en la Tabla 4.7.

Es importante destacar que el diseño de experimentos elaborado permitió evaluar la influencia de la difusión en el proceso estudiado sin que correspondiera a algún diseño factorial rígido y predeterminado, ya que este implicaba un número mayor de tratamientos y por ende las horas-hombre y las del proceso superaban las expectativas de uso en los equipos, reactivos y personal calificado involucrado en este estudio y pertenecientes a Intevep.

Tabla 4.7

## Diseño de experimentos

ENSAYO	CONDICIONES DE OPERACIÓN					
	TEMPERATURA, °C	VELOCIDAD ESPACIAL, h <sup>-1</sup>	VOLUMEN CATALIZADOR, ml	TAMAÑO PARTÍCULA, mm	FLUJO ALIMENTACIÓN, ml/min	FLUJO AGUA, ml/min
1A	500	4	15	1,2	1	0,5
1A 600	600	4	15	1,2	1	0,5
1B	500	6	10	1,2	1	0,5
2B	500	4	10	1,2	0,66	0,33
1C	500	12	5	1,2	1	0,5
2A	500	4	5	1,2	0,33	0,165
4A	500	4	15	<b>0,25</b>	1	0,5
5A	500	3	20	0,6	1	0,5
5B	500	4	20	0,6	1,33	0,665
4B	500	4	15	0,6	1	0,5
3A	500	4	10	0,6	0,66	0,33
3B	500	6	10	0,6	1	0,5

Las corridas experimentales se realizaron en la planta tipo banco ubicada en las instalaciones de Intevep referidas al craqueo de un refinado de la unidad de TAME usando un catalizador en desarrollo por esta filial de PDVSA, siguiendo los protocolos y estándares de ensayo normados y establecidos en el ámbito nacional e internacional para este tipo empresa.

Las informaciones de los protocolos y estándares usados, así como información técnica del laboratorio, del proceso en detalle y del catalizador en desarrollo son catalogadas como confidenciales y de uso exclusivo de Intevep-filial de Petróleos de Venezuela, S.A.

## RESULTADOS DE LAS CORRIDAS EXPERIMENTALES

Los resultados de laboratorio correspondientes a las corridas experimentales referidas al diseño de experimentos indicado previamente se presentan de manera tabulada desde la Tabla 4.8 a la Tabla 4.19



























Tabla 4.19  
Experimento 5B

		Alimentación	producto	producto	producto	producto	producto	producto
Velocidad espacial	h <sup>-1</sup>	<b>Refinado de Tame</b>	4	4	4	4	4	4
Volumen de catalizador	ml		20	20	20	20	20	20
Tamaño de partícula	mm		0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Estatus catalizador			Fresco	Fresco	Fresco	Fresco	Fresco	Fresco
Temp. lecho catalítico	°C		<b>500</b>	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>500</b>
Tiempo de corrida	horas		0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	6 h
Presión de sistema	atm		1	1	1	1	1	1
Flujo de alimentación	ml/min		1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33
Flujo de agua	ml/min		0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
<b>Componentes Rendimientos</b>								
<b>Rendimientos</b>	<b>% p/p</b>							
Hidrógeno		-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Oxígeno		-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Nitrógeno		-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO <sub>2</sub>		-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Acetileno		-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO <sub>2</sub>		-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Metano</b>		-	0,300	0,252	0,238	0,200	0,125	0,074
Etano		-	0,499	0,502	0,456	0,398	0,293	0,208
<b>Etileno</b>		-	6,485	5,810	5,561	4,477	4,508	4,667
Propano		-	1,870	1,258	1,029	0,930	0,857	0,719
<b>Propileno</b>		-	18,247	16,115	15,238	13,678	13,295	13,605
Isobutano		1,746	1,515	1,482	1,365	1,521	1,518	1,595
n-Butano		3,754	3,640	3,080	3,434	3,586	3,410	3,197
2-t-Buteno		5,481	3,439	3,433	3,453	3,477	3,494	3,584
1-Buteno		0,000	3,764	3,758	3,780	3,806	3,824	3,923
Isobuteno		1,120	4,580	4,573	4,599	4,631	4,653	4,774
2-c-Buteno		4,648	1,582	1,580	1,589	1,600	1,607	1,649
1,3-Butadieno		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
n-Pentane		6,098	6,111	6,266	6,180	6,265	6,293	6,482
i-Pentane		45,884	46,456	47,285	47,857	50,890	52,438	52,389
3-Methylbutene-1		1,149	0,002	0,039	0,057	0,063	0,067	0,072
Pentene-1		3,141	0,004	0,098	0,144	0,158	0,170	0,182
2-Methylbutene-1		0,347	0,011	0,245	0,360	0,395	0,425	0,455
t-Pentene-2		12,799	0,008	0,191	0,281	0,308	0,331	0,355
c-Pentene-2		2,644	0,004	0,102	0,150	0,165	0,177	0,190
2-Methylbutene-2		0,000	0,020	0,458	0,675	0,739	0,795	0,851
3,3-Dimethylbutene-1		6,062	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cyclopentene		1,623	0,229	0,310	0,483	0,423	0,476	0,343
Cyclopentane		3,504	1,232	3,164	3,071	2,292	1,244	0,687
<b>Total Olefina C5</b>		31,269	1,511	4,607	5,221	4,541	3,685	3,135
C6		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total		100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

En las Tablas 4.8 a la 4.19 se observa claramente para todos los ensayos experimentales la producción de compuestos livianos bajo su ausencia en la alimentación al proceso, como lo son el metano, etano, etileno, propano y propileno.

Cabe destacar que los hidrocarburos ramificados y cíclicos tienen preferencia a ser adsorbidos en las intersecciones de los canales de las zeolitas MFI reduciendo así la

movilidad de los alcanos lineales (Krishina & van Baten, 2008) y (Schuring et al., 2001) propiciando así la movilidad y adsorción de los hidrocarburos tipo no lineales.

Así, las propiedades de adsorción de los componentes y la estructura de la red de la zeolita juegan un rol importante en el comportamiento de las mezclas de multicomponentes en zeolitas (Schuring et al., 2001).

Para el etileno y propileno, productos de interés para este estudio, se logra obtener alrededor de 4 %p/p y 13 %p/p respectivamente, luego de alcanzar la estabilización del proceso para cada ensayo a las 6 horas del tratamiento, y una disminución del contenido de amilenos de un 75% para el tratamiento 1A a 500 °C y 85% a 600°C, evidenciando la selectividad del proceso para la producción de etilenos y propilenos partiendo de amilenos.

La selectividad a olefinas livianas, como es el caso del etileno y el propileno, inducen a soportar la importancia del tamaño del poro de la zeolita para el proceso de craqueo catalítico (Li et al., 2007) y donde las reacciones de craqueo ocurren en la cavidad intracristalina de la zeolita y las propiedades de forma (shape selective y molecular sieve) juegan un rol primordial en el proceso (Haag, 1994) entendiéndose así la importancia en la caracterización físico – químico de las zeolitas para el proceso de craqueo catalítico, destacando la influencia de la estructura del poro en la adsorción del hidrocarburo y selectividad del producto (Olson et al., 1981).

---

## DETERMINACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN PARA EL RÉGIMEN CINÉTICO

---

Para las determinaciones de las velocidades de reacción en el régimen cinético de cada experimento se operó la ecuación teórica (3.2) usando información indicada en las Tablas 4.8 a la 4.19, como fueron el flujo de alimentación, el contenido de etileno y propileno producido y el volumen usado de catalizador. Sabiendo la densidad y peso molecular de la alimentación, 0,61 g/ml y 70,1 respectivamente. En el anexo 1 se muestra el cálculo típico para la determinación de la velocidad de reacción.

El comportamiento de las velocidades de reacción para el régimen cinético estudiado en el proceso en cada tratamiento se muestra en las Figuras 4.7 a la 4.18 con sus respectivas Tablas de datos.

Las gráficas de velocidad de reacción mostradas para los productos etileno y propileno presentan un comportamiento lineal en función de la concentración de los productos. Esto permite inferir una ecuación de orden 1 para la cinética de reacción la cual concuerda con lo expuesto en el trabajo de Kunzru & Pant (1997) y Sedran & de la Puente (1996).

El comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno a 500 y 600 °C es mostrado en las Figuras 4.8 y 4.9 donde puede ser observado que el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de los productos es marginal para el intervalo estudiado obteniendo una producción de etileno y propileno alrededor de 4,5 %p/p y 13,5 %p/p respectivamente, y para las olefinas C5 alrededor de un 25 %p/p en desaparición, esto representa un rendimiento del 85% para el proceso planteado. Adicionalmente, es hacer notar la casi invariabilidad de la cantidad de olefinas C4 contenidas en la alimentación después de la reacción, lo cual es indicativa del proceso selectivo sobre las olefinas C5.

Debido al efecto marginal de la temperatura sobre el rendimiento de los productos estudiados toma lugar la evidencia del rol que desempeña el proceso de difusión sobre la velocidad de reacción y su importancia en el proceso de catálisis.

Este fenómeno podría atribuirse al diseño del catalizador en desarrollo que permite mantener el comportamiento de la velocidad de reacción durante el proceso a temperatura de reacción. Bajo este enfoque, Weisz (1959) ha expuesto que la dependencia temperatura - energía de activación aparente, puede ser modificada por el efecto de la difusión soportando así la importancia en el diseño del catalizador sobre la relación temperatura – energía de activación a la velocidad de reacción.

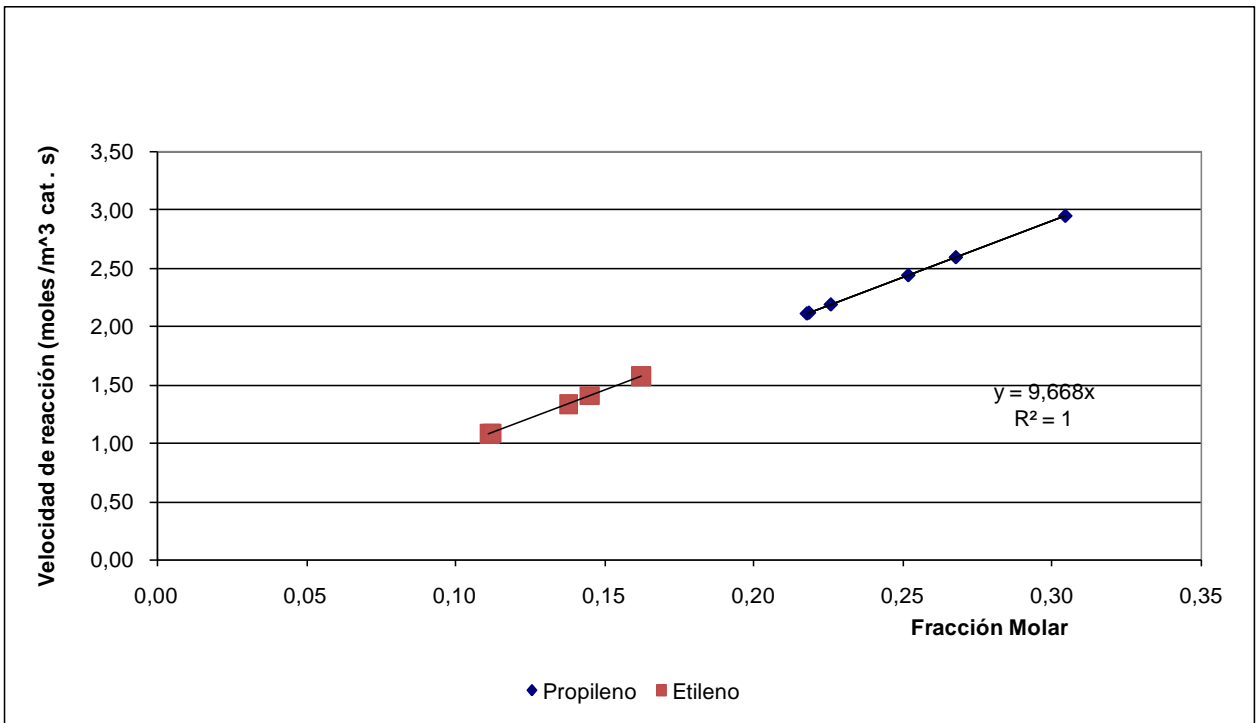


Figura 4.7. Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno. Ensayo experimental 1A

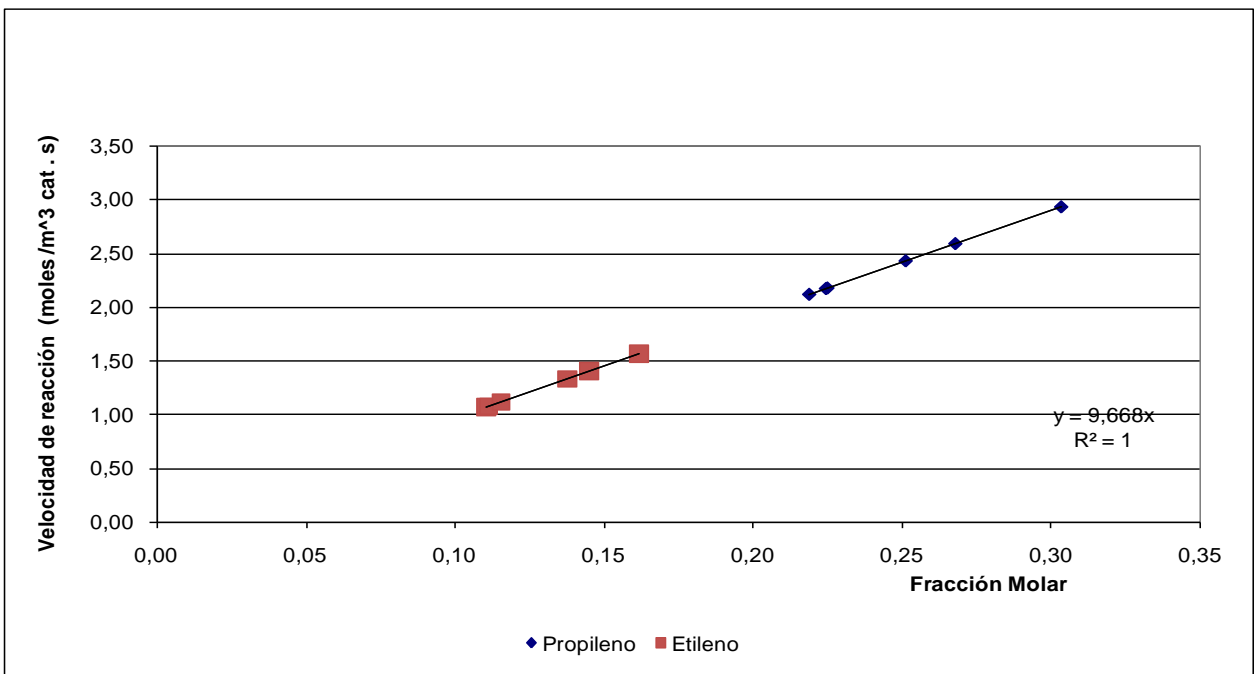


Figura 4.8. Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno. Ensayo experimental 1A 600

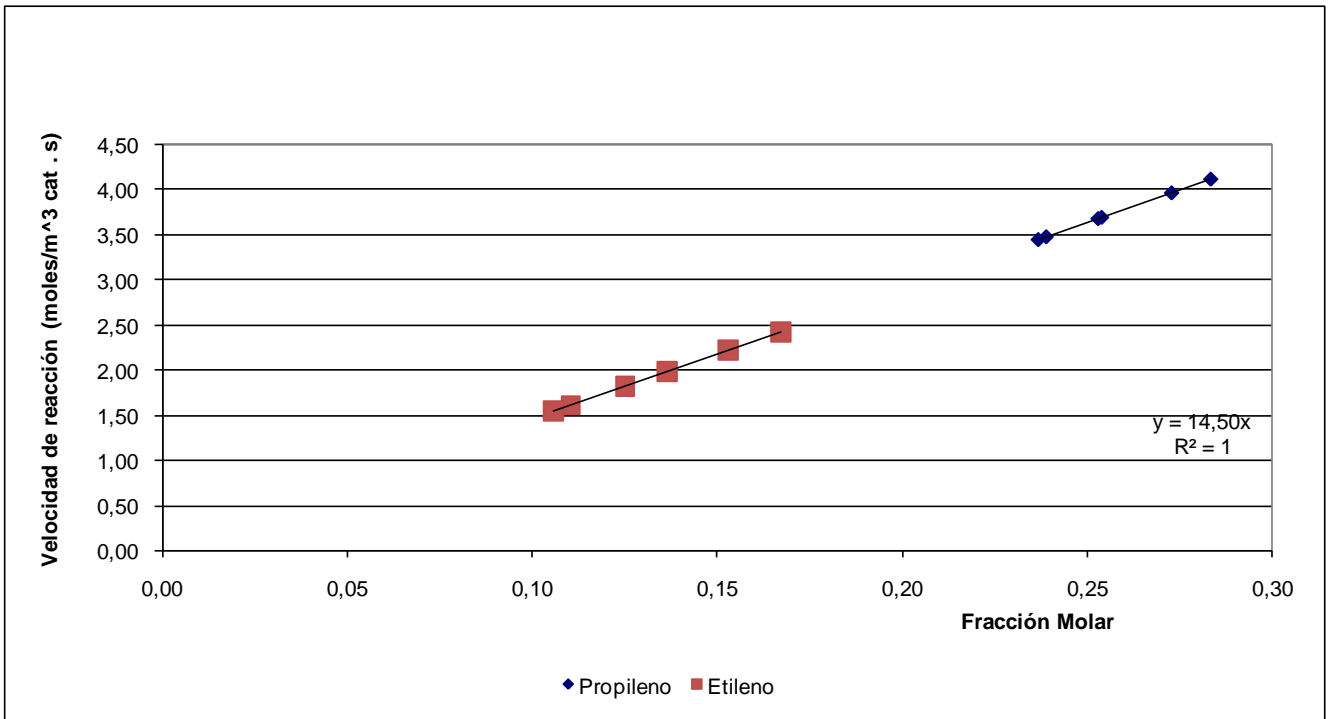


Figura 4.9. Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno. Ensayo experimental 1B

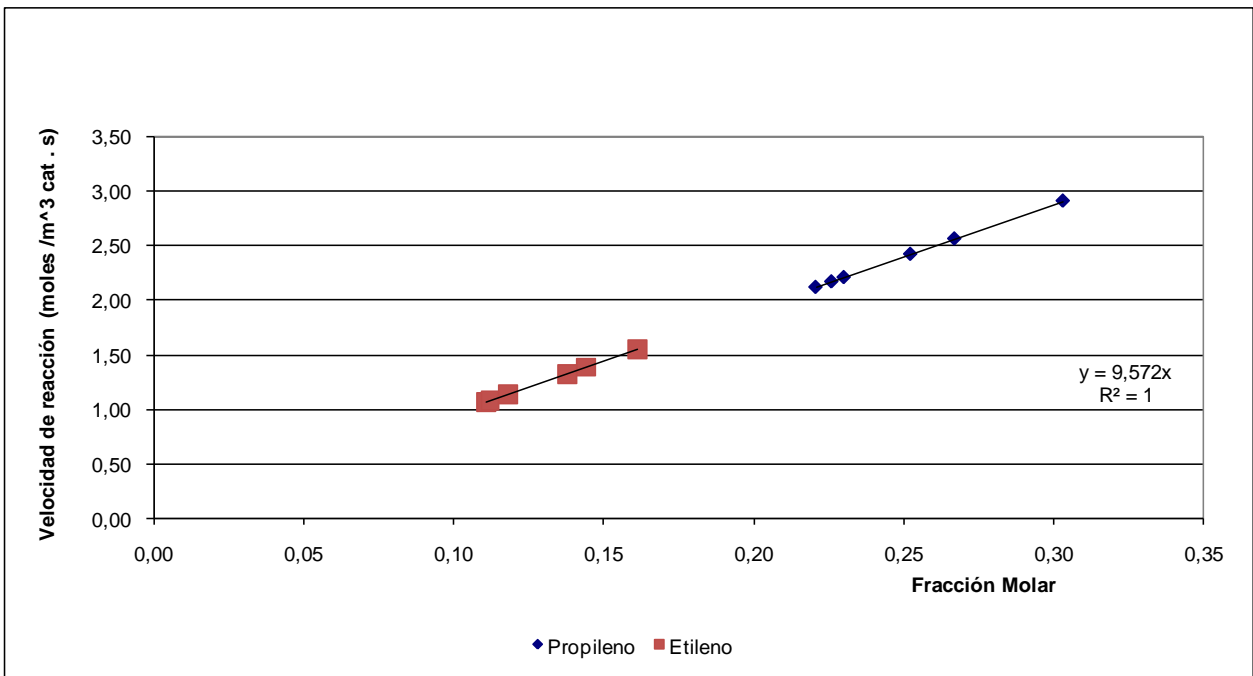


Figura 4.10. Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno. Ensayo experimental 2B



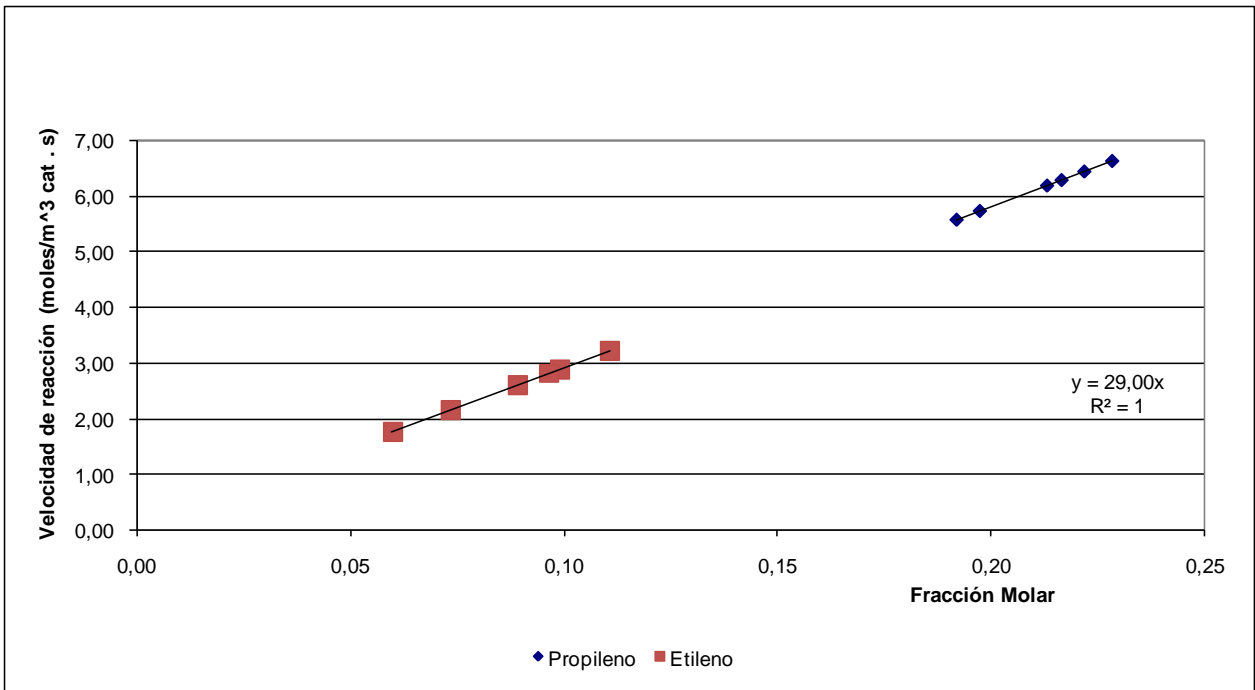


Figura 4.11. Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno.  
Ensayo experimental 1C

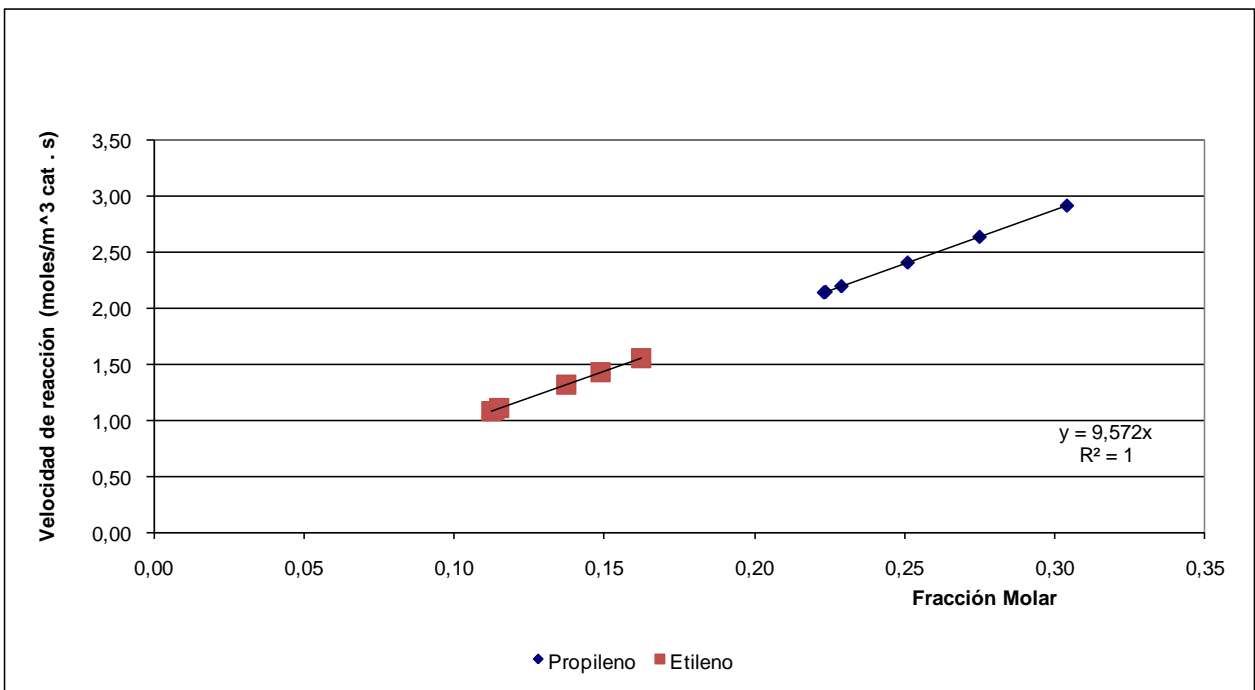


Figura 4.12. Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno.  
Ensayo experimental 2A

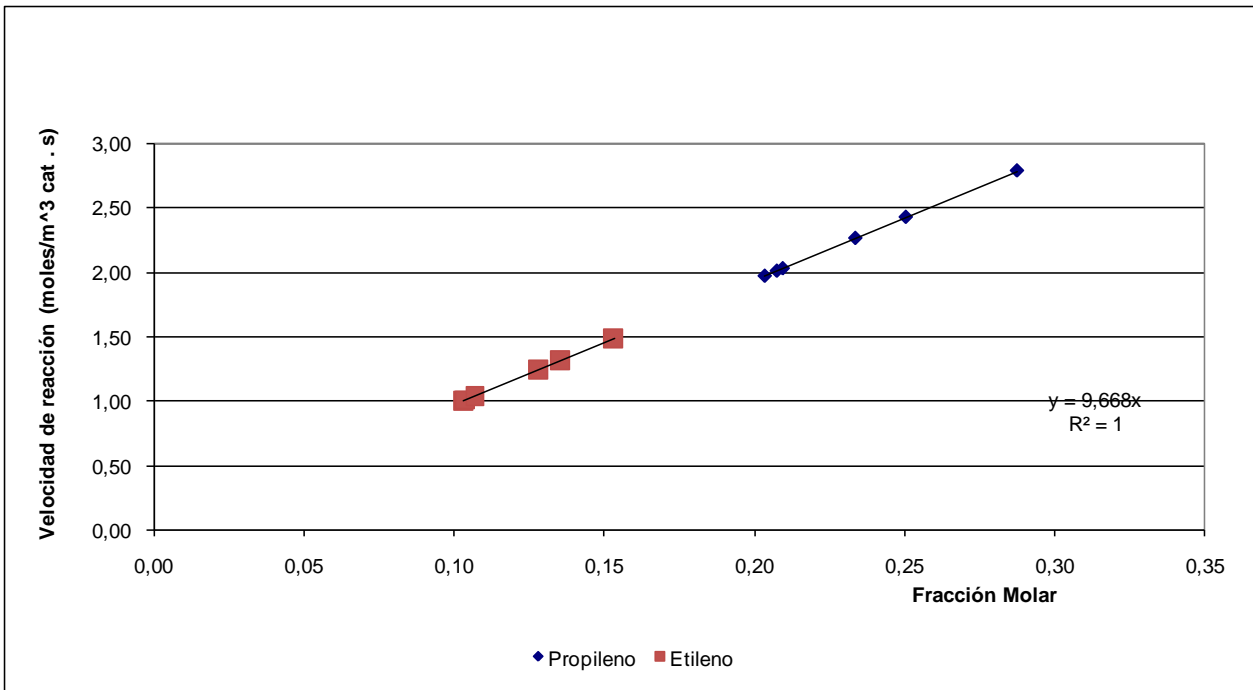


Figura 4.13. Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno.  
Ensayo experimental 4A

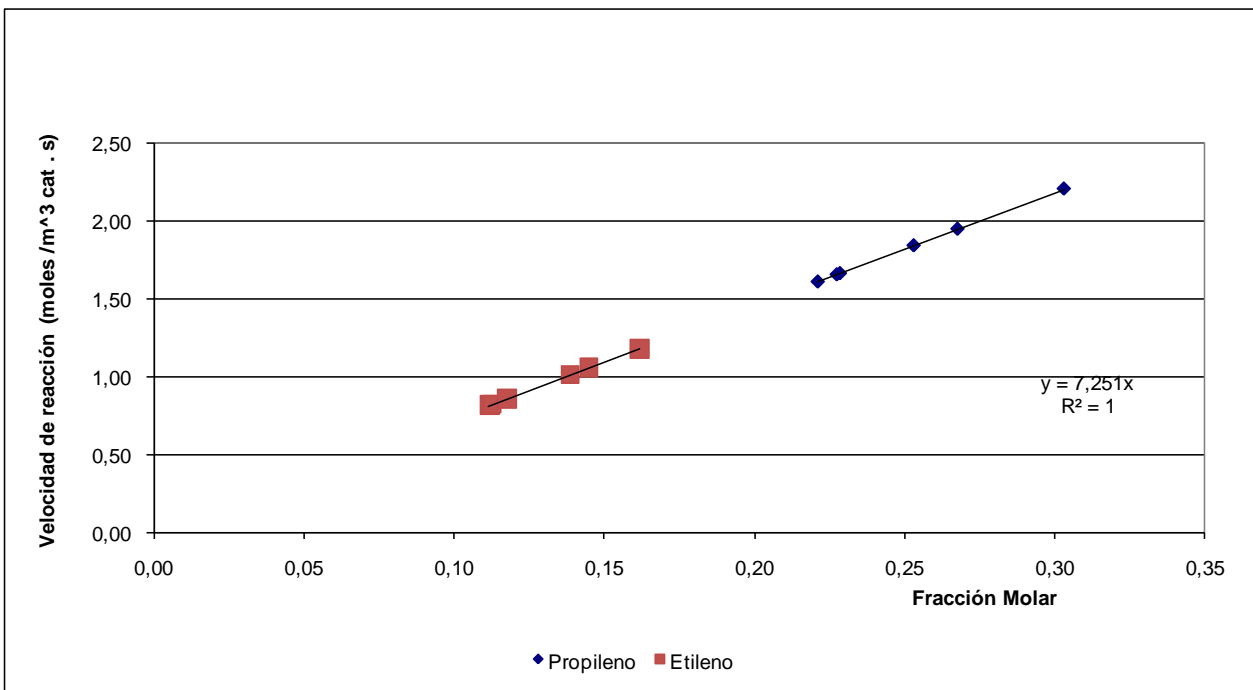


Figura 4.14. Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno.  
Ensayo experimental 5A

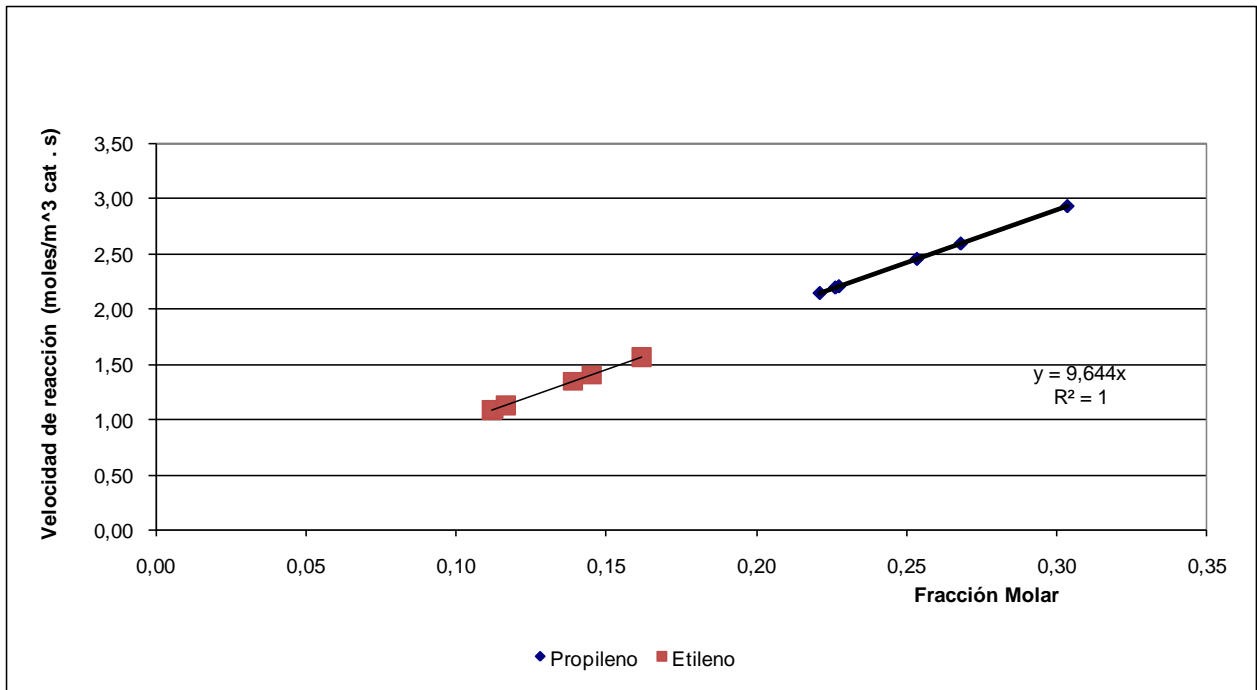


Figura 4.15. Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno.  
Ensayo experimental 5B

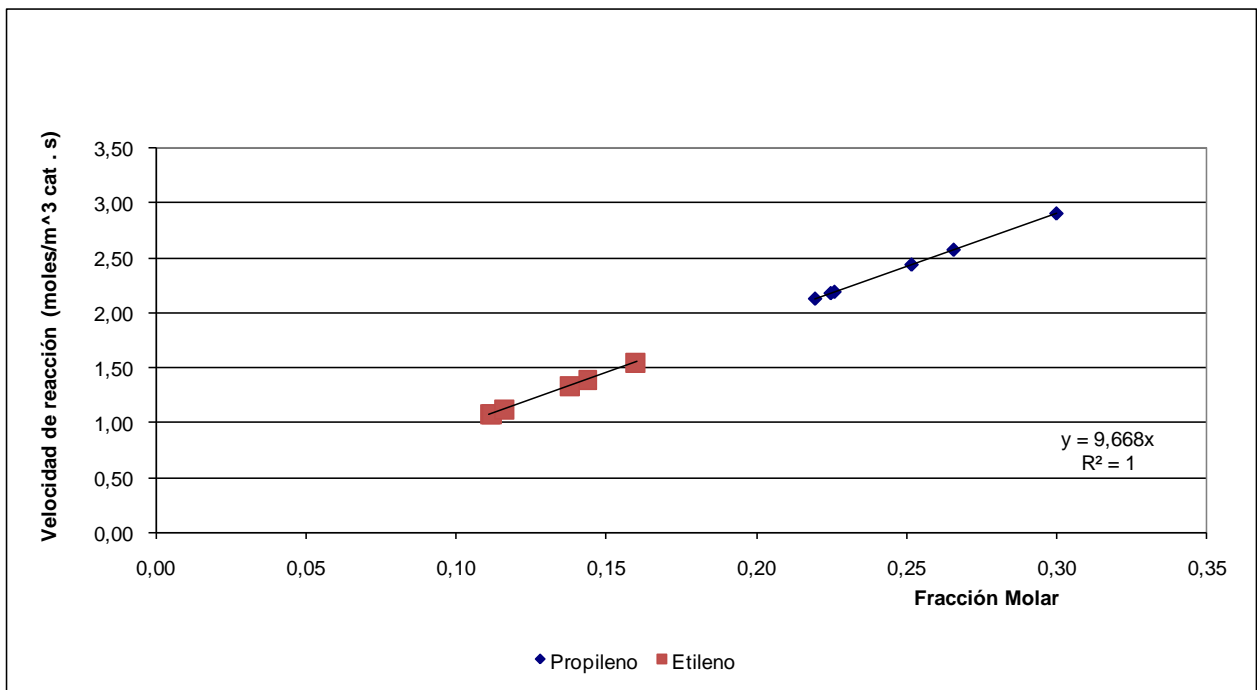


Figura 4.16. Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno.  
Ensayo experimental 4B

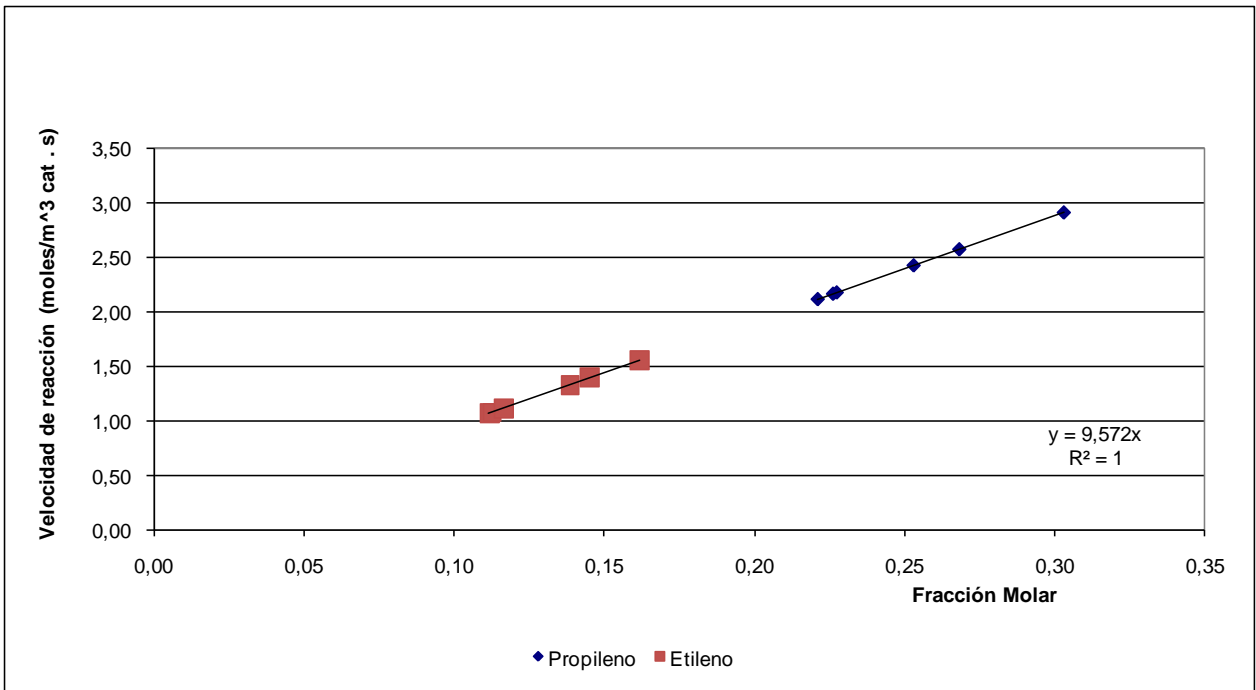


Figura 4.17. Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno.  
Ensayo experimental 3A

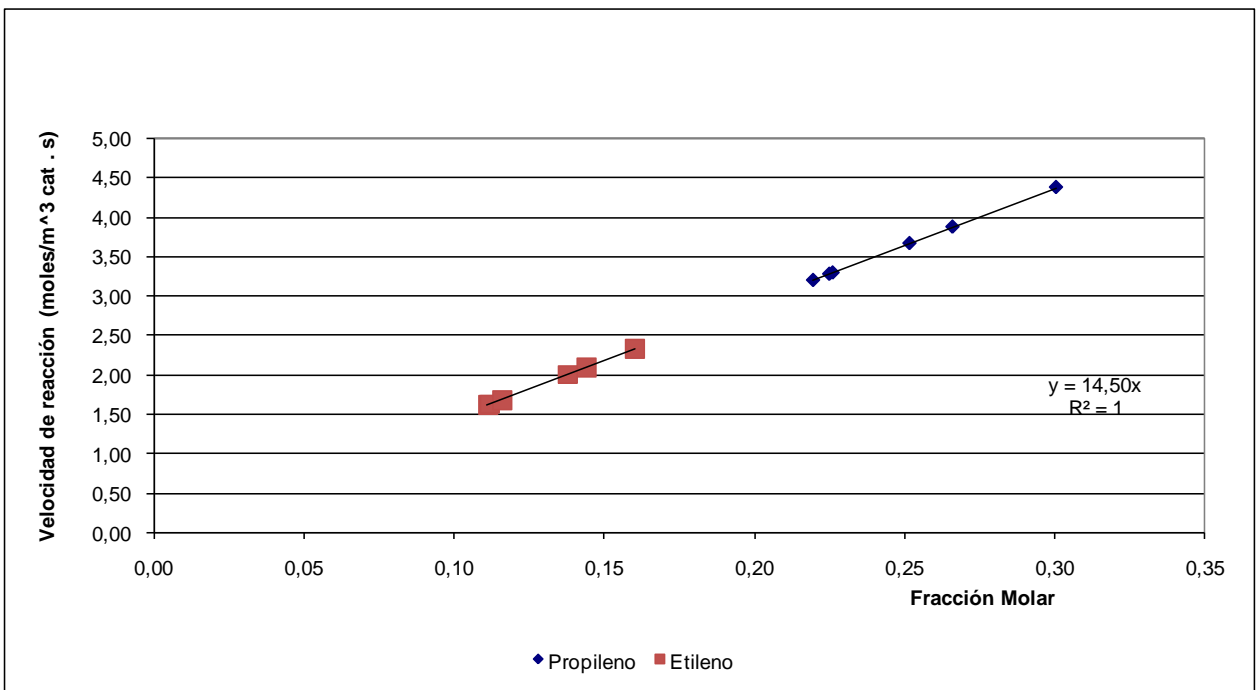


Figura 4.18. Comportamiento de la velocidad de reacción para el etileno y propileno.  
Ensayo experimental 3B

Este trabajo de investigación no pretende determinar la energía de activación en cada etapa elemental de la reacción. Investigaciones anteriores, Chen et al. (2014), Mazar et al. (2013), Ratkiewicz (2011), Li & East (2005), Hunter & East (2002), Frash et al., (1998), han realizado determinaciones y estudios en el cálculo de la energía de activación usando los protocolos de teoría de densidad funcional y otros métodos de estimación computacional. Estos estudios muestran cómo las reacción de beta escisión en radicales alquil concurren sobre las consideraciones mecanísticas, tal como los estados de transición vía ion carbenium, donde el estado inicial y final son representados por especies alquiloxi con enlace covalente entre átomo carbón desde el hidrocarburo y el oxígeno de la zeolita.

El foco de esta investigación es mostrar, desde el punto de vista del proceso industrial, una estimación de la energía de activación basada en la correlación de Arrhenius a niveles térmicos diferentes para la reacción total del proceso para la cual las velocidades de reacción fueron determinadas usando datos experimentales donde es asumida la combinación de las velocidades de reacción para las etapas elementales con sus niveles de energía.

La energía de activación, usando el principio de Arrhenius y operando la ecuación (3.1) con la información de las Figures 4.7 y 4.8, fue de 1,7 kJ/mol. El cálculo típico para esta estimación es mostrado en el anexo 2.

El nivel energético estimado es consistente con lo esperado de acuerdo a la investigación reportada por Chen et al. (2014), y la magnitud es cercana a lo reportado por Sedran & de la Puente (1996) y Xiao (1990), donde se puede observar valores muy pequeños de energía de activación para tamaños de canales menores de 6 Å. Para este estudio se tiene un tamaño de molécula de 5 Å (asumido para el penteno), y el tamaño del canal en la zeolita fue de 5,8 Å (Xiao, 1990; Xiao & Wei, 1992). En este orden, el régimen para la difusión molecular en los poros de la zeolita fue llamado “configuracional” como indica Weisz en 1973 con lo cual se ha asociado la “energía de activación configuracional” atribuida entre la molécula del hidrocarburo y los átomos de oxígeno en la red cristalina (Xiao, 1990). Es de hacer notar que la alimentación de este estudio contiene compuestos C5<sup>-</sup> que relaciona también al régimen de Knudsen

influyendo la reducción de la energía de activación en el proceso. Investigaciones de Schuring, Jansen, & van Santen (2000) reportan la dependencia de la energía de activación y la constante de difusión con la estructura de la zeolita, otorgando bajas barreras de activación de un orden de magnitud en concordancia con lo obtenido.

Para el craqueo catalítico sobre ZSM-5 Haag, Lago, & Weisz (1981) han demostrado la contribución de cada régimen en la selectividad y ocurrencia de la reacción, observando que la difusividad pudiese exceder los parámetros esperados por el modelo de Knudsen conllevando a migrar a consideraciones sobre fenómenos de catálisis soportados en zeolitas como la configuración molecular y dinámica, incluyendo el transporte de masas. Es de relevante importancia indicar que la alimentación de hidrocarburos para los ensayos de este trabajo contenían compuestos C<sub>5</sub><sup>-</sup>, en este sentido el régimen de Knudsen también se presenta influenciando la disminución de la energía de activación en el proceso.

Una comparación entre el valor experimental estimado de la energía de activación para este proceso de craqueo catalítico y valores reportados en la literatura para procesos similares se muestra en la Tabla 4.20, donde se observa una reducción significativa en la energía de activación requerida.

La reducción a un orden de magnitud debe ser considerado mas importante que el mismo valor obtenido. Cuando se comparan los valores de energía de activación mostrados en la Tabla 4.20, tomando en cuenta sus alimentaciones, soporte catalítico y métodos de cálculo, es notorio las diferencias en los niveles y barreras energéticas reportadas para cada estudio, tal como lo ha discutido Redondo et al. (1999).

Cada método de cálculo para estimar la energía de activación tiene particularidades y limitaciones de uso, y por consiguiente su análisis es diferente, lo cual presenta una oportunidad de sumo interes a los profesionales de la química organica interesados en la catálisis a nivel molecular, a científicos de superficie interesados en la naturaleza de estados fisisorbidos y quimisorbidos en superficies en la visión del proceso químico general en el área de ingeniería de procesos.

En concordancia con Kärger & Vasenkov (2005), la conversión química tiene una relación íntima con el proceso de difusión en la catálisis heterogénea la cual ocurre porque el desempeño del catalizador depende de la velocidad de conversión dentro del catalizador (reactividad intrínseca) y las velocidades de intercambio molecular entre la partícula y su ambiente. Las velocidades más pequeñas dominan al proceso total significando que la conversión total no puede ser procesada más rápido que la velocidad permitida por el transporte de las moléculas involucradas.

La reducción de esta energía pudiese atribuirse al craqueo del hidrocarburo en los poros del catalizador debido a la reactividad intrínseca con la fuerza impulsora del proceso térmico sin alcanzar altas temperaturas presentando dos unidades significativas de reducción frente el proceso de pirólisis. Esto evidencia la posibilidad de llevar el craqueo de pentenos con un suministro bajo de energía para el proceso obteniendo un decremento sobre los costos operativos involucrados en el mismo.

Investigaciones recientes por Fujiyama et al. (2014) han mostrado la adsorción de hidrocarburos ramificados en zeolita MFI en la intersección de los canales, reforzando la teoría de beta escisión en enlaces C-C, los cuales son más atractivo a los protones Brönsted de la zeolita donde la energía de iniciación es suficiente para la reacción total superando las barreras energéticas de las reacciones elementales, esto en concordancia con lo reportado por Hunter & East (2002) y Swisher et al. (2010). La evidencia del comportamiento difusional definido en inglés como “no single-file” y referido a la configuración tridimensional de los poros en las zeolitas podrían ser la razón de las bajas barreras de energía para la movilidad molecular causando que las moléculas no se muevan en saltos conocido como “hopping-like”, término en inglés, tal como ha sido indicado por Schuring et al. (2000) donde estos efectos son fuertemente presentes en zeolitas de poro medio.

Es importante indicar que García & Weisz (1990) han reportado inconsistencias en órdenes de magnitud para difusidades en zeolitas obedeciendo a diferencias en su definición, procedimientos y metodologías en su determinación. Involucrando hasta algunos mecanismos de transporte provenientes de procesos estocásticos.

Tabla 4.20

Comparación energía de activación para procesos similares soportados en zeolitas.

PROCESO		ENERGÍA DE ACTIVACIÓN		REF.
DESCRIPCIÓN	CONDICIÓN	VALOR (kJ/mol)	MÉTODO	
Craqueo catalítico de pentenos en mezcla	A 500 y 600 °C en MFI modificado	1,7	Correlación de Arrhenius en reacción total	Este estudio
Craqueo catalítico de 2metilpentano	En mordenita	6,3	Simulación dinámica molecular	Buyevskaya et al., 2000
Craqueo catalítico de 2metilbutano	A Temperatura ambiente en ZSM-5	31,9	Cálculo Química Cuántica	Xiao, 1990
Pirólisis en radicals alkil	Altas presiones y temperaturas	126	Teoría de estado de transición canónico variacional	Ratkiewicz, 2011
Pirólisis de metilciclohexano para propileno and etileno	Presión atmosférica y (680–800)°C	209	Correlación de Arrhenius en reacción total.	Kunzru & Pant 1997
Craqueo catalítico de metilciclohexano	A 475 – 650°C sobre nano ZSM-5	116	Simulación dinámica molecular	Konno et al., 2014
Craqueo catalítico de metilciclohexano	A 450 – 510 °C en zeolita Y	62,8	Correlación de Arrhenius en reacción total	Sedran & de la Puente 1996
Craqueo catalítico de isómeros olefínicos C <sub>6</sub> – C <sub>8</sub>	En H-ZSM-5	89	Teoría de densidad funcional	Mazar et al., 2013



Koriabkina et al. (2002) reportan que existe la tendencia a que la difusión disminuya con el incremento de componentes en la mezcla de alimentación soportando la idea que en el craqueo de multicomponentes se encuentren en los regímenes de Knudsen o configuracionales donde las barreras energéticas son bajas.

La Tabla comparativa 4.20 ha tomado en cuenta este punto y se ha seleccionado procesos similares al estudiado en este trabajo.

Es por ello que García & Weisz (1990) han sugerido considerar las relaciones intrínsecas de la difusión efectiva y su energía de activación a la forma, estructura y mecanismo molecular. De esta manera se manifiesta la interrelación y dependencia de la especie catalítica con el proceso catalítico, concordando así, con lo expuesto por Ruthven (1972) y Ruthven, Derrah & Loughlin (1973) donde exponen que las difusidades zeolíticas dependen de los datos cinéticos limitados por las reacciones catalíticas heterogéneas, de la concentración involucrando la difusividad efectiva y relaciones del diámetro de poro y la molécula. De esta manera el estudio de la estructura del catalizador es fundamental para un análisis completo.

## DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE EFICACIA PARA EL RÉGIMEN CINÉTICO

---

El método utilizado es el de dos ensayos a tamaño de partícula diferentes donde se debe estimar las relaciones de velocidad y tamaño de partícula,  $X_{\eta}$  y  $X_{\phi}$ , encontrando el módulo de Thiele,  $\phi$ , a través de la Figura 3.6, y posteriormente, con el recurso gráfico indicado en la Figura 3.7 se determinó el factor de eficacia ( $\eta$ ). Los resultados obtenidos en la estimación del factor de eficacia para el régimen cinético se muestran en las Tablas 4.21 a la 4.24 para el periodo de estabilización del proceso (6h).

Tabla 4.21

Estimación del factor de eficacia. Experimentos 1A – 4B

	1A	4B	Xdiam	Xveloc	FIGURA 5	FIGURA 4			
					Módulo Thile	Eficacia			
Diámetro del catalizador, mm	1,2	0,6	2,0						
Velocidad de reacción (moles etileno/m <sup>3</sup> cat . s)	1,08541	1,12069					0,969	0,1	1,0
Velocidad de reacción (moles propileno/m <sup>3</sup> cat . s)	2,10852	2,17662					0,969	0,1	1,0

Tabla 4.22

Estimación del factor de eficacia. Experimentos 1B – 3B

	1B	3B	Xdiam	Xveloc	FIGURA 5	FIGURA 4			
					Módulo Thile	Eficacia			
Diámetro del catalizador, mm	1,2	0,6	2,0						
Velocidad de reacción (moles etileno/m <sup>3</sup> cat . s)	1,53533	1,68176					0,913	0,3	1,0
Velocidad de reacción (moles propileno/m <sup>3</sup> cat . s)	3,43807	3,26686					1,052	0,1	1,0

Tabla 4.23

Estimación del factor de eficacia. Experimentos 2B – 3A

	2B	3A	Xdiam	Xveloc	FIGURA 5	FIGURA 4			
					Módulo Thile	Eficacia			
Diámetro del catalizador, mm	1,2	0,6	2,0						
Velocidad de reacción (moles etileno/m <sup>3</sup> cat . s)	1,13556	1,11522					1,018	0,1	1,0
Velocidad de reacción (moles propileno/m <sup>3</sup> cat . s)	2,20569	2,16617					1,018	0,1	1,0

Tabla 4.24

Estimación del factor de eficacia. Experimentos 1A – 4A - 4B

	1A	4A	Xdiam	Xveloc	FIGURA 5	FIGURA 4
					Módulo Thiele	Eficacia
Diámetro del catalizador, mm	1,2	0,25	4,8	1,049	0,1	1,0
Velocidad de reacción (moles etileno/m <sup>3</sup> cat . s)	1,08541	1,03467				
Velocidad de reacción (moles propileno/m <sup>3</sup> cat . s)	2,10852	2,00999				

	4B	4A	Xdiam	Xveloc	FIGURA 5	FIGURA 4
					Módulo Thiele	Eficacia
Diámetro del catalizador, mm	0,6	0,25	2,4	1,083	0,1	1,0
Velocidad de reacción (moles etileno/m <sup>3</sup> cat . s)	1,12069	1,03467				
Velocidad de reacción (moles propileno/m <sup>3</sup> cat . s)	2,17662	2,00999				

Como se puede observar el factor de eficacia es igual a uno para todos los casos, ya que el módulo de Thiele calculado es  $< 0,4$ , lo que sugiere la marginalidad de la influencia de la resistencia a la difusión de poro para el espectro cinético estudiado al cabo de 6h soportado en el catalizador desarrollado por Intevap.

En adición, se realizó el cálculo de la relación de velocidades para el régimen cinético en cada ensayo con la finalidad de observar el comportamiento de la resistencia de poro durante el recorrido de la cinética. Estos resultados se muestran en las Tablas 4.25 a la 4.28.

Tabla 4.25

Estimación del factor de eficacia durante el recorrido cinético. Experimentos 1A – 4B

	Xveloc					
tiempo, h	0,50	1,50	2,50	3,50	4,50	6,00
Velocidad de reacción (moles etileno/m <sup>3</sup> cat . s)	1,015	1,007	1,000	0,999	0,995	0,969
Velocidad de reacción (moles propileno/m <sup>3</sup> cat . s)	1,015	1,007	1,000	0,999	0,995	0,969

Tabla 4.26

Estimación del factor de eficacia durante el recorrido cinético. Experimentos 1B – 3B

	<b>Xveloc</b>					
tiempo, h	0,50	1,50	2,50	3,50	4,50	6,00
Velocidad de reacción (moles etileno/m <sup>3</sup> cat . s)	1,043	1,063	0,989	1,126	0,988	0,913
Velocidad de reacción (moles propileno/m <sup>3</sup> cat . s)	0,942	1,025	1,005	1,123	1,088	1,052

Tabla 4.27

Estimación del factor de eficacia durante el recorrido cinético. Experimentos 2B – 3A

	<b>Xveloc</b>					
tiempo, h	0,50	1,50	2,50	3,50	4,50	6,00
Velocidad de reacción (moles etileno/m <sup>3</sup> cat . s)	0,999	0,995	0,997	0,995	1,000	1,018
Velocidad de reacción (moles propileno/m <sup>3</sup> cat . s)	0,999	0,995	0,997	0,995	1,000	1,018

Tabla 4.28

Estimación del factor de eficacia durante el recorrido cinético. Experimentos 1A–4A–4B

	<b>Xveloc</b>					
tiempo, h	0,50	1,50	2,50	3,50	4,50	6,00
Velocidad de reacción (moles etileno/m <sup>3</sup> cat . s)	1,059	1,069	1,077	1,078	1,073	1,049
Velocidad de reacción (moles propileno/m <sup>3</sup> cat . s)	1,059	1,069	1,077	1,078	1,073	1,049

	<b>Xveloc</b>					
tiempo, h	0,50	1,50	2,50	3,50	4,50	6,00
Velocidad de reacción (moles etileno/m <sup>3</sup> cat . s)	1,044	1,061	1,077	1,079	1,079	1,083
Velocidad de reacción (moles propileno/m <sup>3</sup> cat . s)	1,044	1,061	1,077	1,079	1,079	1,083

Las observaciones muestran relaciones en el orden de 1, por lo que se infiere la marginalidad de la influencia de la resistencia a la difusión de poro para el régimen

cinético estudiado soportado en el catalizador desarrollado por Intevep. Por tal motivo se posiciona la cinética de superficie como el régimen cinético del proceso evaluado.

Este resultado es totalmente esperado, debido al diseño de catalizador bajo la consideración de superficie recubierta. Los detalles técnicos son excluidos de este manuscrito por ser información técnica del catalizador catalogada confidencial por Intevep ya que es un producto en desarrollo. Sin embargo, para este estudio se dispuso de toda la información experimental del régimen cinético arrojada en los tratamientos para su posterior extrapolación al régimen cinético de resistencia difusional en los poros y predecir el impacto de un modelo matemático para el diseño de reactores catalíticos frente al modelo convencional de diseño.

Berhardt et al. (1997) establecen que el punto óptimo para las reacciones de craqueo soportadas en zeolitas se logra en la compensación o equilibrio incrementando la disponibilidad de espacios de reacción (poros) y disminuyendo la efectividad en los sitios de reacción que conlleven una resistencia a la difusión para el transporte de moléculas, como consecuencia se tendrá una reducción en las barreras energéticas del transporte difusional de las especies hacia y desde los poros, conllevando a la identificación de los sitios de adsorción en las cavidades de las zeolitas (Doetch, Ruthven & Loughlin, 1974). Las características intrínsecas de la difusión intracristalina influyen en la catálisis sobre zeolitas donde el factor de efectividad presenta una fuerte relación con la carga molecular y componentes en mezcla (Baur & Krishina, 2004).

## DETERMINACIÓN DE GRADIENTES DE CONCENTRACIÓN DE MASA DE CATALIZADOR

---

Para la determinación de la influencia de la resistencia a la difusión por gradiente de concentración de masa de catalizador se realizaron experimentos con diferentes cantidades de catalizador para condiciones de operación idénticas y se comprueba si cambia la conversión para los compuestos de interés.

Las tendencias en las conversiones de etileno y propileno a diferentes cantidades de catalizador con su desviación estándar se muestran en las Figuras 4.19 a la 4.22 con sus respectivas Tablas de datos.

EXPERIMENTO 1A 2B 2A

TAMAÑO PARTÍCULA = 1,2 mm			% p/p etileno					
ENSAYO	VOLUMEN CATALIZADOR, cc	MASA CATALIZADOR, g	0,5 h	1,5 h	2,5 h	3,5 h	4,5 h	6 h
1A	15	8,0	6,51	5,80	5,53	4,45	4,46	4,49
2B	10	5,3	6,47	5,79	5,53	4,45	4,50	4,75
2A	5	2,7	6,50	5,96	5,51	4,50	4,55	4,61
desviación std			0,02	0,10	0,01	0,03	0,05	0,13

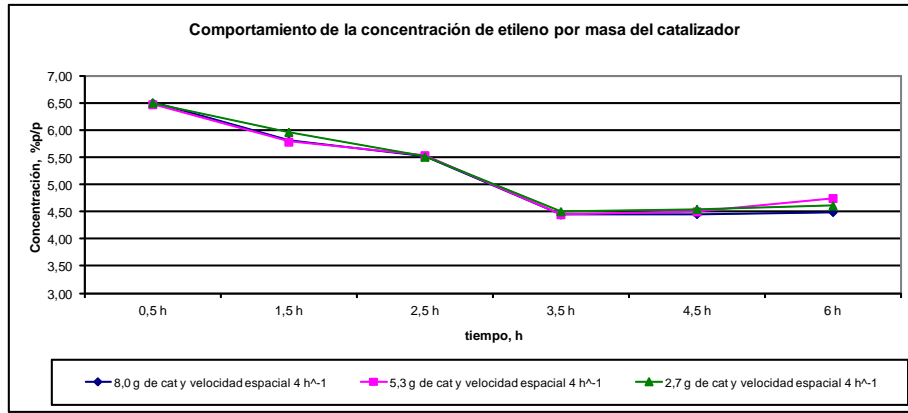


Figura 4.19. Tendencia de la conversión de etileno en el recorrido cinético.

Ensayos 1A – 2B – 2A

EXPERIMENTO 5A 5B 4B 3A 3B

TAMAÑO PARTÍCULA = 0,6 mm			% p/p etileno					
ENSAYO	VOLUMEN CATALIZADOR, cc	MASA CATALIZADOR, g	0,5 h	1,5 h	2,5 h	3,5 h	4,5 h	6 h
5A	20	10,6	6,48	5,80	5,55	4,47	4,50	4,71
5B	20	10,6	6,49	5,81	5,56	4,48	4,51	4,67
4B	15	8,0	6,41	5,76	5,52	4,45	4,48	4,64
3A	10	5,3	6,48	5,82	5,55	4,47	4,50	4,66
3B	10	5,3	6,42	5,77	5,52	4,45	4,48	4,64
desviación std			0,04	0,03	0,02	0,01	0,02	0,03

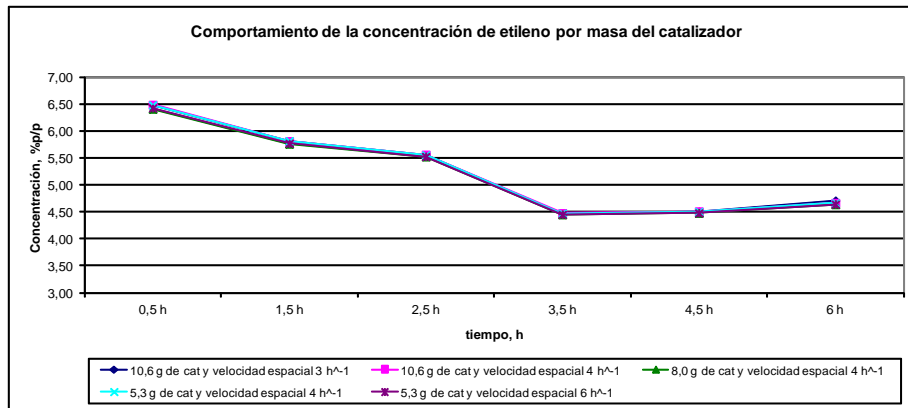


Figura 4.20. Tendencia de la conversión de etileno en el recorrido cinético.

Ensayos 5A – 5B – 4B – 3A – 3B

EXPERIMENTO 1A 2B 2A

TAMAÑO PARTÍCULA = 1,2 mm			% p/p etileno					
ENSAYO	VOLUMEN CATALIZADOR, cc	MASA CATALIZADOR, g	0,5 h	1,5 h	2,5 h	3,5 h	4,5 h	6 h
1A	15	8,0	18,303	16,098	15,140	13,580	13,140	13,097
2B	10	5,3	18,209	16,045	15,167	13,593	13,277	13,839
2A	5	2,7	18,291	16,536	15,092	13,762	13,411	13,443
desviación std			0,05	0,27	0,04	0,10	0,14	0,37

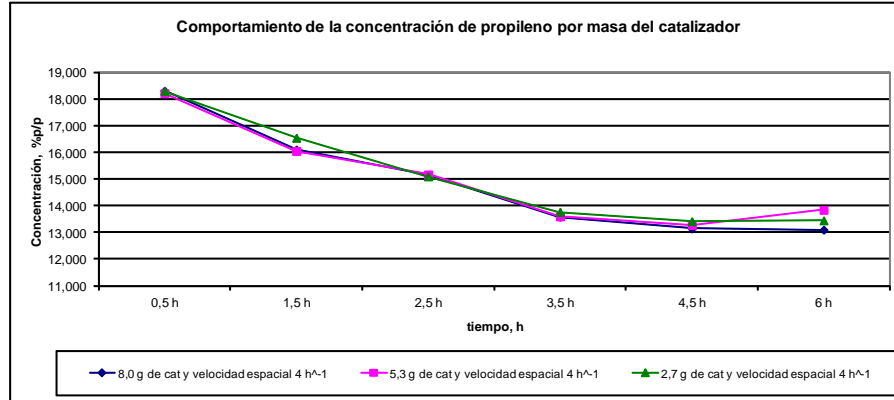


Figura 4.21. Tendencia de la conversión de propileno en el recorrido cinético.

Ensayos 1A – 2B – 2A

EXPERIMENTO 5A 5B 4B 3A 3B

TAMAÑO PARTÍCULA = 0,6 mm			% p/p etileno					
ENSAYO	VOLUMEN CATALIZADOR, cc	MASA CATALIZADOR, g	0,5 h	1,5 h	2,5 h	3,5 h	4,5 h	6 h
5A	20	10,6	18,233	16,093	15,212	13,665	13,283	13,729
5B	20	10,6	18,247	16,115	15,238	13,678	13,295	13,605
4B	15	8,0	18,034	15,978	15,137	13,595	13,208	13,520
3A	10	5,3	18,234	16,131	15,212	13,665	13,283	13,591
3B	10	5,3	18,073	15,998	15,136	13,595	13,204	13,528
desviación std			0,10	0,07	0,05	0,04	0,04	0,08

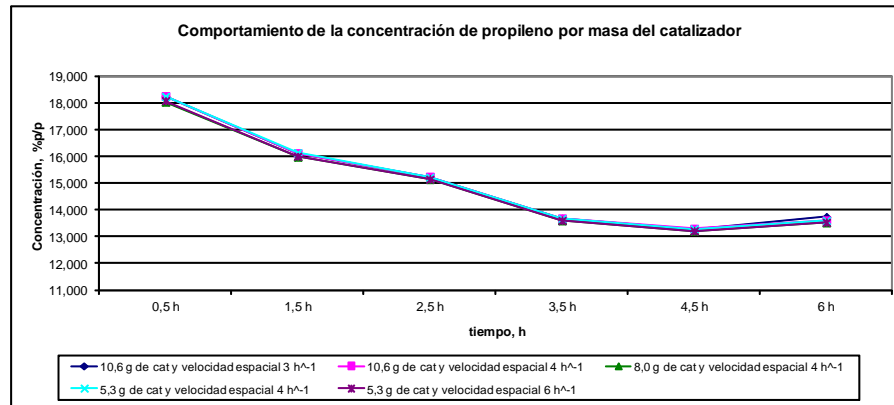


Figura 4.22. Tendencia de la conversión de propileno en el recorrido cinético.

Ensayos 5A – 5B – 4B – 3A – 3B

Como se puede apreciar en las Figuras 4.19 a la 4.22 durante el régimen cinético se mantiene la tendencia de la conversión para el etileno y el propileno, y en las Tablas adjuntas correspondientes a cada set de ensayos se observa la desviación estándar para cada perfil de conversión a un tiempo dado (0,5h, 1,5h, 2,5h, 3,5h, 4,5h, 6h) indicando la no significancia en el cambio de conversión cuando se realiza el experimento con modificación en la cantidad de catalizador.

Esto sugiere la marginalidad de la resistencia a la difusión por gradiente de concentración de masa de catalizador para el proceso en estudio referido al craqueo de naftas livianas soportado en un catalizador desarrollado por Intevep.

Los resultados en su conjunto sugieren que para el proceso de craqueo de refinado C5 soportado en un catalizador desarrollado por Intevep presenta una marginalidad en la influencia de la resistencia a la difusión, donde pudiese estar presente la teoría difusional a concentraciones cercanas y por debajo de 4 moléculas/unidad de celda referida a la zeolita (Xiao & Wei, 1992). Los resultados son congruentes con lo reportado por Konno et al. (2014) y Xiao (1990).

Las interacciones molécula\_zeolita determinan los órdenes de magnitud de la difusividad, mientras las interacciones molécula-molécula podrían alternar la dependencia de la concentración con la difusividad (Xiao & Wei, 1992). Es por ello que la difusión en zeolitas toma lugar en el régimen de difusión de Knudsen o en el régimen de difusión configuracional, donde su transición depende de las propiedades de las moléculas y de las propiedades de la zeolita, tal como la relación de diámetros molecular con el de canal de poro, longitud de molécula, estructura de la zeolita y la temperatura (Xiao & Wei, 1992).

Este último soporta la emoción de la investigación para el proceso de craqueo catalítico vía química de poro, abriendo la posibilidad de innovar en el desarrollo de catalizadores con evidencia fundamentada en la producción de etileno y propileno partiendo del craqueo catalítico de C5 bajo generación de ión carbenium por mecanismo de beta escisión a baja energía de activación.



---

## Propuesta de un modelo matemático asociado a la cinética de reacción incorporando el parámetro difusional para ser usado como ecuación primaria de diseño de un reactor catalítico

---

Para el diseño del reactor catalítico se estableció un modelo matemático considerando como premisa el comportamiento cinético de la química intrínseca de la velocidad de reacción por unidad de volumen o superficie ( $-v$ ), la cual se pudo aproximar a la ecuación cinética de primer orden,  $-v = kc$ , donde  $c$  es la concentración de la especie evaluada y  $k$  es la constante cinética. Sin embargo, esta igualdad no podría ser encontrada con las velocidades observadas dado que  $c$  representa la concentración en la zona más externa de la partícula. Esta situación ocurre cuando la resistencia dentro de la partícula es apreciable, otorgando un significado relevante al rol de la difusión en el proceso de la catálisis heterogénea. Es por esta razón que emerge como una solución a la desviación en la velocidad de reacción la determinación del factor de efectividad  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon = v_{\text{con difusión}} / v_{\text{sin resistencia a la difusión}}$  (Levespiel, 2006).

La velocidad de transporte difusional está gobernada por la primera ley de Fick (Buyevskaya, Wolf, y Baerns, 2000),  $-v = -Dc/L$ , donde  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) y  $L$  la longitud efectiva de recorrido de la especie dentro del poro ( $\text{m}^2$ ).

Dependiendo de la geometría del poro  $L$  podría tomar las siguientes expresiones: 1) para esferas,  $L = R/3$  donde  $R$  es el radio del poro, 2) cilindro,  $L = R/2$ , 3) para formas planas rectangulares,  $L = \text{espesor del poro} / 2$  y 4) para cualquier forma,  $L = \text{volumen de la partícula} / \text{superficie externa disponible de la partícula}$  (Levespiel, 2006).

Para este trabajo se consideró un reactor de lecho catalítico, para el cual su expresión de diseño es  $S/F_0 = X/(-v)$ , donde  $S$  es la superficie del sólido ( $\text{m}^2$ ),  $F_0$  es la alimentación (moles/s),  $X$  es la fracción de la especie de interés después de la conversión, y la velocidad de reacción ( $-v$ ) para la unidad catalítica.

Tomando en consideración la teoría fundamental expuesta del gran e importante rol que desempeña el proceso de difusión para el craqueo catalítico de pentanos, bajo la manipulación matemática de las ecuaciones descritas con anterioridad, la velocidad de

reacción podría ser definida de una forma general como  $-v = D_c/(\varepsilon L)$ , para una partícula de cualquier forma.

Con esta expresión es posible obtener un modelo matemático definido en este trabajo como ecuación primaria para el diseño de reactores de lecho catalítico, como lo es

$$S/F_o = X/(D_c/(\varepsilon L)) \text{ o bien } S = (\varepsilon L X F_o)/(D_c) \quad (4.1)$$

De esta manera es posible estimar el área total del catalizador requerido para el proceso en estudio, y conociendo la superficie específica y densidad del catalizador se obtiene el peso y volumen del catalizador.

---

#### Análisis técnico – económico de la ecuación primaria de diseño propuesta contra el diseño convencional de un reactor catalítico

---

El diseño de los reactores catalíticos ha sido gobernado por el conocimiento de la información de las variables macro del proceso y su operación, ignorando la información de la especie catalítica. Este nuevo método de diseño para reactores de lecho catalítico se ha definido en este trabajo como *diseño de reactor catalítico vía química de poro*, para diferenciarlo del convencional.

Ahora bien, es posible optimizar el diseño de reactores catalíticos bajo el conocimiento y entendimiento del proceso catalítico y de la especie catalítica, lo cual permitirá explorar nuevos diseños de catalizadores logrando reducir el dimensionamiento de equipo repercutiendo en la disminución de costos de construcción y mejor aprovechamiento del espacio físico de las plantas de procesamiento, así como una reducción en la energía utilizada en el proceso de craqueo.

El diseño convencional de un reactor tubular está basado en la ecuación (3.2) y el diseño propuesto está basado en la ecuación (4.1) previamente desarrollada y presentada.

Operando las ecuaciones (3.2) y (4.1) con la información de la Tabla 4.29, fue posible obtener el volumen requerido de catalizador para el proceso en estudio y posterior dimensionamiento del equipo, en el anexo 3 se muestra el cálculo típico. La Tabla 4.30 muestra la estimación a modo comparativo en el dimensionamiento del reactor de lecho catalítico vía diseño convencional por química de superficie y vía diseño por química de poro.

Ahora bien, se evidencia una reducción del 10% en el volumen estimado para el reactor catalítico por diseño vía química de poro contra el dimensionamiento del reactor vía química de superficie para el mismo proceso de craqueo catalítico de pentenos tomando en consideración el proceso difusional.

Teniendo los modelos matemáticos, convencional y el propuesto, y habiendo realizado las estimados de dimensión de equipo a escala banco, se ha escalado a una proyección escala industrial con la información contenida en la Tabla 4.29 sobre el flujo de C5 simulado que estaría alimentando al proceso propuesto en la Figura 4.3 bajo condiciones reales de operación y que está inserto en el esquema de procesos de una refinería local presentada en la Figura 4.2. Este escalamiento tiene su basamento en el análisis dimensional del proceso, el cual establece que los parámetros cinéticos, de conversión y de catálisis permanecen bajo el criterio de invariabilidad, teniendo como variable el flujo de alimentación y volumen del reactor.

Bajo la mecánica explicada con anterioridad, se ha operado nuevamente las ecuaciones (3.2) y (4.1) con la información técnica contenida en las Tablas 4.29 y 4.30, y respetando la relación de volumen reactor-catalizador a escala banco se establece como criterio de diseño un 66% de sobrediseño, se ha estimado el volumen de reactor a escala industrial. Los resultados se presentan en la Tabla 4.31 y se observa nuevamente una reducción del 10% en el volumen del reactor calculado vía química de poro frente al diseño vía química de superficie presentando el modelo matemático propuesto como alternativa para el diseño de reactores catalíticos.

Adicionalmente, se ha realizado la estimación de costo del equipo, estableciendo como parámetros para el cálculo, lo contenido en la Tabla 4.32.

Tabla 4.29

Información técnica referida al craqueo catalítico de pentenos

INFORMACIÓN TÉCNICA	VALOR	FUENTE
Fracción molar de propileno	0,2181	a
Flujo de alimentación, ml/min	1	a
Densidad de la alimentación, g/ml	0,61	a
Velocidad de Rx propileno, mol <sub>propileno</sub> /m <sup>3</sup> <sub>cat.s</sub>	2,1085	a
Factor de efectividad	1	b
Diámetro del catalizador, mm	1,2	a
Coeficiente de difusión*, 10 <sup>-15</sup> m <sup>2</sup> /s	2	b
Concentración de propileno, %p/p	13	a
Superficie específica del catalizador, m <sup>2</sup> /g	383	a
Densidad del catalizador, g/ml	0,539	a

a. Datos experimentales de este estudio. b. Valores estimados para este estudio.

\* Determinado usando el método propuesto por Marshall y Weisz 1988

Tabla 4.30

Volumen estimado para un reactor de lecho catalítico. Escala banco

Diseño vía química de superficie, cc	Diseño vía química de poro, ml
15	13,6

Tabla 4.31

Volumen estimado para un reactor de lecho catalítico. Escalamiento escala Industrial

Diseño vía química de superficie, m <sup>3</sup>	Diseño vía química de poro, m <sup>3</sup>
31	28

Tabla 4.32

Estimado de costo del equipo para el dimensionamiento a escala industrial

Parámetro	Valor
Material	Acero inoxidable 304
Densidad <sub>304 SS</sub> , kg/m <sup>3</sup>	7780
Costo <sub>304 SS</sub> <sup>a</sup> , USD/ton	2861
Criterio de Diseño L/D	3
Espesor mínimo de Diseño <sup>b</sup> , mm	5
Factor del material <sub>304 SS</sub> <sup>b</sup> , f <sub>m</sub>	2,8

a. [www.worldsteelprices.com](http://www.worldsteelprices.com)

b. Manual de estimación de costos y rentabilidad de equipos

Para el cálculo del costo del equipo se ha empleado la siguiente ecuación:

$$C_E = C_m \times P_m \times f_m \quad (4.2)$$

Donde

$C_E$  = Costo del Equipo

$C_m$  = Costo del material

$P_m$  = Peso del material

$f_m$  = Factor del material

Operando la ecuación (4.2) con la información de la Tabla 4.32 y manipulando las ecuaciones matemáticas elementales de geometría para el cálculo del volumen y superficie de un cilindro, se calculó el costo del reactor catalítico a escala industrial para

los métodos de diseño expuestos en esa disertación, en el anexo 4 se muestra el cálculo típico para la estimación del costo asociado al dimensionamiento del reactor catalítico. En la Tabla 4.33 se muestra los costos asociados para cada dimensionamiento de equipo, y se puede evidenciar claramente un ahorro de 2.118 USD en el costo del equipo cuando se diseña vía química de poro frente al diseño convencional, es decir, una reducción del 12% en el costo del equipo.

Este resultado proporciona un beneficio adicional, desde el punto de vista ingenieril, en el uso del modelo matemático propuesto como alternativa para el diseño de reactores catalíticos bajo la visión del proceso difusional.

Adicionalmente, se infiere un consumo menor de catalizador por la misma reducción del volumen físico del reactor manteniendo la selectividad y conversión de la reacción catalítica y también un menor consumo de energía, debido a que el proceso propuesto operaría bajo condiciones por debajo de la pirólisis y además, la disposición de espacio en instalación de equipos en área según criterio de diseño por reducción de volumen del reactor. Estos parámetros suman ventajas en el uso de la propuesta de diseñar reactores catalíticos vía química de poro.

Finalmente, se presenta en la Tabla 4.34 un cuadro de ventajas entre el método convencional de diseño de reactores catalíticos vía química de superficie y el método de diseño propuesto para reactores catalíticos vía química de poro.

La difusión y la reacción catalítica heterogenea soportada en catalizadores porosos han sido de investigación intensiva por más de medio siglo, y aun persiste el interés en investigar sobre ellos (Haynes, 1988), y muchos fenómenos no lineales inesperados y excitantes en la difusión en zeolitas se han reportado en la bibliografía, como la selectividad de la forma, energías de activación de difusión, efectos de ventanas, selectividad de longitud, efecto de ocupancia, entre otros (Wei, 1994), los cuales han tomado lugar y relevancia en este estudio. El estudio y la explotación comercial de estos fenómenos no lineales en zeolitas es el principal desafío en la ciencia para el desarrollo de nuevos productos, procesos y flexibilidades en el diseño (Flanigen, 1980).

Tabla 4.33

## Dimensionamiento y costo del reactor a escala industrial

Diseño	Volumen, m <sup>3</sup>	Diámetro, m	Longitud, m	Volumen requerido de Material 304SS, m <sup>3</sup>	Costo, USD
Vía química de superficie	31	1,9	5,6	0,19	18.118
Vía química de poro	28	1,8	5,4	0,18	16.000

Tabla 4.34

## Ventajas del método de diseño vía química de superficie y química de poro

	DISEÑO VÍA QUÍMICA DE PORO
Dimensionamiento	10% menor
Costo del equipo	12% menos
Consumo energético en el proceso	Reducción de al menos 1/3
Consumo de catalizador en el proceso	Reducción de al menos el 10% según diseño del catalizador
Espacio disponible en instalación equipo	Aumento en el área disponible según criterio de diseño L/D

Recordando que la difusión configuracional ocurre en situaciones donde las moléculas a difundir tienen un diámetro menor al diámetro del canal del poro en la zeolita, así que los cambios en el diámetro de la molécula pueden resultar de impacto a la difusividad (Wei, 1994). La disponibilidad de uso de Monte Carlo para simular procesos en régimen

configuracional bajo flujo de transición y dinámica molecular ayudará al entendimiento de la difusión en zeolita (Keishna & Smith., 2003)

De esta manera, los desafíos comerciales se han basado en estudiar los procesos desde metanol hasta la obtención de gasolina soportados en ZSM-5 (Wei, 1994), y bajo las consideraciones expuestas en este estudio de investigación donde el considerar las propiedades de la especie catalítica en el proceso de craqueo para la optimización en el diseño del reactor catalítico, es por ello que investigaciones anteriores por Wang et al. (2004) se ha reportado nuevos desarrollos en zeolitas para el craqueo catalítico de mezclas de alquenos C4 en la producción de etileno y propileno. Así el uso de ZSM-23 muestra, según Wang et al (2004), un distintivo potencial. Su alta selectividad se le atribuye a la constitución de la red compuesta de 5-6 y 10 anillos con 24 T-átomos por unidad de celda. El anillo no intercepta a los canales y posee una forma de poro peculiar, de gota de lágrima.

Algunas de las especificaciones técnicas de la zeolita ZSM-23 son: Si/Al = 60, tamaño de poro = 5,7 Å; similares a la zeolita ZSM-5, por lo que la forma de poro (canales de difusión) y estructura zeolítica son propiedades que juegan un rol determinístico en la selectividad. Dependiendo de la forma de la zeolita los efectos de la superficie del cristal pueden incrementar o disminuir la velocidad de adsorción – desorción a través del craqueo en la superficie del cristal, conllevando a barreras de transporte y propiciando la interferencia microscópica, dando lugar al rol del transporte difusional en los cristales (Vasenkov et al., 2004), así como pudiese disminuir su acción al incrementar el espesor de la superficie del cristal (Barrer, 1990), por consiguiente la selectividad se logra usando la propiedad de la selectividad de la forma (Corma et al., 2005) y de esta manera se logra reducir las olefinas a gasolinas.

Estos resultados abren la oportunidad de explorar nuevos diseños de catalizadores donde la reactividad intrínseca, el transporte difusional y parámetros físicos del catalizador juegan un importante rol en la cinética de reacción y en el diseño de los reactores catalíticos, los cuales podrían lograr una reducción superior al 15% en el volumen del reactor, un ahorro mayor al 20% en costos de construcción del reactor y un mejor aprovechamiento de la energía para el proceso.



## CAPÍTULO V

---

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIÓN

---

#### CONCLUSIONES

1. Se presenta la posibilidad de obtener la corriente C5 separada de la corriente C4, partiendo de una corriente combinada en una refinería local de Venezuela permitiendo su disposición frente a cualquier procesamiento industrial, bajo la obtención de sus índices de reparto 0,33 y 0,67 para la corriente C4 y C5 respectivamente.
2. Se presenta la propuesta de un proceso industrial que permite un rendimiento de 75% para el craqueo catalítico de los C5 logrando obtener etilenos y propilenos en corrientes separadas aumentando la flexibilidad de disposición industrial, como es el caso de su procesamiento para manufacturar polietilenos y polipropilenos en la industria petroquímica.
3. Se logra una reducción de la energía de activación de dos unidades significativas para el proceso de craqueo catalítico de amilenos operando a 500 °C logrando 1,7 kJ/mol.
4. Se presenta la propuesta de un modelo matemático para el diseño de reactores catalíticos bajo la influencia del régimen difusional,  $S = (\varepsilon LX F_0)/(D_c)$ .
5. Se logra una reducción del 10% en el volumen estimado del reactor catalítico bajo el fundamento de química de poro contra el obtenido bajo el cálculo convencional de diseño usando química de superficie.

6. Se logra una reducción del 12% en el costo total del equipo dimensionado bajo el fundamento de química de poro contra el obtenido bajo el cálculo convencional de diseño usando química de superficie.
  
7. Se dispone de un dimensionamiento preliminar del reactor catalítico a escala industrial para el procesamiento de 11.309 BPD de C5.
  
8. Se presenta la propuesta de integración directa entre la industria petrolera y petroquímica bajo la valorización de los amilenos para su transformación en polietilenos y polipropilenos.
  
9. Se presenta la posibilidad de instalar pequeñas y medianas empresas socio-productivas para la manufactura de productos terminados usando como materia prima el polietileno y el polipropileno.

Basándose en los resultados obtenidos en esta investigación, se recomienda:

Explorar el diseño de nuevos catalizadores para el proceso de catálisis heterogénea bajo el concepto de encontrar soportes que presenten las configuraciones de poro que permitan la menor energía para el sistema, y con el uso de la ecuación primaria de diseño propuesta en este trabajo, lograr una reducción mayor al 15% en volumen del reactor catalítico y aumentar más de un 20% el ahorro en los costos de construcción del mismo. Al mismo tiempo, desarrollo de la línea de investigación “micro cinética” como aliado al entendimiento del proceso difusional para el craqueo catalítico y coadyuvar al encuentro de las ventajas de diseñar reactores catalíticos vía química de poro.

## BIBLIOGRAFÍA

---

Barrer R.M. (1990). Porous crystal membranes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86. Pp 1123 - 1130.

Baur, R. & R. Krishina. (2004). Effectiveness factor for zeolites catalysed isomerization reactions. *Chem Eng. J.* 99 (2). Pp 105 - 106.

Belohlav Z., P. Zamostny & T. Herink. (2003). The Kinetic Model of Thermal Cracking for Olefin Production. *Chemical Engineering and Processing.* 42: 461-473.

Berhardt, L. Trout, A. K. Chakraborty & A. Bell. (1997). Diffusion and reaction in ZSM 5 studied by dynamic Monte Carlo. *Chem. Eng. Sci.* 52 (14). Pp 2265 - 2276.

Bobok, D., & E. Besedova. (2005). Estimations of effective diffusion coefficients from breakthrough curves. *Petroleum and Coal.* 47 (2). Pp 65 - 70.

Bortnovsky, O., P. Sazama & B. Wichterlova. (2005). Cracking of pentenes to C2-C4 light olefins over zeolites and zeotypes. Role of topology and acid site strength and concentration. *Applied Catalysis A. General* 287: 203-213.

Buchanan, J. (2000). The chemistry of olefins production by ZSM-5 addition to catalytic cracking units. *Catalysis Today.* 55: 207-212.

Buyevskaya, O., Wolf D. & Baerns. M. (2000). Ethylene and propene by oxidative dehydrogenation of ethane and propane 'Performance of rare-earth oxide-based catalysts and development of redox-type catalytic materials by combinatorial methods'. *Catalysis Today.* 62. pp 91-99.

Chen, C. , Rangarajan S. , Hill I.M. & Bhan, (2014). Kinetics and Thermochemistry of C4–C6 Olefin Cracking on H-ZSM-5A. *ACS Catal.*, 4 (7), 2319–2327

Chen, J., A. Bozzano, b. Glover, T. Fuglerud & S. Kvisle. (2005). Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. *Catalysis today.* 106: 103-107.

Corma, A., F. Melo, L. Sauvanaud, & F. Ortega (2005). Light cracked naphtha processing: Controlling chemistry for maximum propylene production. *Catalysis Today.* 107 - 108. pp 699 - 706

Doelle, H., & L. Riekert. (1979). Kinetics of sorption, desorption and diffusion in zeolites. *Angewandte Chemie International.* 18 (4). Pp 266 - 272.

Doelle, H.J., J. Heering, & L. Riekert. (1981). Sorption and catalytic reaction in pentasil zeolite. Influence of preparation and crystal size on equilibria and kinetics. *J. Catal.* 71. pp 27.

Doetch, I.H., D.M. Ruthven & K. F. Loughlin. (1974). Sorption and diffusion of n-heptane

- in 5A zeolite. *Cadian Journal of Chemistry*. 52 (15). Pp 2717 - 2724.
- Flanigen, E. M. (1980). Molecular sieve zeolite technology - the first twenty five years. Plenary paper - technology. *Pure y Appl. Chem*. 52. pp 2191 - 2211.
- Franz, J., D. Camaioni, T. Autrey, J. linchan & M. Alnajjar (2000). Measurement of select radical processes in hydrocarbon pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrol* , 54.
- Frash, M. V., Kazansky, V. B., Rigby, A. M. & van Santen, R. A. (1998). Cracking of Hydrocarbons on Zeolite Catalysts: Density Functional and Hartree–Fock Calculations on the Mechanism of the  $\beta$ -Scission Reaction. *J. Phys. Chem. B*, 102 (12), 2232–2238
- Fujiyama S., Seino S., Kamiya N., Nishi K., Yoza K. & Yokomori Y. (2014). Adsorption structures of non-aromatic hydrocarbons on silicalite-1 using the single-crystal X-ray diffraction method . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 15839-15845
- Garcia , S.F. & P. Weisz. (1990). Effective diffusivities in zeolites 1. Aromatics in ZSM-5. *J. Catal.* 121. pp 294.
- Gorring, R.L. (1973). Diffusion of normal paraffins in zeolite T: Ocurrance of window effect. *J. Catalysis*. 31. pp 13.
- Haag, W. O. (1994). Catalysis by zeolites - Science and Technology. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 84. pp 1375 - 1394.
- Haag, W.O., R. M. Lago & P.B. Weisz. (1981). Transport and reactivity of hydrocarbons molecules in a shape-selective zeolite. *Faraday disscusion of the Chem. Soc.* 72, pp 317.
- Haynes, H.W. (1988). Evaluation of catalyst effective diffusivity. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 30 (4), pp 563.
- Hunter, K. C., & East, A. L. L., (2002). Properties of C-C Bonds in n-Alkanes: Relevance to Cracking Mechanisms. *J. Phys. Chem. A* 106, 1346-1356
- Jimenez-García, G. R. Aguilar-López, E. León-Becerril & R. Maya-Yescas (2007). Scaling up of instantaneous data of complex kinetcs. *FUEL*. 86. pp 1278 - 1281.
- Kärger, J. & S. Vasenkov (2005). Quantitation of diffusion in zeolite catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85.
- Keishna R., & B. Smith. (2003). Molecular simulations in zeolitic process design. *Chem. Eng. Sci.* 58. 3-6. pp 557-568.
- Konno H., Ohnaka R., Nishimura J., Nakasaka Y. Tago T. & Masuda T. (2014). Kinetics of the catalytic cracking of naphtha over ZSM-5 zeolite: effect of reduced crystal size on the reaction of naphthenes . *Catal. Sci. Technol.*, 4, 4265-4273
- Koriabkina A., A. de Jong, D. Schuring, J. van Grondelle & R. van Santen. (2002).

- Influence of the acid sites on the intracrystalline diffusion of hexanes and tri mixtures within MFI-zeolites. *J. Phys. Chem. B.* 106 (37). Pp 9559 - 9566
- Krishina, R. & J.M. van Baten. (2008). Diffusion of hydrocarbon mixtures in MFI Zeolite: Influence of intersection blocking. *Chem. Eng. Journal.* 140 (1-3). Pp 614 - 620.
- Kunzru, D. & K. Pant (1996). Pyrolysis of n-heptane: Kinetics and modeling. *J. of Analytical and App. Pyrolysis.* 36. pp 103 - 120.
- Kunzru, D. & K. Pant (1997). Pyrolysis of methylcyclohexane: Kinetics and modeling. *Chemical Engineering Journal*, 63.
- Levespiel, O. (2006). *Ingeniería de las Reacciones Químicas. 3era Edición.* Limusa Wiley
- Li, Q., & East, A. L.L., (2005). Catalyzed  $\beta$  scission of a carbenium ion - Mechanistic differences from varying catalyst basicity. *Can. J. Chem.* 83, 1146–1157
- Li, X., B. Shen, Q. Guo & J. Gao (2007). Effects of large pore zeolite additions in the catalytic pyrolysis catalyst on the light olefins production. *Catalysis today. CATTOD* - 5062.
- Marshall, J. & P. Weisz (1988). Determination of diffusivities in catalyst particles. *Journal of catalysis*, III.
- Mäurer, T. & B. Kraushaar-Czametzki (1999). Thermodynamic and kinetics reactions regimes in the isomerization of the 1-pentene over ZSM-5 catalyst. *Journal of Catalysis.* 187 (1): 202-208.
- Mazar M. N. , Al-Hashimi S., Cococcioni M.& Bhan, A., (2013).  $\beta$ -Scission of Olefins on Acidic Zeolites: A Periodic PBE-D Study in H-ZSM-5. *J. Phys. Chem. C*, 117 (45), , 23609–23620
- Olson, D. H., W. O. Haag & R.M. Lago. (1980). Chemical and physical properties of the ZSM 5 substitutional series. *J. of Catalysis.* 61 (2). Pp 390 - 396.
- Olson, D.H., G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, & W.M. Meiker. (1981). Crystal structure and structure related properties of ZSM. *J. Phys. Chem.* 85, pp 2238.
- Palekar, M. G. & B. Gielen. (1989). Some observations on coke precursor on ZSM 5 during n-hexane cracking. *Zeolites.* 9 (3). Pp 208 - 216.
- Palekar, M. G. & R.A. Rajadhyaksa. (1985). Sorption in Zeolites. II tracer diffusion. *Chem Eng. Sci.* 40 (4). Pp 663 - 665.
- Palekar, M.G. & R.A. Rajadhyaksha. (1986). Sorption accompanied by chemical reaction on zeolites. *Catal. Rev, Sci. Eng.* 28, p 371.
- Ranzi, E., M. Dente, S. Pierucci & G. Biardi (1983). Initial product distributions from

pyrolysis of normal and branched paraffins. *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 22.

Ratkiewicz, A. (2011). Kinetics of the C–C bond beta scission reactions in alkyl radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 15037-15046

Redondo A., Jeffrey P. & Guo.Y. (1999). Theoretical studies of pentenes cracking on zeolites: C-C -scission processes. *Catalysis Today*. 50: 517-523.

Rodríguez A., Grande C., Cavenati S., Barcia P., Hammer J. & Fritz H. (2006). Adsorption of propane and propylene in zeolite 4A honeycomb monolith. *Chemical Engineering Science*. 61. pp 3053-3067.

Ruthven D.M., & K.F. Loughlin. (1971). The effect of crystallite shape and size distribution on diffusion measurements in molecular sieves. *Chem. Eng. Sci.* 26 (5). Pp 577-584.

Ruthven D.M., R. J. Derrah, & K.F. Loughlin. (1973). Diffusion of light hydrocarbons in 5A zeolite. *Can J. Chem.* 51. pp 2514.

Ruthven, D. M. (1972). Effectiveness factors for molecular sieve catalysts. *J. of Catalysis*. 25 (2). Pp 259 - 264.

Ruthven, D.M., & I.H. Doetsch. (1976). Diffusion of hydrocarbons in 13X Zeolite. *AIChE J.* 22 (5), pp 882.

Schuring D. (2002). Diffusion in zeolites: Towards a microscopic understanding. Eindhoven university of technology. Thesis PhD.

Schuring, D., A. P. J. Jansen & R.A. van Santen. (2000). Concentration and chainlength dependence of the diffusivity of alkanes in zeolites studied with MD simulations. *J. Phys. Chem. B.* 104 (5). Pp. 941 - 948.

Schuring, D., A.O. Koriabrina, A. M. de Jong, B. Smith, & R.A. van Santen. (2001). Adsorption and Diffusion of n-hexane/2-methylpentane mixtures in zeolites silicates: Experiments and modeling. *J. Phys. Chem. Bios* (32), pp 7690-7698.

Sedran U. & de la Puente G. (1996). Conversion of methylcyclopentane on rare earth exchanged Y zeolite FCC catalysts. *Applied Catalysis A. General* 144. pp 147-158.

Smart L. & Moore, E. (2005). *Solid state chemistry*. Third edition. Taylor & Francis.

Swisher, J. A., Hansen, N., Maesen, T., Keil, F.J., Smit, B., & Bell, A. T. (2010). Theoretical Simulation of n-Alkane Cracking on Zeolites. *J. Phys. Chem. C* 114, 10229–10239

Van Geem, K. R. Zaidlik, M. Reyniers & G. Marin (2007). Dimensional analysis for scaling up and down steam cracking coils. *Chem. Eng. J. CEJ* - 5210.

Vasenkov S., P. Kortunov, C. Chmelik, J. Karger, D.M. Ruthven & J. Wloch. (2004).

Influence of defects on the external crystal surface on molecular uptake into MFI-type zeolites. *Chem Mater.* 16 (18). Pp 3552 - 3558.

Wang, B., Q. Gao, J. Gao, D. Ji, X. Wang & J. Suo (2004). Synthesis, characterization and catalytic C4 Alkene cracking properties of zeolite ZSM-23. *Applied Catalysis.* 274. pp 167 - 172.

Wei J. (1994). Nonlinear phenomena in zeolite diffusion and reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33. pp 2467-2472.

Weisz P.B. (1973). *CHEMTECH* 3. 498

Weisz, P. (1959). Intraparticle diffusion in catalytic systems. *Chemical engineering process symposium series.* N° 25, volumen 55.

Xiao J. (1990). The diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites. Massachusetts institute of technology. Thesis PhD.

Xiao J. & J. Wei. (1992). a. Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites - I Theory. *Chemical Engineering Science.*

Xiao J. & J. Wei. (1992). b. Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites - II Analysis of experimental observations. *Chemical Engineering Science.*

## **ANEXOS**



## ANEXO 1. *Estimación de la Velocidad de Reacción*

---

Ecuación para un reactor diferencial:

$$V/F_0 = (X_{out} - X_{in})/(r)$$

donde

$r$  = velocidad de reacción, moles . m<sup>-3</sup> cat . s<sup>-1</sup>

$F_0$  = Flujo de Alimentación, moles.s<sup>-1</sup>

$X$  = fracción molar

$V$  = Volumen de reactor, m<sup>3</sup>

Datos extraídos de la Tabla 4.8 para el etileno:

$$F_0 = 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot 0,61 \text{ g} \cdot \text{cm}^3 \cdot 70,1 \text{ g}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot 60 \text{ s}^{-1} \cdot \text{min} = 0,00015 \text{ moles} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V = 15 \text{ cm}^3 \cdot 1 \text{ m}^3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-3} = 0,000015 \text{ m}^3$$

$$\% \text{ p/p} = 4,492$$

$$X_{out} = 4,492 / (100 \cdot 28,05) \cdot 70,1 = 0,11226$$

Entonces

$$r = X_{out} \cdot F_0 / V$$

Sustituyendo

$$r = 0,11226 \cdot 0,00015 \text{ moles} \cdot \text{s}^{-1} / 0,000015 \text{ m}^3 = 1,08541 \text{ m}^{-3} \text{ cat} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\mathbf{r = 1,08541 \text{ m}^{-3} \text{ cat} \cdot \text{s}^{-1}}$$

## ANEXO 2. Estimación de la Energía de Activación

---

Ecuación de Arrhenius:

$$\ln r_2/r_1 = E/R(1/T_1-1/T_2)$$

donde

$r$  = velocidad de reacción, moles de producto .  $m^{-3}$  cat .  $s^{-1}$

$E$  = Energía de activación,  $J mol^{-1}$

$R$  = (8,31434  $J mol^{-1}K^{-1}$ )

$T$  = temperatura de reacción, K

Datos extraídos de las Figuras 4.8 y 4.9:

$r_2 = 1,11803$  moles de etileno .  $m^{-3}$  cat .  $s^{-1}$  a  $T_2 = 873,15$  K

$r_1 = 1,08541$  moles de etileno .  $m^{-3}$  cat .  $s^{-1}$  a  $T_1 = 773,15$  K

Entonces

$$E = (R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln r_2/r_1) / (T_2 - T_1)$$

Sustituyendo

$$E = (8,31434 J mol^{-1}K^{-1} \cdot 773,15 K \cdot 873,15 K \cdot \ln 1,11803/1,08541) / (873,15 K - 773,15 K)$$

$$= 1662 J mol^{-1} = 1,7 kJ mol^{-1}$$

$$\mathbf{E = 1,7 kJ mol^{-1}}$$

### ANEXO 3. Cálculo del Tamaño de Reactor Vía Química de Poro

---

Ecuación para un reactor diferencial con parámetros de difusión:

$$S = (\varepsilon L X F_0) / (Dc)$$

donde

$D$  = Coeficiente de Difusión .  $m^2 \cdot s^{-1}$

$F_0$  = Flujo de Alimentación,  $moles \cdot s^{-1}$

$X$  = fracción de producto

$S$  = Superficie de reactor,  $m^2$

$c$  = concentración de producto,  $kg \cdot m^{-3}$

$\varepsilon$  = factor de eficiencia

$L$  = tamaño de partícula,  $m$

Datos extraídos de la Tabla 4.29 para el propileno:

$$F_0 = 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot 0,61 \text{ g} \cdot \text{cm}^3 \cdot 60 \text{ s}^{-1} \cdot \text{min} \cdot 1 \text{ Kg} / 1000 \text{ g} = 0,00001 \text{ Kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\% \text{ p/p} = 13,097$$

$$C = 13,097 / 100 \cdot 0,6 \text{ Kg} / 1 \text{ cm}^3 \cdot 1 \text{ Kg} / 1000 \text{ g} \cdot 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{m}^3 = 80 \text{ Kg} / \text{m}^3$$

$$X_{Aout} = 13,097 / (100 \cdot 42,1) \cdot 70,1 = 0,218076$$

Adicionalmente, se tiene:

$$\varepsilon = 1$$

$$L = R/3 \text{ (esfera) } 0,6\text{mm}/3 = 0,2 \text{ mm} = 0,0002 \text{ m}$$

Sustituyendo

$$S = (1 \cdot 0,0002\text{m} \cdot 0,218076 \cdot 0,00001 \text{ Kg/s}) / (1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 80 \text{ Kg/m}^3) = 545,19 \text{ m}^2$$

Para la determinación del volumen del reactor:

V del reactor = Superficie del reactor / superficie específica del cat / densidad del cat

$$V = 463,41 \text{ m}^2 \cdot 1\text{g}/100\text{m}^2 \cdot 1\text{cm}^3/0,53\text{g} = 13,43 \text{ cm}^3$$

$$\mathbf{V \text{ reactor} = 13 \text{ cm}^3}$$

## ANEXO 4. Estimación del Dimensionamiento y Costo del Reactor a Escala

### **DIMENSIONAMIENTO REACTOR CATALÍTICO**

Volumen para un cilindro

$$V_c = \pi D^2 L / 2$$

Donde ,

$V_c$  = volumen del cilindro, m<sup>3</sup>

$D$  = diámetro del cilindro, m

$L$  = altura del cilindro, m

Superficie de un cilindro + áreas de tapas

$$S_c = \pi D L + \pi D^2 / 2$$

Criterio de Diseño

$$2,5 \leq L/D \leq 6$$

Para este estudio:  $L/D = 3$

Entonces, combinando la ecuación del volumen con el criterio de diseño se tiene:

$$D = (2/3 * V / \pi)^{1/3}$$

Si el volumen estimado del reactor es 31 m<sup>3</sup>, entonces

$$D = 1,9 \text{ m} , L = 5,6 \text{ m} \text{ y } S_c = 38,7 \text{ m}^2$$

Ahora bien,

El volumen estimado de material es:

$$V_{ss} = S_c \cdot e$$

Siendo el espesor del material ( $e$ ) = 5 mm, entonces

$$V_{ss} = 0,19 \text{ m}^3$$

Para el costo total del equipo ha empleado la siguiente ecuación:

$$C_E = C_m \cdot P_m \cdot f_m$$

Donde

$C_E$  = Costo del equipo, \$

$C_m$  = Costo del material, \$

$P_m$  = Peso del material, kg

$f_m$  = Factor del material

Con los datos reportados en la Tabla 4.32 y operando la ecuación anterior se obtiene:

$$C_E = 0,19 \text{ m}^3 \cdot 1,5 \text{ ton/m}^3 \cdot \$2.861/\text{ton} \cdot 2,8 = 18.118 \text{ USD}$$

De la misma forma se estima el dimensionamiento para un volumen de reactor de  $28 \text{ m}^3$