



POLITÉCNICA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

José Gutiérrez Abascal, 2. 28006 Madrid
Tel.: 91 336 3060
info.industriales@upm.es

www.industriales.upm.es



Beatriz Babío Núñez

05 TRABAJO FIN DE GRADO

INDUSTRIALES

TRABAJO FIN DE GRADO

Estudio de Procesos de Hydrocracking y Mild Hydrocracking: evaluación de catalizadores en planta piloto y desarrollo de modelos para el proceso industrial

SEPTIEMBRE 2017

Beatriz Babío Núñez

DIRECTORES DEL TRABAJO FIN DE GRADO:

M^a Ángeles Romero Vázquez

Ismael Díaz Moreno



POLITÉCNICA

CITA

Se fuerte y no te resignes.

AGRADECIMIENTOS

Las primeras palabras de agradecimiento se las quiero dedicar a las personas que han convertido una idea de proyecto en una realidad.

Gracias a mi tutor en la universidad Ismael Díaz Moreno, por animarme a buscar un TFG diferente aunque no fuera el camino más fácil a seguir. Ahora puedo decir que ha valido la pena estos meses de sacrificio y apretados horarios.

Gracias a Mariam Romero, mi tutora durante las prácticas de empresa. A ella le atribuyo el mérito de que este proyecto haya salido adelante, no solo por enseñarme todo lo necesario para poder llevarlo a cabo, sino por lo mucho que he aprendido como persona con su ejemplo.

Por supuesto, no puedo dejar de dedicar unas palabras especiales a mi familia, que no han dejado de apoyarme en ningún momento. Mis padres, Maite y Vicente, han sido mis pilares durante estos meses de duro trabajo y no saben lo que agradezco la paciencia que han tenido conmigo en los momentos de debilidad.

Aunque me gustaría, no puedo mencionar a todas las personas que han ayudado en la realización de este proyecto, ya sea por los conocimientos que me han ofrecido o por una simple palabra de apoyo, una sonrisa o un gesto de ánimo. Por ese motivo, solo puedo dejar en el aire unas palabras de eterno agradecimiento a todas ellas. Gracias a todos.

0.ÍNDICE

Contenido

0.INDICE 3

1. RESUMEN EJECUTIVO..... 5

2. OBJETIVOS..... 7

3. INTRODUCCIÓN..... 8

3.1 INTRODUCCIÓN DE CEPSA..... 8

3.1.1 Descripción general del proceso de refino de petróleo 9

3.1.2 Importancia del Hidrocracker en una refinería moderna en un mercado de combustible con alta demanda de destilados medios. 15

3.2. PROCESOS DE HYDROCRACKER Y MILD HYDROCRACKER 17

3.2.1 Hydrocracker vs Mild hydrocracker 17

3.2.1.1 Hydrocracker 21

3.2.1.2 Mild-hydrocracker..... 24

3.2.2. Caracterización de la carga y reacciones..... 27

3.2.3. Catalizadores empleados 33

3.2.5. Desactivación catalítica..... 37

3.3. MODELOS..... 38

3.3.1. Clasificación general de modelos..... 38

3.3.2. Estado del arte en modelos de Hydrocracking/Mild Hydrocracking 41

3.3.2 Modelo seleccionado..... 45

3.4. ESTUDIOS EN PLANTA PILOTO 46

3.4.1 Unidad HTU 46

3.5. VARIABLES DE OPERACIÓN 47

4. METODOLOGÍA 50

4.1. MODELOS..... 50

4.1.1 Caracterización de la carga 50

4.1.2 Modelización de la unidad Hydrocracker 50

4.2. PARTE EXPERIMENTAL..... 52

4.2.1. Preparación y puesta a punto de la planta 52

4.2.2. Medidas de seguridad..... 55

4.2.3. Equipos analíticos 56

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 61

5.1. HYDROCRACKER..... 61

5.1.1 Caracterización de la carga	61
5.1.2 Gráficas previas.....	64
5.1.3 Red neuronal o “Black Box”	69
5.2. PARTE EXPERIMENTAL. ESTUDIO DE CATALIZADORES EN PLANTA PILOTO HTU	72
5.2.1 Resultados y discusión de laboratorio.....	72
5.2.2 Resultados y discusión de Balances Isomax.	76
5.3. Valoración de impactos y de aspectos de responsabilidad legal, ética y profesional relacionados con el trabajo.....	79
6. PLANIFICACIÓN TEMPORAL Y PRESUPUESTO	80
6.1 PLANIFICACIÓN TEMPORAL.....	80
6.2 DIAGRAMA DE GANTT	81
6.3 PRESUPUESTO	83
7. CONCLUSIONES.....	87
8. BIBLIOGRAFÍA	88
9. ABREVIATURAS.....	90
ANN- Artificial neural network (Red neuronal artificial)	90
10. INDICE DE FIGURAS Y TABLAS.....	91
10.1 ÍNDICE DE FIGURAS.....	91
10.2 ÍNDICE DE TABLAS.	92

1. RESUMEN EJECUTIVO

Los procesos de conversión del refino, que tienen como objetivo transformar las corrientes pesadas que se obtienen por simple destilación del crudo en corrientes más ligeras y de mayor valor añadido, adquieren cada vez más importancia a nivel mundial debido tanto a factores comerciales como económicos.

En la mayoría de los crudos, el porcentaje de los cortes que se obtienen por destilación directa de alto punto de ebullición son altos. La demanda del mercado de estas corrientes pesadas es cada vez menor en contraposición a una solicitud de productos ligeros y destilados medios que crece rápidamente. Consecuentemente, la conversión de corrientes pesadas en destilados medios es una necesidad industrial y económica que cobra gradualmente más importancia en el ámbito mundial. Las refinerías con mayor conversión están mucho mejor preparadas desde un punto de vista económico para seguir en marcha en un mundo cada vez más global.

Los crudos que llegan a refinería contienen grandes cantidades de hetero átomos (azufre y nitrógeno), metales (níquel y vanadio) y residuo micro carbonoso (también denominado "Conradson carbon residue"), un indicativo de las propiedades de un crudo para dar lugar a la formación de coque. Todas estas sustancias presentes deben eliminarse o reducirse en los productos finales para cumplir las especificaciones comerciales cada vez más estrictas de los combustibles y los requerimientos medioambientales, tanto de emisión de contaminantes como de calidad del aire. El proceso de hidrocraqueo (*hydrocracking*) surge como respuesta a esta problemática y compleja situación.

El hidrocraqueo (*hydrocracking*) es el principal proceso de conversión que reúne los dos objetivos fundamentales en la industria del petróleo: aumentar la producción de destilados medios, para dar respuesta a una demanda cada vez mayor y lograrlo con alta calidad, eliminando sustancias indeseables y nocivas presentes en las cargas. En consecuencia, muchas refinerías han optado por incluir unidades Hidrocracker en sus instalaciones y más habitualmente, considerar la opción de convertir las existentes unidades de hidrot ratamiento de gasóleo de vacío en unidades de Mildhydrocracking.

Hydrocracking es un proceso de refinería que tiene por objetivo convertir corrientes pesadas de crudo, normalmente gasóleos de vacío (en inglés vacuum gas oil, VGO), en productos más valiosos de menor punto de ebullición y con una mejor calidad. .

Para ello, esta unidad consta de dos secciones principales: una sección de reacción y una sección de fraccionamiento.

En la primera sección, se llevan a cabo simultáneamente dos tipos de reacciones, reacciones de hidrogenación (mejora de la calidad) y reacciones de cracking catalítico (conversión de moléculas largas en más cortas). A continuación, en la sección de fraccionamiento se separarán los distintos productos formados gracias a sus diferentes puntos de ebullición obteniendo productos más ligeros como gases, LPG, nafta ligera, nafta pesada, queroseno, diesel o y la fracción pesada no convertida (unconverted oil, UCO).

El éxito de estas reacciones tiene su origen en el empleo de los catalizadores adecuados con unas determinadas condiciones de operación, que favorezcan tanto las reacciones de hidrocraqueo como las reacciones de hidrot ratamiento,

En el presente trabajo de Fin de Grado se recopila y estudia la información obtenida durante el periodo de prácticas de 4 meses (enero-abril 2017) en el Centro de Investigación de Cepsa de Alcalá de Henares.

Se describe el proceso Hydrocracking desarrollado en los dos posibles tipos de unidades: Hydrocracker y Mild-Hydrocracker. Se incluye información sobre sus posibles configuraciones, reacciones y catalizadores empleados.

A continuación, se incorpora una revisión bibliográfica de los distintos métodos de modelización empleados para estas unidades, explicando tanto los métodos tradicionales de parámetros agrupados como los más recientes de modelización con el uso de redes neuronales o "cajas negras". Para mostrar una aplicación de este último tipo de modelos, se ha realizado un estudio previo con datos industriales obtenidos de la unidad Hydrocracker de la refinería de "La Rábida" de Cepsa, para la posterior construcción de una red neuronal que refleje la desactivación que experimenta el catalizador de dicha unidad durante su ciclo de funcionamiento.

El estudio de los datos industriales ha permitido un análisis de las principales propiedades de las corrientes de entrada a la unidad como son la densidad, contenido azufre, contenido nitrógeno, entre otras. De este modo, podemos llegar a afirmar como unos valores prácticamente constantes de estas propiedades son las que verifican el óptimo funcionamiento de la unidad.

En cuanto a la construcción de la red neuronal, se logra un modelo que calcula las WABTs, (temperatura promedio del lecho ponderada, en inglés "Weighted Average Bed Temperature") de los reactores de la unidad Hydrocracker y que permite predecir la desactivación del catalizador de la unidad en función de las propiedades de la carga alimentada. Aunque el modelo es sencillo, se demuestra la habilidad de esta herramienta para resolver complicados problemas como son los procesos de hydrocracking. Los resultados de cada una de las fases de construcción de la red, un bajo error calculado y los gráficos de MATLAB, prueban la fiabilidad de esta técnica a la hora de emplearlo en la descripción de este tipo de unidades.

Finalmente, para completar el TFG con una parte experimental, se detalla un estudio comparativo de catalizadores ensayados en la planta piloto HTU (Hydrogenation Test Unit). Este estudio tiene como objetivo la obtención de la información necesaria para seleccionar el catalizador que será empleado en la unidad Mild-Hydrocracker Isomax, situada en la Refinería "Gibraltar San Roque" de Cepsa.

Cada catalizador es sometido a cuatro temperaturas diferentes y se analizan en cada punto las propiedades de los productos obtenidos. Para ello, se toman varias muestras de las que obtenemos valores de contenido en azufre, nitrógeno, densidad etc. y con los que realizamos una comparación de los catalizadores testeados. A su vez, este análisis de los productos líquidos del laboratorio se completa con un cromatógrafo de gases que analiza los productos en fase gas generados en la reacción y que permite calcular un balance de materia global del experimento a cada temperatura.

Los resultados nos indican una actividad similar en los dos catalizadores.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal del proyecto es el desarrollo del Proceso Hydrocracker y/o Mild Hydrocracker y su aplicación práctica en la selección de nuevos catalizadores y elaboración de modelos de desactivación en este tipo de procesos industriales. Para su realización ha sido necesario:

- Familiarización con el proceso industrial de Hydrocracker y Mild-Hydrocracker (bibliografía disponible) y proceso en planta piloto. Selección de catalizadores para unidad de Isomax. Esto conlleva conocer cómo funciona la planta piloto, saber cuál es el día a día de las reacciones, balances, gases, toma, tratamiento de muestras y análisis de los datos generados en la reacción. Monitorización de datos de la unidad industrial.
- Formación sobre el programa pl@nt@, descarga de datos de interés y análisis de las principales variables de operación influyentes en el proceso industrial de Hydrocracker
- Valoración de datos industriales con programas matemáticos de ajuste (empleando Matlab).

De este modo, este proyecto tiene como objetivos:

- ✓ Descripción de procesos de Hidrotratamiento e Hydrocracking
- ✓ Descripción de modelos y revisión bibliográfica
- ✓ Descripción de planta piloto y pruebas de Mild Hydrocracking
- ✓ Análisis de resultados experimentales para el proceso de Isomax donde calcularemos tasa de HDS, HDN, HDA, conversión bruta y neta
- ✓ Estudio de datos de Hydrocracker /modelado. Evolución de ΔT radial/ ΔT axial en la reacción, evolución de la temperatura de los reactores y cálculo de la desactivación.

3. INTRODUCCIÓN

3.1 INTRODUCCIÓN DE CEPSA

Cepsa (Compañía Española de Petróleos, S.A.U.) es una compañía energética global [1] dedicada al mundo del petróleo desde hace más de 80 años y que actualmente cuenta con más de 10.000 profesionales. Se trata de la cuarta empresa española por volumen industrial siendo una de las compañías de referencia del sector en España y su presencia se ha extendido a numerosos países del mundo como Argelia, Marruecos, Brasil, Canadá, Colombia, Panamá, Perú, Holanda, Bélgica, Gran Bretaña, Italia o Portugal

Su actividad no se centra exclusivamente en el proceso de crudos sino que abarca muchos otros campos y materias primas. Se dedica tanto a actividades propiamente del sector como son la exploración y la producción de petróleo, a el refino, distribución y comercialización de derivados petrolíferos, la industria petroquímica y la producción de gas y electricidad.

Cepsa apuesta por la investigación como una herramienta imprescindible para la creación de valor, competitividad y crecimiento sostenible. Gracias ella la empresa es capaz de optimizar los procesos de producción, mejorar la calidad de los productos y la capacitación tecnológica de la Compañía. Estas innovaciones, realizadas por unidad de Tecnología, y de la mano de la Unidad de negocio, son las que sitúan a Cepsa en un posición más competitiva dentro del mercado y permiten un ahorro considerable de costes así como la mejora de procesos y productos. La compañía cuenta con el Centro de Investigación de Cepsa, situado en Alcalá de Henares (Madrid). Este centro que dispone de una superficie de 12.000 m² y más de sesenta profesionales dedicados a la actividad de investigación, desarrollo e innovación (I+D+i). Dotado con modernos sistemas de equipos analíticos, este centro desarrolla tecnología propia, además de mejorar y prestar asistencia a las áreas productivas y comerciales.

Desde su inauguración en 1975 en San Fernando de Henares, y su posterior traslado a unas instalaciones mayores en Alcalá de Henares en 2008, el Centro de Investigación de Cepsa ha ido desarrollando una intensa y variada actividad en áreas tan diversas como la biología molecular, la bioquímica, los derivados de polímeros, la química fina, el refino, la petroquímica, la exploración y producción, etc.

La seguridad, salud y medio ambiente (*Healthy, Safety and Environment*, HSE) es un objetivo prioritario para Cepsa. El Centro de Investigación posee la certificación de seguridad OSHAS 18001 así como la certificación energética ISO 50001 y la certificación ambiental ISO 14001.

El Centro de Investigación de Cepsa (CIC) se divide en cuatro departamentos:

- **Upstream** dedicado a labores de exploración y producción de crudo, contribuyendo a la asistencia a la caracterización de pozos y trabajos de recuperación mejorada de crudos.
- **Downstream** que recoge las actividades de refino y petroquímica. Cuenta con plantas piloto y equipo analítico de última tecnología, desde el cual se da soporte a los negocios en el desarrollo de nuevos productos y tecnologías de producción. También trabaja para la optimización de procesos de producción y da apoyo en incidencias en las plantas de fabricación.

- **Análisis.** Su actividad se centra en el desarrollo de métodos analíticos para nuevos productos y en su puesta a punto, así como en cumplir con las nuevas especificaciones en el mercado. Además, da apoyo al área comercial, plantas de producción y resto de departamentos del Centro de Investigación.
- **Servicios técnicos** Se centra en analizar la operación y hacer seguimiento de equipos fuera del horario habitual y su funcionamiento en diferentes turnos. También realiza actividades de administración y solicitud de compra de materiales, así como mantenimiento de edificios.

El presente estudio de investigación se ha desarrollado en el departamento de Downstream, concretamente en el grupo de hidrotreatmento dentro del área de refino.

3.1.1 Descripción general del proceso de refino de petróleo

El crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos de diferentes tipos (95-99% en peso) y de pequeñas cantidades de impurezas (formando compuestos con los hidrocarburos, como el azufre, nitrógeno, vanadio, níquel, o como arena, agua y compuestos inorgánicos). Las refinerías de petróleo son plantas complejas, donde la combinación y la secuencia de los procesos dependen de las características de los crudos que se vayan a tratar y de los productos que se quieren producir. En una refinería, parte de las corrientes de salida de algunos procesos alimentan los propios procesos, nuevos procesos, procesos anteriores o se mezclan con otros productos para dar lugar a los productos terminados. Es muy difícil encontrar dos refinerías idénticas; la configuración depende de la integración de los procesos, de las cargas, de los productos, del tamaño de las unidades, de su diseño y del control de las mismas. Además interviene la estrategia de la compañía propietaria, la situación del mercado, la localización, la antigüedad, el desarrollo histórico, la infraestructura disponible y las regulaciones medioambientales.

La producción de combustibles es la principal función de las refinerías y determina su configuración y su operación. No obstante hay refinerías que producen también corrientes para la industria petroquímica (nafta para los steam crackers, propileno, butileno, aromáticos). También otros productos especiales producidos como bitumen, aceites lubricantes, ceras, carbón (coque), azufre. En algunos países, la legislación permite exportar a las redes eléctricas nacionales el exceso de producción eléctrica de sus plantas de generación, en especial de las cogeneraciones.

La transformación del crudo en productos comerciales se puede dividir en dos fases y en un número de operaciones auxiliares [4]. La primera fase es el desalado de crudo y la destilación en diferentes fracciones o cortes en función de su punto de ebullición. Los cortes más ligeros (4 átomos de carbono e inferiores) y la nafta (materia prima para la producción de gasolina), experimentan una serie de destilaciones adicionales para recuperar el metano y el etano (que acaba en el fuel gas que se quema en los hornos al no tener valor comercial), el LPG (propano y butano), componentes de gasolina y cargas para las petroquímicas.

La segunda fase consiste en unos procesos que combinan, rompen o modifican las corrientes obtenidas por destilación directa. Estos procesos cambian la estructura de las moléculas de los hidrocarburos, rompiendo estas para formar moléculas más pequeñas, juntándolas para formar moléculas más grandes o alterando la estructura interna para obtener moléculas de mayor

calidad. El objetivo de todas estas transformaciones es convertir las fracciones de destilación en productos comerciales. La existencia o no de todos estos procesos definen diferentes tipos de refinería en función de su complejidad. La refinería más simple es la llamada Hydroskimming, que tiene destilación de crudo, desulfuración de destilados medios (gasóleo) y un reformado catalítico que convierte la nafta de bajo número de octano en una corriente de alto número de octano y además produce hidrogeno que se utiliza en las unidades de hidrodesulfuración. En este tipo de refinerías los productos obtenidos dependen casi totalmente de la composición del crudo. Si los diferentes cortes de crudo no coinciden con la demanda del mercado, es necesario la instalación de unidades de conversión que minimicen la diferencia entre los productos que se producen y la demanda del mercado.

La demanda del mercado ha obligado a las refinerías a convertir fracciones pesadas en más ligeras con un mayor valor añadido. El fondo de la corriente de la destilación atmosférica se separa en gasóleo ligero de vacío, gasóleo pesado de vacío y residuo de vacío por destilación con alto vacío (la temperatura de fraccionamiento en una unidad de destilación atmosférica está limitada por el cracking de las moléculas; en una unidad a vacío se puede exprimir el fondo de la torre atmosférica con una temperatura menor que la de cracking a trabajar a una presión bastante menor que la atmosférica). Estas corrientes de la unidad de vacío alimentan unidades de conversión, cambiando el rendimiento de los crudos para que se adecue mejor al mercado, independientemente del tipo de crudo.

El tipo y el número de unidades de conversión que puede haber en una refinería es muy amplia.

La unidad de conversión más simple es el cracking térmico. La carga se calienta a altas temperaturas y las moléculas más largas se rompen, obteniendo productos más ligeros. Un ejemplo de este tipo de unidades es el Visbreaker; el porcentaje de conversión es del orden del 25%. El coker es una unidad de cracking térmico muy sofisticado que permite convertir el residuo en productos ligeros casi al 100% y en coque (carbón sólido). Para aumentar el grado de conversión y la mejora de la calidad de los productos, se han desarrollado una serie de procesos de cracking catalítico, de los cuales los dos más importantes son el cracking catalítico en lecho fluido y el hydrocracking. En los últimos años se ha introducido el proceso de gasificación de residuo que permite eliminar totalmente los residuos pesados y convertirlos en gas sintético para uso interno, para la producción de hidrogeno y vapor y electricidad, mediante cogeneraciones.

Además de las unidades de procesos, de producción de combustibles, hay una serie de unidades de apoyo, imprescindibles para que las primeras puedan funcionar. Se incluye aquellas para generación de electricidad y vapor, planta de aguas residuales, planta de recuperación de azufre, planta de tratamiento de gases, mezclas de productos, producción de H₂, almacenamiento de productos, distribución de productos, etc.

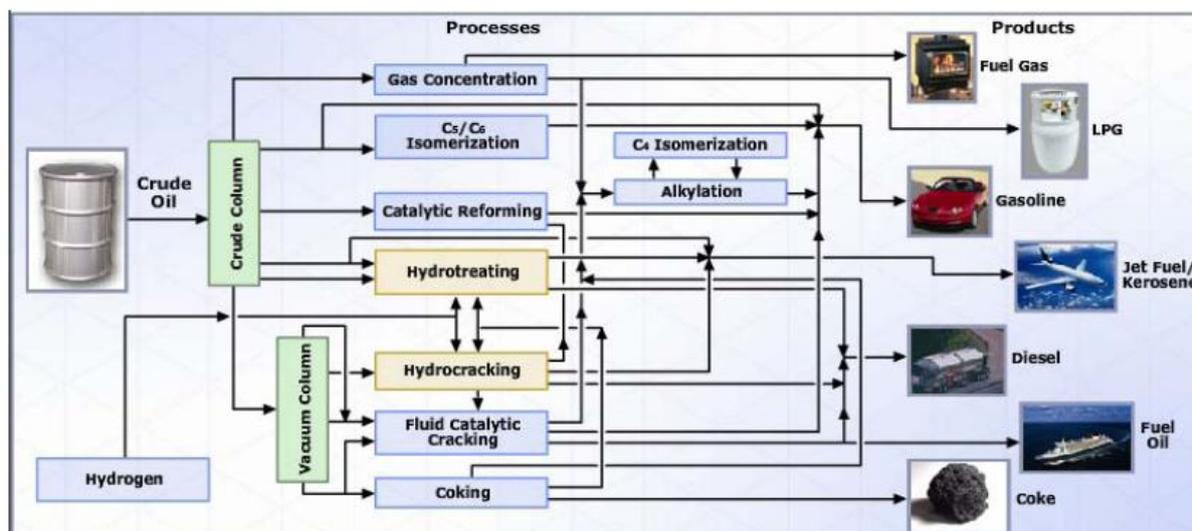


Figura 1. Esquema de una refinación. [29]

En la Figura 1 anterior se puede ver un esquema simplificado de una refinación con un alto grado de complejidad.

El crudo llega a la refinación, se decanta en tanques para separar el agua y los lodos que pueda traer y se carga a la unidad de **destilación atmosférica**, representada en el anterior esquema por “crude column”. El crudo se calienta a elevada temperatura (360-370 °C), entra en una torre de destilación vertical y se separa en diferentes fracciones en función del rango de destilación. La parte más pesada que no se ha evaporado en esta columna sale por el fondo de la torre y se carga en la unidad de destilación de vacío.

En la **unidad de vacío** se produce una destilación a muy baja presión para incrementar la volatilidad y la separación de los productos más ligeros del residuo atmosférico sin alcanzar las temperaturas de cracking. La temperatura en la entrada de la torre es del orden de 400 °C y el vacío entre 0,04 y 0,1 kg/cm².

Los productos de la torre atmosférica son (de más ligeros a más pesados) [4]: etano, metano, LPG y nafta (temperatura de destilación <180 °C /rango de carbonos entre C1-C10), queroseno (rango de destilación entre 180 y 240°C/ C9-C14) gasóleo ligero (rango de destilación entre 240-300 °C/ C14-C25) y residuo atmosférico (destilación>360°C / >C22). La fracción no condensable de la columna está formada por etano y metano, con porcentajes de sulfuro de hidrogeno y gases amoniacales.

Los productos de la torre de vacío son gasóleo ligero de vacío que se une con la corriente de gasóleo ligero de la destilación atmosférica, gasóleo pesado de vacío y el residuo de vacío, El gasóleo pesado de vacío es carga a la unidad de cracking catalítico en lecho fluido (FCC) y/o al hydrocracker. El residuo de vacío en función del esquema de la refinación se puede destinar a la fabricación de betunes o como fuel oil. En este esquema se destina a la unidad de coquer (unidad de craqueo térmico) para reducir la cantidad de residuo pesado y aumentar la producción de ligeros.

La zona representada en la Figura X como “**Gas Concentration**” representa un conjunto de procesos que tiene como función recuperar y separar los hidrocarburos C1 a C5 procedentes

de diferentes unidades (unidad de destilación de crudo, reformado catalítico, hydrocracking, FCC, etc.). Estas corrientes se separan en fuel gas (etano y metano) que se consume como combustible en los hornos y calderas de las refinerías, LPG (propano y butano) y nafta ligera. También en Olefinas, isoparafinas y n-parafinas, en las refinerías con FCC, pues las olefinas son carga para la petroquímica para la unidad de alquilación y para la producción de MTBE (Metil Ter Butil Éter), componentes ambos de la formulación de gasolina.

El proceso de **isomerización** se usa para cambiar la estructura de las moléculas de hidrocarburos ligeros manteniendo el mismo número de átomos de carbono. La carga de este proceso suele ser parafinas lineales de C4-C6 átomos. Los isómeros de estas moléculas tienen un número de octano bastante mayor que las moléculas de partida (81 versus 72), utilizándose para el “blending” de gasolina. Las reacciones tienen lugar en presencia de hidrógeno y de un catalizador.

El **reformado catalítico** tiene como objetivo aumentar el número de octano del corte de nafta pesada (C6-C9) (número de octano 71) para la fabricación de gasolina. Las n-parafinas tienen un número de octano bajo, ligeramente mejor los naftenos, más alto las iso-parafinas y los aromáticos las moléculas con mayor número de octano. Las reacciones que ocurren en un reformado son la deshidrogenación de los naftenos a aromáticos, la dehidrociclación de las parafinas a aromáticos, la isomerización y el hydrocracking. En estas reacciones se produce además hidrógeno (en reacciones de deshidrogenación), reactivo fundamental para poder llevar a cabo los procesos de hidrodesulfuración, y etano, propano y LPG en las reacciones de cracking.

La carga del reformado es la nafta pesada de destilación directa, y las naftas pesadas del hydrocracker y de la unidad de cracking térmico de la parte más pesada del crudo. Los productos son hidrógeno, fuel gas, LPG y reformado (parte más pesada). La corriente de reformado se utiliza para fabricar gasolina (número de octano de 95-97) o para petroquímica como benceno, tolueno y xilenos (en este caso se operan la unidad con más severidad llegando hasta número de octano de 100).

Las reacciones tienen lugar en presencia de hidrógeno sobre un catalizador de platino y renio en un soporte de alúmina.

Las unidades de **hidrodesulfuración** reducen o eliminan una serie de impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y metales para no dañar catalizadores aguas abajo y/o para cumplir las especificaciones comerciales de los productos finalizados. El proceso usa un catalizador en presencia de hidrógeno ($-H_2$) a alta presión y temperatura para que el H_2 reaccione con las impurezas.

La carga de las unidades de hidrodesulfuración va desde la nafta hasta el gasóleo pesado.

En el proceso de hidrodesulfuración de nafta las reacciones predominantes son de eliminación de azufre (desulfuración, HDS), eliminación de compuestos de nitrógeno (desnitrificación, HDN) y estabilización de las naftas (saturación de compuestos con doble enlace) para preparar las cargas para las unidades de isomerización y de reformado catalítico, con especificaciones muy estrictas en este tipo de elementos. El azufre, el nitrógeno son contaminantes de los catalizadores. También la especificación de la gasolina (10 ppm) exige pasar prácticamente todos los componentes de la misma por unidades de hidrodesulfuración.

En las unidades que tratan destilados medios (queroseno y gasóleo) los objetivos son desulfuración e hidrogenación. La estabilización se requiere cuando se incorpora a estas corrientes destilados procedentes de procesos de cracking térmico o catalítico que tienen muchas olefinas (doble enlace) y pueden producir gomas. Las especificaciones de azufre total del queroseno de aviación jet A y del jet A-1 es de 3000 ppm [20] mientras que la del gasóleo de automoción es de 10 ppm.

El proceso de **alquilación** produce una corriente de alto número de octano y consiste en la reacción de buteno con isobutano para dar lugar el isoctano, compuesto con un alto número de octano. Esto se realiza utilizando ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico como catalizador.

El **cracking catalítico en lecho fluido** es el proceso más popular de conversión de corrientes pesadas en productos más ligeros y por tanto de mayor valor añadido. Usa calor y un catalizador para romper moléculas con alto número de carbonos en más pequeñas, y por tanto más ligeras. La carga de este proceso es el gasóleo pesado de vacío de la unidad de destilación de vacío. Otras corrientes son los gasóleos pesados de las unidades de destilación atmosférica, extracto de las unidades de desasfaltado y de furfural de las plantas de lubes, fondo no convertido del hidrocracker y hasta pequeñas cantidades de residuo atmosférico.

El cracking catalítico tiene un buen rendimiento (del orden del 60%) de gasolina de buena calidad (número de octano alto) y cantidades importantes de C3 y C4 (25%). Estos compuestos ligeros son bastante olefínicos (doble enlace) por lo que se utilizan como materia prima para alquilación, eterificación y para la petroquímica. El rendimiento en destilados medios no es tan bueno tanto en cantidad (20%), como en azufre, olefinas, aromáticos y número de cetano.

El **hidrocracking** es uno de los procesos del refino más versátiles, capaz de convertir cargas de bajo valor añadido como tal (por ejemplo: gasóleo de vacío) en productos más ligeros. Las reacciones de hidrocracker tienen lugar en presencia de hidrógeno con dos tipos de catalizadores: hidrotratamiento (Níquel-Molibdeno en alúmina) y de cracking el cual es un catalizador bifuncional (hidrogenación y cracking). Dependiendo del tipo de catalizador, puede maximizar la producción de naftas, destilados medios o lubes. El hidrocracker produce destilados medios con valores dentro de las especificaciones y muy buenas características (estables y con muy bajo azufre).

La carga del hidrocracker es similar al FCC, siendo mayoritariamente gasóleo pesado de vacío de la unidad de destilación de vacío. En las refinerías que disponen ambas unidades, normalmente es necesario importar este tipo de carga.

Los principales productos son LPG, gasolina, jet y gasóleo, prácticamente sin azufre.

Con cargas tipo gasóleo pesado de vacío y más pesadas, es necesario un hidrotratamiento para quitar el azufre, nitrógeno, metales, oxígeno, cloruros que contaminan al catalizador de cracking.

Se trabaja a temperaturas del orden de 400 °C y muy altas presiones (hasta 200 bares).

El **coker** es una unidad donde tiene lugar un cracking térmico extremo cuyo objetivo es reducir la producción de fuel oíl residual mediante su transformación en destilados medios.

Como parte del proceso también se produce coke de petróleo, producto sólido esencialmente formado por carbón.

La carga normalmente consiste en residuo de vacío. Los productos de la fraccionadora del coker son fuel gas, LPG, nafta y gas oíl ligero y pesado. También el comentado coke.

La planta de producción de hidrógeno tiene como objetivo producir el hidrógeno necesario para el hydrocracker y otras unidades consumidoras de hidrógeno de la refinería. Muchas refinerías producen suficiente hidrógeno en los reformados catalíticos (del orden entre 1,5/2 % en peso de la carga a esta unidad) para los procesos de hidrotratamiento. Refinerías más complejas con unidades de hidrocrqueo y de hidrosulfuración de capacidades importantes requieren un suministro de hidrógeno mayor que el que puede aportar los reformados catalíticos. Este hidrógeno extra viene normalmente de los reformados de vapor. Una operación fiable de estas plantas fundamental pues los procesos de parada y puesta en marcha de las unidades de hidrocrqueo son complicados y el lucro cesante muy importante.

En los reformados de vapor, hidrocarburos ligeros reacciona con el vapor para producir hidrógeno.

Desde un punto de vista económico, interesa producir productos ligeros, pues los productos más pesados tienen un valor en el mercado por debajo de la materia prima (precio del crudo versus precios de los Fuegos) como se puede ver en las gráficas adjuntas del Informe Anual de CORES (Corporación de Reservas Estrategias de Productos Petrolíferos) [13]. En la primera gráfica e puede ver el precio FOB (sin flete) de la gasolina, gasóleo y del fuel oil del 1% del mercado internacional en dólares/t. En la segunda gráfica la diferencia entre el precio de estos productos y el crudo Brent en dólares/barril. Los productos ligeros, con un diferencial positivo, tienen que compensar el precio negativo de los productos pesados. Cuando menor sea el porcentaje de residuo de una refinería, lo que se gana por barril es mayor y por tanto es más competitiva. Esto exige inversiones de capital muy importantes.

Evolución de las cotizaciones internacionales FOB de productos petrolíferos

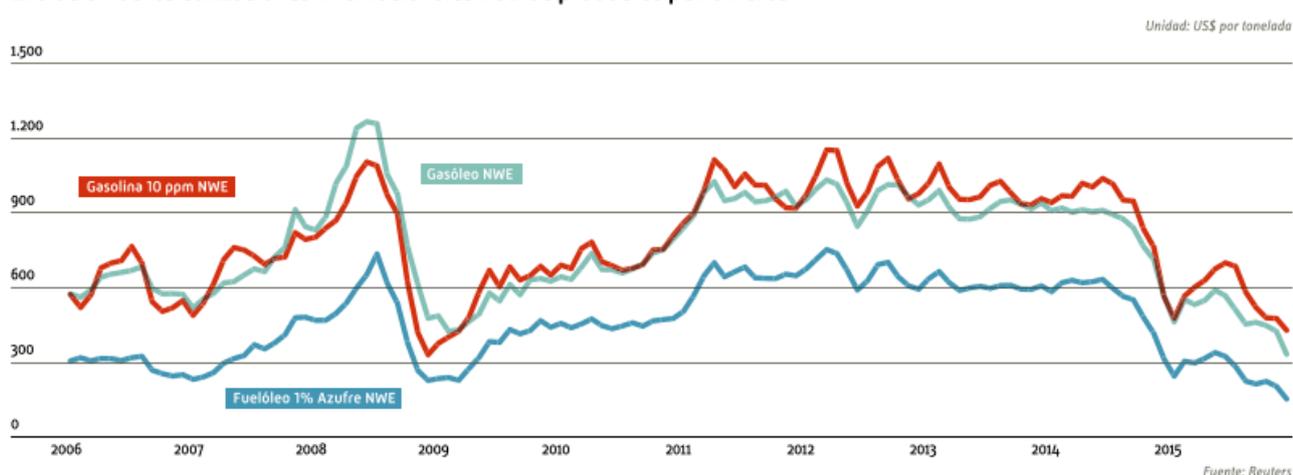


Figura 2. Evolución de cotizaciones internacionales de productos petrolíferos. [13]

Evolución de los diferenciales de cotizaciones NWE-Brent

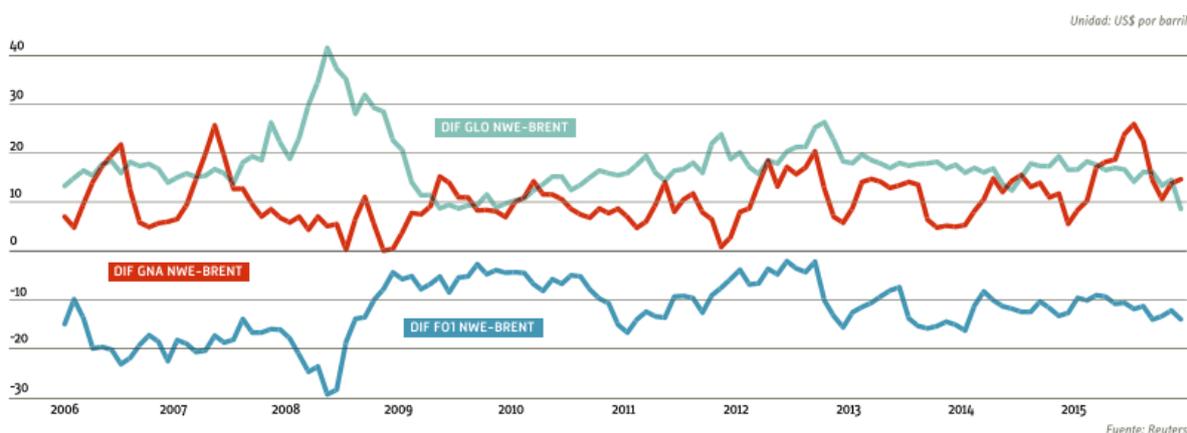


Figura 3. Evolución de diferenciales de cotizaciones NWE-Brent. [13]

3.1.2 Importancia del Hidrocracker en una refinería moderna en un mercado de combustible con alta demanda de destilados medios.

El Hydrocracker es una unidad que permite producir destilados medios (queroseno y sobre todo gasóleo de automoción) con unos rendimientos muy altos, llegando a valores cercanos al 20% para el corte de queroseno y a más del 50 % para el corte del gasóleo en unidades de HC de conversión total, adaptándose muy bien a la tendencia actual de crecimiento de los destilados medios.

Durante los últimos años se ha producido un proceso de dieselización del parque automovilístico de la Unión Europea y de España en particular. En la gráfica adjunta se puede ver la evolución de los turismos matriculados en España en función de su tipo de carburante [12].

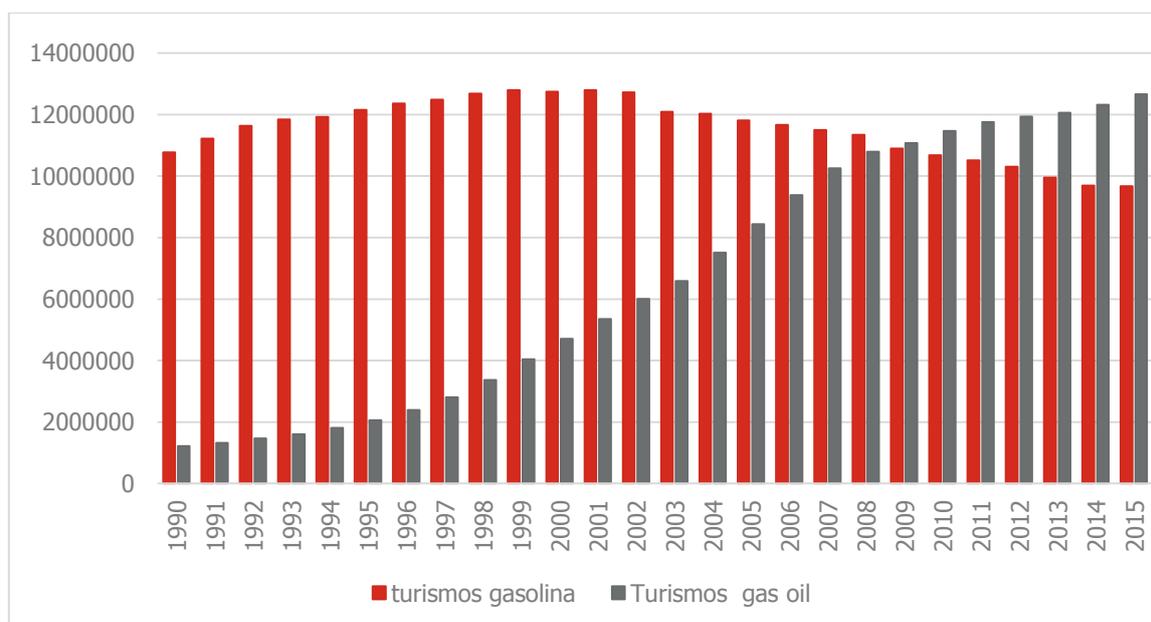
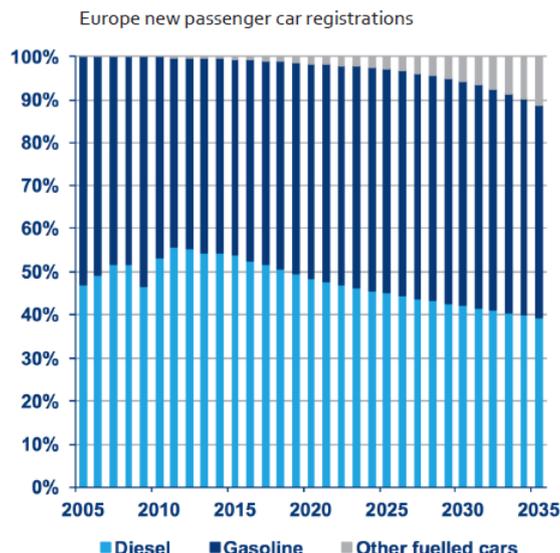


Figura 4. Número de turismos matriculados por tipo de combustible en España. [12]



Source: Wood Mackenzie

Figura 5. Porcentaje de turismos registrados por tipo de combustible en la Unión Europea. [14]

En consecuencia, este aumento de los turismos de gasóleo ha implicado un aumento de la demanda de gasóleo.

El 2015 el consumo de gasóleos ha supuesto un 53,9% del consumo de productos petrolíferos en España. Dentro del consumo de combustibles para transporte, el gasóleo constituye un 82,4% del total [13]. Dichos datos se recogen en las figuras 6 y 7 proporcionados por CORES (Corporación de Reservas Estrategias de Productos Petrolíferos).

El hidrocracker permite poder adaptar la producción de las refinerías a esta demanda de destilados medios, que según las previsiones se va a mantener en los próximos años (ver gráfica adjunta, Figura 5).

Consumo de productos petrolíferos 2015

	Miles de toneladas	Tv (%)	Estructura (%)
GLP's	1.876	12,8	3,4
Gasolinas	4.651	0,7	8,4
Querosenos	5.487	4,2	9,9
Gasóleos	29.794	5,1	53,9
Fuelóleos	8.231	-8,0	14,9
Otros productos	5.191	3,2	9,4
Total productos petrolíferos	55.230	2,5	100,0

Tv: tasa de variación respecto a 2014

Fuente: Cores

Figura 6. Consumo productos petrolíferos 2015. [13]

Consumo de combustibles de automoción 2015

	Miles de toneladas	Tv (%)	Estructura (%)
Gasolinas 95 I.O.	4.307	0,2	16,3
Gasolinas 98 I.O.	340	8,0	1,3
Gasolinas mezcla	-	-55,8	-
Total gasolinas automoción	4.647	0,7	17,6
Gasóleo A	21.762	4,1	82,3
Otros gasóleos automoción*	17	-23,9	0,1
Total gasóleos automoción	21.780	4,1	82,4
Total combustibles automoción	26.427	3,4	100,0

Tv: tasa de variación respecto a 2014
 * Incluye biodiesel mezcla y biodiesel puro
 - distinto de 0,0

Fuente: Cores

Figura 7. Consumo combustibles automoción 2015. [13]

3.2. PROCESOS DE HYDROCRACKER Y MILD HYDROCRACKER

3.2.1 Hydrocracker vs Mild hydrocracker

A pesar de que el naciente campo del mild hydrocracking y el ya establecido hydrocracking convencional poseen numerosas similitudes y puntos en común, hay diferencias considerables entre ambos. La diferencia fundamental es el rango de presiones empleados. El Hydrocracker emplea presiones muy altas de valores entre los 100-250 bares. En cambio el proceso de mild hydrocracker requiere presiones mucho más bajas así como un consumo de hidrogeno mucho menor. La presión que se emplea para distinguir las diferentes unidades es la presión de trabajo en el separador de alta presión, equipo donde se produce la primera separación de líquido y vapor de la corriente de salida del reactor (es similar a la salida del reactor menos la pérdida de carga de la línea y de los cambiadores). La clasificación de los Hydrocrackers en función de la presión de trabajo es [16]:

- $<100 \text{ kg/cm}^2$ (g). Se considera mild-hydrocrackers.
- Entre 100 y 120 kg/cm^2 (g). Hydrocrackers de baja presión.
- Entre 120 – 140 kg/cm^2 (g). Hydrocrackers de media presión.
- $>140\text{kg/cm}^2$ (g). Se consideran hydrocrackers de alta presión, siendo las presiones más típicas 140, 160 e incluso hasta 180 kg/cm^2 (g).

La composición del catalizador también es diferente ya que los proceso Mild emplean menos catalizador ácido que en las unidades de alta presión, debido a su limitación de conversión. En la tabla X se muestra una comparación entre ambos procesos [2].

Tabla 1. Hydrocracking vs Mild Hydrocracking.

	Hydrocracking	Mild hydrocracking
Temperatura de operación (°C)	350–450	320–450
Presión (bars)	100–250	50–100
LHSV (h^{-1})	1.0–1.7	0.5–1.5
H₂/ oil ratio ($\text{N m}^3/\text{m}^3$)	1000–2000	300–700
Alimentación empleada	VGO, SRGO, otros	VGO

Tipo de reactor	Lecho fijo, lecho en ebullición	Lecho fijo, lecho en ebullición
Conversión (wt%)	60–100	25–50
Inversión inicial	Muy alta	Más baja—No hay inversión adicional si la refinería cuenta con unidades de hidrodesulfuración o hidrotratamiento
Coste operación	Alta	Baja
Tipo catalizador	Alta acidez	Menor acidez
Calidad de los productos	Mejor calidad debido a la altas presiones de operación	Levemente menos calidad por la menor presión empleada

Observando la tabla X vemos que los factores fundamentales que diferencian las dos unidades son la presión de operación y la conversión obtenida de los productos. El MHC opera a presiones comprendidas entre 50 y 100 bares mientras que el HC supera estas presiones hasta alcanzar incluso los 250 bares. A su vez, la conversión resultante en cada unidad es muy diferente. Las exigentes condiciones a las que opera el HC hacen que la conversión alcanzada en los productos sea superior al 60% en cualquier caso, pudiendo llegar a valores cercanos al 100%. Sin embargo, el MCH, debido a sus moderadas presiones, se mantiene en un rango comprendido entre el 25-50% de conversión.

En contraste a esta importante diferencia de valores de presión, observamos que las temperaturas aplicadas son muy próximas. Otro elemento diferenciador es la relación hidrogeno/carga introducido en cada unidad siendo claramente superior para las unidades HC con valores entre 1000-2000 y 300-700 Nm³/m³ para el MHC. La alimentación será para el MHC gasóleo de vacío y para la unidad de alta presión alguna de las cargas mencionadas a continuación:

- Gasóleos atmosféricos (SRGO), obtenidos de la destilación atmosférica del crudo.
- Gasóleos de vacío (VGO), procedentes de la columna de destilación a vacío.
- Otros Gasóleos producidos en unidades de conversión térmica, como la unidad de coking o la unidad de visbreaking.
- Gasóleos procedentes de la unidad de FCC (LCO “light cycle oil”).
- Residuos de crudos reducidos (residuos de la columna atmosférica) e incluso residuos de la columna de vacío.

En referencia a los costes, el coste de la unidad MHC es menor que el de la unidad HC. La inversión requeridas en las unidades HC es muy elevado debido a la complejidad de la unidad, en cambio los MHC, habitualmente, antiguas unidades de hidrotratamiento adaptadas al proceso Mild-Hydrocracking suponen un coste mucho menor. Análogamente, los costes de operación del HC también son muy superiores debido a las exigentes condiciones a las que opera.

La calidad de los productos obtenidos justifica en cualquier caso los altos costes del HC, puesto que las altas presiones a las que opera permiten obtener productos de alta calidad. Los productos del HC poseen un menor contenido de azufre, nitrógeno y otras sustancias nocivas

así como mayor rendimiento del producto deseado debido a la alta conversión ya comentada. Por el contrario, la disminución de presión de funcionamiento en la unidad MHC impide lograr estas altas calidades.

En ambas unidades se empleará reactores de lecho fijo o lecho en ebullición. A continuación, explicaremos brevemente en qué consiste cada uno de ellos, pero en especial los del segundo tipo debido al gran desarrollo de esta tecnología en la actual industria del refino.

En los **reactores de lecho fijo**, la sección de reacción está constituida por uno o más recipientes rellenos de catalizador donde tienen lugar reacciones heterogéneas de tipo fluido-sólido. El tamaño de las partículas de catalizador es un factor fundamental en el diseño de este tipo de reactores y uno de sus principales problemas es la dificultad que conlleva el control de la temperatura. Además, el catalizador debe ser regenerado debido a que se deteriora con su uso en las zonas caliente y disminuye su actividad según avanza el ciclo de operación por la acumulación de coque y otras sustancias que se depositan sobre su superficie. Este hecho conlleva la parada del reactor para su mantenimiento. Los reactores de lecho fijo son los tipos de reactores más empleados en la síntesis de productos químicos a escala industrial.

Los **reactores de lecho en ebullición** son un tipo de reactores empleados en los proceso de hidroconversión de cargas pesadas (se tratan habitualmente gasóleos de vacío superiores al corte 560°C+, con presiones máximas de 200 bar y temperaturas de hasta 450°C) para lograr una buena distribución de los reactivos empleados en el catalizador. Existen diversas configuraciones para estas unidades:

- Lecho fijo licenciado por Chevron Lummus Global, UOP, Axens, ExxonMobil
- Lecho ebullente licenciado por Chevron Lummus Global (CLG) con LC-Fining® y Axens/IFP H-Oil®
- Híbridos/Moving Bed licenciado por Chevroon Lummus Global con la tecnología OCR y Shell.

En la figura 8 se muestra reactor LC-Fining de lecho en ebullición desarrollado por Chevron Lummus Global, empresa líder en innovación de procesos de hidrotratamiento. [26]. La alimentación fresca y el hidrógeno entran en el reactor por la parte inferior del mismo y asciende a través del lecho de catalizador donde tienen lugar la hidrodesulfuración y el resto de reacciones de craqueo e hidrogenación. Un parte del producto en la cabeza del reactor es reciclado gracias a la acción de una bomba interna que se encuentra en la parte inferior del reactor. Esta recirculación permite aumentar el volumen del lecho de catalizador un 40% respecto al volumen que ocuparía el catalizador en forma compacta. El producto recirculado es separado del efluente y baja por un tubo interior hasta la bomba de ebullición del reactor que lo impulsa a la zona de entrada del reactor donde se mezcla con el producto y el hidrógeno que entra al reactor. La mezcla fluye hacia arriba a través del distribuido expandiendo el lecho del catalizador. El nivel de catalizador es monitorizado y controlado por detectores de densidad por radioactividad, La temperatura por termopares internos y termopares superficiales. Toda esta instrumentación verifica la apropiada distribución de gas y líquido a través del lecho de catalizador. Una desviación de temperatura fuera del rango normal establecido es indicio de una mala distribución, lo que provocan la activación de las alarmas o los correspondientes enclavamientos (disparo de los hornos, corte de la alimentación, etc)

El catalizador es añadido cuando el reactor se encuentra en operación. Los reactores pueden disponerse en serie; el producto del primer reactor pasa al segundo reactor y si fuera preciso a un tercer reactor. Después del reactor final, la salida se dirige a un tren de separadores.

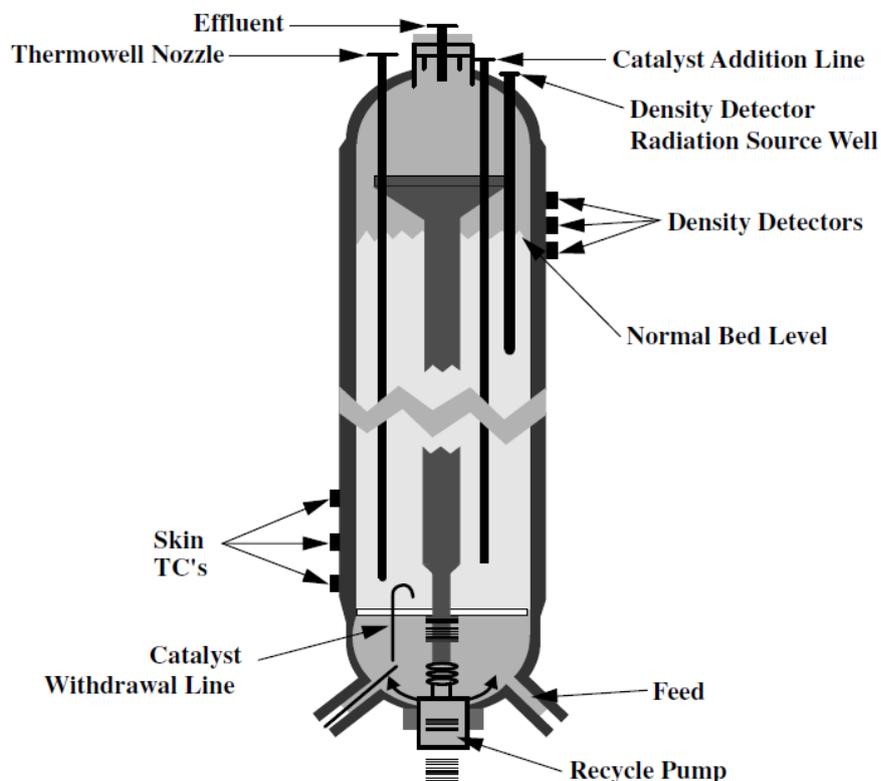


Figura 8. Reactor LC-Fining de lecho en ebullición. [26]

De este modo, en el interior del reactor se combinan las tres fases: sólido, líquido y gas. Esta tecnología es empleada en reacciones exotérmicas y entre sus ventajas encontramos [27]:

- Buena adaptabilidad a diferentes tipos de alimentaciones
- Buena transferencia de masa y calor
- Ciclos largos de operación
- Buen uso del catalizador
- Funcionamiento flexible

○ **Aplicaciones HC y MHC**

El proceso de hidrot ratamiento e hidro craqueo que tiene lugar en las instalaciones de Cepsa se dan en un lecho de catalizador fijo en el cual la alimentación fresca es craqueada en una atmósfera de hidrógeno. Las condiciones exactas de operación dependen de las propiedades de las cargas y de los productos deseados. A la vez que se producen las reacciones de hidro craqueo, se eliminan azufre, nitrógeno y oxígeno y se saturan compuestos olefínicos (las reacciones se detallan más adelante en la sección "*Reacciones*") de tal forma que estos productos resultantes constituyen una mezcla de parafinas puras, naftenos y aromáticos [21].

En la tabla 2 se ilustran el amplio rango de aplicación de estos procesos en el que se describen las cargas empleadas y los productos deseados a partir del tratamiento de las mismas.

Tabla 2. Aplicaciones de procesos HC y MHC.

Corriente de alimentación	Productos
Naphtha	Propane and butane (LPG)
Kerosene	Naphtha
Straight-run diesel	Naphtha and/or jet fuel
Atmospheric gas oil	Naphtha, jet fuel, and/or distillates
Natural gas condensates	Naphtha
Vacuum gas oil	Naphtha, jet fuel, distillates, lubricants oils
Deasphalted oils and desmetallized oils	Naphtha, jet fuel, distillates, lubricants oils
Atmospheric crude column bottoms	Naphtha, distillates, vacuum gas oil, and low-sulfur residual fuel
Catalytically cracked light cycle oil	Naphtha
Catalytically cracked heavy cycle oil	Naphtha and/or distillates
Coker distillate	Naphtha
Coker heavy gas oil	Naphtha and/or distillates

3.2.1.1 Hydrocracker

Podemos encontrar muchas formas distintas para designar las posibles configuraciones de flujo en los Hydrocracker, pero en general, se pueden agrupar en dos categorías principales [3]: una sola etapa (single stage) y dos etapas (two stage). En la Figura 9 muestra un esquema general de dicha clasificación [6]:

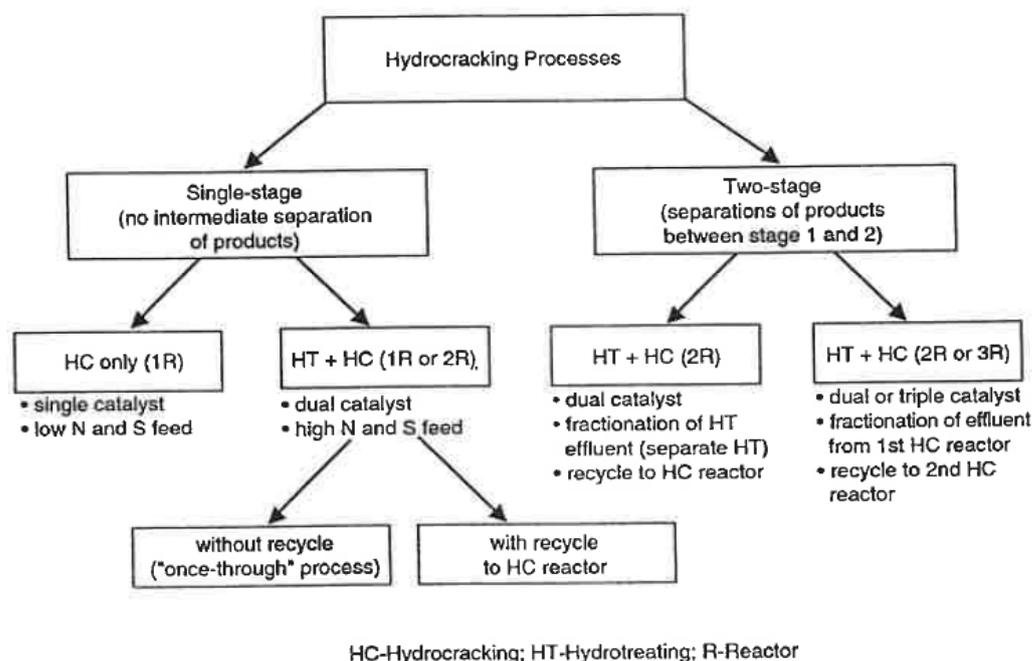


Figura 9. Esquema general de configuraciones hydrocracking. [6]

- **Single Stage**

La disposición "Single stage" o de un solo paso se trata de la configuración más sencilla y se muestra en la Figura 10 [3]. La alimentación se mezcla con el hidrógeno antes de llegar al reactor y posteriormente el efluente se dirige a la sección de fraccionamiento, donde se separan los productos de los reactivos no convertidos. Es el tipo de hydrocracker más barato donde se pueden tratar cargas pesadas de alto punto de ebullición y alto valor sin convertir para preparar la alimentación de diversas unidades tales como la unidad FCC, plantas de etileno o unidades de aceites y lubricantes. En general, la conversión obtenida se encuentra entre el 60-70% vol, pudiendo alcanzar el 90% vol.

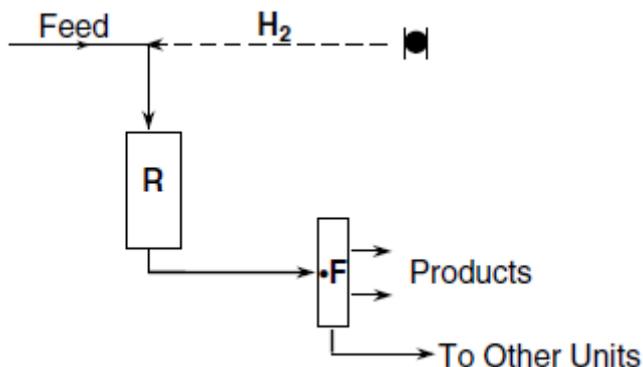


Figura 10. Configuración Hydrocracking de una sola etapa. [3]

Dentro de este tipo de configuraciones, el "Single stage with recycle" es el más empleado. La alimentación no convertida es retornada a la sección de reacción haciendo posible alcanzar una conversión mayor. La Figura 11 [3] describe esta unidad. Se trata de la configuración que cuenta con una mejor relación coste-efectividad, empleada para maximizar la producción de diesel, alcanzando conversiones próximas al 100 %.

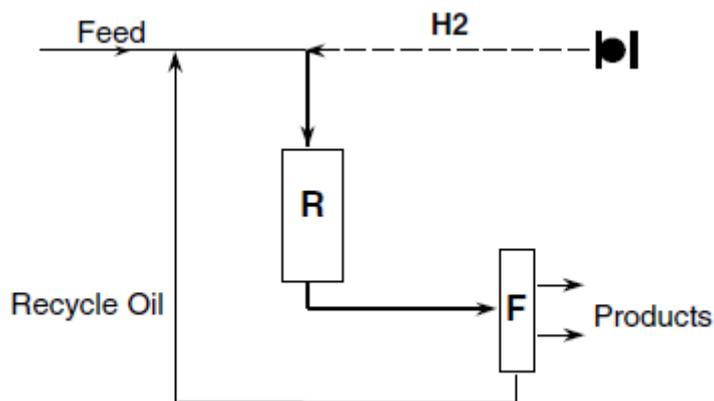


Figura 11. Configuración Hydrocracking de una sola etapa con reciclaje. [3]

La alimentación fresca se introduce junto al reciclaje no convertido y el hidrógeno en el reactor. Previamente, esta mezcla es precalentada en diversos intercambiadores de calor hasta alcanzar la temperatura adecuada para su paso a través del catalizador. El efluente procedente del reactor avanza a través de varios separadores donde el hidrógeno se recupera y junto al hidrógeno fresco, es reciclado al reactor. El producto líquido continúa hasta la sección de fraccionamiento donde el producto final se separa del no convertido. Este último, es reconducido y mezclado con la alimentación fresca como ya se comentó para pasar de nuevo por la sección de reacción y maximizar la conversión.

En la configuración de una sola etapa, la función de hidrotreatmento y la función de craqueo pueden darse en un único reactor o en dos reactores en serie como se observa en la figura 12.

Si se emplean dos reactores, el primer reactor tendrá típicamente el catalizador de hidrotreatmento mientras que el segundo el de craqueo. De este modo, el catalizador de hidrotreatmento convierte los compuestos orgánicos de azufre y nitrógeno orgánicos presentes en la alimentación en sulfuro de hidrógeno y amoníaco, respectivamente. Este primer catalizador a su vez favorece la hidrogenación de aromáticos y algunas reacciones de craqueo que se completarán en el segundo reactor en presencia de NH_3 , H_2S y pequeñas cantidades de hetero compuestos no convertidos.

El primer reactor opera habitualmente a una temperatura entre 300-425 ° C y con presiones de hidrógeno entre los 85-170 bares. Bajo estas condiciones, tienen lugar la eliminación de hetero compuestos, hidrogenación y algo de craqueo. El reactor de craqueo emplea presiones de hidrógeno similares pero la temperatura varía de los 300 ° C a temperaturas más altas de 450 ° C con catalizadores amorfos de hydrocracking y hasta 440 ° C para catalizadores con contenido zeolítico.

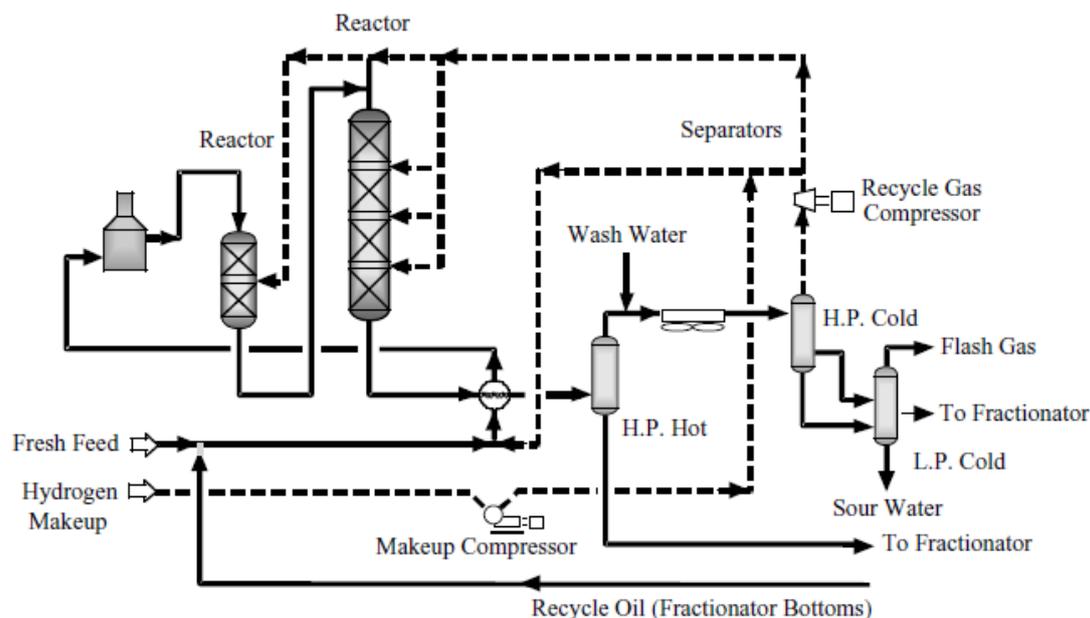


Figura 12. Diagrama de la sección de reacción de hydrocracker de una sola etapa (o primera etapa de un hydrocracker de dos etapas). [3]

○ **Two stage**

Los procesos de hydrocracking "Two stage" o de dos etapas también son utilizados habitualmente. La Figura 13 muestra un esquema simplificado de este tipo de configuración. De este modo en las unidades de dos etapas, el hidrotreatmento y parte de craqueo tienen lugar en la primera etapa. El efluente de la primera etapa es separado y fraccionado y el efluente no convertido se dirige a la segunda etapa. El producto no convertido de esta segunda sección regresa al fraccionador común. Los catalizadores empleados en la primera etapa son los mismos que los utilizados en la configuración de una sola etapa. El catalizador en la segunda opera prácticamente en ausencia de amoníaco y, dependiendo de diseño particular en

ausencia de ácido sulfhídrico. Esta ausencia hace posible el empleo de catalizadores con metales nobles o bases de sulfuros metálicos de hidrocrqueo en los proceso de dos etapas.

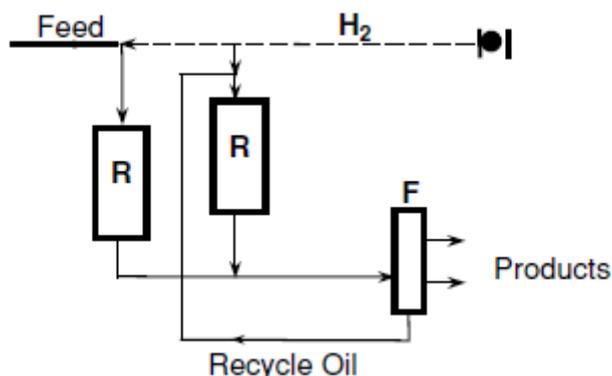


Figura 13. Configuración Hidrocracking de dos etapas. [3]

Una variación común de los procesos de dos etapas con circuito común de hidrógeno es la configuración "Separate hydrotreat two stage hydrocracking" donde se separan el hidrotratamiento del hidrocrqueo como se muestra en la Figura 14. Cada etapa tiene un circuito de hidrogeno independiente, permitiendo a la segunda etapa operar en condiciones próximas a la ausencia de ácido sulfúrico, y amoniaco en el caso de diseño particular.

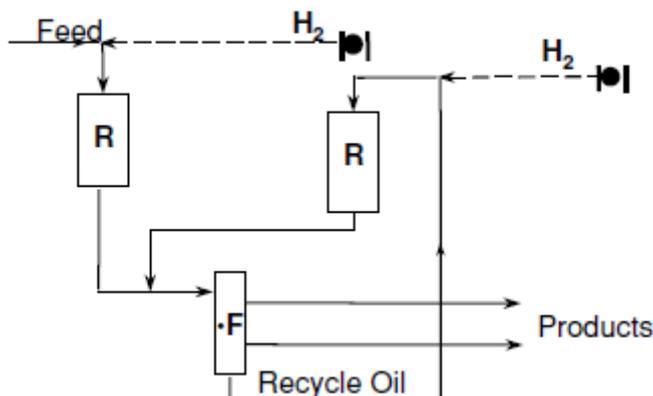


Figura 14. Separate hydrotreat two stage hydrocracking. [3]

3.2.1.2 Mild-Hydrocracker

El proceso de mild hydrocracking normalmente tiene lugar en unidades de hidrotratamiento ya existentes que han sido sometidas a múltiples renovaciones y modificaciones de sus equipos. Al sistema existente se incorporan pequeñas modificaciones en el interior del reactor de hidrotratamiento así como instalaciones de separación del producto. En la Figura 15 [2] se muestra un diagrama de flujo habitual en este tipo de procesos.

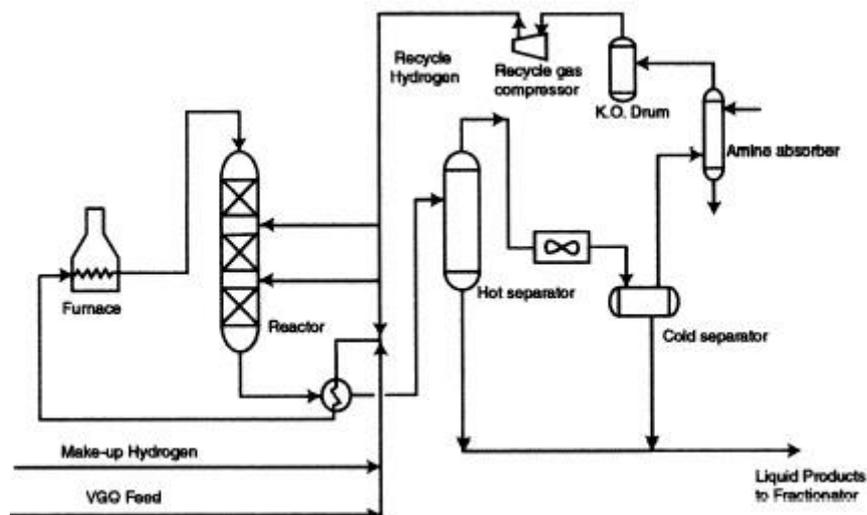


Figura 15. Diagrama de flujo de un proceso Mild-hydrocracker. [2]

Los equipos necesarios para las unidades de proceso de mild hydrocracking son los mismos que muchas de las unidades de hidrodesulfuración (HDS) de gasóleo de vacío (VGO). La principal diferencia es la necesidad de incrementar los volúmenes de los reactores lo suficiente como para que permitan al catalizador alcanzar la conversión y el ciclo de vida de diseño. En general, estas unidades tienen una configuración de un solo paso consistente en un único reactor y una sección de fraccionamiento.

El caso particular que estudiaremos en el presente TFG se trata de la unidad de Mild Hydrocracking Isomax de la Refinería de Gibraltar San Roque.

○ ISOMAX

Isomax, también denominada HDS-2, es una de las cinco unidades hidrodesulfuración situadas en la refinería de Cepsa “Gibraltar San Roque” y la encargada de pretratar la carga FCC (craqueo catalítico) con el fin de que la gasolina obtenida en esa unidad cumpla la especificación de contenido de azufre. En la Figura 16 se sitúa esta unidad dentro de un esquema de la refinería. La carga está compuesta por gasóleo pesado (GOP) de destilación atmosférica y gasoil de vacío. Una particularidad de esta unidad es que además de la hidrodesulfuración de la carga, se obtiene por cracking una conversión en gas, nafta, queroseno y gasoil ligero variable en función de la carga. Nos encontramos ante una unidad de Mild-hydrocracking. Para ello, la unidad Isomax dispone de una sección de fraccionamiento en la que se separan el gas, la nafta y el queroseno del GOPD y una torre de vacío adicional que separa el GOLD del GOPD. [5]

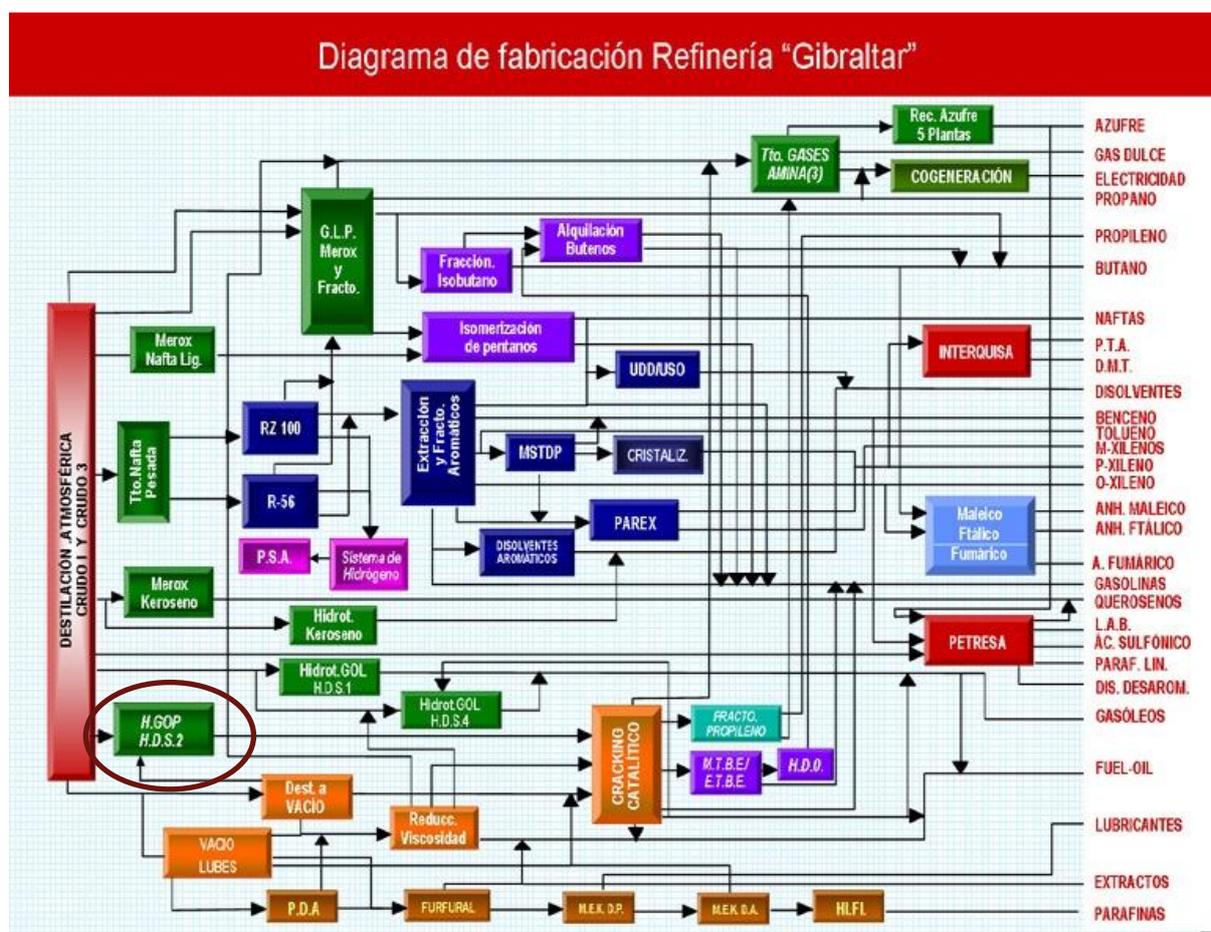


Figura 16. Esquema de la refinería de Cepsa "Gibraltar San Roque". [5]

○ Mild as FCC pretreatment option

En las refinerías, la unidad FCC produce componentes de gasolina con valores altos de azufre. Las actuales especificaciones de azufre exigen reducir este contenido de azufre. En consecuencia, el Mild hydrocracking surge como solución a esta situación. Este proceso cada vez gana más importancia como opción de pretratamiento de la carga del FCC debido a que las alimentaciones pretratadas son la manera más efectiva de reducir el contenido de azufre en las gasolinas procedentes del FCC así como en el fuel gas. No obstante, cuando las especificaciones de azufres son del orden de ppm es necesario una hidrodesulfuración de las corrientes más pesadas de la gasolina del FCC.

El Mildhydrocracking, además de producir destilados medios de alta calidad, mejora el comportamiento del FCC aumentando la conversión sin perder octanaje. Los productos de fondo de esta unidad se convierten en una carga más limpia y adecuada para ser tratada por el FCC ya que se incrementan los compuestos saturados (mejora la craqueabilidad), aumenta la conversión y decrece el contenido en nitrógeno. En resumen, la calidad de los productos del FCC se ve mejorada gracias a los fondos procesados del MHC.

El tratamiento de la alimentación de la unidad FCC aplicando un proceso Mild constituye un vía económica para solventar simultáneamente tres problemas. En primer lugar, mejora la calidad de los productos del FCC en términos de azufre y se reduce las emisiones a la atmósfera al tener el coke que se quema en el regenerador del FCC menos azufre. En segundo lugar, debido a que la cantidad de gasolina producida disminuye para dedicarse a la

producción de destilados medios, se logra mejorar significativamente la posición competitiva de la refinería. Finalmente, se puede llegar a reducir sustancialmente la formación de coque y gases ligeros aumentando el rendimiento de gasolinas. En la tabla 3 se muestra el posible rango de mejora en el rendimiento de los productos del FCC al ser pretratados por un proceso Mildhydrocracking [2]. El signo negativo y positivo es indicativo de la disminución o aumento en dicho rendimiento (ej. -0,4 en gases ligeros significa que se reduce su cantidad en ese porcentaje al tener un menor rendimiento y el +10.0% en gasolina se traduce en un incremento del el contenido de las misma en los productos finales).

Tabla 3. Mejora del rendimiento de los productos FCC pretratados con MHC.

FCC product	Yield of (MHC-untreated) VGO (wt%)
Light gases	[-0.4, +1.0]
LPG	[-3.0, +5.0]
Gasoline	[+10.0, +20.0]
Light cycle oil	[-6.0, +10.0]
Residue	[-10.0, +15.0]
Coke	[-0.5, +1.0]

3.2.2 Caracterización de la carga y reacciones

- **CARACTERIZACIÓN DE LA CARGA**

Los hidrocarburos encontrados en la carga de los procesos de HC y MHC [11] se clasifican en parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos (PONA).

- **Parafinas**

Las parafinas son hidrocarburos de cadena lineal o ramificada que tienen como fórmula química C_nH_{2n+2} . El nombre de cada compuesto termina en -ano y ejemplos de ello son propano, isopentano y heptano que se muestran en la Figura 17.

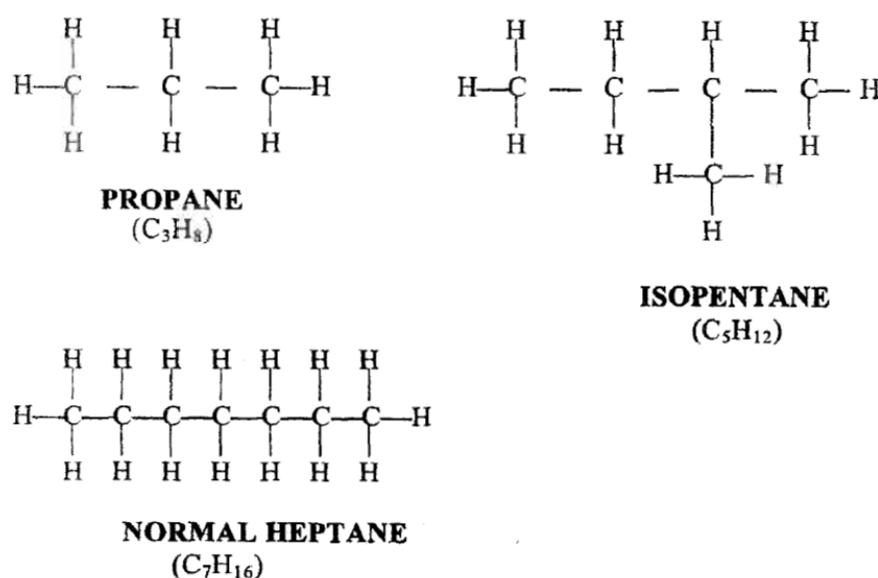


Figura 17. Ejemplos de olefinas. [11]

- Olefinas

Las olefinas son compuestos insaturados con fórmula C_nH_{2n} . El nombre de estos compuestos termina en -eno, como el eteno (etileno) o propeno (propileno). En comparación con las parafinas, las olefinas son más inestables ya que pueden reaccionar con ellas mismas y con otros compuestos como por ejemplo el oxígeno. No se encuentran inicialmente en el crudo si no que se forman en procesos de cracking térmico y catalítico



Figura 18. Ejemplos de olefinas. [11]

- Naftenos

Los naftenos tienen la misma fórmula química (C_nH_{2n}) que las olefinas, pero sus características son significativamente diferentes. Los naftenos son parafinas "dobladas" en un anillo o en una forma circular y se tratan de compuestos saturados. Algunos de ejemplos de naftenos son el ciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano y se muestran en la figura 19.

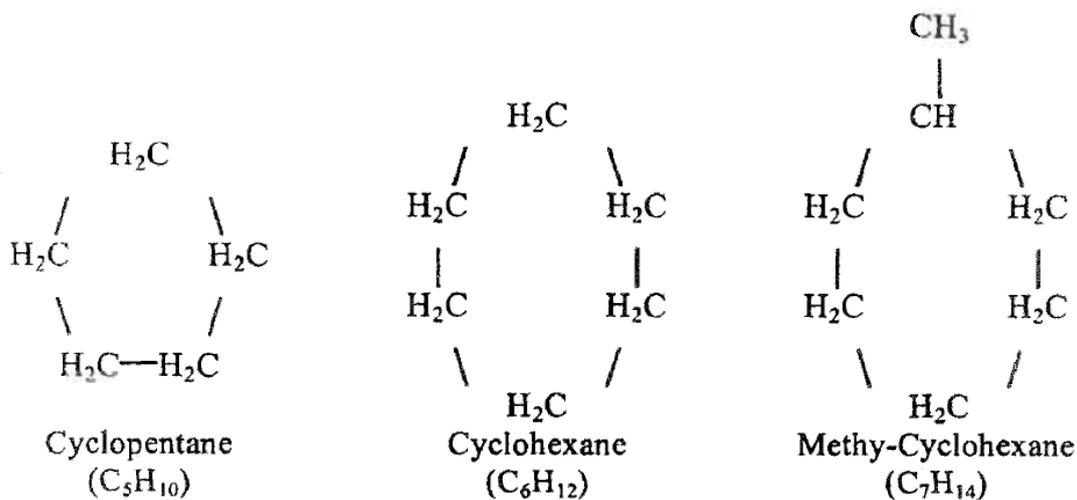


Figura 19. Ejemplos de naftenos. [12]

- Aromáticos

Los aromáticos son similares a los naftenos pero se caracterizan por un núcleo o anillo insaturado estabilizado por resonancia. Los aromáticos mostrados en la Figura 20 poseen una serie de anillos de benceno. El benceno es un anillo muy estable que no se craquea a compuestos más pequeños.

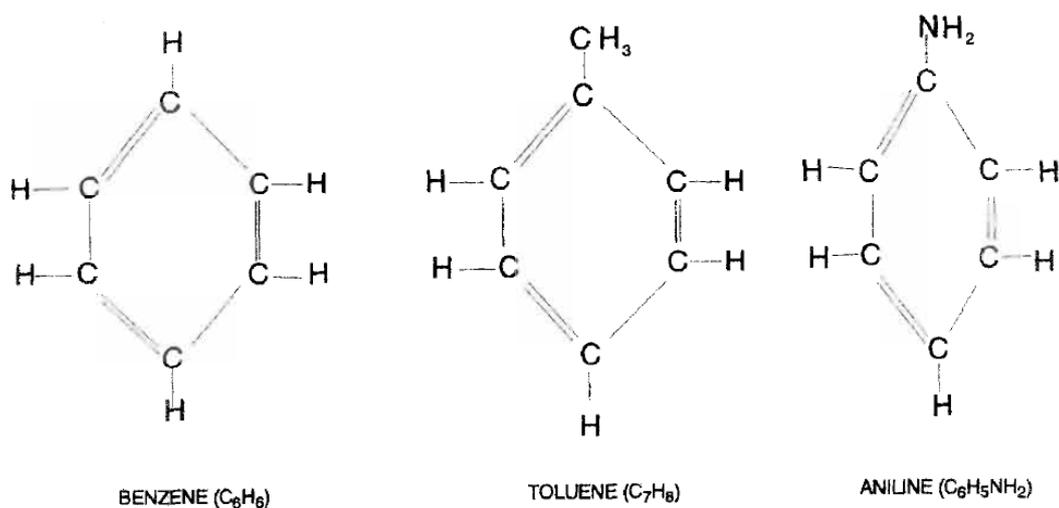


Figura 20. Ejemplos de aromáticos.[11]

En las unidades de hydrocracking distinguiremos dos grupos de reacciones principales; reacciones de hidrot ratamiento y reacciones de craqueo [16].

• REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO

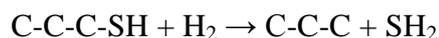
Las primeras reacciones que tienen lugar son las de hidrot ratamiento, más rápidas, en general, que las de hidrocraqueo y catalizadas por centros activos de metal en el catalizador. Dependiendo del tipo de catalizador empleado, se dispondrá de un lecho e incluso un reactor para este tipo de reacciones. De esta manera, la mayoría de los catalizadores de hidrocraqueo zeolítico poseen previamente un lecho o un reactor de hidrot ratamiento mientras que el empleo de catalizadores amorfos y en los de zeolita de baja actividad el mismo catalizador llevará a cabo simultáneamente las reacciones de hidrot ratamiento y craqueo.

Las reacciones principales que tienen lugar son las de eliminación de azufre y nitrógeno así como la saturación de olefinas. Además, el hidrot ratamiento permite llevar a cabo la eliminación de oxígeno, metales y haluros y la saturación de aromáticos. En todas estas reacciones hay consumo de hidrógeno y liberación de calor. A continuación se describen algunas de estas reacciones.

○ Eliminación de azufre

El azufre habitualmente es el contaminante más abundante (en peso) en las alimentaciones a estas unidades. El azufre puede encontrarse de formas diversas. Mientras que los compuestos más ligeros como los mercaptanos y los disulfuros son fácilmente convertibles a SH₂, la eliminación de los compuestos aromáticos de azufre más pesados es mucho más difícil. Estas últimas comienzan con la apertura del anillo y la eliminación del azufre seguido de la saturación de las olefinas resultantes. A continuación se muestran las reacciones de desulfuración para estos compuestos.

a) Mercaptanos.



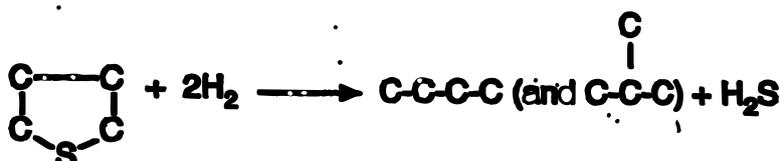
b) Sulfuros.



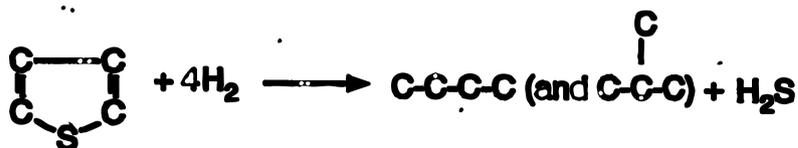
c) Disulfuros.



d) Sulfuros Cíclicos.



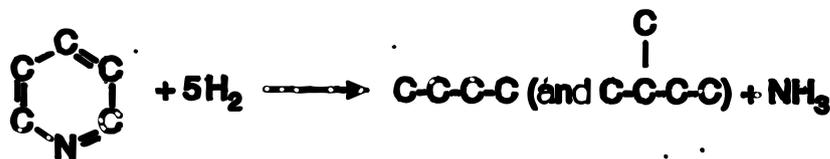
e) Tiofenos.



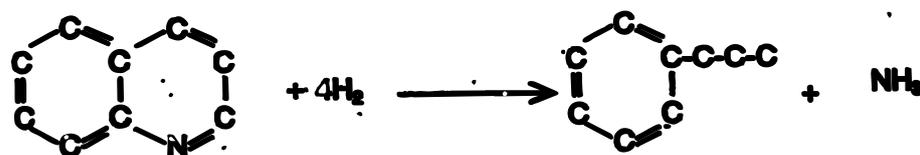
o **Eliminación de nitrógeno**

Junto al azufre el nitrógeno se encuentra en las fracciones más pesadas de la carga, encontrándose exentas o con pequeñas cantidades las más ligeras. La desnitrificación es una reacción más compleja que la desulfuración, debido a que el nitrógeno que se encuentra en la alimentación suele estar en forma de compuestos aromáticos heteroatómicos. Esta configuración hace que el acceso a los centros activos del catalizador sea mucho más difícil. Las reacciones se muestran a continuación:

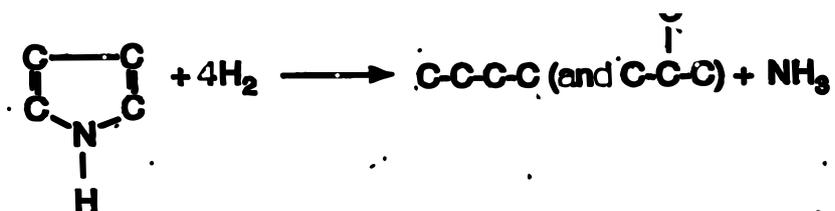
a) Piridina.



b) Quinolina.



c) Pyrrole.



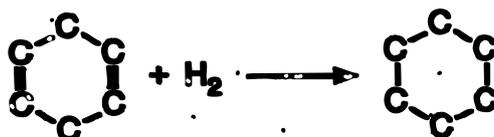
o **Saturación de olefinas**

Las reacciones de saturación de olefinas se caracterizan por ser muy rápidas y por presentar altos calores de reacción:

a) Olefinas lineales.

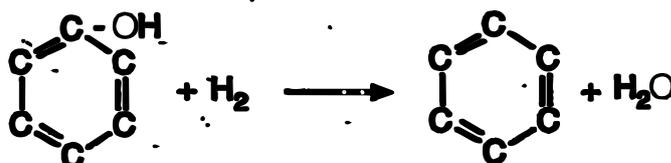


b) Olefinas cíclicas.



o **Eliminación de oxígeno**

El oxígeno en compuestos orgánicos es eliminado mediante hidrogenación formando agua y el correspondiente hidrocarburo.

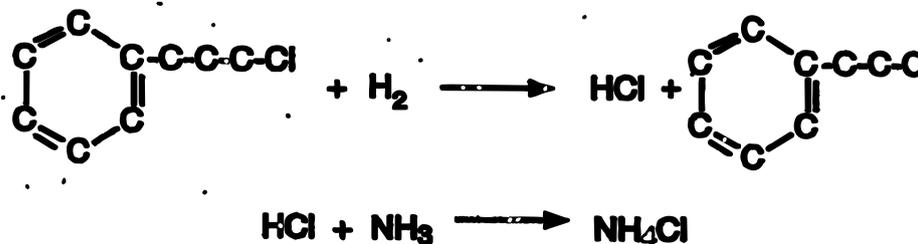


o **Eliminación de metales**

La eliminación de metales es indispensable para poder tratar cargas más pesadas y ayudar a mantener la actividad del catalizador [2] El níquel (Ni) promueve reacciones de deshidrogenación e incrementa la formación de coque y gas a expensas de productos más valiosos. El vanadio (V) causa el colapso y la destrucción irreversibles de las zeolitas, de modo que reduce la actividad del catalizador. Además, la reducción del níquel y del vanadio tiene un gran impacto sobre el ratio de conversión del catalizador. El hierro puede encontrarse concentrado en la zona superior del lecho en forma de sulfuro de hierro constituyendo una fuente de corrosión.

○ **Eliminación de haluros**

La descomposición de los haluros orgánicos como los cloruros y los bromuros es complicada siendo la máxima eliminación posible del 90%. Las sales de haluros de amonio inorgánicos que se producen cuando los reactantes son enfriados son disueltas mediante la inyección de agua aguas abajo del reactor.

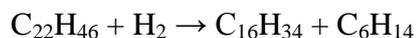


• **REACCIONES DE HIDROCRAQUEO**

El hidrocraqueo es esencialmente el craqueo catalítico de reacciones de ionización de carbonilos catalizados en medio ácido junto a reacciones de hidrogenación. Las fracciones C4, ricas en isobutano, se generan a causa de la gran tendencia de formar iones ter-butil-carbonilos.

○ **Parafinas**

Las reacciones principales que tienen lugar son el craqueo catalítico y la hidrogenación para dar lugar a isoparafinas.



La reacción comienza con la generación de una olefina en un centro activo de metal del catalizador. Esta olefina es rápidamente adsorbida en los centros ácidos para formar un ión carbonilo. Este ión carbonilo puede isomerizarse para formar un ión carbonilo más estable, o puede romperse para formar otro ión carbonilo y una olefina.

Los iones carbonilos pueden reaccionar con las olefinas para transferir cargas de uno a otro. De este modo la carga puede ser transferida desde un menor fragmento de hidrocarburo a otro mayor que pueda acumular la carga más fácilmente. Finalmente la hidrogenación de la olefina completa la reacción.

En general, las moléculas grandes craquearan a menor temperatura que las pequeñas ya que las parafinas de larga cadena poseen un equilibrio de deshidrogenación más favorable y una mayor adsorción en los centros activos del catalizador.

○ **Naftenos**

Las reacciones de cicloparafinas en el hidrocraqueo son equivalente a una reacción de separación debido a que los metilos se eliminan selectivamente de la cicloparafina sin afectar al propio anillo. De este modo, el producto principal es el isobutano.

○ **Aromáticos**

Las reacciones principales son las de desalquilación y migración de grupos alquilo pero el hidrocrackeo de alquil aromáticos conllevan muchas otras reacciones como la isomerización, separación o ciclación.

• **Otras reacciones y termodinámica de las reacciones**

Además de las reacciones de hidrotreatmento e hidrocrackeo, en las unidades de hydrocracker tienen lugar otro tipo de reacciones [3]. Estas son las reacciones de saturación de aromáticos, formación de aromáticos polinucleares (en inglés polynuclear aromatics, PNA) y formación de coque. Algunas reacciones de saturación ocurren en la sección de tratamiento y otras en la sección de hidrocrackeo. La saturación de aromáticos es la única reacción en hidrocrackeo limitada en el equilibrio por altas temperaturas. En consecuencia, en el final del ciclo de vida del catalizador donde es necesario un incremento de la temperatura para compensar la pérdida de actividad resultante de la formación y deposición de coque, la saturación no es posible. La Tabla 4 muestra la termodinámica de las principales reacciones que tienen lugar en un hydrocracker.

Tabla 4. Termodinámica de las reacciones principales.

Reacción	Equilibrio	Calor de reacción
Formación de olefinas	Desfavorable pero no limitada	Endotérmica
Saturación de aromáticos	Desfavorable a alta temperatura	Exotérmica
Saturación de aromáticos	Favorable	Exotérmica
Craqueo	Favorable	Exotérmica
HDS	Favorable	Exotérmica
HDN	Favorable	Exotérmica

Los principios de la termodinámica proporcionan medidas para saber que reacciones son posibles. Las reacciones de craqueo, desulfuración y desnitrificación son favorables en las condiciones de equilibrio en las que opera el hydrocracker. Sin embargo, no ocurre lo mismo en el hidrocrackeo de parafinas o naftenos. El paso inicial es la generación de una olefina o cicloolefina y esta formación se ve desfavorecida por la alta presión parcial de hidrógeno empleada así como la deshidrogenación de los alcanos más pequeños. No obstante, debido a que la concentración de olefinas y cicloolefinas es lo suficientemente alta, y la conversión de estos intermedios en iones carbonilo es suficientemente rápido, la tasa de hidrocrackeo global no se ve limitada por el equilibrio Olefina (Tabla 4).

3.2.3. Catalizadores empleados

Los catalizadores utilizados en las unidades de hydrocracker [3] se caracterizan por ser catalizadores de doble funcionalidad; una función ácida y una metálica. El craqueo y la isomerización tienen lugar gracias a la función ácida mientras que la hidrogenación es promovida por la metálica.

En general, el ratio entre la función de craqueo y la función de hidrogenación se ajusta para la optimización de la actividad y la selectividad del proceso. Estos son dos de los cuatro criterios claves de funcionamiento empleados para medir el rendimiento de catalizadores [16]:

- **Actividad inicial**, que es medida por la temperatura requerida para obtener los productos deseados a principio de ciclo.
- **Estabilidad**, que es medida por el ritmo de aumento de la temperatura requerida para mantener la conversión.
- **Selectividad**, que es una medida de la capacidad del catalizador para producir los productos deseados.
- **Calidad de los productos**, que es una medida de la capacidad del catalizador para hacer los productos dentro de las especificaciones requeridas.

Estos factores serán determinantes a la hora de seleccionar el catalizador más adecuado para el proceso en cuestión y por tanto, se desarrollaran más detalladamente en la sección posterior "*Criterios para medir el rendimiento de catalizadores*".

• Propiedades

En el proceso de HC tienen lugar en catalizadores que cuenta con una doble funcionalidad ya que poseen una función de craqueo y una función de hidrogenación-deshidrogenación. El craqueo es promovido por soportes ácidos mientras que la segunda función se lleva a cabo gracias a los metales.

Los diferentes tipos de soportes ácidos pueden ser (i) la sílica-alúmina amorfa, simular a un polímero de alúmina en un esqueleto de sílica, zeolitas cristalinas, (ii) la mayoría de Y-zeolita (ultra estable) y un aglutinante que suele ser alúmina, y (iii) soportes híbridos constituidos por una mezcla de zeolita y óxidos amorfos. .

El catalizador de hidrocrqueo posee una mayor acidez puesto que su objetivo es favorecer más el craqueo y la selectividad hacia compuestos más ligeros, tales como la nafta. Cuentan con una estabilidad térmica menor y su rendimiento suele ser menos estable. Los catalizadores amorfos tienden a ser más selectivos con los destilados por su menor acidez y son idóneos en los casos en los que se busca el máximo rendimiento de destilado.

Los catalizadores de hidropceso, aquellos que favorecen más la hidrogenación-deshidrogenación, son típicamente bimetálicos. Suelen emplearse metales de los grupos VIA (Mo y W) y VIIIA (Co, Ni, y Pd) de la tabla periódica. Habitualmente este tipo de catalizadores están formados por dos metales siendo el molibdeno o tungsteno el componente activo y el cobalto o níquel el promotor. En caso de emplear metales nobles, raramente utilizados en la industria debido a los venenos contenidos en las cargas como azufre o nitrógeno, se emplean catalizadores monometálicos debido a su alta actividad como pueden ser el paladio o el platino. El empleo de un tipo metal u otro, la cantidad y la densidad catalizadores son factores que dependen de los objetivos buscados en el proceso, del tipo de soporte y de la carga de metales.

Los catalizadores de craqueo amorfos son generalmente esféricos, mientras que los catalizadores amorfos de tratamiento y los de craqueo zeolíticos suelen ser extrusionados. Los catalizadores esféricos son más caros de fabricar, pero favorecen una mejor carga y su distribución es más más densa y uniforme. En el caso de catalizadores extrusionados la geometría la carga no es tan uniforme como en los esféricos y son más baratos. Típicamente, las dimensiones de los perdigones/bolitas de los catalizadores extrusionados suelen ser 1,3-3,2 mm de diámetro y una relación L/D de 2-3 mm. Los más comunes son los de 3 y 4 lóbulos.

La figura 21 recoge algunas de las formas más habituales de los catalizadores de MHC y HC [9].

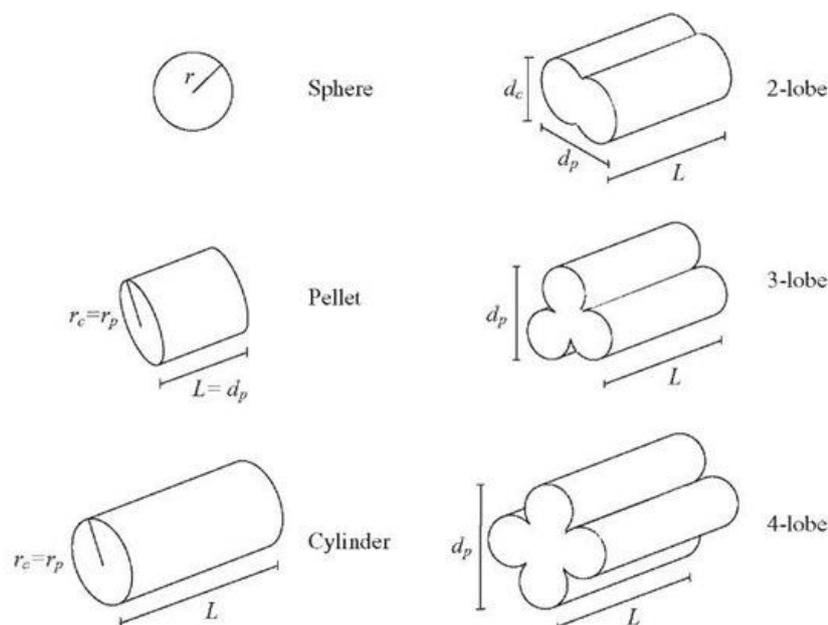


Figura 21. Formas habituales de catalizadores comerciales de HDT. [9]

○ **Catalizadores de Mild hydrocracking**

Los catalizadores de mild hydrocracking no son exactamente los mismos que los utilizados en un hydrocracker [2]. Generalmente, se suelen emplear catalizadores de óxidos, los catalizadores Co-Mo son los más habituales debido a las bajas presiones del MHC, soportados en alúmina o silica-alumina. Muchos investigadores han empleado en sus experimentos catalizadores de óxidos Ni-Mo y Ni-W. Metales nobles como platino o paladio son excelentes como catalizadores de hidrocarburos puros pero inaceptables para las alimentaciones industriales con altos contenidos de impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales. Todos ellos son venenos para los metales nobles.

Catalizadores de Ni-Mo-P y Ni-Mo en soportes de alúmina y trazas de boro han sido registrados como catalizadores efectivos en procesos de MHC [8].

• **Criterios para medir el rendimiento de catalizadores**

A continuación se desarrollan los cuatro criterios empleados para medir el rendimiento de catalizadores. [16]

○ **Actividad del catalizador**

La actividad del catalizador se define como la temperatura necesaria para conseguir una conversión determinada.

Para definir esta medida de conversión en los catalizadores de hidrocracking, habitualmente se toma un catalizador de referencia que logra una determinada conversión a una determinada temperatura. A continuación, los catalizadores estudiados son sometidos a condiciones equivalentes de tal forma que se registra cual es la temperatura necesaria de cada uno de ellos para lograr la conversión de referencia. Una vez comparada con la temperatura de referencia, si se requieren más o menos grados respecto al catalizador referente será un indicativo de un menor o mayor nivel de actividad del catalizador respectivamente.

Hay que tener en cuenta que la actividad será diferente para cada tipo de catalizador del mismo modo que un catalizador puede dar distintos niveles de actividad según las condiciones de operación a las que esté sometido (presión parcial de hidrógeno, velocidad espacial, caudal de alimentación, etc). La resistencia de los centros ácidos y la concentración y la resistencia de los centros metálicos son las propiedades del catalizador que afectan a la actividad, pero será su formulación la que tenga un efecto mayor sobre la misma. Todos estos factores tendrán que ser considerados a la hora de seleccionar el catalizador.

○ **Selectividad del catalizador**

La selectividad del catalizador es la relación entre la cantidad del producto deseado obtenida respecto a la de conversión total de la carga. La selectividad de hidrocrackeo se define como el rendimiento de producto deseado.

Las cargas de hidrocrackeo tienen componentes con un amplio rango de pesos moleculares. Un gasoil de vacío puede tener una media de 30 átomos de carbón por molécula. Si cada molécula de carga es craqueada una vez, se formará un producto con unos 15 átomos de carbón por molécula. Este producto estará en el rango de los destilados. Sin embargo si esta molécula de 15 carbonos se rompe de nuevo el producto se transformará en una nafta [16]:

VGO (K_1) → Destilado (K_2) → Nafta y LPG

K_1 y K_2 son las velocidades de reacción para dos reacciones de hidrocrackeo. La selectividad sobre los destilados dependerá de la relación K_2/K_1 , así la producción de destilados se maximizará con una baja relación.

La selectividad depende esencialmente de dos factores: la formulación y las condiciones de operación. Por un lado, la formulación del catalizador tendrá en cuenta el balance de centros ácidos y metálicos, y la estructura de los poros. Por otro, las condiciones de operación tendrán un efecto directo sobre la selectividad del mismo modo que determinará la actividad como se comentó en el apartado anterior.

○ **Estabilidad del catalizador**

La estabilidad del catalizador es una medida del cambio en la velocidad de reacción a lo largo del tiempo que en el caso de las unidades de hidrocrackeo se traduce en la variación de la temperatura necesaria en un determinado periodo de tiempo para mantener una conversión constante. Habitualmente se domina velocidad de desactivación.

Algunos de los factores que causan la desactivación del catalizador son los siguientes:

- La formación de coque (carbón): depende de la composición de la carga, la presión de hidrógeno y la temperatura y constituye la mayor causa de inestabilidad del hidrocrackeo.
- La aglomeración de metales: agravado por las altas temperaturas.
- El envenenamiento de los centros ácidos: ocasionado por contaminantes de la alimentación.
- La pérdida de superficie: las altas temperaturas o altas concentraciones de agua en la alimentación, pueden disminuir la estabilidad del catalizador.

En el caso de la etapa de pretratamiento, el catalizador de hidrotreatmento desactivado puede ser regenerado de manera convencional mediante una combustión que eliminan el coque y/o de manera complementaria realizar tratamientos más avanzados de rejuvenecimiento en los que se redispersan los principales metales del catalizador sobre la superficie activa. En los procesos de regeneración convencional, la pérdida de superficie de reacción es generalmente irreversible y causa pérdidas permanentes de actividad. En consecuencia, durante el diseño de la unidad y la selección de catalizador, se deberán tener en cuenta ciertas consideraciones para reducir el efecto de estos factores sobre la operación. Un factor muy importante en el catalizador de cracking es la necesidad de un balance apropiado entre centros ácidos y metálicos, el cual reducirá la formación de carbón. La aglomeración de metales es más lenta si los metales del catalizador están inicialmente bastante dispersos. Como ya se ha mencionado, la estabilidad depende en gran medida de las propiedades de la carga, especialmente el punto final de destilación, contenido en metales, y concentración de heteroátomos (azufre, nitrógeno, etc). Por lo tanto, las alimentaciones que contengan menor contenido en venenos mejorarán la estabilidad del catalizador, y permitirán unas condiciones de operación menos severas.

- **Calidad del producto**

La calidad del producto es una medida de la capacidad de las corrientes de salida de la unidad para satisfacer las especificaciones de los productos. Esta calidad depende esencialmente del grado de hidrogenación de los compuestos, que será función de la cantidad y tipo de metales en el catalizador, y en menor medida de la actividad de los centros. Para cada producto el catalizador deberá cumplir unas especificaciones concretas. Los destilados medios requieren un alto nivel de saturación con un bajo contenido en aromáticos y bajas concentraciones de n-parafinas mientras que las especificaciones para la nafta exigen un alto nivel de aromático y menos saturación.

Los metales utilizados en los catalizadores de hidropceso dependen de la aplicación para la que el catalizador vaya a ser usado. El tungsteno, que es el metal activo en muchos catalizadores de hidrocraqueo, tiene una mejor función de hidrogenación que el molibdeno, que es el metal usado en la mayoría de los catalizadores de hidrotreatmento. Adicionalmente, el níquel es un mejor promotor de hidrogenación que el cobalto. Por lo tanto en los casos en los que la saturación de productos es lo deseable, un catalizador de níquel-tungsteno podría usarse para maximizar la hidrogenación. Alternativamente, en los casos en los que es necesaria menos hidrogenación puede usarse un catalizador de níquel o cobalto-molibdeno.

3.2.5. Desactivación catalítica

A medida que los catalizadores son utilizados su eficacia va disminuyendo y su actividad se ve reducida, siendo necesario regenerarlos o sustituirlos cada cierto tiempo [19]. Esta disminución puede ser muy rápida (del orden de segundos) o lo suficientemente lenta como para que no sea necesario tomar medidas hasta que hayan transcurrido varios meses.

En el caso de que la desactivación se produzca rápidamente por una deposición o por un bloqueo físico de la superficie, hablaremos de **ensuciamiento** del catalizador y la **regeneración** será la separación de dicho sólido. En cambio, si la superficie del catalizador se modifica lentamente por quimisorción en los centros activos de sustancias que no se separan

fácilmente, el proceso se suele denominar **envenenamiento**. La restauración de la actividad, cuando es posible, se denomina **reactivación**. Dependiendo de si la adsorción es reversible o no, puede que un cambio en las condiciones de operación sea suficiente o sea necesario llevar a cabo un tratamiento químico o sustitución total del catalizador gastado si el envenenamiento es permanente [19].

La desactivación puede también ser uniforme (en todos los centros activos) o puede ser selectiva, en cuyo caso los centros más activos, los que proporcionan la mayor parte de la actividad del catalizador, son atacados y desactivados preferentemente.

Se utilizará el término **desactivación** para todos los tipos de pérdida de actividad del catalizador, tanto rápida como lenta; y se denominará **veneno** a cualquier sustancia que se deposite sobre la superficie para disminuir su actividad.

○ **Regeneración del catalizador**

Los catalizadores de hidropceso son generalmente regenerables puesto que el principal mecanismo de desactivación es la acumulación de carbón que puede ser eliminado por combustión. Sin embargo, si el material de soporte ha sido dañado, los metales se encuentran aglomerados o el catalizador ha sido envenenado por metales u otro veneno permanente, el catalizador no será regenerable y tendrá que ser reemplazado. Los catalizadores de hidrotratamiento situados delante de los de hidrocraqueo en unidades que procesan cargas pesadas se contaminan generalmente con metales, no mereciendo la pena entonces la regeneración. En cambio, los catalizadores hidrocraqueo, cargados después, suelen estar protegidos de dichos contaminantes y por tanto es posible regenerarlos, a menos que haya habido otro daño al catalizador debido a algún contratiempo en la unidad.

La regeneración en sí misma es una combustión del carbón seguido por una oxidación para asegurarse que los metales están completamente oxidados. La regeneración puede realizarse in-situ o ex-situ. La regeneración ex-situ implica la retirada del catalizador de la unidad y el transporte a otra empresa para ser regenerada. Esta opción es cada vez la más utilizada pues los mayores costes de la regeneración ex-situ pueden ser más que compensados por el tiempo ganado al no usar la unidad como una instalación de regeneración. La regeneración in-situ aún se realiza en lugares donde la regeneración del catalizador no está en la ruta crítica para una parada y en lugares donde puede haber problemas de transporte.

3.3. MODELOS

A priori una descripción de una sistema puede ser considerada el modelo de ese sistema [25]. Sin embargo, la realidad es mucho más compleja y es preciso que dicho modelo cumpla dos objetivos fundamentales. Por una lado, mediante un abstracción teórica de la realidad, debe reducir la complejidad del proceso, que haría su estudio demasiado laborioso, mostrando sus características más importante y en las que debemos centrar nuestra atención. Y por otro lado, permitir realizar predicciones concretas a partir de datos recopilados de experimentos y observaciones. Es por ello que cualquier modelo, además de dar una descripción del proceso, debe incorporar la dinámica del mismo para poder anticiparse a lo que va ocurrir.

3.3.1. Clasificación general de modelos

Una vez queda claro que es un modelo, clasificaremos [10] los distintos tipos según sus características generales. Se distinguen tres grandes grupos como se muestra en la figura 22: matemáticos, cualitativos y estadísticos

- **Matemáticos**

Los procesos matemáticos se dividen en modelos mecanísticos y las denominadas “Black box”.

- **Mecanísticos**

Los modelos mecanísticos se basan en la formulación de ecuaciones que describen y analizan el comportamiento del proceso. Ofrecen la posibilidad de emplear parámetros agrupados y ecuaciones por derivadas ordinarias o parámetros distribuidos y derivadas parciales. Las primeras suponen una evidente simplificación del cálculo del modelo al encontrarnos en una única dimensión, normalmente temporal. El segundo subgrupo se adiciona la situación espacial siendo necesario ciertas asunciones para convertir las derivadas parciales en ordinarias que hagan posible su resolución. Es habitual el empleo de técnicas de agrupación o lumping techniques

Existen distintas técnicas para describir los modelos cinéticos de las reacciones que tienen lugar en la industria del refino de petróleo y que han sido registradas en la literatura. Situándonos en la categoría de modelos mecanísticos, la modelización con alimentaciones reales (modelos basados en alimentaciones continuas) conllevan un alto grado de dificultad debido al gran número de parámetros a determinar y su complejidad. En consecuencia, el problema puede ser simplificado considerando la partición de la especie en varias clases, llamadas “lumps”, y se asume cada clase como una entidad independiente. Se trata de la técnica denominada “lumped technique”. En consecuencia en la modelización empleando modelos mecanísticos como ya se comentó en la descripción general podemos diferenciar dos categorías:

- Modelos basados en “lumping technique”.
- Modelos basados en mezclas continuas.

Los modelos basados en “lumping technique” han sido utilizados durante varios años para el modelado cinético de reacciones complejas. De hecho, se continúa llevando a cabo algún diseño de proceso catalítico comercial con este tipo de aproximación. El cribado de catalizadores, el control de procesos, los estudios de procesos básicos y el modelado dinámico, entre otros, son áreas en las que se utilizan ampliamente modelos cinéticos definidos por lumps. Sus principales desventajas de los modelos de masa son su sencillez en la predicción de los rendimientos de los productos, la dependencia de los parámetros cinéticos sobre las propiedades de los pesos y el uso de un rango de destilación invariante que, si se cambia, requiere experimentos adicionales y estimación de parámetros.

Los modelos basados en mezclas continuas superan algunas de estas deficiencias considerando las propiedades de la mezcla de reacción, las vías subyacentes y la selectividad asociada de las reacciones. El parámetro común de caracterización es la temperatura real del punto de ebullición TBP, que varía en el interior del reactor a medida que se produce la reacción y aumenta el tiempo de residencia. Sin embargo, la dependencia de los parámetros del modelo en las propiedades de alimentación sigue estando presente. Las curvas de

destilación, tanto cromatográficas como físicas, también presentan algunas dificultades al analizar cargas pesadas, ya que los puntos de ebullición inicial y final no son precisos durante la experimentación. De hecho, para muchos propósitos, se usan comúnmente 10% y 90% de puntos de ebullición en lugar de IBP y FBP, respectivamente.

- **Black Box**

Este modelo describe las relaciones funcionales entre las entradas y las salidas del sistema. En otras palabras, se construye una red que describe y predice el modelo del proceso. Este modelo, frente al mecánico, requiere por parte del usuario que defina la correspondencia entre las distintas variables con el fin que exista un significado coherente entre las entradas y salidas.. Según la complejidad del proceso será Lineal o no lineal.

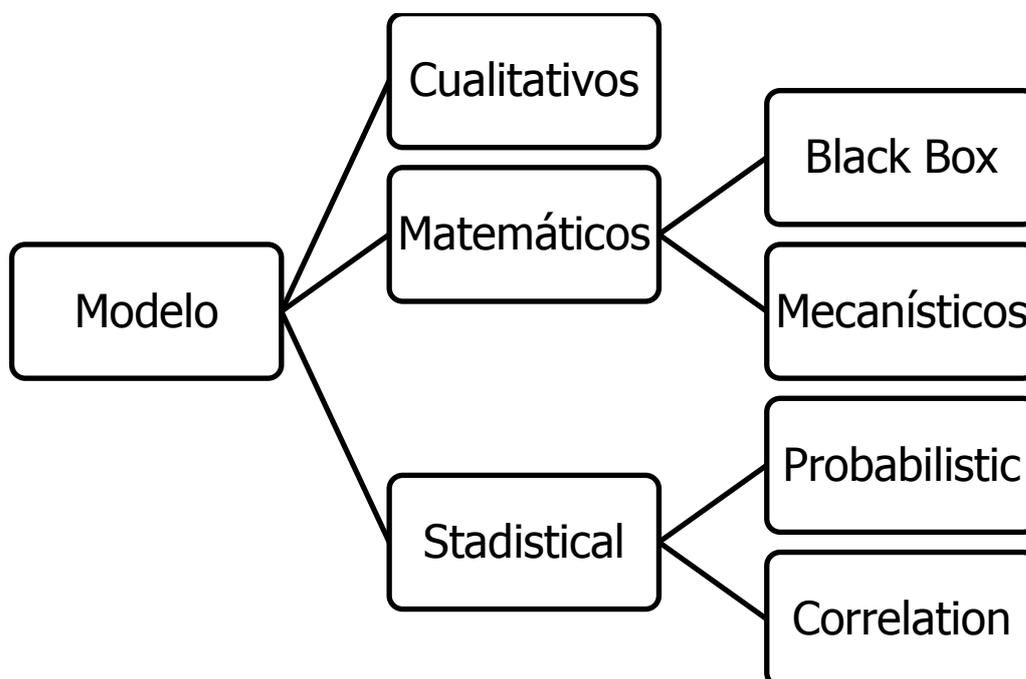


Figura 22. Clasificación resumen de modelos. [10]

- **Cualitativos**

Los modelos cualitativos [22] pretenden establecer relaciones entre los diferentes componentes o variables de un sistema recopiladas en registros narrativos mediante el empleo de técnicas como la observación. La diferencia fundamental respecto a los modelos cuantitativos es que no se pretende establecer dichas asociaciones entre variables cuantificables si no que lo hace en contextos estructurales y situacionales. De este modo grupos de expertos e investigadores formulan “reglas bases” que describen el comportamiento de la naturaleza, sus relaciones y dinámica, para explicar por qué las cosas suceden o no de una manera determinada. Así, nos encontramos ante frases como “Un incremento de la variable X supone una disminución de la variable Y en un determinado % de su valor”

- **Estadísticos**

Describir procesos en términos estadísticos es otra técnica de modelización. Las aproximaciones estadísticas son necesarias ante la incertidumbre de ciertos procesos de los sistemas. Esta técnica tiene su raíz en el análisis de datos estadísticos, teoría de la información, teoría de juegos y teoría de los sistemas de decisión.

Se dividen en probabilísticos y de correlación.

- **Probabilísticos**

Los modelos probabilísticos están caracterizados por la funciones de densidad de probabilidad de sus variables. La más conocida es la distribución normal que proporciona información sobre

la probabilidad de que una variable asuma ciertos valores. También se pueden formular las funciones de densidad de probabilidad multivariantes, pero al intervenir más de dos variables su interpretación se hace mucho más difícil.

- **Correlación**

Los modelos de correlación surgen al cuantificar el grado de similitud entre dos variables mediante el seguimiento de sus variaciones. Esto es de nuevo una técnica muy utilizada, y está implícita cuando las asociaciones entre variables se analizan utilizando técnicas de regresión.

3.3.2. Estado del arte en modelos de Hydrocracking/Mild Hydrocracking

A continuación se llevara a cabo una revisión del estado del arte en empleo de modelos de parámetros agrupados.

Los autores pioneros en el estudio de modelos basados en las fracciones con un amplio intervalo de destilación fueron Qader y Hill en 1969, empleando un reactor tubular de lecho fijo. Este parece ser el primer estudio experimental en el que se recopiló la cinética del hidrocracking con una alimentación real.

Durante las décadas de los 80 y 90, autores como Aboul-Gheit (1989) o Callejas y Martínez (1999) entre muchos otros continuaron estudiando las características principales de las reacciones (temperaturas presiones, LSHV, etc.) empleando distintos tipos de carga y condiciones de operación para formular sus propios modelos mecanísticos.

A partir de del XXI, el desarrollo de la técnica de los “lumps” paso a llevarse a cabo combinando datos experimentales y datos obtenidos en simulación. Es el caso por ejemplo de Botchwey et al. (2004) que empleó la destilación simulada por cromatografía de gases para obtener la distribución del punto de ebullición. El modelo de Stangeland de 1974 fue retomado por Mohanty en 1991 y más tarde por otros autores como Dassori y Pacheco (2002) para continuar con esta vía de doble fuente de datos (experimental y simulación) para la mejora de sus modelos cinéticos y que continua empleándose en la modelización actual.

En la siguientes tablas se recogen las condiciones de operación empleadas por estos autores junto a información recopilada de otros estudios de modelización utilizados en los últimos años

Tabla 5. Estado del arte (parte 1).

AÑO	AUTOR	TIPO	Técnica empleada	Catalizador	CONDICIONES			REACTOR	OBSERVACIONES
					T	P	Otros (LHSV, WHSV, agitación, etc.) H ₂ /oil ratio (Nm ³ /m ³)		
1968	Qader Hill	Experimental	Mecanístico	-	400-500°C	10.34 Mpa	0.5-3.0 h-1	500	-
1974	Stangeland	Experimental	Mecanístico	-	-	-	-	-	-
1989	Aboul-Gheit	Experimental	Mecanístico	-	400, 425, 450°C	12 Mpa	0,5-2 h-1	-	-
1991	Mohanty et al.	Teórico	Mecanístico	Mejora del modelo de Stangeland implementándolo en un programa de ordenador	-	-	-	-	-
1999	Callejas Martínez	Experimental	Mecanístico	Ni-Mo/ Al ₂ O ₃	375-415 °C	12.5 Mpa	1.4 a 7.1L/g	-	-
2004	Botchwey et al.	Experimental	Mecanístico	Ni-Mo/ Al ₂ O ₃	340-420 °C	8,8 Mpa	600	-	-
Anterior 2000	Chaohe Yang, Hai Zheng	Experimental	Mecanístico	Ni-Mo	390-420 °C	8,5 Mpa (H ₂)	850 rpm	Autoclave (0,35 m de diámetro)	Gudao Vacuum, residuum (GDVR)
Anterior 2001	Chaohe Yang, Hai Zheng	Experimental	Mecanístico	ICR-130H	390-420 °C	8,5 Mpa (H ₂)	850 rpm	Autoclave (0,35 m de diámetro)	Gudao Vacuum, residuum (GDVR)
2002	Manuel A. Pacheco, Carlos G. Dassori	Teórico	Mecanístico	-	-	Presión reactor 2530 psi	1,83 l/h	RPLUG (lecho fijo)	VGO (B.P 565 °C). Empleo de Aspen Plus..

Tabla 6. Estado del arte (parte 2).

AÑO	AUTOR	TIPO	TECNICA EMPLEADA	CATALIZADOR	CONDICIONES			REACTOR	OBSERVACIONES
					T	P	Otros (LHSV, WHSV, agitación, etc.) H ₂ /oil ratio (Nm ³ /m ³)		
					Establece relación entre los coeficientes estequiométricos de la reacción de hidrocracking y los parámetros P ₂ del modelo de Stangeland				
2002	Dassori and Pacheco	Teórico	Mecanístico						
2003	Aoyai et al.	Experimental	Mecanístico	Ni-Mo/Al ₂ O ₃ Ni-Mo/boria USY	380°C	13,8 Mpa	0,75 l/h	400	-
2005-2007	Sánchez et al	Experimental	Mecanístico	Ni-Mo/Y-AL ₂ O ₃	380-420°C	6,9Mpa	0,33-1,5 l/h	890	-
	R.M.C Ferreira Da Silva, J.L. De Medeiros, O.Q.F. Araújo	experimental	Mecanístico		349,5-369,6°C	150,1-150,2Mpa			Empleo de datos de planta piloto PETROBAS S.S.
2007	A.								Isotermo
	Moghadassi, N. Amiri, O. Fadavi, M. Bahmani		Mecanístico	Catalizador comercial					Vacuum distillate fraction (B.R. 317-502 °C). 1,24, wt% S 935ppm N.
	Abhinanyu umar, Shishir Sinha	Teórico	Mecanístico		370-430°C				Tubular de lecho fijo Matlab.
2012									

Tabla 7. Estado del arte (parte 3).

AÑO	AUTOR	TIPO	TECNICA EMPLEADA	CATALIZADOR	CONDICIONES			REACTOR	OBSERVACIONES
					T	P	Otros (LHSV, WHSV, agitación, etc.)		
	Ümmüthan Canan, Yaman Arkun	Teórico	Mecanístico	-					Caracterización de la carga
2012	Longnian, Fang Xiangchen, Peng Chong, Zhao Tao	Teórico	Mecanístico	-	35-200 bar	-	Isotermo. (pseudocomponents) (longitud con Aspen Hysis. 1,8-2,4 m)	Empleo de Matlab.	
2013	Seper Sadighi	Experimenta	Mecanístico	W/Ni	381-390 °C	15,7 Mpa (H ₂)	-	RPLUG	Iranian and Saudi VGO and mixed oil
2013	Seper Sadighi, Gholam Reza Zahedi	Experimenta	Mecanístico	Bifuncional amorfo	380,400 °C	156 bar	1,5 l/h	Isotermo	Densidades de las cargas empleadas: 0,913, 0,9208, 0,9163 g/cm ³ .
2013	Asem M. Al Jarrah	Experimenta	Mecanístico	Bifuncional amorfo	380,400,4 10 °C	156 bar	1-1.5 l/h	Lecho fluidizado	Iranian VGO (1,73, wt% S 0,09wt% N)
2016	Asem M. Al Jarrah	Teórico	Mecanístico	-	370-420 °C	80 Mpa	0,5-2 l/h	-	VGO (1,73, wt% S 0,09wt% N)
2016									Simulación de "hot separation system" con PRO II simulation package (vaporization)

3.3.2 Modelo seleccionado

Una vez definidos los principales tipos de modelos que nos podemos encontrar justificaremos el modelo escogido en este proyecto para describir el comportamiento de la unidad de la unidad Hydrocracker.

Se trata de un modelo matemático ya que la descripción se basa en el ajuste de ecuaciones matemáticas al comportamiento de la unidad. A su vez, con el fin de hacer lo más fiable posible la descripción de todas las variables, se empleará un modelo matemático Black box empleando los datos obtenidos de refinería y con los que construiremos un red que relacionará las variables de entrada y salida. Dicho modelo será no lineal debido a la complejidad del sistema a modelizar.

Durante décadas, la modelización de los complejos procesos de hydrocracking se ha basado únicamente en el empleo de modelos de parámetros discretos o agrupados. Sin embargo, esta realidad ha ido cambiando en los últimos años y han entrado en juego las redes neuronales, o en inglés artificial neural network (ANNs).

Se trata de una herramienta computacional basado en un gran conjunto de unidades neuronales simples inspirado en los sistemas nerviosos biológicos. Estas neuronas desempeñan dos simples a la par que complejas tareas: una suma ponderada de la matriz de entrada y la aplicación de una función signoidal a esta suma para dar una salida, que puede servir a su vez de entrada para otra neurona. Establecer esta ponderación es el ajuste de parámetros que hay que definir en este tipo de modelos y dichos pesos se obtienen mediante un proceso de optimización con el objetivo de minimizar la diferencia entre lo predicho y lo observado (lo real) como salidas.

Este nuevo método de modelización trae consigo numerosos beneficios. Las ANNs son capaces de captar la no linealidad de los sistemas eficientemente. Para ello, emplean los datos de operación de planta procedentes de las unidades de periodos recientes y una vez debidamente capacitada, una ANN es capaz de ofrecer predicciones rápidas y precisas. Esta tecnología también puede emplearse en optimización de procesos de hydrocracking invirtiendo las propiedades de la red: podremos determinar cuál es la mejor combinación de inputs que generan ciertos outputs. Adicionalmente, otra de sus ventajas es que no requiere un complejo análisis de las propiedades de la alimentación como ocurría en los modelos de parámetros agrupados y continuos.

La operación de una ANN se divide en tres fases: una primera fase de entrenamiento o aprendizaje, una etapa de validación cruzada y una última de pruebas.

La búsqueda de los pesos que minimizan la diferencia entre la salida predicha y la real es la denominada fase de aprendizaje, donde se emplean algoritmos de retro propagación (o propagación hacia atrás de errores). En esta etapa, el error es computado y los pesos de todas las interconexiones entre neuronas son ajustados hasta que la ANN aprende el comportamiento correcto entrada-salida. Es la etapa más larga del proceso y puede llegar a requerir días de tiempo de ordenador para conseguir el comportamiento adecuado. La retro propagación emplea los siguientes pasos:

1. Introduce una entrada específica y calcula su salida correspondiente

2. Si la "sum-squared-error" entre esta salida y la salida de diseño es aceptable, se detiene.

En caso contrario:

3. Ajusta los pesos entre neuronas de la siguiente manera:
 - a. Comienza con los nodos de salida y ajustar sus pesos.
 - b. Propaga hacia atrás a la capa adyacente desde la capa de salida empleando el cálculo de errores y ajuste de pesos.
 - c. Sigue avanzando hacia atrás hasta calcular todos los errores y los pesos están ajustados

Durante la fase de validación, donde medimos la generalización de la red y para detener el entrenamiento cuando la generalización deja de mejorar. Finalmente la última etapa de pruebas es donde se lleva a cabo un testeo de la red de forma completamente independiente a la construcción de la red.

De este modo se construye la red neural que describirá el comportamiento del proceso estudiado, en nuestro caso, el de la unidad Hydrocracker.

3.4. ESTUDIOS EN PLANTA PILOTO

Los estudios en planta piloto son una herramienta esencial empleada en la industria de tratamiento y refino de petróleo. Ofrece a las empresas la posibilidad de generar la mayor cantidad de información posible (sobre costes de inversión, costes de mantenimiento, posibles problemas de operación, etc.) y ayudar en la toma de decisiones finales en cuestiones de actuación a escala industrial

En concreto, nuestro proyecto se ha centrado en la selección de catalizadores para la unidad de Refinería Isomax realizando pruebas de distintos tipos de catalizadores en la planta piloto HTU del centro de investigación Cepsa en Alcalá de Henares. De este modo se ha generado información suficiente para poder informar a la empresa de las propiedades y características de dichos catalizadores. En vistas a los datos obtenidos sobre su actividad y el rendimiento de productos alcanzado con cada uno de ellos la empresa podrá valorar y tomar la decisión final en relación a qué catalizador seleccionar para la unidad Isomax.

Esto les permite a nuestros clientes el poder tener una mayor cantidad de información (sobre costos de inversión, costos de tratamiento, generación de subproductos, problemas potenciales operacionales, etc.), lo cual le ayudará con mayor certeza a la toma de decisiones finales sobre Inversiones de magnitud importante en el manejo de sus efluentes líquidos.

3.4.1 Unidad HTU

• INTRODUCCIÓN

En la planta piloto Hydrogenation Test Unit (HTU) del Centro de Investigación de Cepsa se llevan a cabo pruebas con catalizadores y diferentes cargas de refinería relacionadas con los procesos de hidrotreatmento (empleando cargas como gasóleo, queroseno, cortes ligeros, parafinas...) así como de Hydrocracking y Mild Hydrocracking (empleando como carga

gasóleo de vacío). En todos los casos hay presencia de hidrógeno y son reacciones de tipo exotérmicas.

• MODOS DE OPERACIÓN

Las plantas piloto como la HTU puede realizar diversos modos de operación, de tal forma que ofrecen una gran versatilidad a la hora es hacer un estudio. Los modos de operación son los siguientes:

- a) Modo de operación de Mild-Hydrocracking
- b) Modo de operación de Hydrocracker
- c) Modo de operación de testeo de catalizadores para hidrotratamiento de cortes de petróleo (nafta, queroseno y/o diésel)
- d) Modo de operación de hidrotratamiento de parafinas obtenidas del proceso de fabricación de lubes.

El modo a) será el que emplearemos en el estudio de catalizadores de la planta Isomax y que procederemos a desarrollar según la información proporcionada por “*Manual de operación planta piloto HTU*” desarrollado por el departamento Downstream del Centro de investigación de Cepsa. [28]

- o Modo operación Mild-Hydrocracking

En el modo de operación de Mild-Hydrocracking, se trabaja con un reactor único que simula dos reactores en serie en el cual se llevan a cabo simultáneamente las etapas de hidrotratamiento (eliminación de heteroátomos: azufre, nitrógeno, oxigenados...) y la etapa de craqueo catalítico (el craqueo propiamente dicho con el fin de obtener productos de menor peso molecular).

Las condiciones de operación en cuanto a temperatura se encuentran entre 380-430°C (etapa de hidrotratamiento) y 390-440°C (etapa de cracking). Las presiones son moderadas (no supera los 100 bar). La carga habitual empleada en este modo de operación es gasóleo de vacío (VGO) procedente de las Refinerías de Cepsa.

3.5. VARIABLES DE OPERACIÓN

Conversión bruta. Se define como el cociente entre la cantidad de VGO (383⁺) convertido y la carga total a la entrada.

$$\text{conversión bruta (\%wt)} = \frac{(g \text{ Alimentación}) - (g \text{ productos } 383^+)}{\text{Alimentación}} \cdot 100$$

Conversión neta. Se define como el VGO convertido entre el VGO de la carga de entrada. Es la conversión "real" ya que tiene en cuenta los productos ya presentes en la carga y únicamente computa los formados en el proceso.

$$\text{conversión neta (\%)} = \frac{(g \text{ Alimentación } 383^+) - (g \text{ productos } 383^+)}{(g \text{ Alimentación } 383^+)} \cdot 100$$

WABT. La Temperatura promedio del lecho ponderada (en inglés Weighted Average Bed Temperature) se calcula de la siguiente manera para un reactor de dos lechos:

$$WABT_{L1} = \frac{1}{3} \cdot T_{prom. sup.} + \frac{2}{3} \cdot T_{prom. inf.}$$

$$WABT_{L2} = \frac{1}{3} \cdot T_{prom. sup.} + \frac{2}{3} \cdot T_{prom. inf.}$$

$$WABT_{total} = WABT_{L1} \cdot (\%Vol_{rel. L1}) + WABT_{L2} \cdot (\%Vol_{rel. L2})$$

En el caso de la planta piloto HTU se empleará un solo reactor en el cual se simularán los lechos catalíticos de ambos reactores.

LHSV. La velocidad espacial (en inglés Liquid Hourly Space Velocity) relaciona el caudal de líquido de la alimentación con el volumen del reactor a una temperatura estándar. El caudal volumétrico se trata como un líquido en estas condiciones, aunque el material real puede ser un gas en condiciones normales de funcionamiento. Se calcula de la siguiente manera:

$$LHSV (h^{-1}) = \frac{Q_{liq.}}{Volumen_{cat.}} = LHSV = \frac{(\text{masa}_{alimentada} / \text{densidad}_{alimentación})}{Volumen_{cat.}}$$

Desulfuración (HDS) El grado de desulfuración se cuantifica con el análisis mencionado en la sección "Metodología".

$$HDS(\%) = \frac{S_{carga} - S_{producto}}{S_{carga}} \cdot 100$$

Desnitrificación (HDN). El grado de desnitrificación se cuantifica con el análisis mencionado en la sección "Metodología".

$$HDN(\%) = \frac{N_{carga} - N_{producto}}{N_{carga}} \cdot 100$$

Saturación de aromáticos. El grado de saturación de aromáticos se cuantifica con el análisis del **índice de refracción** mencionado en la sección "Metodología". Un menor índice de refracción se traduce en una menor cantidad de aromáticos presentes y por tanto, la saturación que tiene lugar es mayor. Precisamente esto es lo que ocurre en la unidad HTU donde el índice de refracción de los productos (la cantidad de aromáticos) decrece en comparación con la entrada. Se pone de manifiesto la saturación que tiene lugar en los proceso de MHC.

Balance de materia. Para su realización es necesario identificar las entradas y salidas de materia del sistema. En este caso las entradas corresponden al caudal de gases necesarios para las reacciones que se dan lugar en el reactor, siendo caudal de entrada de gas H₂ medido en NI/h. La entrada de carga se corresponde al tanque en el que se encuentra el gasóleo de vacío y que es la carga de la planta, posteriormente esta carga se convertirá en el producto que se recogerá en el tanque de recogida

Los gases sobrantes, ya que se trabaja en exceso de hidrógeno, junto con los gases resultantes de los procesos en el reactor pasará a un totalizador para medir su caudal, en este caso los gases que salen del separador pasarán al totalizador. Es necesario considerar las condiciones de temperatura y presión en el momento del balance con el fin de normalizar los gases de proceso.

Los gases se analizan en un cromatógrafo con detección de conductividad térmica (TCD). En el capítulo 4 se detalla el funcionamiento del equipo.

Estos balances se realizan por duplicado cada vez que la unidad se encuentra en condiciones estacionarias, uno 24 horas antes y otro previo al cambio para garantizar que no existen pérdidas en el sistema y que se pueden aceptar los resultados obtenidos en los análisis.

4. METODOLOGÍA

4.1. MODELOS

4.1.1 Caracterización de la carga

Para la realización de la red neuronal se ha tomado datos de operación de la unidad Hydrocracker de la refinería de “La Rábida” proporcionados por el programa pl@nt@ (programa informático que permite a tiempo real conocer los datos de operación de las unidades de refinería). Esta unidad se alimenta con varias corrientes procedentes de distintos puntos de refinería que dan como resultado la carga de alimentación a la unidad. Dicha corriente resultante es caracterizada durante la duración de todo el ciclo de la unidad para conocer sus propiedades de entrada a la misma, así como los rendimientos y características de los productos de salida. De este modo, se verifica que unas propiedades constantes en la alimentación de entrada logran el cumplimiento de los objetivos de funcionamiento buscados en la unidad.

Previamente a la construcción de la red neuronal, se realiza una caracterización de los tipos de carga alimentada a la unidad Hydrocracker a lo largo de su ciclo de funcionamiento, centrandó la atención en las propiedades que emplearemos como entradas en la modelización de dicha unidad.

4.1.2 Modelización de la unidad Hydrocracker

La modelización de la unidad Hydrocracker mediante redes neuronales se lleva a cabo haciendo uso del programa Matlab. La herramienta empleado es “Neural Network fitting tool” donde, a partir de la definición de ciertos inputs o entradas y marcándolos unos objetivos o targets deseados, determinaremos la red neural que obtiene como resultados unos outputs de acuerdo con el modelo construido. De este modo se nos ofrecen unos valores de salida u outputs que constituyen una predicción del comportamiento de la unidad. Los datos empleados para definir los inputs y los targets con los que se construye la red se obtienen del programa de refinería planta y se dividen en tres grupos con diferentes fines: dedicarlos a la fase de entrenamiento, la fase de validación o la fase de pruebas (ya descritos en la Sección “*Modelo seleccionado*”). La división de los datos tiene la siguiente proporción según la sugerencia de MATLAB y según nos reporta la bibliografía:

- 70% será empleado en la fase de entrenamiento.
- 15% será empleado en la fase de validación.
- 15% será empleado en la fase de pruebas.

La validez de los resultados serán medidos con dos indicadores:

- **El Error cuadrático medio (ECM)**, o en inglés “Mean Squared Error”, es el promedio de los errores al cuadrado, es decir, la diferencia media al cuadrado entre los outputs y los targets. Cuanto más bajo sea el valor mejor será el resultado. En consecuencia el valor cero significa que no hay error.

$$ECM = \frac{\sum_{i=1}^n (e_i)^2}{n}$$

- **Coefficiente de determinación (R²)**, denominado R cuadrado y en inglés Regression R, mide la correlación entre los outputs y los targets. Un coeficiente R con valor 1 significa una relación cercana mientras que el valor cero implica una relación aleatoria.

Los inputs o entradas y los objetivos o target tomados en la modelización se definen como matrices de 9x580 y 2x580 datos, respectivamente, los cuales se reparten entre las distintas etapas de la construcción de la red neuronal (entrenamiento, validación y pruebas).

Las variables de entrada que se emplean son:

- Caudal acumulado (kg/d)
- Presión parcial de hidrógeno del reactor 1, PpH_{2in} R1
- Presión parcial de hidrógeno del reactor 2, PpH_{2in} R2
- S acumulado (kg/d)
- N acumulado (kg/d)
- Micro Carbon Residue (MCR) acumulado, en español residuo micro carbonoso (kg/d)
- Destilación para 95% en masa (°C)
- Delta de Presión (ΔP) del lecho 1, reactor NK-R1 (kg/cm²g)
- Densidad (g/cc)

Las variables objetivo definidas son:

- WABT del reactor 1
- WABT del reactor 2

Donde una mayor WABT al final de ciclo se traduce en que ha sido necesario un incremento de temperatura mayor para compensar la desactivación catalítica que experimenta el catalizador a lo largo del ciclo.

Una vez construida las matrices de inputs y outputs, es necesario definir el **número de capas o neuronas** que tendrá nuestra red. Según la bibliografía y por recomendación de la propia herramienta de Matlab, el compromiso fiabilidad-tiempo se logra con un número de 10 neuronas.

A continuación, se define el **algoritmo empleado** en el entrenamiento de la red. Los tres algoritmos propuestos son los siguientes:

- **Levenger-Manquardt**. Este algoritmo típicamente requiere un mayor número de datos o memoria pero el tiempo necesario para ejecutarse es menor que el resto de los algoritmos propuestos. El entrenamiento se detiene automáticamente cuando la generalización deja de mejorar, es decir, cuando se produce un incremento en el error cuadrático medio de la validación de muestras.
- **Bayesian Regularization**. Este algoritmo requiere más tiempo, pero puede resultar en una buena generalización para conjuntos de datos difíciles, pequeños y ruidosos. El algoritmo se detiene de acuerdo con la minimización de pesos adaptables

- **Scaled Conjugate Gradient.** Este algoritmo requiere menos memoria. El entrenamiento se detiene por el mismo indicativo del algoritmo Lavanger-Manquardt.

El algoritmo empleado en la construcción de nuestra red neuronal será el **Lavanger-Manquardt** por ser un método de optimización que ofrece un mayor compromiso confianza-tiempo. A continuación se desarrolla brevemente.

○ **Levenberg-Marquardt**

Levenberg-Marquardt [23] es una alternativa popular al método de Gauss-Newton para la búsqueda del mínimo de la función $F(x)$, que es suma de cuadrados de funciones no lineales:

$$F(x) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m [f_i(x)]^2.$$

Siendo el Jacobiano de $f_i(x)$ denotado $J_i(x)$, el método Levenberg-Marquardt busca la dirección dada por la solución p en las ecuaciones:

$$(J_k^T J_k + \lambda_k I) p_k = -J_k^T f_k,$$

donde λ_k son escalares no negativos y I es la matriz identidad. El método posee la propiedad que, para algún escalar Δ relacionado con λ_k , el vector p_k es la solución para el subproblema de minimizar la restricción

$$\|J_k p + f_k\|_2^2 / 2$$

sujeto a que $\|p\|_2 \leq \Delta$.

El método se aplica bajo el comando FindMinimum[f, {x, x0}]

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1. Preparación y puesta a punto de la planta

El procedimiento que se debe realizar se describe a continuación basándose en la información obtenida del manual de operación de la unidad [28].

• **Desmontaje del reactor**

Para la preparación del reactor con el catalizador a emplear en cada uno de los procesos hay que proceder al desmontaje de la planta. El procedimiento para el desmontaje del reactor es el siguiente:

- Cortar el suministro de nitrógeno que se ha dejado tras la parada del reactor para su limpieza.
- Abrir el horno y extraer los termopares internos situados en la vaina central del reactor para poder retirar el reactor de la planta.

- Desconectar el reactor de las líneas de proceso que lo unen en la planta y enganchar el mismo a un polipasto para que lo sostenga, empleando un carrito diseñado para su traslado al cuarto de cambio de reactores
- proceder a su traslado al cuarto de cambio de reactores y descargar.

- **Limpieza del reactor**

El procedimiento para la limpieza del reactor es el siguiente:

- Anclar en el gato el reactor en vertical por la parte central y enganchar ambos extremos a los polipastos.
- Colocado el reactor en horizontal, desmontar las bridas de los extremos del reactor y extraer los hombres muertos, barras metálica que cierran ambos extremos del reactor, y las arandelas, que sellan ambos extremos con el cuerpo del reactor.
- Limpiar los hombres muertos y las arandelas con agua y jabón, eliminando todos los residuos del catalizador depositados en los mismos y con especial atención al tornillo sin fin y al difusor final que poseen los hombres muertos. Proceder a su secado antes de montar de nuevo el reactor.
- Colocado el reactor en vertical, golpear el cuerpo del mismo para descargar el catalizador anterior y recogerlo en un recipiente para su posterior deposición en el bidón de residuos correspondiente.
- Limpiar el interior del cuerpo del reactor con papel. Repetir varias veces, después con el papel impregnado en acetona y finalmente de nuevo con papel seco, hasta que el reactor quede limpio. Limpiar también las conexiones a las líneas de proceso para asegurarse de que no se encuentran obstruidas.

- **Preparación de la carga del catalizador**

Se prepara el volumen de catalizador a introducir en el reactor, junto con un volumen igual de carburo de silicio (carborúndum) para reducir los huecos del lecho catalítico, minimizando los efectos de pared y canalizaciones de la alimentación, y mejorar la transmisión de calor. La mezcla de catalizador y carborúndum se divide en varias alícuotas de menor volumen para dividir el lecho en tramos y minimizar igualmente los caminos preferenciales de la alimentación. Para cada una de las alícuotas se apunta el volumen y masa tanto de catalizador como de carborúndum.

- **Carga de catalizador**

Una vez limpiadas todas las partes del reactor y preparadas las alícuotas del nuevo catalizador se procede a su carga. El procedimiento para la carga del reactor es el siguiente:

- Preparar el hombre muerto de la parte superior, el cual posee la vaina donde se introducen los termopares internos del reactor. Colocar lana de vidrio tras el difusor del tornillo sin fin y untar arandela con grasa para prevenir su desgaste.
- Introducir el hombre muerto de la parte superior en el cuerpo del reactor. Centrar la vaina de termopares con una varilla guía que se introduce simultáneamente enganchada al hombre muerto. Sujetar varilla guía por el otro extremo para que no se suelte de la vaina.
- Montar la brida que cierra el extremo superior del reactor asegurándose de que las dos mitades de la brida queden equidistantes.

- Colocado el reactor en vertical con el extremo cerrado como fondo, colocar un embudo con la varilla guía en el centro y cargar el catalizador. Se cargan primero 5cc de bolas de vidrio de 3mm, a continuación cada una de las tandas de catalizador y carburo de silicio con 4cc de bolas de vidrio de 1mm entre tandas (estas bolas intermedias no siempre se añaden) y finalmente otros 5cc de bolas de vidrio de 3mm. Si el lecho no tiene una configuración homogénea, colocar cada uno de los catalizadores según el régimen de flujo establecido para el proceso y teniendo en cuenta de que se empieza llenando la parte superior del reactor. En caso de que necesite rellenar volumen sobrante, se añadirán capas de carborúndum.
- Retirar la varilla guía e introducir varios ovillos de lana de vidrio, prensando el lecho entre cada uno de ellos con el hombre muerto de la parte inferior.
- Colocado el reactor en horizontal, introducir el hombre muerto de la parte inferior en el cuerpo del reactor con la arandela untada con grasa y montar la brida que cierra el extremo inferior del reactor.

En la Figura 23 se muestra un esquema de carga de catalizador en reacciones de hidrotratamiento de diésel (ULSD) para ilustrar las disposición de la carga en el reactor..

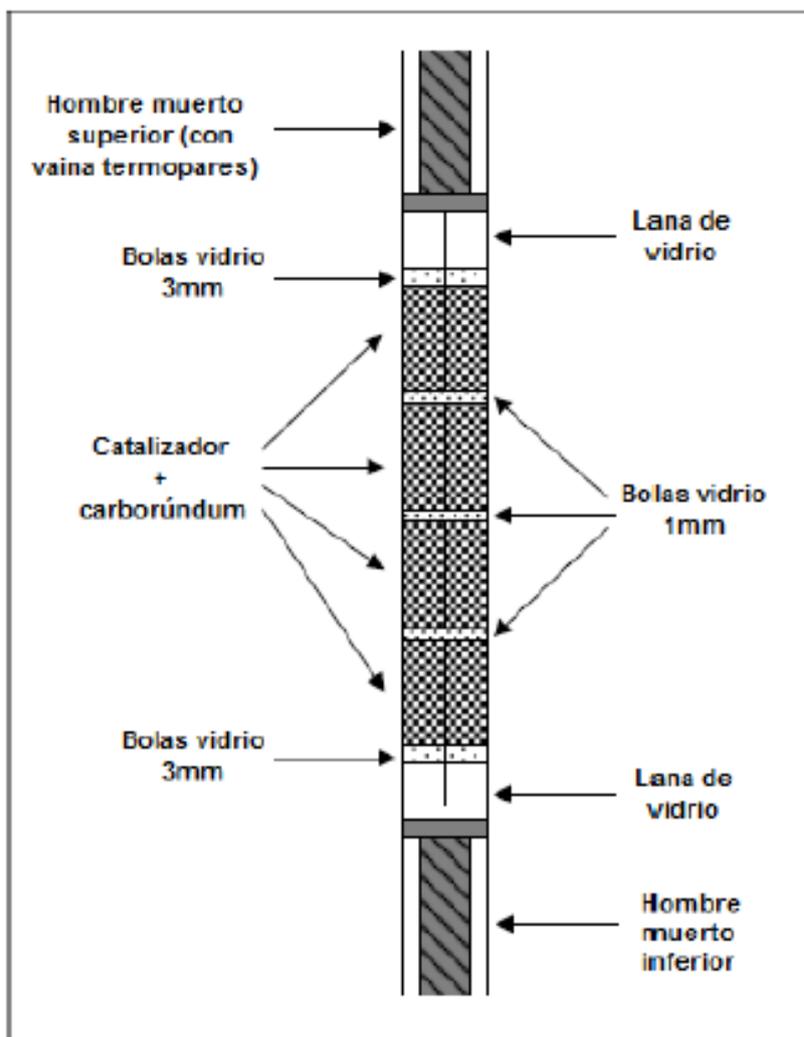


Figura 23. Esquema de carga de catalizador (test ULSD). [28]

- **Activación del catalizador y reacción**

Es habitual que previo a establecer las condiciones de reacción, sea necesaria una etapa de activación del catalizador, denominada presulfuración con los reactores de hidrotratamiento.

La presulfuración de los catalizadores de HDT se realiza para activar su función metálica, transformando ésta de su forma de óxido a forma de sulfuro. Su procedimiento es especificado por la casa comercial del catalizador y establecen generalmente presión de operación, velocidad espacial del líquido y caudal de hidrógeno a alimentar. La carga debe poseer una determinada cantidad de azufre adicionada. Como agente de presulfuración se suele emplear Dimetil-disulfuro (DMDS) o Sulfrzol-54. Por su menor toxicidad, en la actualidad se emplea Sulfrzol-54, facilitado por la casa comercial Brenntag.

El proceso de presulfuración suele dividirse en etapas sucesivas de variación de temperatura con una rampa determinada y tiempos de estabilización de la temperatura.

4.2.2. Medidas de seguridad

- **Test de fugas**

El test de fugas se realiza antes de la puesta en marcha de la plata tras haber cargado el catalizador que se va a someter a estudio. El objetivo es verificar la estanqueidad de la zona del reactor para poder mantener la presión de operación y evitar la fuga de reactivos o productos gaseosos inflamables como el hidrógeno.

El test de fugas se realiza alimentando nitrógeno hasta alcanzar una presión un 20% superior a la presión de operación. Una vez alcanzada la presión del test, se corta la alimentación del gas y se observa la evolución de la presión en el reactor durante un mínimo de 30 minutos. Hay que observar la diferencia de presión existente entre antes y después del reactor, así como la evolución de ambos valores en dicho período de tiempo.

Si la diferencia de presión entre ambas zonas es pequeña y la pérdida de presión referida a una hora no es significativa (máximo de 1 bar/h) se considera válido el test. Si ocurre al contrario, habrá que detectar el punto de fuga y solventarlo. Para ello se puede emplear un spray detector de fugas o agua con jabón.

En caso de no detectar la fuga con el empleo de nitrógeno, se empleará hidrógeno y un detector específico de fugas de hidrógeno.

- **Elementos de seguridad de la planta piloto:**

- Válvulas de alivio de presión conectadas directamente a los equipos: Válvula en tanque de carga y producto, válvula del stripper, entradas de gases a la planta.
- Discos de ruptura unidos a los reactores y separador gas líquido
- Válvulas de alivio de presión conectado en serie con el disco de ruptura. En los reactores y separador gas líquido.
- Alarmas de seguridad: Alta (HI), alta-alta (HIHI), baja (LO), baja-baja (LOLO). Es de obligado cumplimiento el mantener las alarmas activadas así como los límites de

operación de alto HI o HiHi y bajo LO y LOLO dentro de los límites de operación aceptados en el proceso.

- Acciones de seguridad automatizadas implementadas en el control.

- **Equipos de protección individual (EPIs)**

Además de la ropa de trabajo, calzado antiestático y bata, es obligatorio el uso de los siguientes Equipos de Protección Individual (EPIs): Gafas de seguridad, guantes (nitrilo/latex), máscara respiratoria para la carga y descarga de catalizador (modelo Draguer). El uso de los EPI's será continuo siempre que la persona se encuentre en las inmediaciones del equipo y/o realice tareas de carga/descarga/gestión de residuos.

4.2.3. Equipos analíticos

- **Cromatógrafo con detección de conductividad térmica (TCD)**

El detector de conductividad [15] térmica o GC-TCD es una técnica utilizada para analizar gases inorgánicos (argón, nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono, etc.) y pequeñas moléculas de hidrocarburos. El TCD compara la conductividad térmica de dos flujos de gases: el gas portador puro (de referencia) y la muestra. Los cambios en la temperatura de los hilos del detector, calentados eléctricamente, son afectados por la conductividad térmica del gas que fluye a su alrededor. Los cambios en esta conductividad térmica se detectan como un cambio en la resistencia eléctrica y se miden (Agilent Micro GC 490)

Como es habitual también en otras técnicas de cromatografía de gases, se necesita un gas portador con pocas impurezas de agua y oxígeno, ya que el agua y el oxígeno pueden interactuar con la fase estacionaria y provocar problemas significativos, como un elevado ruido de línea base y purga de la columna en el cromatograma de gases de salida, lo que reduciría la sensibilidad del analizador y la vida útil de la columna. Además, las impurezas de oxígeno y de agua en el gas del detector pueden afectar al TCD porque pueden producir oxidación en los cables del detector.

El cromatógrafo presenta cuatro tipos de columnas que permiten identificar los compuestos de interés. Dos de ellas son tamices moleculares CP-Molsieve 5A con dos gases portadores distintos, argón y helio. La presencia de ambas columnas con gases portadores diferentes permite analizar con alta sensibilidad hidrógeno con argón como gas portador y oxígeno, nitrógeno y monóxido de carbono, con helio como gas portador. Una tercera columna de alúmina permite analizar hidrocarburos ligeros, desde etano hasta hexano. Finalmente, con una columna PLOT-U se pueden analizar nitrógeno, metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. En las Figuras 24, 25 y 26, se muestra un ejemplo de cromatogramas que se obtendrán en las diferentes columnas.

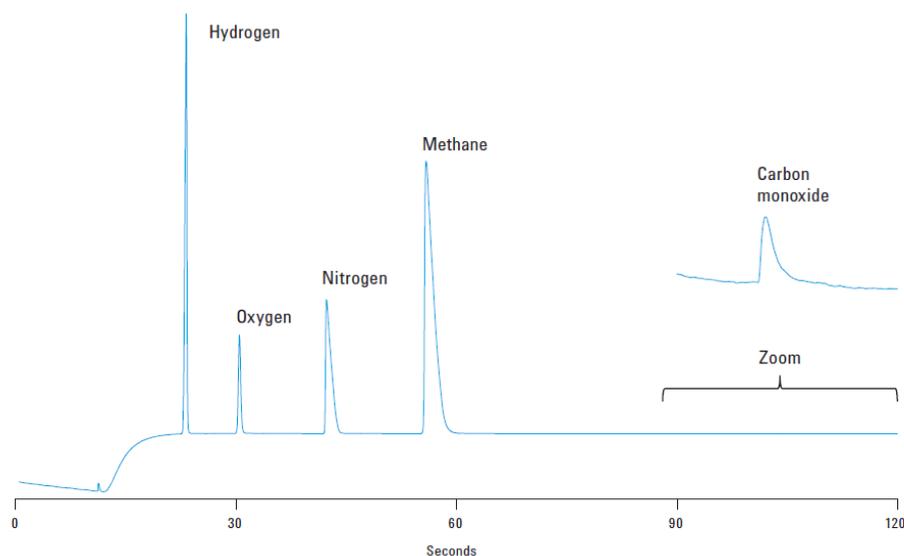


Figura 24. Ejemplo de un cromatograma de análisis de gases permanentes.

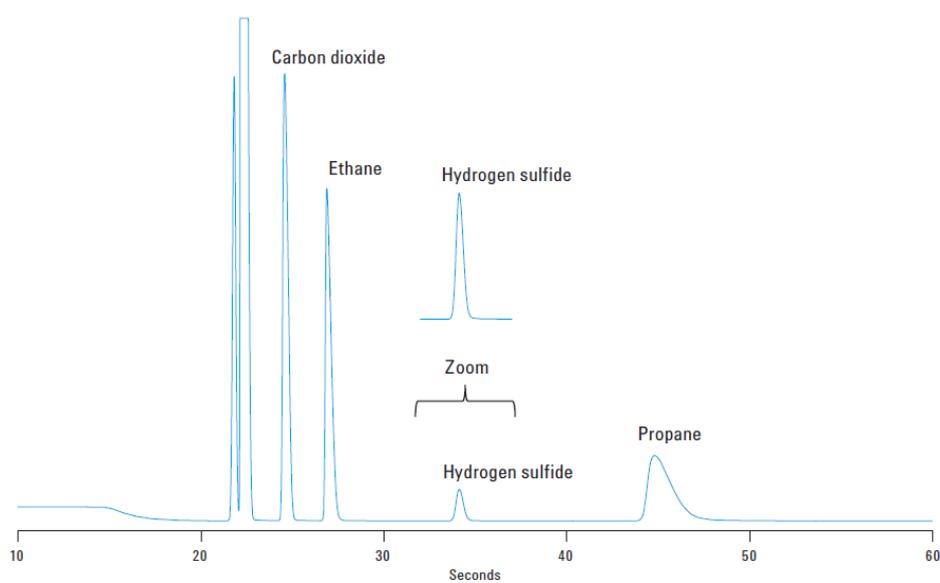


Figura 25. Ejemplo de cromatograma de análisis de dióxido de carbono, etano, sulfuro de hidrógeno y propano.

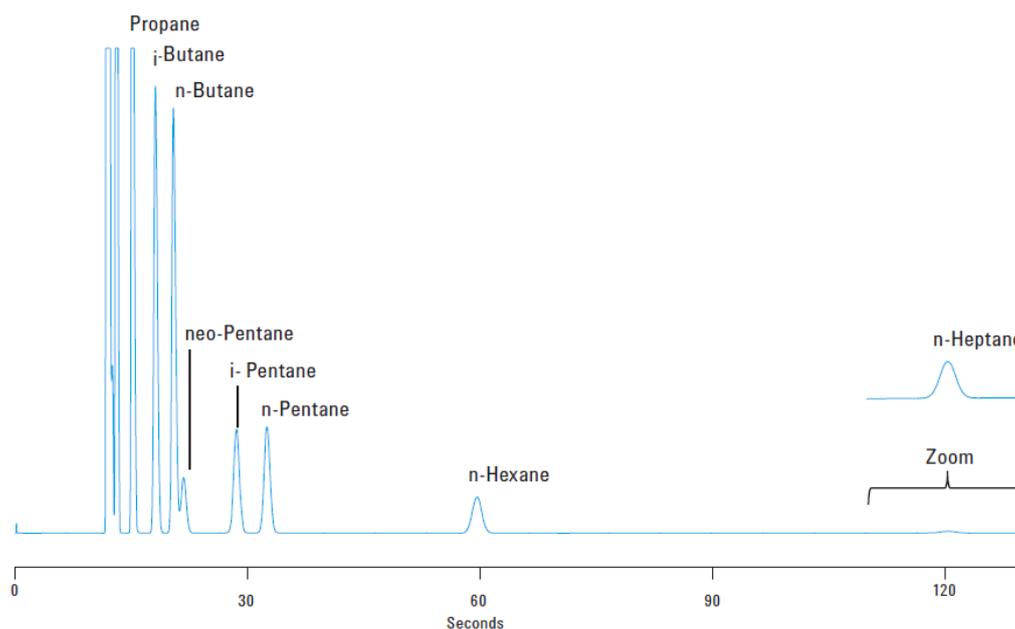


Figura 26. Ejemplo de cromatograma de análisis de hidrocarburos ligeros (C3-C7).

Es común la calibración rutinaria del analizador usando una mezcla de calibración.

Con este equipo se llevará cabo un seguimiento de los gases formados en la unidad HTU con el objetivo de completar el balance de masa total de la reacción (producto líquido y producto gas).

- **Análisis de muestras**

En la unidad HTU se recogen muestras del producto obtenido cada 6 horas. Siendo habitualmente las muestras de las 6 h de la mañana las 18 h de la tarde las que se someten a análisis para llevar a cabo el seguimiento de la actividad del catalizador. Los análisis a los que se someten se nombran en la tabla 8 y se explican a continuación.

Tabla 8. Ensayos.

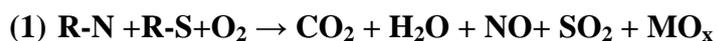
Ensayo	Método	Componente
Azufre ANTEK (wt/wt)	UNE-EN ISO 20846	Azufre
Densidad 15°C	UNE-EN ISO 12185-99	Densidad 15°C
Nitrógeno por Quimioluminiscencia (wt/wt)	ASTM 4629	Nitrógeno
SIMDIS COMBINADO	750 HT	Archivo de resultados

- **Azufre ANTEK y Nitrógeno por Quimioluminiscencia**

La determinación del contenido total de azufre y nitrógeno en combustibles se logra con el empleo del método por **fluorescencia de ultravioleta** (ISO 20846:2011) y por **Quimioluminiscencia de Nitrógeno** (ASTM 4629).

En el Centro de Investigación Cepsa de Alcalá de Henares, la determinación de la cantidad de Azufre y Nitrógeno se lleva a cabo mediante el software Multitek de ANTEK. El sistema Multitek es el más avanzado, modular, sistema analítico disponible para la detección de nitrógeno azufre y haluros en materiales sólidos, líquidos u gaseosos.

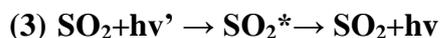
El principio de operación para el análisis de nitrógeno y azufre comienza con la completa oxidación a alta temperatura de la muestra como ilustra la ecuación (1). La muestra es combustionada con oxígeno a la temperatura de 1050 °C. Los productos de la oxidación, incluyen CO₂, H₂O, NO, SO₂ y otros óxidos (designados MO_x abajo), los gases de combustión son conducidos a través de una membrana secadora para quitar el agua y llevados a los detectores de nitrógeno y/o azufre para su cuantificación.



De acuerdo con la ecuación (2), el NO se mezcla con O₃ ozono producido en un generador de ozono para formar NO₂* (metaestable dióxido de nitrógeno). Cuando la molécula metaestable decae, un fotón de luz es emitido en una longitud de onda específica y detectado por un fotomultiplicador. Esta emisión quimioluminiscente es específica para el nitrógeno y proporcional a la cantidad de nitrógeno en la muestra original. Solo este nitrógeno es detectado, la atmosférico (N₂) no.



El SO₂ es expuesto a una radiación ultravioleta de una longitud de onda específica como muestra la ecuación 3. Esta radiación es emitida en forma de azufre fluorescente. Esta fluorescencia es monitorizada por un fotomultiplicador (PMT) y es proporcional a la cantidad de azufre en la muestra original.



Los estándares de calibración de nitrógeno/azufre son analizados para producir curvas de calibración. Cuando una muestra con un contenido desconocido de nitrógeno/azufre es analizada, El software Multitek la compara con la curva de calibración para generar y reportar las concentraciones de nitrógeno/azufre.

○ Densidad 15°C

Para la determinación de la densidad se emplea el método del tubo en U oscilante. (ISO 12185:1996) Esta técnica es una aplicación directa de la ecuación fundamental de la estática de fluidos. De este modo, la densidad un líquido no miscible con agua se determina empleando un tubo en forma de U, comparando las diferentes alturas de las columnas de fluido sobre la superficie de separación.

○ SIMDIS

SimDis (abreviatura de Simulated Distillation) es un método cromatográfico estandarizado [17] que modela la curva de destilación de una mezcla de hidrocarburos y convierte el tiempo de retención en punto de ebullición. Actualmente, SimDis es el único método de caracterización capaz de analizar toda la gama de hidrocarburos volátiles que se encuentran en el petróleo (desde n-C3 hasta n-C120). Este análisis facilita la comprensión de la distribución

de los puntos de ebullición en fracciones de hidrocarburos ayudando a obtener información sobre la producción, control de calidad y comercialización de corrientes de petróleo

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. HYDROCRACKER

A partir de los datos de operación obtenidos en el ciclo industrial de operación del Hydrocracker de la refinería de “La Rábida” se lleva a cabo un estudio de dicha unidad. En esta primera sección de “Resultados” se presentan las conclusiones obtenidas sobre el estudio de caracterización de la carga y se representan los datos proporcionados por el programa pl@nt@. A su vez, estos datos se emplearán en la construcción de la red neuronal que describirá el comportamiento de la unidad haciendo uso del programa MATLAB.

5.1.1 Caracterización de la carga

Como bien se introdujo en la sección "Metodología", se realizó un análisis de cargas a partir de las muestras de cada tipo de VGO alimentado a la unidad. En concreto, el mapeado consta de 6 tipos de cargas distintas (denominadas A, B, C, D, E y F) alimentadas a lo largo del ciclo 4 de funcionamiento del Hydrocracker. Sus propiedades se representan y comentan a continuación.

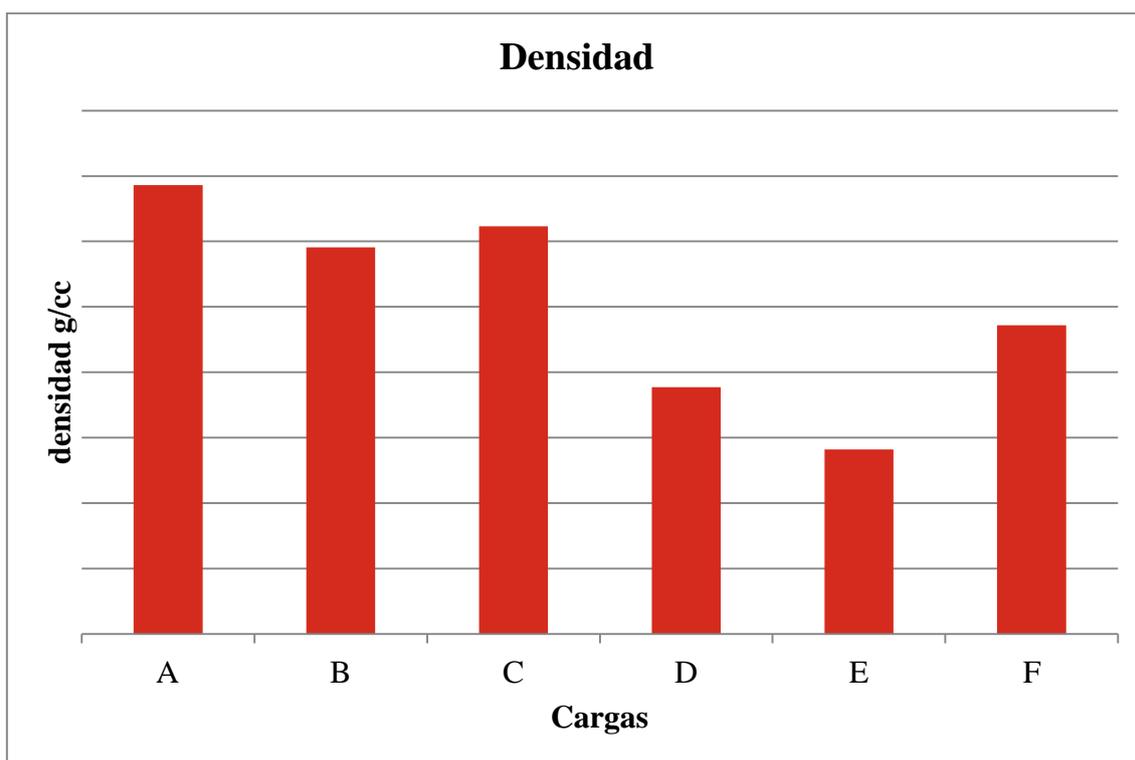


Figura 27. Densidad vs muestra de las cargas.

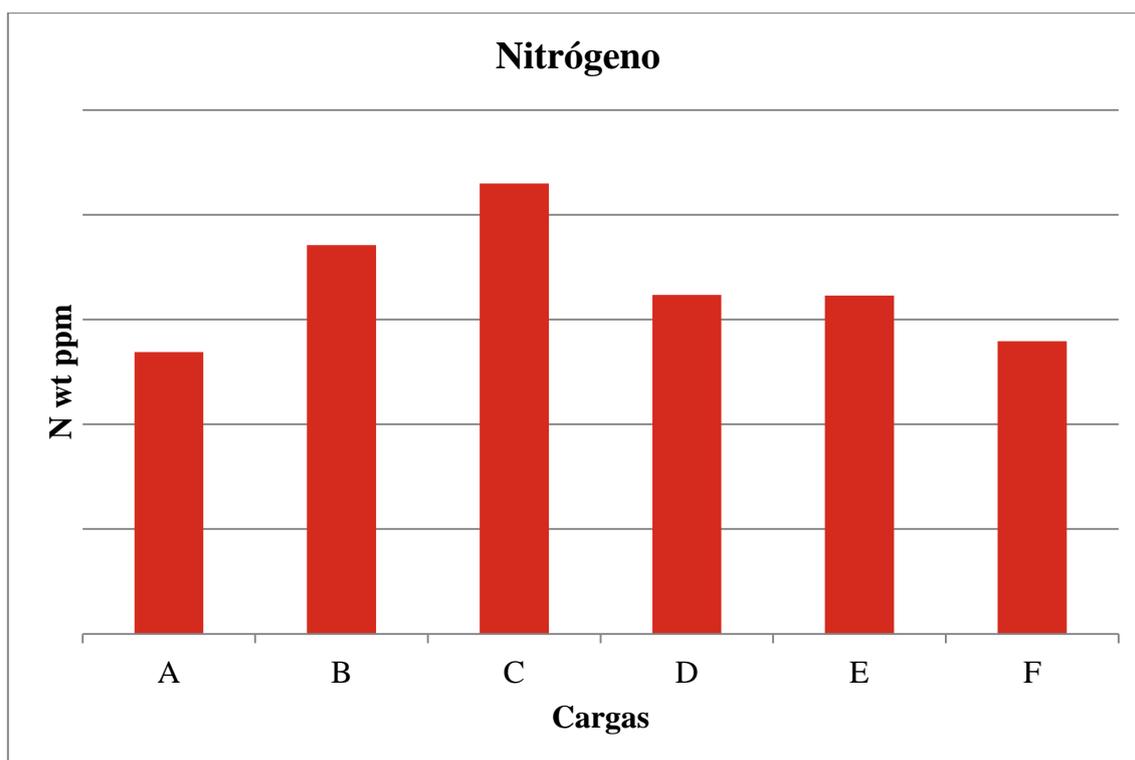


Figura 28. Nitrógeno vs muestra de las cargas.

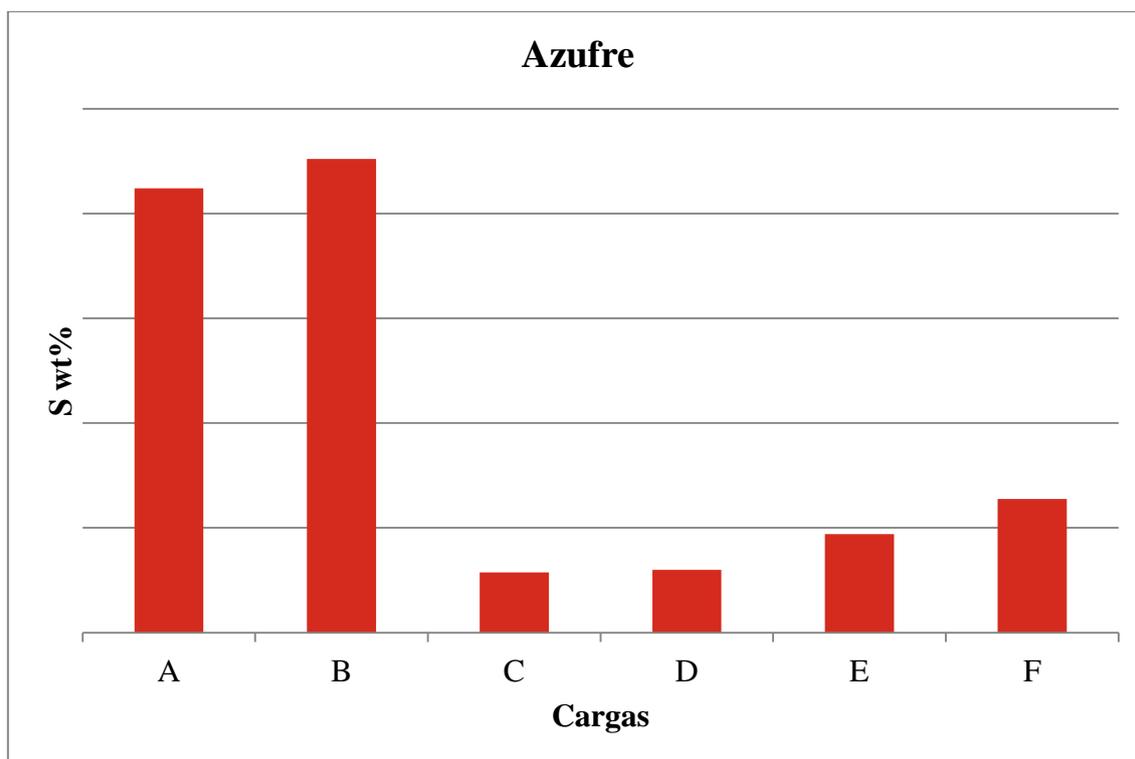


Figura 29. Azufre vs muestra de las cargas.

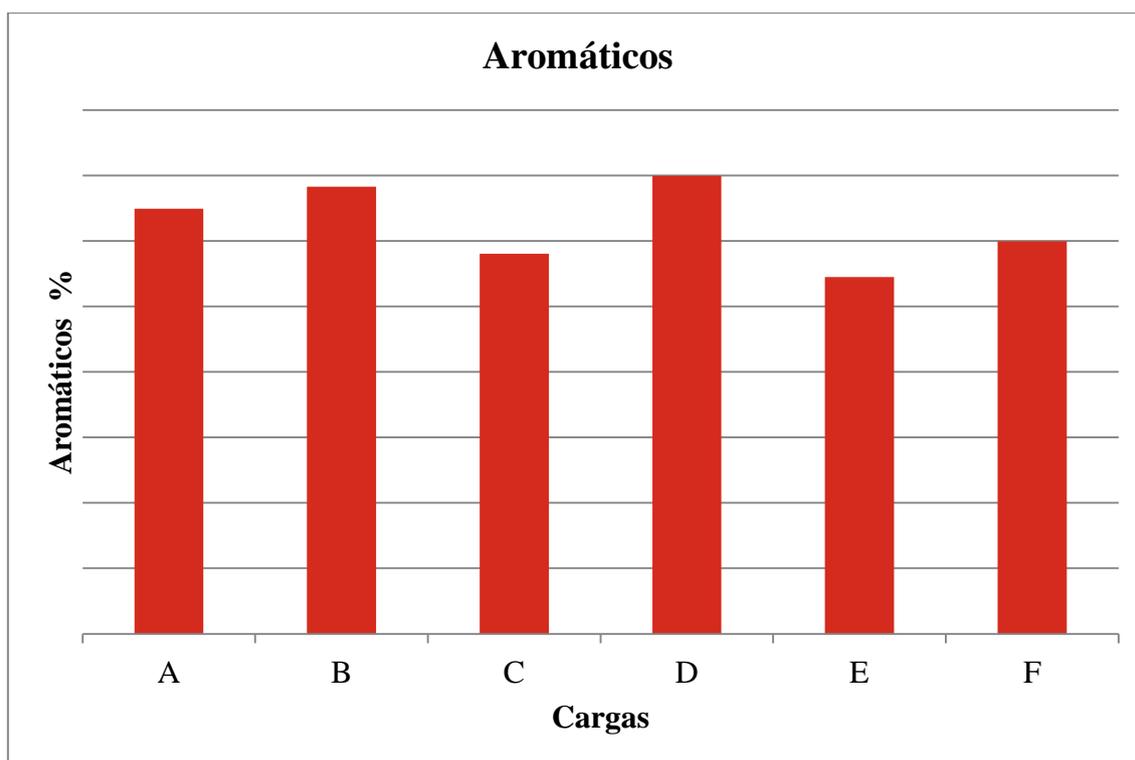


Figura 30. Aromáticos vs muestra de las cargas.

Como ya se comentado a lo largo de la elaboración del proyecto, los valores concretos no pueden incluirse debido a los criterios de confidencialidad establecidos en la empresa. Sin embargo la falta de cifras exactas no es inconveniente puesto lo que nos interesa es observar e interpretar la variación entre las propiedades medidas a lo largo del ciclo y en función de la carga alimentada. De este modo, en vistas a las figuras 27, 28, 29 y 30, comprobamos que las características esenciales de la carga no experimentan diferencias demasiado significativas. Se mantienen prácticamente constantes en referencia a densidad, nitrógeno y contenido de aromáticos para todos los tipos de crudo procesados.

En la Figura 29, correspondiente a la representación del azufre, llama nuestra atención la gran diferencia entre las cargas A y B respecto al resto de cargas.

En refinería es habitual que se procesen crudos agrupados en dos grandes categorías [23]. Se denominan crudos con poco azufre o bajo nivel de azufre, si su contenido se sitúa por debajo del valor umbral (por ejemplo, 0,5% en peso) y sulfuroso o con alto nivel de azufre si el contenido es mayor que el valor umbral. Típicamente los crudos sulfurosos registran porcentajes de azufre entre el 1 y 2 %, llegando a alcanzar en circunstancias particulares más del 4%. En consecuencia, las muestras analizadas deben ser agrupados en estas dos categorías para realizar la comparativa propuesta en esta sección, incluyendo las cargas A y B en las alimentaciones de alto azufre y las cargas C, D y E en la categoría de bajo nivel de azufre. Una vez tenemos claro este aspecto, comprobamos como efectivamente dentro de cada grupo el contenido de azufre de las cargas es muy parecido al igual que ocurre con los valores del resto de propiedades.

En definitiva, en vistas a las propiedades registradas en el análisis de las cargas alimentadas al Hydrocracker podemos confirmar las uniformidad que poseen dichas cargas y que en cualquier caso favorecen el correcto funcionamiento de la unidad al no requerir grandes variaciones en la forma de operar a la hora de procesar cada tipo de carga.

5.1.2 Gráficas previas

Las gráficas que se muestran a continuación representan las variables y propiedades de la carga alimentada a la unidad Hydrocracker frente a los días de operación del ciclo del catalizador y que definen las inputs de la red neural. Análogamente, se muestra la representación gráfica de las WABT de los reactores que constituyen los objetivos o target de la ANN.

Representamos las variables de operación definidas como inputs de nuestra "Black box":

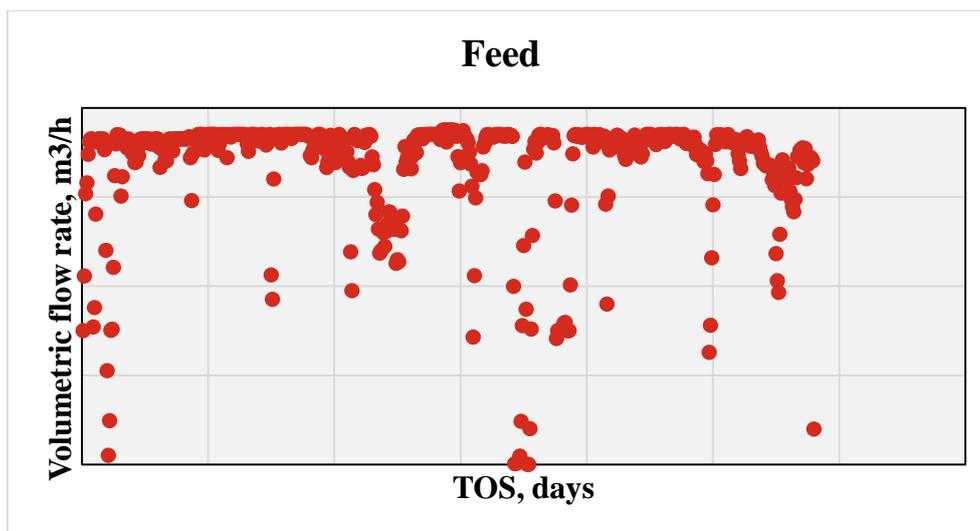


Figura 31. Caudal a la unidad vs días.

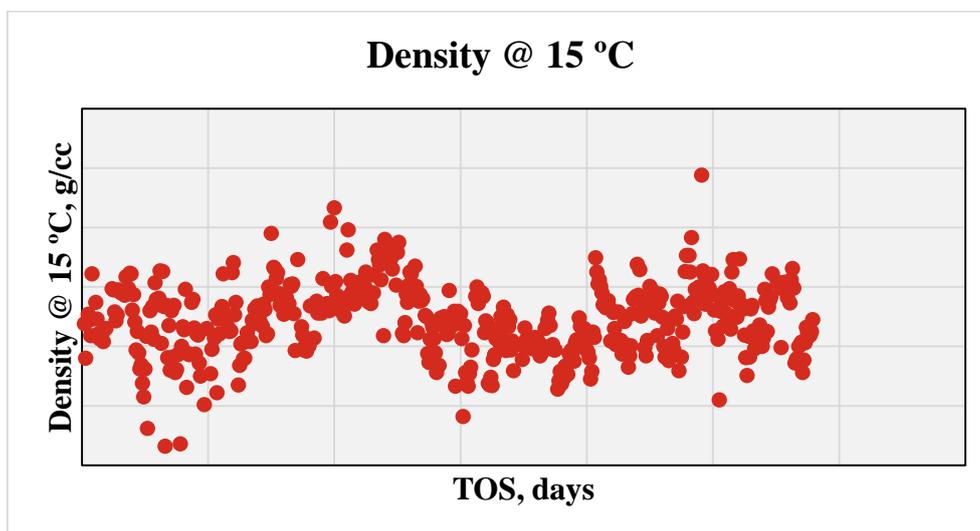


Figura 32. Densidad vs días.

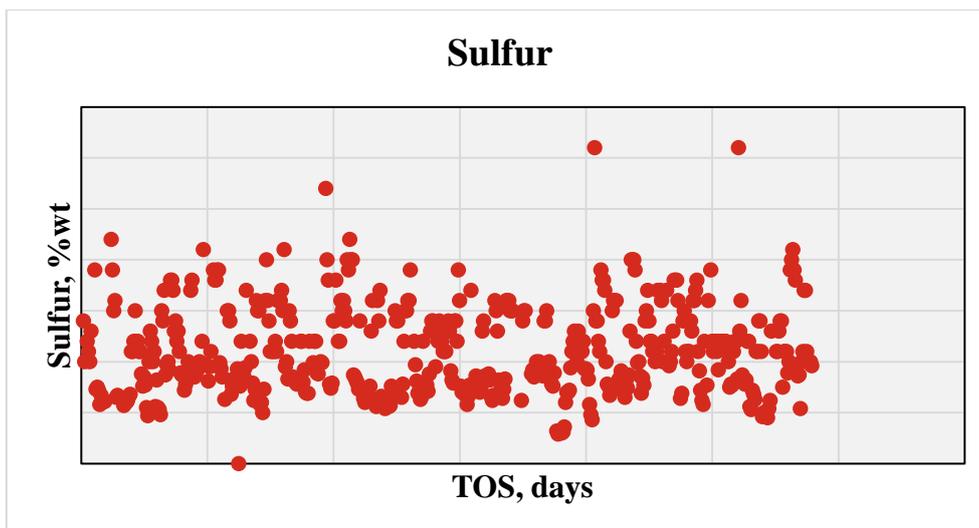


Figura 33. Azufre vs días.

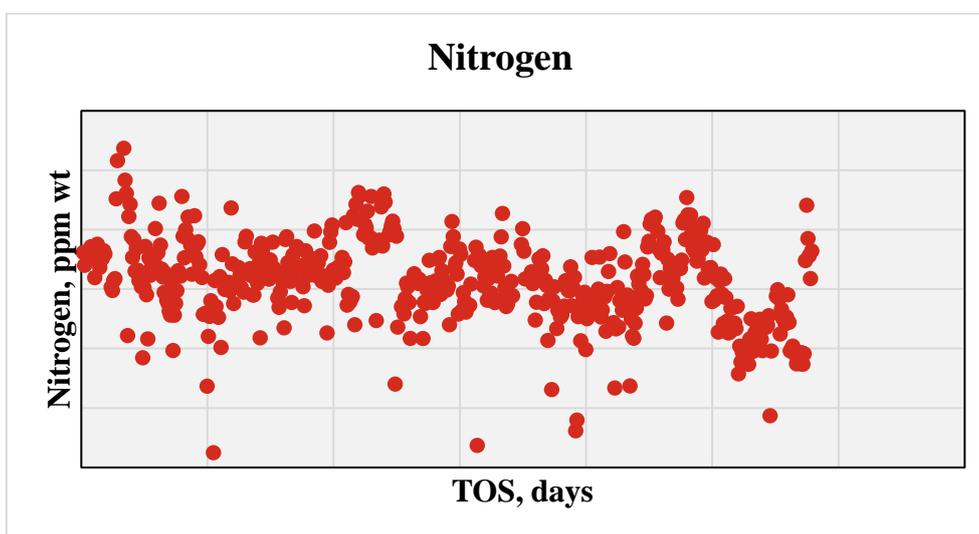


Figura 34. Nitrógeno vs días.

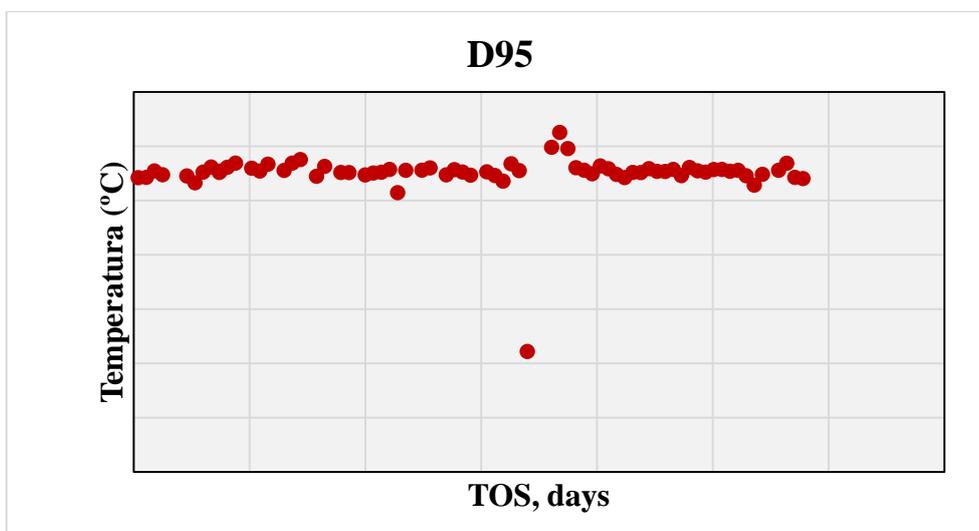


Figura 35. D95 vs días.

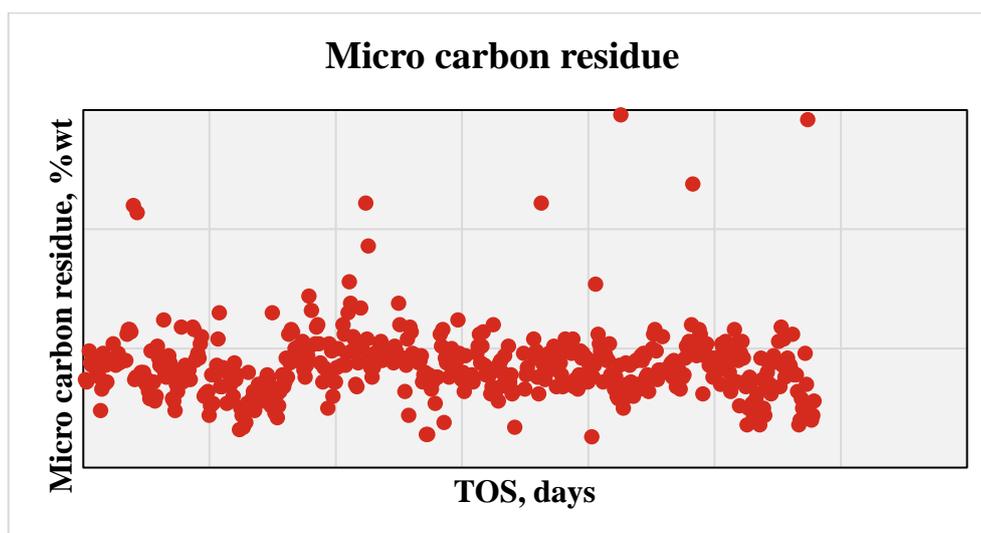


Figura 36. Micro carbon residue vs días.

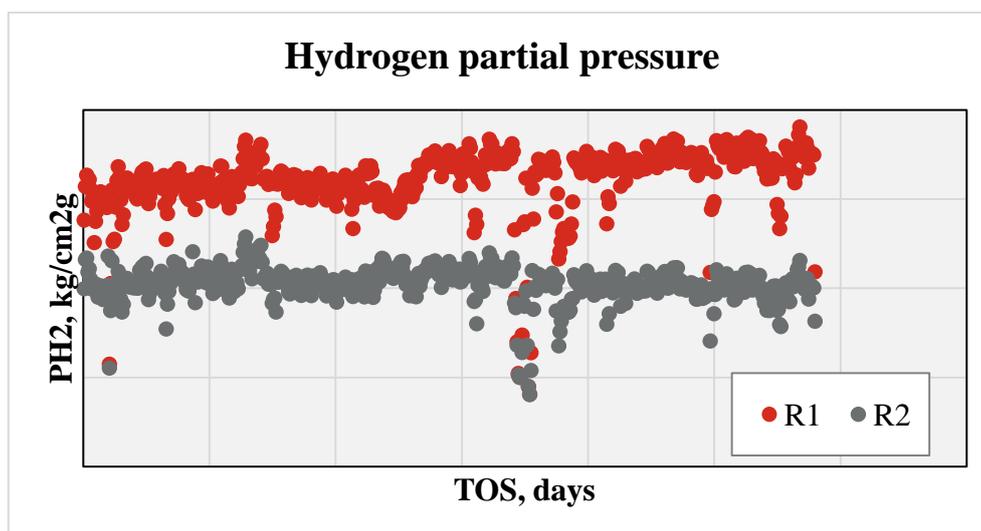


Figura 37. PpH2 en R1 y R2 vs días.

En vistas a la graficas representadas en las figuras 31, 32, 33, 34, 35, 36 y 37 se comentan los aspectos más destacables de las mismas. La figura 31 muestra que la unidad ha mantenido un caudal de acuerdo a las condiciones de diseño, bastante constante a lo largo del ciclo. En relación al resto de variables representadas los valores se mantienen dentro de los límites habituales de operación de la unidad de Hydrocracker. La presión parcial de hidrógeno es un factor fundamental durante el seguimiento del ciclo industrial, ya que influye de manera directa en la desactivación catalítica. Es habitual que la pureza del hidrógeno vaya disminuyendo a medida que avanza el ciclo, siendo esta compensada con mayor aporte de hidrógeno fresco (*make-up*) procedente de la unidad de Steam Reforming.

De este modo, concluimos cómo efectivamente las propiedades constantes en la carga a la unidad verifican un correcto funcionamiento de la misma, siendo unas características de alimentación similares durante todo el ciclo las que logran el cumplimiento de los objetivos previstos y un trabajo óptimo de la unidad.

Los targets de nuestra red se representan a continuación:

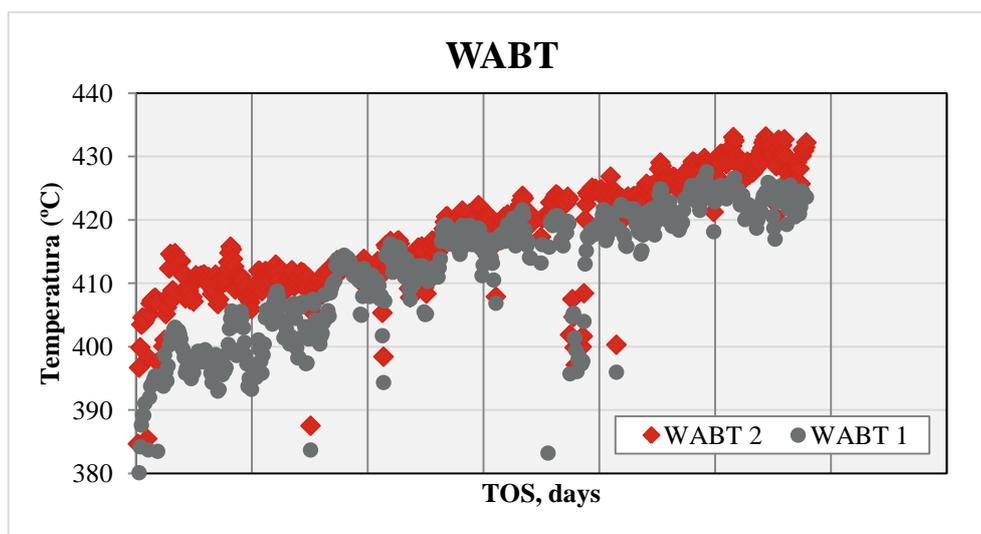


Figura 38. WABT vs días.

Se comprueba gráficamente en la figura 38 un aumento de la temperatura media del lecho a medida que avanza el ciclo. Este incremento, como ya se ha comentado anteriormente, es necesario para compensar la desactivación del catalizador y mantener las propiedades de los productos. De este modo se comprueba como la desactivación sigue una tendencia aproximadamente lineal en los dos reactores puesto que su representación se asemeja considerablemente a una recta ascendente y por tanto se verifican que las propiedades de entrada son aproximadamente constantes.

La recta que describe el incremento de temperatura necesario para compensar la desactivación del catalizador en el reactor R1 se presenta a continuación:

$$y_{WABT1} = 0,0533x + 390,34$$

Para el reactor R2:

$$y_{WABT2} = 0,0439x + 398,47$$

Siendo las pendientes 0,5333 y 0,0439 muy próximas entre sí reflejando una velocidad de desactivación similar para los catalizadores en los dos reactores.

En este apartado también se han querido comentar la **variación de temperatura radial y axial** a partir de los datos de operación proporcionados por el programa pl@nt@ que experimentó la unidad, aunque no se incluyera dentro de la red neuronal, en vistas a su estrecha relación con la desactivación uniforme de la unidad. Valores inferiores a la unidad para el cociente ΔT radial/ ΔT axial es indicio de una buena distribución de la carga en el interior del reactor. Si la carga llega a todos los puntos del reactor uniformemente la desactivación es constante a lo largo del reactor y el valor DT radial /DT axial es reflejo de este hecho.

De este modo la representación gráfica de dicho cociente, cada color hace referencia a una zona del reactor donde se ha medido la temperatura interior, muestra en su tendencia que a medida que avanza el ciclo de operación de la unidad, si bien en algunos de estos cocientes el valor de la relación DT radial /DT axial disminuye, debido a la mayor desactivación de la

unidad a lo largo del ciclo, en otros puntos de medida es mayor y por tanto la distribución de la carga y la consecuente desactivación del catalizador es cada vez menos uniforme. En los casos en los que aumenta el ratio, se puede explicar por la formación de ciertos caminos preferenciales en el seno del reactor y el depósito de sustancias nocivas para el catalizador sobre su superficie que impiden el desempeño de su función de catálisis.

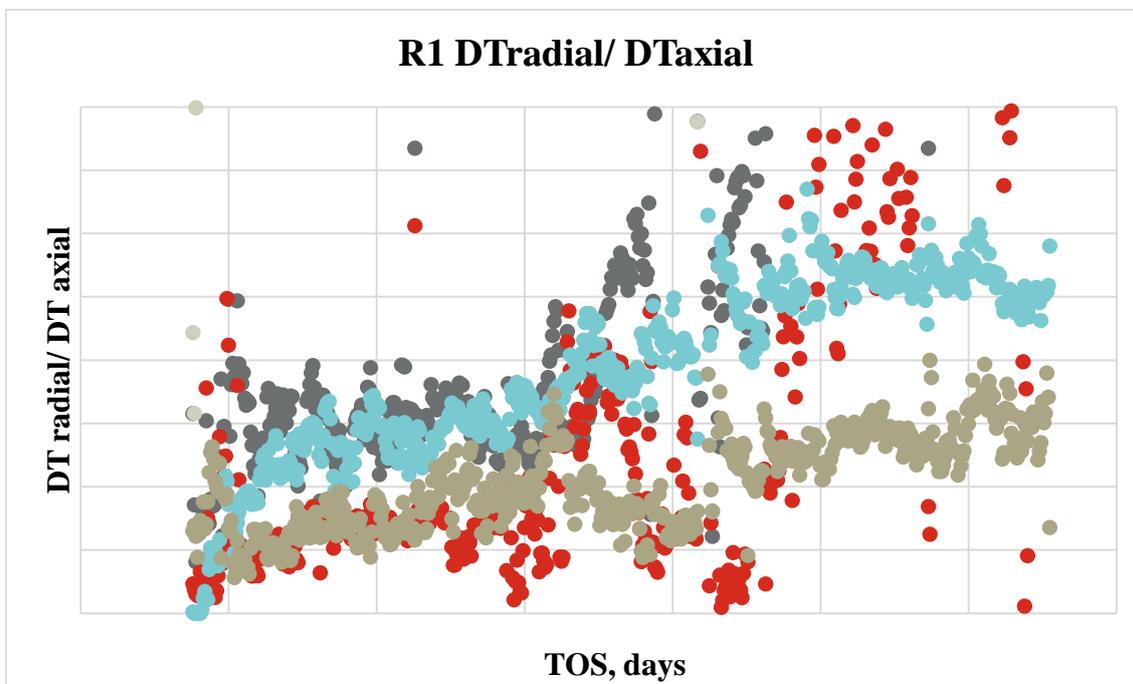


Figura 39. DTradial/DTaxial R1 vs días.

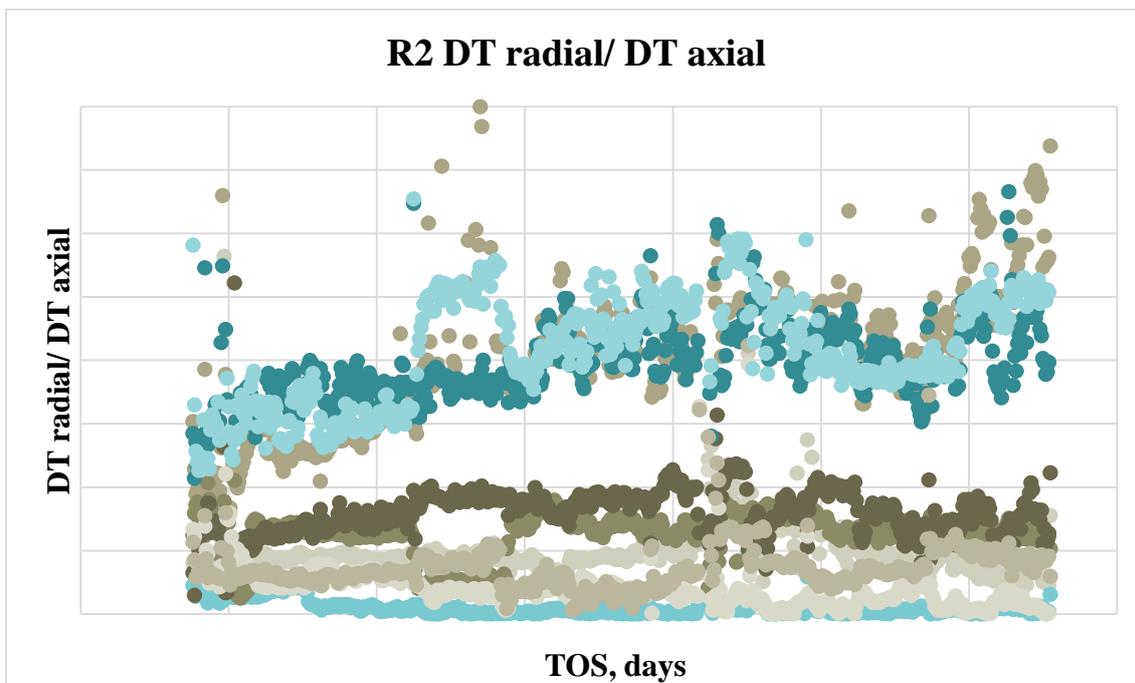


Figura 40. DTradial/ DTaxial R2 vs días.

5.1.3 Red neuronal o “Black Box”.

Una vez incluidos todas las variables de entrada y definidos los objetivos necesarios para la modelización de la unidad HC se evalúan los datos obtenidos del programa MATLAB. Las variables empleadas y mencionadas en la sección "Metodología" se ilustran en la figura 41 con la representación de una "black box" (caja negra).

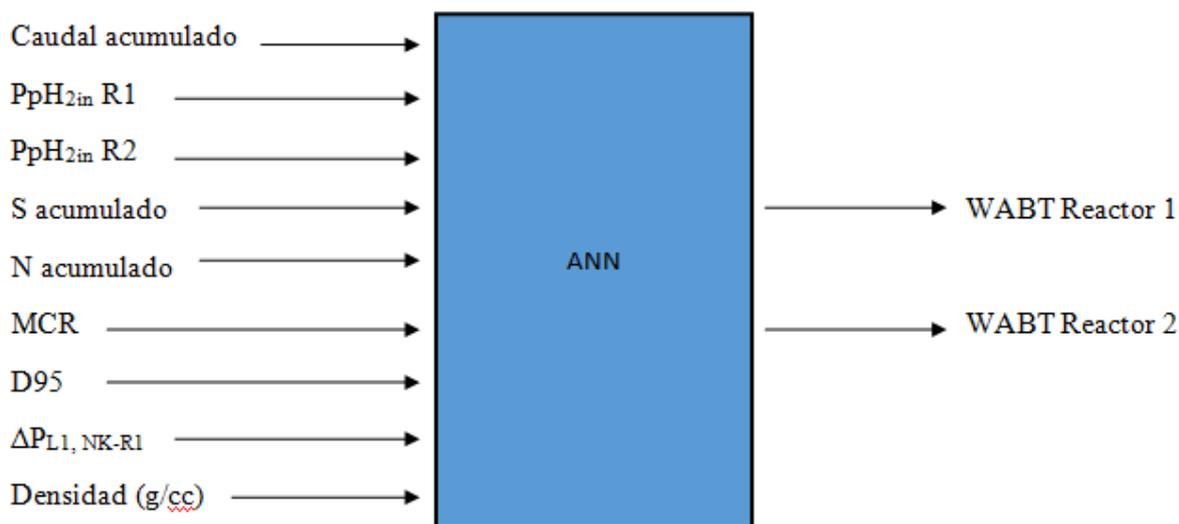


Figura 41. Esquema de la black box (ANN).

Las variables seleccionadas han sido elegidas por ser entradas características de la carga que influyen directamente en la desactivación de la unidad como son azufre, nitrógeno, MCR D95 y densidad de los cuales se conoce su dato diario.

Por otro lado, se consideran parámetros operacionales que influyen en la evolución de la unidad como son las presiones parciales de hidrógeno y la pérdida de carga del primer lecho de la unidad,

Como salidas se seleccionan las temperaturas de ambos reactores los cuales aumentan a medida que avanza el ciclo y son los parámetros a optimizar de cara a predecir la parada de la unidad.

El comportamiento de la construcción nuestra red neuronal puede ser evaluado con la comparación entre las predicciones realizadas con el valor real en términos de porcentaje de error relativo. El % error entre el valor de las WABT predicho para la unidad Hydrocracker y los valores reales para las condiciones de entrada correspondientes se calcula y recopila en la tabla 9.

Tabla 9. Evaluación de ANN en términos de porcentaje de error relativo

Variable estimada	% Error promedio
WABT R1	3,45
WABT R2	3,21

El error medio de las WABT predichas se encuentra entre 3-4% . Con el fin de mejorar el error del modelo, se deben emplear nuevos datos de operación que permitan retroalimentar el

modelo. Asimismo, la predicción de nuevos datos de operación se debe realizar dentro del intervalo de operación entrenado previamente.

A continuación se muestra una tabla resumen del "Train Network" de la red y los gráficos obtenidos como resultados en la construcción de la red neuronal.

Tabla 10. Train Network.

	Samples	MSE	R
Training	406	49.96446e-0	9.80877e-1
Validation	87	54.95888e-0	9.57426e-1
Testing	87	88.05603e-0	9.86529e-1

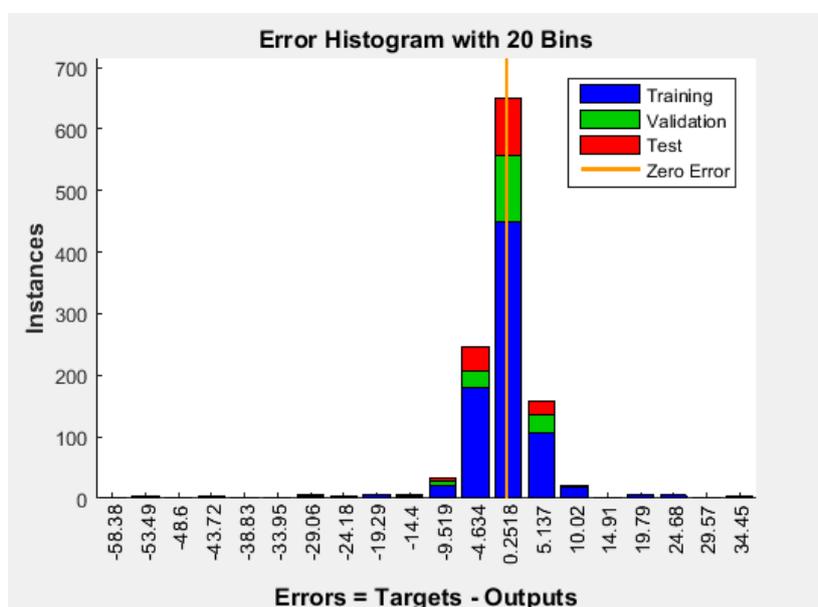


Figura 42. Resultados obtenidos de Matlab (parte 1).

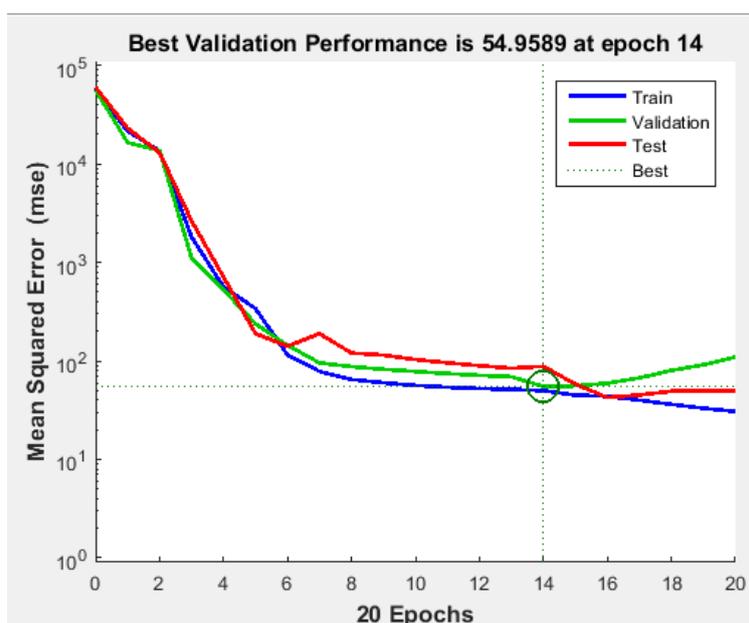


Figura 43. Resultados obtenidos de Matlab (parte 2).

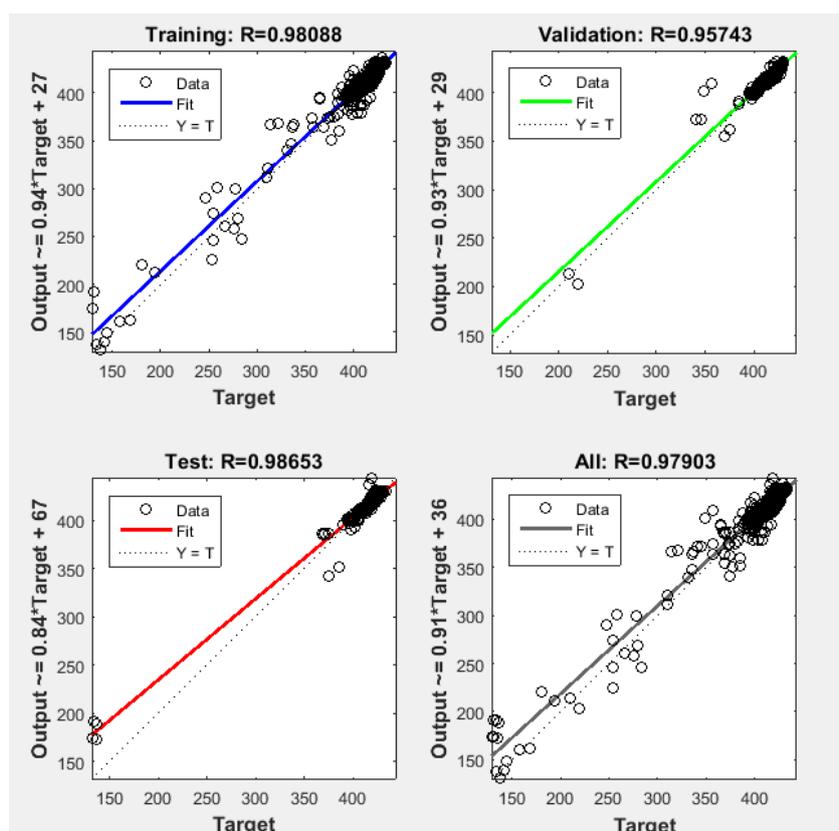


Figura 44. Resultados obtenidos de Matlab (parte 3).

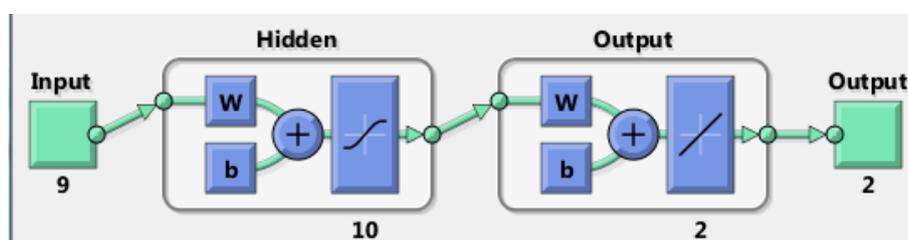


Figura 45. Esquema de red planteado.

En la tabla 10 se puede observar como 87 de los datos se emplean en la validación, otros 87 en el testeo, y los restantes en el entrenamiento de la red neuronal. Así mismo, se muestra el valor de MSE (mean square error) y R obtenido para cada fase de la formulación del modelo.

La figura 43 es de gran interés ya que en ella se observa la evolución durante las iteraciones de datos en la fase de entrenamiento, validación y test.

Se debe tener en cuenta, que el empleo de un número tan elevado de datos conlleva ciertas medidas puntuales que se distancian significativamente del comportamiento habitual de la unidad, ya sea por fallo en la medida del termopar o alguna incidencia en el funcionamiento, y por tanto, no son significativos. En consecuencia, estas medidas erróneas deben ser descartadas y se verifica la fiabilidad del modelo

5.2. PARTE EXPERIMENTAL. ESTUDIO DE CATALIZADORES EN PLANTA PILOTO HTU

Durante la estancia en el centro de Investigación de Cepsa de Alcalá de Henares se llevó a cabo un estudio de la actividad de dos catalizadores ofertados para la unidad de Mild hydrocracking Isomax situada en la refinería de Cepsa San Roque. Las condiciones de confidencialidad de la empresa hacen que el nombre comercial del catalizador y ciertos datos de operación (temperaturas, presiones...) no puedan ser incorporados explícitamente por lo que se designarán con letras.

El estudio de los catalizadores A y B se realiza en la planta piloto HTU a una presión (P) y velocidad espacial (LHSV) constante. Ambas condiciones son iguales en ambos experimentos para garantizar que los resultados obtenidos son comparables. De este modo, se evalúa su actividad a cuatro temperaturas distintas (T, T+X, T+X+Y, T+X+Z).

5.2.1 Resultados y discusión de laboratorio.

Para la representación de los resultados obtenidos en los productos de la unidad se ha tomado un promedio de los resultados obtenidos para cada temperatura. Habitualmente cada temperatura cuenta con al menos 5 muestras por punto; mínimo una muestra diaria y evaluación de la condición hasta la estabilización del valor de la propiedad.

- **AZUFRE**

Según observamos en la Figura 46, la cantidad de azufre obtenido disminuye con una mayor temperatura siendo el salto de mayor cuantía entre la condición T y T+X. En la segunda temperatura se reduce hasta llegar a menos del la mitad del azufre presente para la primera condición. A continuación, los datos obtenidos muestran como el contenido de azufre disminuye con cada cambio de condición sin grandes saltos entre puntos.

Al comprar los dos catalizadores observamos como la eliminación es mayor para el catalizador A en todas las temperaturas estudiadas. Esta diferencia entre temperaturas consecutivas es más significativa para las condiciones T+X y T+X+Y, es decir, sigue una tendencia exponencial como se espera con la temperatura.

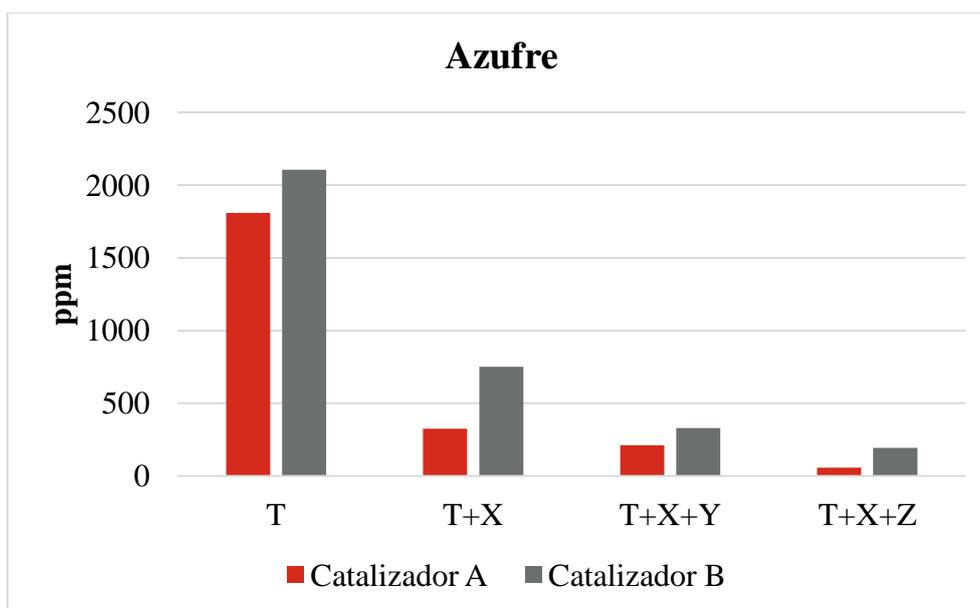


Figura 46. Azufre vs temperaturas de operación.

• **NITRÓGENO**

El contenido de nitrógeno disminuye según se incrementa la temperatura de operación como vemos en la Figura 47. Experimenta un gran salto descendente entre T y T+X para luego disminuir moderadamente con cada cambio de condición. En un inicio, el catalizador B muestra una mejor capacidad de eliminación del nitrógeno, pero a medida que aumentamos la temperatura la actividad del catalizador A crece siendo la desnitrificación a altas temperaturas prácticamente similar para ambos catalizadores. Cabe destacar que en la segunda condición, el catalizador A supera el grado de eliminación del catalizador B para luego moderarse y llegar finalmente al mismo nivel de eliminación comentado.

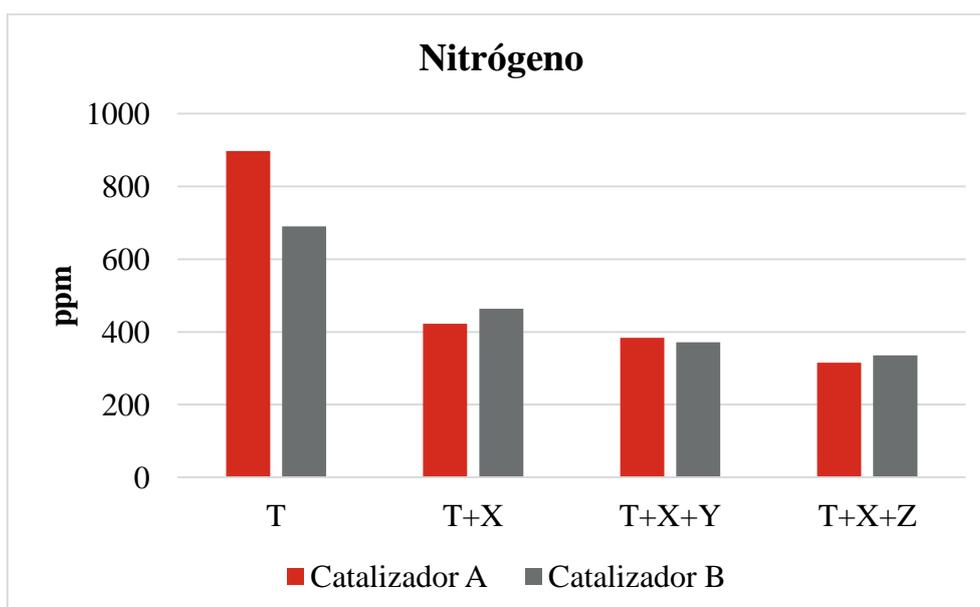


Figura 47. Nitrógeno vs Temperaturas de operación.

- **DENSIDAD**

La tendencia de la densidad en los productos es claramente descendente como cabría de esperar a una mayor temperatura. Destacamos en la Figura 48 como el catalizador B origina un producto de mayor densidad en todas las condiciones de temperatura estudiadas.

Una mayor densidad conlleva generalmente mayor contenido en aromáticos pesados y por tanto peor calidad del producto en ciertas fracciones (por ejemplo diésel que se obtiene al destilar). Dado que la densidad de los productos del catalizador A son menores que el catalizador B, todo parece indicar que la calidad de los productos obtenidos tras fraccionamiento con el catalizador A tendría una menor densidad en su parte más pesada y por tanto, se trata de una carga de mayor calidad por su menor contenido en aromáticos.

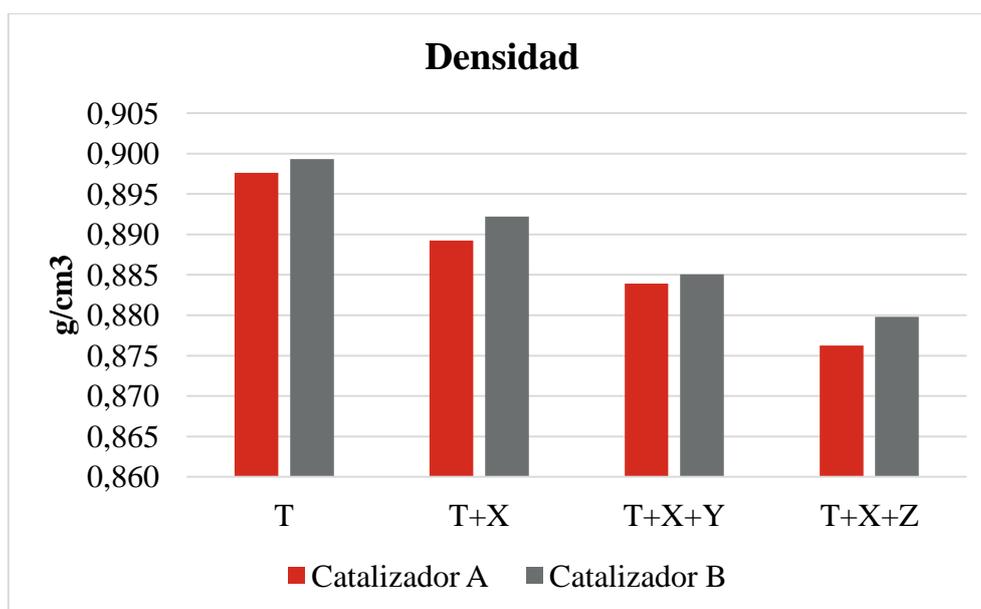


Figura 48. Densidad vs Temperaturas de operación.

- **CONVERSIÓN NETA**

La Figura 49 muestra la conversión neta obtenida en los productos de cada experimento. Se observa como en términos globales ambos catalizadores son muy similares en términos de conversión neta, a bajas temperaturas vemos como la conversión del catalizador A es levemente superior a la del catalizador B siendo más evidente esta diferencia en la segunda condición de operación. Sin embargo, al aumentar hasta la temperatura T+X+Y, el catalizador B logra una ligera mayor conversión de los productos. Finalmente, según incrementamos temperatura, la conversión obtenida se vuelve a invertir y el catalizador A muestra mejores resultados con valores del 40% de promedio. Unos valores tan próximos en T+X+Z no se suelen atribuir a motivos termodinámicos si no a una posible mejor difusión en los poros en el punto en el cual medimos esa conversión.

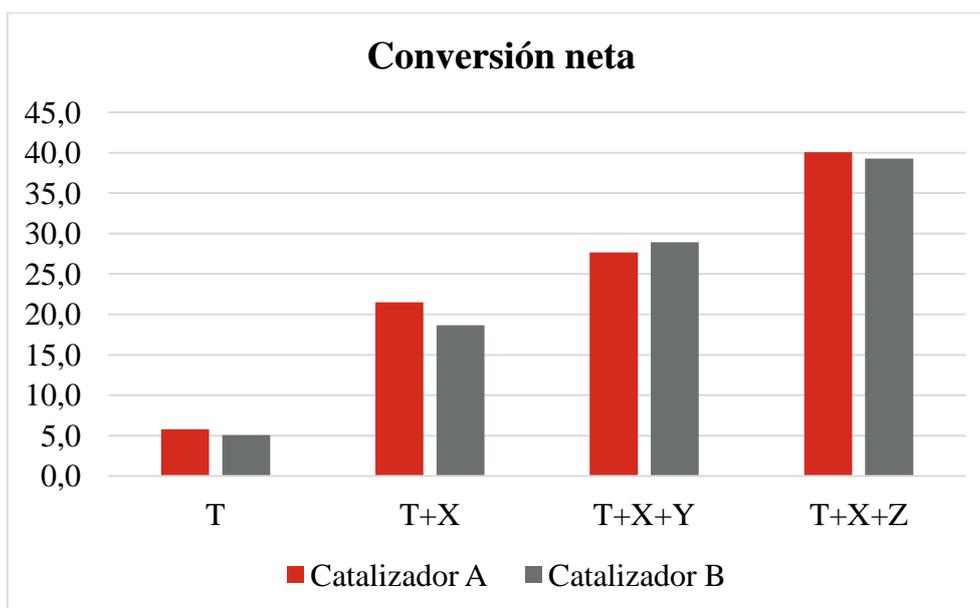


Figura 49. Conversión neta vs Temperaturas de operación.

- TASA DE HIDRODESULFURACIÓN (%HDS)

Según comprobamos en la Figura 50, la tasa de hidrodesulfuración es en todas las condiciones levemente mayor para el catalizador A, pero a medida que aumentamos la temperatura podemos concluir que ambos valores son prácticamente iguales, muy próximos al 100% en la temperatura T+X+Z. El mayor salto se aprecia entre las dos primeras condiciones.

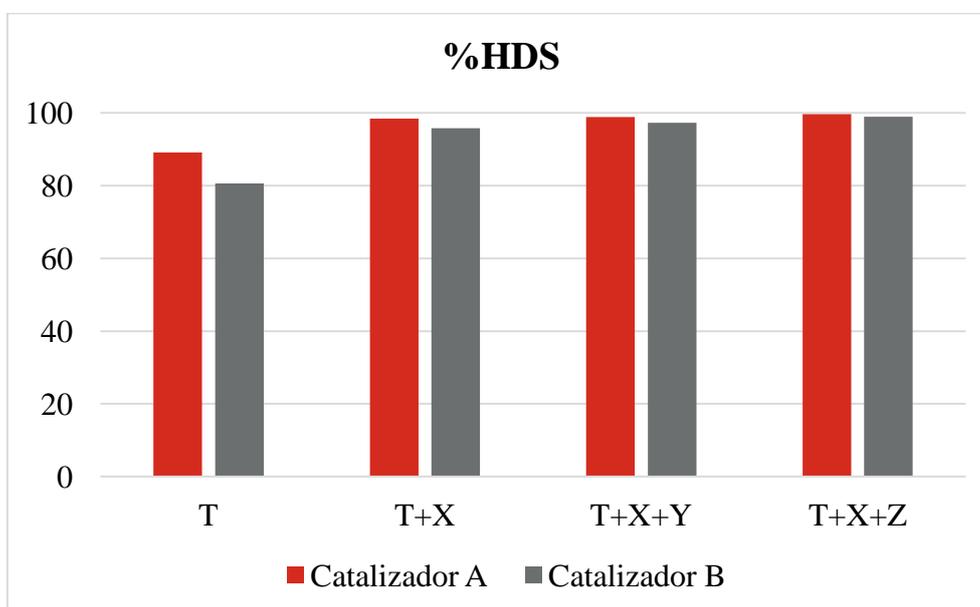


Figura 50. HDS vs Temperaturas de operación.

- **TASA DE NITRODESULFURACIÓN (%HDN)**

Durante el inicio de experimento, en la Figura 51 comprobamos que la tasa de hidrodensulfuración era mayor para el catalizador B. Entre la temperatura T y T+X, se produce un importante incremento en la cantidad de Nitrógeno eliminado y que posteriormente mantiene un valor aproximadamente constante para el resto de temperaturas, en torno al 60-70%. En los datos obtenidos a mayores temperaturas se comprueba que el catalizador A ofrece una mayor %HDN, pero esta diferencia es cada vez menos significativa entre ambos catalizadores, pudiéndose llegar a decir que es prácticamente igual para la condición T+X+Z.

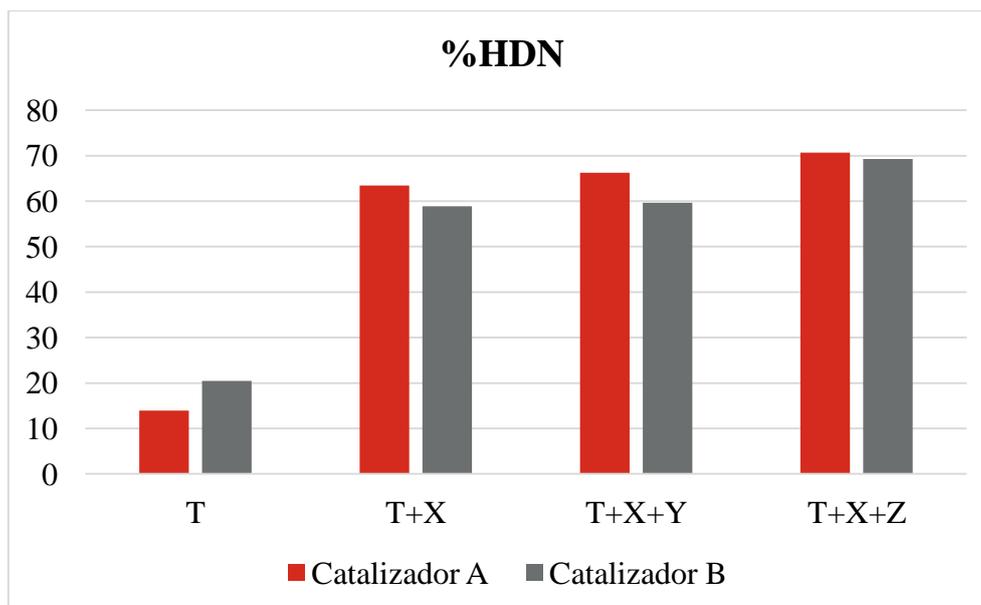


Figura 51. HDN vs Temperaturas de operación.

5.2.2 Resultados y discusión de Balances Isomax.

En cada condición de operación se realizó un balance de los gases salientes de la unidad empleando el equipo de cromatografía de gases TCD (detector por conductividad térmica) ya descrito en la sección "Metodología". De este modo, con el empleo de estos datos junto a los resultados obtenidos de las muestras de los productos líquidos, ha sido posible realizar un balance del producto total de la unidad, teniendo en cuenta tanto el producto líquido como los gases generados durante el funcionamiento de la planta piloto HTU. En el caso de los gases medidos con el equipo TCD, se realizaron al menos dos mediciones de los mismos por cada temperatura, empleando la media de ellos para realizar el balance final.

En la tabla 11 y la tabla 12 se muestran los resultados obtenidos para el balance global de cada catalizador a las diferentes temperaturas del estudio y se incluyen los porcentajes en el producto final de cada sustancia según nombre del compuesto o temperaturas de destilación.

Tabla 11. Balance global del catalizador A.

CATALIZADOR A	T	T+X	T+X+Y	T+X+Z
H₂S	1,63	1,76	1,77	1,78
NH₃	0,024	0,082	0,087	0,089
C1-C4	0,10	1,70	1,77	3,93
C5-150 °C	0,33	1,09	1,95	3,45
150-210 °C	0,79	1,73	3,46	5,45
210-383 °C	25,43	27,02	35,44	41,28
383+ °C	71,69	66,62	55,52	44,01
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 12. Balance global del catalizador B.

CATALIZADOR B	T	T+X	T+X+Y	T+X+Z
H₂S	1,51	1,74	1,75	1,81
NH₃	0,029	0,078	0,081	0,091
C1-C4	0,19	0,91	1,38	3,71
C5-150 °C	0,20	0,75	1,59	2,58
150-210 °C	0,79	1,85	3,19	4,90
210-383 °C	25,55	29,55	34,66	39,93
383+ °C	71,74	65,13	57,35	46,99
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00

En vista a los resultados obtenidos en el balance de los productos líquidos y gaseosos, observamos que para ambos catalizadores el rendimiento a destilados medios (suma de los porcentajes de 150-210 °C y 210-383 °C, esencialmente queroseno y gasóleos) aumenta según incrementamos la temperatura de operación. Desde la temperatura inicial T, donde el catalizador A y el catalizador B tienen porcentajes de destilados medios de 26,22 % y 26,34 %, según crece la temperatura se aprecia como estos valores evolucionan hasta llegar a porcentajes del 46,73 % y 44,83 %, respectivamente.

Análogamente, esta tendencia es similar para el craqueo producido pues vemos como los compuestos ligeros también aumentan su cantidad según nos desplazamos en la tabla horizontalmente. Para el catalizador A, pasamos de un valor para los hidrocarburos entre C1-C4 del 0,1% hasta llegar al 3,93% y lo mismo ocurre para el catalizador B que pasa de un 0,19% a un 3,71 %.

En definitiva, a medida aumentamos la temperatura de operación se alcanza un mayor rendimiento de destilados medios, pero ello supone algo más de craqueo y el resultado es una mayor presencia de compuestos de cadena corta en el producto gas final.

Los resultados del balance también evidencian la tasa de hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrificación (HDN) que se da en cada experimento. Una mayor cantidad de ácido sulfhídrico H_2S y amoníaco NH_3 detectado por el equipo de análisis de gases con TCD en los gases de salida suponen un menor contenido de azufre y nitrógeno en los productos finales, y por tanto, una mayor tasa de eliminación. En los resultados de las tablas 11 y 12 observamos que tanto para el catalizador A como para el catalizador B, la cantidad de ácido sulfhídrico H_2S y amoníaco NH_3 presente en los gases aumenta con la temperatura.

En consecuencia podemos definir una tendencia creciente en la tasa de eliminación de ambos compuesto según aumentamos la temperatura de operación y además, afirmar que sus valores son muy próximos según los porcentajes observados para cada punto de operación (ej. 1,78% y 1,81% de H_2S para A y B a la temperatura T+X+Z).

Esta conclusión obtenida empleando un balance global se corresponde a los resultados de HDS y HDN mostradas en la sección 5.2.2 "*Resultados y discusión de laboratorio*". donde de manera similar se mostraba esta tendencia creciente en cada nuevo punto de operación, así como la proximidad en las cantidades de sustancias eliminadas (prácticamente valores de HDS y HDN iguales para el catalizador A y el catalizador B).

Finalmente, otra de las conclusiones obtenidas en vistas a los balances realizados es la conversión alcanzada en la unidad. Un menor contenido de 383+ presente en el producto final muestran una mayor conversión del mismo en destilados medios y otros productos más ligeros. De esta manera, podemos definir una tendencia decreciente en el contenido de producto no convertido a medida que se incrementa la temperatura operación que va de valores para la temperatura inicial T de un 71,69 % y 71,74 % para las catalizadores A y B hasta disminuir a un contenido del 44,01 y 46,99 %.

En definitiva, una mayor temperatura se traduce en un aumento de la conversión alcanzada, siendo algo mayor para el catalizador A en vistas al menor contenido de 383+ para la última condición y que se corresponde a las conclusiones realizadas en la sección anterior 5.2.2 "*Resultados y discusión de laboratorio*".

5.3. Valoración de impactos y de aspectos de responsabilidad legal, ética y profesional relacionados con el trabajo

Los procesos de hydrocracking explicados durante el trabajo tienen su principal impacto en mundo del mercado de petróleo. Como bien se ha comentado a lo largo del proyecto, el empleo de unidades HC y MHC son la solución de muchas refinerías para mantener un posición competitiva dentro del sector y satisfacer la creciente demanda de destilados medios y de alta calidad que esta tenido lugar en el momento actual.

Asimismo, los procesos de hidrotratamiento que tienen lugar en estas unidades permiten el cumplimiento de unas especificaciones cada vez más exigentes en cuanto a presencia de sustancias indeseadas no solo en vistas a garantizar la calidad de los productos, sino a salvaguardar el medioambiente reduciendo las emisiones de contaminantes. En el proceso de combustión de los combustibles fósiles, se genera dióxido de azufre (SO₂) y óxidos de nitrógeno (NO_x). Estos gases químicos en su reacción con el agua, oxígeno y otras sustancias generan ácido nítrico y sulfúrico, los causantes de la lluvia ácida.

En cuanto a los estudios a los estudios realizados en planta piloto, su objetivo es la selección de los catalizadores adecuados para optimizar los costes de implantación y operación de las unidades MHC. Las pruebas en planta piloto son un aspecto fundamental y estratégico previo a la compra del catalizador, ya que previenen posibles problemas que se den en la unidad industrial durante su funcionamiento, además de predecir el comportamiento del catalizador en la misma, ahorrando a la empresa costes innecesarios. Asimismo, los modelos descritos para predecir la desactivación de los catalizadores son otra herramienta esencial para adelantarnos a una bajada de rendimiento de la unidad que pueda desembocar en pérdidas económicas, ya sea por una baja producción o por una peor calidad en los productos.

6. PLANIFICACIÓN TEMPORAL Y PRESUPUESTO

6.1 PLANIFICACIÓN TEMPORAL

El proyecto se inicia en enero de 2017 con el comienzo de las prácticas en el Centro de Investigación de Cepsa en Alcalá de Henares. Durante las primeras semanas se definen tanto los objetivos como el contenido que se incluirá en el TFG y la mayor parte del tiempo se dedica a la búsqueda de información con la consulta de artículos científicos y libros proporcionados por la empresa y encontrados vía online. Al mismo tiempo se trabaja en la planta piloto y se avanza en la familiarización con las instalaciones y herramientas del laboratorio.

Se combinan el estudio y modelización de la unidad Hydrocracker y con la realización de pruebas en planta piloto para la selección de catalizadores para la unidad de Refinería Isomax que se inicia en marzo de 2017. Simultáneamente, se trabaja en la elaboración y redacción de TFG durante todo este periodo.

Durante los últimas semanas de las prácticas, gran parte del tiempo se dedica al aprendizaje de la herramienta MATLAB y a la elaboración de la red neuronal que describe el comportamiento de la unidad Hydrocracker a partir de los datos del programa pl@ant@ analizados.

Las principales fases del TFG, las fechas de duración y el número de horas aproximadas dedicadas a cada una de estas etapas se recogen en la Tabla 13.

Tabla 13. Fases del TFG por fechas y horas invertidas.

Fase	Fecha inicio	Fecha finalización	Horas trabajadas
Prácticas en Cepsa	23/01/2017	12/05/2017	360
Búsqueda de información	02/02/2017	25/06/2017	40
Elaboración del documento	15/02/2017	15/06/2017	60
Redacción	15/02/2017	30/06/2017	45
Estudio programa pl@nt@	02/02/2017	15/04/2017	25
Estudio Laboratorio			
<i>Catalizador A</i>			
Limpieza, carga y test de fugas A	22/03/2017	22/03/2017	24
Activación A	23/03/2017	24/03/2017	48
Ensayo 1	25/03/2017	29/03/2017	120
Ensayo 2	30/03/2017	03/04/2017	120
Ensayo 3	04/04/2017	08/04/2017	120
Ensayo 4	09/04/2017	13/04/2017	120
<i>Catalizador B</i>			
Limpieza, carga y test de fugas	21/04/2017	21/04/2017	24
Activación	22/04/2017	23/04/2017	48
Ensayo 1	24/04/2017	28/04/2017	120
Ensayo 2	29/04/2017	03/05/2017	120
Ensayo 3	04/05/2017	08/05/2017	120
Ensayo 4	09/05/2017	13/04/2017	120
Estudio Matlab			
Caracterización de la carga	15/03/2017	14/04/2017	20
Familiarización con Matlab	03/05/2017	09/05/2017	15

Elaboración ANN y discusión de resultados	10/05/2017	12/05/2017	10
Preparación de la presentación	21/08/2017	10/09/2017	20
		TOTAL	550

Aclaraciones Tabla 13:

En el número de horas totales se contabilizan únicamente las horas destacadas en negritas y no se incluyen todas las horas descritas en la tabla. Se ha querido detallar el número de horas de cada fase del proyecto para una mejor comprensión de su duración en el tiempo, pero que técnicamente no suponen horas de trabajo para realizar TFG (por ejemplo las 120 horas que trabaja la planta piloto para cada punto de operación). El trabajo en la empresa y los estudios realizados durante las prácticas se engloba en las 360 horas descritas en "Prácticas en Cepsa".

6.2 DIAGRAMA DE GANTT

A continuación se muestra en la Figura 52 el diagrama de Gantt del proyecto realizado con el programa Project.

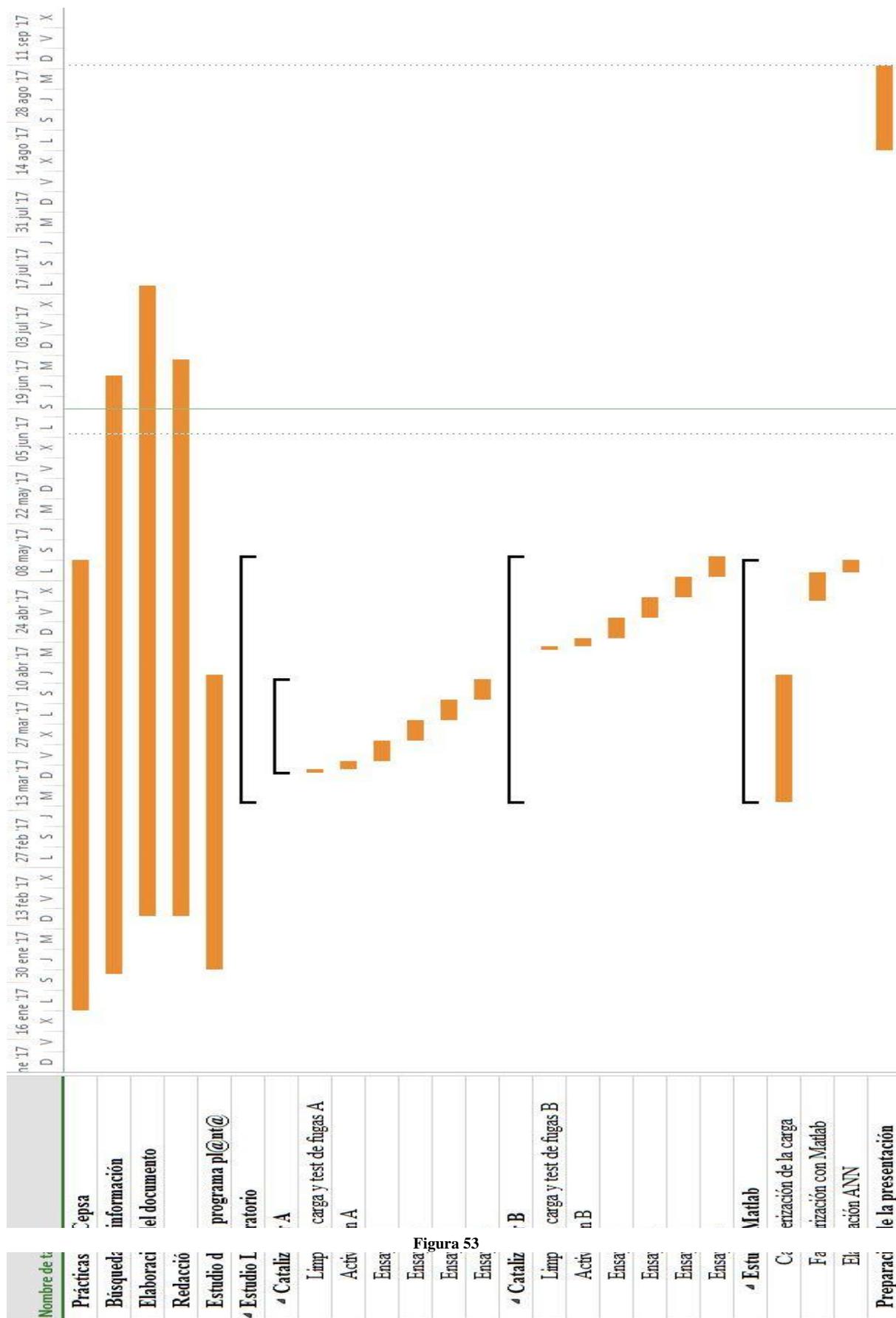


Figura 53

Figura 52. Diagrama de Gantt.

6.3 PRESUPUESTO

El presupuesto se realizará conforme a la planificación temporal y para el proyecto llevado a cabo en la planta HTU. Los datos económicos son ofrecidos por la compañía de forma aproximada, pudiéndose subdividir en los cuatro apartados siguientes.

- **Costes de personal:**

De forma simplificada se pueden distinguir principalmente tres personas implicadas directamente en el proyecto:

- **Tutor:** corresponde con la responsable de las prácticas de la alumna becada y directora del proyecto. Responsable de coordinar todas las tareas realizadas y análisis de los resultados.

- **Colaborador:** Realiza las actividades a pie de planta, forma y supervisa a la alumna becada.

- **Alumna becada:** Colabora en el grupo de trabajo de investigación y realiza los estudios necesarios para hacer el presente proyecto.

Tabla 14. Coste personal

Costes Personal					
	Horas semanales	Semanas	Horas totales	Coste hora (€/h)	Coste (€)
Tutora	5	14	70	40	2800
Colaborador	10	14	140	30	4200
Alumna	25	14	360	0	0
Total	40	42	570	70	7000

Aclaraciones Tabla 14:

-La alumna becada no recibe salario por lo que el coste se considera cero.

-Se han considerado las 17 semanas que duraron las prácticas de la alumna becada desde el inicio de la prácticas el 23/02/2017 hasta el 12/05/2017.

- **Coste de materias primas**

A considerar:

-SRGO: empleado en las limpiezas y presulfuraciones.

-VGO: carga de alimentación principal.

-Sulfrzol-54: compuesto de azufre empleado en la activación y presulfuración de los catalizadores.

-Hidrógeno y nitrógeno: gases empleados como reactivos en la planta.

El coste de los equipos empleados para los análisis; pipetas, tubos de ensayos, guantes, etc., no serán contabilizados en este apartado ya que se tendrán en cuenta en los costes indirectos.

Los costes relacionados con las materias primas, teniendo en cuenta que se realizarán dos test de catalizadores, dependen de la cantidad consumida de cada materia. Estas cantidades se han estimado de la siguiente forma:

Tabla 15. Estimación de VGO, SRGO y Sulfrzol-54 consumidos.

	VGO	SRGO	Sulfrzol-54
Días/test	20	3	
g/día	2640	2640	
g total/test	52800	7920	170
mL total	58667	9318	154
L total/test	58,7	9,3	0,2
L total	117,3	18,6	0,3

Aclaraciones Tabla 15:

-El test consta de un total de tres días de puesta a punto y realmente la carga se alimenta durante 20 días con VGO.

Tabla 16. Estimación Hidrógeno consumido.

Hidrógeno			
Test		Activación Catalizadores	
L (c.n)/h	40	L (c.n)/h	80
L (c.n)/día	960	L (c.n)/día	1920
días/test	20	días/activación	3
L (c.n)/test	19200,0	L/activación	5760,0
L total (c.n)	38400,0	L total	11520,0
		L totales (c.n)	49920,0
		Nm3 totales	49,9

Tabla 17. Estimación Nitrógeno consumido.

Nitrógeno	
L (c.n) /h	24
L (c.n)/día	576
días/test	20
L (c.n)/test	11520
L total (c.n)	23040
L totales (c.n)	
	23040
Nm3 totales	23

Tabla 18. Coste asociado a las materias primas.

Costes productos				
Materia	Coste materia	Unidad	Cantidad	Coste (€)
VGO	0,49	euros/L	117,3	57,5
SRGO	0,63	euros/L	18,6	11,8
Sulfrzol-54	3,00	euros/L	0,3	0,9
H ₂	11,93	euros/ Nm ³	49,9	595
N ₂	0,07	euros/ Nm ³	23,0	1,6
Total				667,5

Aclaraciones Tabla 18:

Los precios de las materias correspondientes VGO, SRGO, H₂ y N₂ (cotización internacional) han sido facilitados por la empresa y el precio del Sulfrzol-54 fue proporcionado por el Centro de Investigación.

• **Coste de equipos**

El coste estimado para la planta piloto y el cromatógrafo que se encuentra conectado a la misma para poder realizar los balances de materia son:

Tabla 19. Costes equipos.

Costes Equipos					
	Coste equipo (€)	Vida útil	Coste utilización (€/h)	Horas de uso	Coste (€)
Planta Piloto	250000	20000	12,5	1104	13800
Cromatografo TCD	100000	20000	5	48	240
Total					14040

• **Costes indirectos**

Los costes indirectos integran:

Materiales de laboratorios + análisis realizados + personal de ayuda y operadores, agua y luz. Se contabilizan como un 10% de los costes directos totales calculados previamente.

• **Costes totales**

Los costes totales son la suma de:

-Costes directos: coste de personal + coste materias primas + coste de equipos

-Costes indirectos : 10% de los costes directos

En la tabla 20 se contabilizan los costes directos, se calculan los costes indirectos como el 10% de los anteriores y, finalmente, se muestran los costes totales del proyecto.

Tabla 20. Costes totales.

Costes totales	
	euros (€)
Coste directo	21707,5
Coste indirecto	2170,8
Total	23878,3

El presupuesto estimado para el presente TFG asciende aproximadamente a 23878 €. La cifra puede ser un tanto elevada en comparación con otros proyectos debido a la gran complejidad de los equipos empleados, las materias primas utilizadas y el personal cualificado necesario para su desarrollo.

7. CONCLUSIONES

La creciente demanda de destilados medios y productos de alta calidad han obligado a las empresas de la industria del petróleo a afrontar un nuevo desafío. Los crudos procesados en las corrientes de refinería son cada vez más pesados y poseen un mayor número de componentes que deben ser eliminados para cumplir con los requerimientos de cantidad, calidad y especificaciones medioambientales del mercado actual. Los procesos del Hydrocracking son la respuesta a esta nueva situación ya que permite cumplir con las exigencias de los consumidores.

En consecuencia, numerosas refinerías han apostado por la adquisición de unidades de Hydrocracker y Mild-hydrocracker. Estas unidades se caracterizan por el empleo de elevadas temperaturas y presiones, de tal forma que se logra obtener productos de alta calidad para su destino a otras unidades o su venta directamente, según el caso, al llevar a cabo dos tipos de reacciones simultáneamente, de hidrotreamiento y de craqueo con hidrógeno.

Las claves para la obtención de los productos solicitados depende esencialmente, además de unas condiciones de operación adecuadas, de la selección de los catalizadores apropiados. Aquí surge la necesidad de testear los catalizadores en planta piloto antes de su implantación en las unidades industriales. Esta situación es la que nos presenta en el estudio descrito en el presente TFG para la unidad de refinería mild-hydrocracking Isomax. Tras realizar los experimentos necesarios para cada uno de los catalizadores planteados, catalizador A y catalizador B, llegamos a la conclusión que ambas opciones ofrecen unos resultados similares en cuanto a las propiedades de los productos obtenidos y las tasas de eliminación de sustancias indeseadas (azufre, nitrógeno, etc.).

En cuanto a la construcción de la red neuronal que describe el comportamiento del Hydrocracker, un error inferior al 4% demuestra la habilidad de la ANN para resolver complicados problemas y modelos como son los procesos de hydrocracking. Los resultados obtenidos en cada una de las fases de construcción de la red, reflejados en los valores MSE y R en cada una de ellas, son el indicativo de la fiabilidad de esta técnica a la hora de emplearlo en la descripción de este tipo de unidades.

A su vez, el análisis previo de los datos empleados como entradas y objetivos de la ANN verifica que unas propiedades más o menos constantes en la corriente de entrada permiten alcanzar el funcionamiento óptimo de la unidad, siendo necesaria que la predicción de nuevos datos se realice dentro del intervalo de operación validado. Finalmente, este tipo de modelos requiere de una retrolimentación con nuevos datos industriales con el fin de tener una predicción ajustada y que contemple la variabilidad de las cargas alimentadas a la unidad.

En conclusión, el presente TFG demuestra la actual y creciente necesidad de incorporar procesos hydrocacking en las refinerías para lograr hacerse hueco en el competitivo mercado de la industria del petróleo y adaptarse a las nuevas exigencias de calidad y especificaciones de sus consumidores.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] www.cepsa.com. CEPSA, Compañía Española de Petróleos, S.A.U. n.d. Web. Abril 2017
- [2] Valavarasu, G., M. Bhaskar, and K. S. Balaraman. "Mild hydrocracking—a review of the process, catalysts, reactions, kinetics, and advantages." *Petroleum science and technology*, 21.7-8 (2003): 1185-1205.
- [3] David S.J. "Stan" Jones y Peter R. Pujad'o, *Handbook of Petroleum Processin*. Países Bajos: Springer, 2006.
- [4] Comisión Europea, *DECISIÓN DE EJECUCIÓN DE LA COMISIÓN de 9 de octubre de 2014 por la que se establecen las conclusiones sobre las mejores técnicas disponibles (MTD) conforme a la Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre las emisiones industriales procedentes del refinado de petróleo y de gas [notificada con el número C(2014) 7155]:2*. 2014
- [5] Perea, Héctor. *Manual de la refinería. Gibraltar San Roque*. Departamento de Comunicación de la refinería "Gibraltar-San Roque": 2010.
- [6] Julius Scherzer, A.J. Gruia. *Hydrocracking Science and Technology*. EE.UU.: CRC Press, 1996. p. 174-183. ISBN 9-7808-2479-7607.
- [7] Stephany, R. G. (2000). Cleaner fuels—it's just not that simple. *Hydrocarbon Processing*, 79(9).
- [8] Q. Chen, paul, Van Den, Oosterkamp and Simon, Barendregt. *Upgrading gas oils by mild hydrocracking. Petroleum Technology Quaterly*. 1999.
- [9] what-when-how.com. n.d. Web. Abril 2017
- [10] Mark, J., and Ming T. Willis. "Tham Advanced process control". 2002.
- [11] Sadeghbeigi, Reza. *Fluid catalytic cracking handbook: an expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units*. Elsevier, 2012.
- [12] www.dgt.es. Dirección General de Tráfico. n.d. Web. Abril 2017.
- [13] www.Cores.es. CORES. 2015. n.d. Web. Abril 2017.
- [14] www.woodmac.com. Wood Mackenzie. n.d. Web. Abril 2017.
- [15] www.carburos.com. Carburos Metálicos, grupo Air Products. n.d. Web. Abril 2017.
- [16] Cepsa, *Manual de operación de la unidad Hydrocracker*, revisión 4. Huelva: Calidad Huelva, 2015
- [17] www.agilent.com. Agilent Technologies. n.d. Web. Abril 2017

- [18] *www.ingenieria-analitica.com*. Ingeniería Analítica S.L n.d. Web. Abril 2017
- [19] Juan A. Conesa Ferrer, *Research Desactivación de catalizadores. Diseño de reactores heterogéneos*. Universidad de Alicante [En línea]. Disponible: https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/15296/2/Tema2_desactivacion_rua.pdf
- [20] *www.exxonmobil.com*. Exxon Mobil Corporation. n.d Web. Mayo 2017. Disponible en: <https://www.exxonmobil.com/en/aviation/products-and-services/Products/Jet-A-Jet-A-1>
- [21] ACKELSON, Donald. UOP Unicracking Process for Hydrocracking. Meyers, R. Handbook of Petroleum Refining Processes. McGraw Hill Professional, 2003, p. 7.23-7.33.
- [22] Pita Fernández, S., Pértegas Díaz, S., Investigación cuantitativa y cualitativa Autores. Unidad de Epidemiología Clínica y Bioestadística. Complejo Hospitalario-Universitario Juan Canalejo. A Coruña (España) Cad Aten Primaria 2002; 9: 76-78.
- [23] Math Pro, *Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diésel con contenido ultra bajo de azufre*. 2011. [En línea]. Disponible: http://www.theicct.org/sites/default/files/ICCT_RefiningTutorial_Spanish.pdf
- [24] Weisstein, Eric W. MathWorld, Wolfram. n.d. Web. Junio 2017. [En línea]. Disponible: <http://mathworld.wolfram.com/Levenberg-MarquardtMethod.html>.
- [25] *www.uam.es*. Joaquina de la Torre Escudero. Web. Junio 2017. [En línea]. Disponible: https://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/joaquina/BOXES-POP/que_es_un_modelo.htm
- [26] MEYERS, Robert A. *Handbook of petroleum refining processes*. McGraw-Hill, 2004.
- [27] Yang Tao, *Research and Development of STRONG Ebullated Bed Residue Hydrotreating Technology*. [En línea]. Disponible: <http://www.pecj.or.jp/japanese/overseas/conference/pdf/conference06-22.pdf>
- [28] Cepsa, *Manual de operación planta piloto HTU*. Centro de Investigación de Cepsa, Alcalá de Henares: 2016.
- [29] *www.uop.com*. Honeywell UOP. n.d. Web. Mayo. 2017

9. ABREVIATURAS

ANN- Artificial neural network (Red neuronal artificial)
CEPSA- Compañía Española de Petróleos SA
CIC- Centro de Investigación de Cepsa
CLG- Chevron Lummus Global
DMDS- Dimetil-disulfuro
FCC- Fluid Catalytic Cracking
ECM- Error cuadrático medio
FOB- Free On Board (Libre a bordo)
GOLD- Gasóleo ligero desulfurado
GOP- Gasóleo pesado
GOPD Gasóleo pesado desulfurado
HC- Hydrocracker o hydrocracking
HDA- Desaromatización
HDN-Desnitrificación
HDS- Desulfuración
HDT- Planta de hidrot ratamiento.
HSE- Healthy, Safety and Environment
HT- Hidrot ratamiento
HTU- Hydrogenation Test Unit
LCO- Light cycle oil
LHSV- Liquid hourly space velocity
LPG- Liquified Petroleum Gas
MCR- Micro Carbon Residue
MHC - Mild Hydrocracker o mild hydrocracking
MSE- Mean Square Error
R- Regression o R cuadrado
SimDis-Simulated Distillation
SRGO-Straight Run Gas Oil (Gas oil de destilación direct)
TCD- Thermal conductivity detector (detector de conductividad térmica)
UCO- Unconverted Oil
ULSD- Ultra Low Sulphur Diesel (diésel de bajo azufre)
VGO- Vaccum Gas Oil (gasóleo de vacío)
WABT- Weighted average Bed temperature
WHSV-Weight hourly space velocity

10. ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

10.1 ÍNDICE DE FIGURAS.

FIGURA 1. ESQUEMA DE UNA REFINERÍA. [29].....	11
FIGURA 2. EVOLUCIÓN DE COTIZACIONES INTERNACIONALES DE PRODUCTOS PETROLÍFEROS. [13]	14
FIGURA 3. EVOLUCIÓN DE DIFERENCIALES DE COTIZACIONES NWE-BRENT. [13]	15
FIGURA 4. NÚMERO DE TURISMOS MATRICULADOS POR TIPO DE COMBUSTIBLE EN ESPAÑA. [12]	15
FIGURA 5. PORCENTAJE DE TURISMOS REGISTRADOS POR TIPO DE COMBUSTIBLE EN LA UNIÓN EUROPEA. [14]	16
FIGURA 6. CONSUMO PRODUCTOS PETROLÍFEROS 2015. [13]	16
FIGURA 7. CONSUMO COMBUSTIBLES AUTOMOCIÓN 2015. [13]	17
FIGURA 8. REACTOR LC-FINING DE LECHO EN EBULLICIÓN. [26].....	20
FIGURA 9. ESQUEMA GENERAL DE CONFIGURACIONES HYDROCRACKING. [6].....	21
FIGURA 10. CONFIGURACIÓN HYDROCRACKING DE UNA SOLA ETAPA. [3].....	22
FIGURA 11. CONFIGURACIÓN HYDROCRACKING DE UNA SOLA ETAPA CON RECICLO. [3]	22
FIGURA 12. DIAGRAMA DE LA SECCIÓN DE REACCIÓN DE HYDROCRACKER DE UNA SOLA ETAPA (O PRIMERA ETAPA DE UN HYDROCRACKER DE DOS ETAPAS). [3]	23
FIGURA 13. CONFIGURACIÓN HYDROCRACKING DE DOS ETAPAS. [3].....	24
FIGURA 14. SEPARATE HYDROTREAT TWO STAGE HYDROCRACKING. [3]	24
FIGURA 15. DIAGRAMA DE FLUJO DE UN PROCESO MILD-HYDROCRACKER. [2].....	25
FIGURA 16. ESQUEMA DE LA REFINERÍA DE CEPSA “GIBRALTAR SAN ROQUE”. [5]	26
FIGURA 17. EJEMPLOS DE OLEFINAS. [11]	27
FIGURA 18. EJEMPLOS DE OLEFINAS. [11]	28
FIGURA 19. EJEMPLOS DE NAFTENOS. [12]	28
FIGURA 20. EJEMPLOS DE AROMÁTICOS.[11]	29
FIGURA 21. FORMAS HABITUALES DE CATALIZADORES COMERCIALES DE HDT. [9]	35
FIGURA 22. CLASIFICACIÓN RESUMEN DE MODELOS. [10].....	40
FIGURA 23. ESQUEMA DE CARGA DE CATALIZADOR (TEST ULSD). [28]	54
FIGURA 24. EJEMPLO DE UN CROMATOGRAMA DE ANÁLISIS DE GASES PERMANENTES.	57
FIGURA 25. EJEMPLO DE CROMATOGRAMA DE ANÁLISIS DE DIÓXIDO DE CARBONO, ETANO, SULFURO DE HIDRÓGENO Y PROPANO.	57
FIGURA 26. EJEMPLO DE CROMATOGRAMA DE ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS LIGEROS (C3-C7).	58

FIGURA 27. DENSIDAD VS MUESTRA DE LAS CARGAS.	61
FIGURA 28. NITRÓGENO VS MUESTRA DE LAS CARGAS.	62
FIGURA 29. AZUFRE VS MUESTRA DE LAS CARGAS.	62
FIGURA 30. AROMÁTICOS VS MUESTRA DE LAS CARGAS.	63
FIGURA 31. CAUDAL A LA UNIDAD VS DÍAS.	64
FIGURA 32. DENSIDAD VS DÍAS.	64
FIGURA 33. AZUFRE VS DÍAS.	65
FIGURA 34. NITRÓGENO VS DÍAS.	65
FIGURA 35. D95 VS DÍAS.	65
FIGURA 36. MICRO CARBON RESIDUE VS DÍAS.	66
FIGURA 37. PPH2 EN R1 Y R2 VS DÍAS.	66
FIGURA 38. WABT VS DÍAS.	67
FIGURA 39. DTRADIAL/DTAXIAL R1 VS DÍAS.	68
FIGURA 40. DTRADIAL/ DTAXIAL R2 VS DÍAS.	68
FIGURA 41. ESQUEMA DE LA BLACK BOX (ANN).	69
FIGURA 42. RESULTADOS OBTENIDOS DE MATLAB (PARTE 1).	70
FIGURA 43. RESULTADOS OBTENIDOS DE MATLAB (PARTE 2).	70
FIGURA 44. RESULTADOS OBTENIDOS DE MATLAB (PARTE 3).	71
FIGURA 45. ESQUEMA DE RED PLANTEADO.	71
FIGURA 46. AZUFRE VS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN.	73
FIGURA 47. NITRÓGENO VS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN.	73
FIGURA 48. DENSIDAD VS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN.	74
FIGURA 49. CONVERSIÓN NETA VS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN.	75
FIGURA 50. HDS VS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN.	75
FIGURA 51. HDN VS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN.	76
FIGURA 52. DIAGRAMA DE GANTT.	82

10.2 ÍNDICE DE TABLAS.

TABLA 1. HYDROCRACKING VS MILD HYDROCRACKING.	17
TABLA 2. APLICACIONES DE PROCESOS HC Y MHC.	21
TABLA 3. MEJORA DEL RENDIMIENTO DE LOS PRODUCTOS FCC PRETRATADOS CON MHC.	27
TABLA 4. TERMODINÁMICA DE LAS REACCIONES PRINCIPALES.	33
TABLA 5. ESTADO DEL ARTE (PARTE 1).	42

TABLA 6. ESTADO DEL ARTE (PARTE 2).....	43
TABLA 7. ESTADO DEL ARTE (PARTE 3).....	44
TABLA 8. ENSAYOS.	58
TABLA 9. EVALUACIÓN DE ANN EN TÉRMINOS DE PORCENTAJE DE ERROR RELATIVO.....	69
TABLA 10. TRAIN NETWORK.....	70
TABLA 11. BALANCE GLOBAL DEL CATALIZADOR A.	77
TABLA 12. BALANCE GLOBAL DEL CATALIZADOR B.	77
TABLA 13. FASES DEL TFG POR FECHAS Y HORAS INVERTIDAS.....	80
TABLA 14. COSTE PERSONAL	83
TABLA 15. ESTIMACIÓN DE VGO, SRGO Y SULFRZOL-54 CONSUMIDOS.....	84
TABLA 16. ESTIMACIÓN HIDRÓGENO CONSUMIDO.	84
TABLA 17. ESTIMACIÓN NITRÓGENO CONSUMIDO.....	84
TABLA 18. COSTE ASOCIADO A LAS MATERIAS PRIMAS.	85
TABLA 19. COSTES EQUIPOS.....	85
TABLA 20. COSTES TOTALES.	86