



**Facultad de Ingeniería.
Departamento de Ingeniería Química.**

***Título: Evaluación de las variables operacionales del bloque de
reformación catalítica en la refinería “Camilo Cienfuegos”.***

Trabajo de Diploma en opción al título de Ingeniero Químico.

Autor: Rosemary Morejón Gil

Tutores: Especialista. Ing. Miriam Paredes Del Sol

MSc. Ing. Danny Daniel Hernández Capote

Cienfuegos, 2015.



Agradecimientos

Agradecimientos:

A mi familia, por su apoyo incondicional.

A mis tutores Miriam y Danny quienes dedicaron muchas horas de exhaustivo trabajo y dedicación para hoy poder graduarme de ingeniería química.

Al profesor Lobelles por permitirme el privilegio de trabajar bajo su asesoría, quien nunca me dio la espalda y fue capaz de mantener su promesa hasta el final. A usted mil gracias.

A los compañeros de trabajo de mi mamá, quienes me apoyaron. A ellos gracias por ser compañeros ejemplares, por tolerarme y prestarme todos sus recursos.

A los profesores que durante cinco años me exigieron al máximo durante mi formación como ingeniero.

A todos mil gracias.



Dedicatoria

Dedicatoria:

A mis padres, quienes me ensaaron siempre a luchar por alcanzar mis metas, quienes nunca dudaron que lograría este triunfo, a ustedes los amo.

A mi hermana Laurita, quien me exige crecer con sus ocurrentes críticas, a ti un besote.

A mi novio Roly, por su apoyo y comprensión.

A mi abuelo Palín, a quien le hubiese encantado verme graduada, a ti te dedico todo mi esfuerzo.



Resumen

Resumen:

En la refinación de petróleo, existe un elevado consumo de químicos y catalizadores, que influye en los altos costos de producción y en el impacto medioambiental con el vertimiento de sus residuales. Es conocido que en la refinería de Cienfuegos no existen metodologías que permitan una evaluación sistemática del comportamiento de las variables operacionales sobre las que se pudiera actuar en aras de reducir la desactivación del catalizador y permita establecer ciclos de regeneración más prolongados. El presente estudio titulado “Evaluación de las variables operacionales del bloque de reformación catalítica en la refinería “Camilo Cienfuegos”, tiene como objetivo evaluar las variables del proceso de reformación catalítica para determinar su influencia sobre la desactivación del catalizador. En tal sentido es presentado un procedimiento que permite la evaluación integral de las variables de proceso, donde se exponen cada una de los pasos y formulaciones consideradas y su aplicación posibilitó la identificación de las influencias, así como la actividad del catalizador. Para facilitar las operaciones fue diseñado el *software* VORC, sobre las condiciones de *Excel*, con la base de datos necesarios. Se calculan los meses de actividad catalítica y se identificaron las variables más influyentes, lo que propicia a los expertos la mejor toma de decisiones y una adecuada programación de los ciclos de regeneración. Los resultados alcanzados con la aplicación de ambas propuestas demuestran su viabilidad para estos procesos de refinación.

Palabras claves: procedimiento - evaluación - catalizador - actividad

Abstract:

In petroleum refining, there is a high of chemicals and catalysts consumption, which influences the high production costs and environmental impact with the dumping of their waste. It is known that at the Cienfuegos refinery there are no methodologies for a systematic evaluation of the performance of operational variables on which it could act in order to reduce catalyst deactivation and to establish longer regeneration cycles. This study entitled "Evaluation of operational variables blocks catalytic reforming in the refinery" Camilo Cienfuegos ", it aims to assess variables catalytic reforming process to determine their influence on the catalyst deactivation. In this sense it is presented a procedure that allows a comprehensive assessment of the process variables, which displays each of the steps and considered formulations and their application enabled the identification of the influences and the life of the catalyst. To facilitate the operation was designed VORC software on the conditions of *Excel*, with the necessary database. The months of catalytic activity is calculated and the most influential variables were identified, which encourages experts to better decision - making and appropriate programming of regeneration cycles. The results achieved with the implementation of these proposals demonstrate its viability for these refining processes.

Keywords: procedure -evaluation - catalyst - activity

Índice	pág
<i>Agradecimientos</i>	<i>ii</i>
<i>Dedicatoria</i>	<i>iv</i>
<i>Resumen</i>	<i>vi</i>
<i>Abstract</i>	<i>viii</i>
<i>Introducción</i>	<i>1</i>
<i>Problema de investigación</i>	<i>4</i>
<i>Objetivo General</i>	<i>4</i>
<i>Hipótesis</i>	<i>5</i>
<i>Objetivos específicos:</i>	<i>5</i>
Capítulo I: Fundamentos teóricos de la investigación	8
1.1 Características del petróleo:	9
Derivados del petróleo:	10
1.2 Proceso de reformación:	10
1.2.1 Proceso de reformación catalítica:	11
1.2.2 Estructura general de la unidad de reformación:	11
1.2.3 Tecnologías del proceso:	13
1.3 Tipos de reactores:	15
1.3.1 Reactor de flujo radial:	17
1.3.2 Reactor de flujo cilíndrico axial:	17
1.3.3 Reactor de flujo esférico axial:	18
1.4 Características generales de los catalizadores:	18
1.4.1 Propiedades de los catalizadores:	18
1.4.2 Composición química:	19
1.4.3 Componentes del catalizador:	19
1.4.4 Mecanismos de catálisis:	20
1.4.5 Venenos del catalizador:	21

1.4.6 Pérdida de actividad:	23
1.4.7 Proceso de regeneración:	25
Métodos para la evaluación de la actividad de catalizadores:	27
1.5.1 Otras variantes para evaluar el comportamiento del catalizador:	28
Conclusiones parciales del capítulo.....	30
Capítulo II: Procedimiento para la evaluación de las variables operacionales.....	32
2.1 Distribución tecnológica de la refinería “Camilo Cienfuegos”:	32
2.1.1 Caracterización de la unidad “Reformación Catalítica”, objeto de estudio:	33
2.1.2 Caracterización de la alimentación:.....	40
2.2 Variables operacionales del proceso de reformación catalítica.....	42
2.3 Procedimiento para la evaluación de las variables operacionales:	48
Conclusiones parciales del capítulo:.....	53
Capítulo III: Evaluación del proceso de reformación catalítica.	55
3.1 Análisis de los resultados	55
3.1.1 Análisis preliminar del comportamiento operacional.....	55
3.1.2 Evaluación de las variables operacionales.	64
3.1.3 Valoración del impacto de las variables operacionales:	66
Conclusiones:.....	69
Recomendaciones:	71
Referencias bibliográficas:.....	73
Anexos	77



Introducción

Introducción:

El petróleo es una sustancia oleosa, menos densa que el agua, formada esencialmente por la mezcla de compuestos orgánicos llamados hidrocarburos, contiene distintas impurezas tales como agua, sal, compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno. Las moléculas de hidrocarburos que, en forma colectiva constituyen el petróleo, están formadas por distintas combinaciones de átomos de carbono e hidrógeno. Según el número de átomos de carbono, de hidrógeno y de la distribución estructural de las mismas, se tienen los distintos hidrocarburos que abarcan desde el gas natural hasta los hidrocarburos sólidos. (Cerutti, 2011)

La refinación del petróleo se remonta al año de 1735, cuando ya se destilaba petróleo en Rusia. En América, el precursor de la refinación fue Samuel M. Kier, quién destiló petróleo en un *alambique*¹, en Pittsburgh, Pennsylvania, Estados Unidos, en 1850. Sin embargo, el acontecimiento que significó la iniciación de la era del petróleo, fue la perforación del primer pozo petrolero en el mundo, realizado por el coronel Edwin L. Drake en 1859, en Estados Unidos, logrando extraer petróleo crudo desde una profundidad de 21 metros. (Nicols, 2011)

Actualmente el 87 % de la matriz energética consumida a nivel mundial proviene de los combustibles fósiles; divididos en tres tipos principales: Petróleo, Gas, y Carbón.

El alcance de las reservas probadas de petróleo crudo a nivel mundial de acuerdo a los volúmenes de producción del año 2012, es de 53 años, mientras que para la región de América Latina y el Caribe, el alcance es de 91 años. (Kuribreña & Bautista, 2015)

La región de América Latina y el Caribe posee ingentes reservas probadas de petróleo crudo, que representan el 20% del total mundial, sin embargo, es una región netamente

¹**Alambique:** Técnicamente es un recipiente en el que se hierven los líquidos durante la destilación, pero a veces se aplica al aparato entero, incluyendo la columna fraccionadora, el condensador y el receptor en el que se recoge el destilado

importadora de derivados, pese a que su producción de petróleo crudo es en valor energético aproximadamente 42% superior a su demanda de derivados y 52% superior a su producción de derivados. (F. Garcia, 2013)

Los principales países exportadores de crudo en la última década fueron Arabia Saudita, Rusia e Irán donde los principales destinos de dichas exportaciones eran Estados Unidos, China, Japón e India.

América Latina y el Caribe representan el 9.4% del comercio mundial en exportaciones, y el 4.3 % en importaciones, exportando 4.4 millones de barriles diarios de petróleo crudo y 767 miles de barriles diarios de derivados, lo que encierra el 41 % de la matriz energética regional. (Pacheco, 2010)

El petróleo luego de ser extraído de su yacimiento es sometido a las operaciones básicas de la industria de refino, ya que como se extrae no tiene aplicación práctica. Una refinería comprende procesos físicos y químicos para la obtención por destilación y transformación química, de los derivados del petróleo, hidrocarburos o las familias de hidrocarburos. Lo anterior responde a la necesidad de cumplir con las exigencias del mercado que demanda cada uno de los productos de la refinación. Para cada producto existen estándares de calidad para asegurar dichas exigencias. Para el caso específico de las gasolinas, que es el producto final del proceso de reformación catalítica, esos estándares están relacionados fundamentalmente con el contenido de azufre, contenido de aromáticos y bencenos, presión de vapor y el índice de octanos. Este último es quien establece fundamentalmente los requerimientos del mercado, aunque en algunos países existen restricciones medioambientales, referidas esencialmente a l contenido de aromáticos y benceno. (Cuijpers, 2005)

Tomando en consideración los elementos antes expuestos, este trabajo centrará sus objetivos en el índice de octanos, por ser el principal parámetro que responde a las exigencias del mercado.

Actualmente Cuba se encuentra inmersa en un proceso de actualización del modelo económico, por lo cual en el Sexto Congreso del Partido Comunista de Cuba se presentó el

proyecto final de los Lineamientos de la Política Económica y Social del Partido y la Revolución.

En tal sentido la presente investigación está dando respuesta al proceso de implementación de los mismos y específicamente los referidos a la **Política Energética (252 al 254)**, por cuanto responde a la necesidad de elevar la eficiencia energética y económica de país. Esto demuestra la actualidad de la investigación en concordancia con las palabras de Murillo:

. . . La política económica del Partido se corresponderá con el principio de que en la actualización del modelo económico primará la planificación, la cual tendrá en cuenta las tendencias del mercado. (Murillo, 20011)

La refinería de petróleo “Camilo Cienfuegos”, entidad objetivo de estudio, se encuentra ubicada en la zona Industrial No. 3 de la ciudad de Cienfuegos, al oeste de la misma, en el consejo popular Urbano - Rural Paraíso, del municipio y provincia de Cienfuegos, Cuba. (Rudin, 1981)

El Proyecto de Expansión en el cual se encuentra inmersa se desarrollará tanto en áreas internas de la actual instalación, como en áreas externas a la misma, reservadas desde las últimas décadas del siglo pasado para el desarrollo de industrias de las ramas petroquímicas y del petróleo.

Este proyecto tiene como objetivo optimizar las capacidades actuales de procesamiento de petróleo crudo de 65 000 MBD con estándares acordes al mercado internacional, e implementar procesos de conversión profunda que permitirán obtener productos de mayor valor agregado incorporando unidades que eleven la eficiencia económica. De esta forma también se podrán satisfacer las necesidades del mercado nacional, exportándose al mercado internacional los excedentes que se produzcan; contribuyendo así con el fin de apoyar la política de integración energética de los países del ALBA, dentro del marco de la cooperación mutua del convenio de Petrocaribe. (Martín, 2014)

Entre las unidades instaladas en dicha refinería para el procesamiento del petróleo crudo se cuenta hoy con: las unidades de Destilación Atmosférica, Hidrotratamiento de Nafta,

Hidrotratamiento de Diésel, Endulzamiento de Kero Jet y Reformación Catalítica encargadas del procesamiento continuo del crudo venezolano formado por la mezcla Mesa 30/Merey 16 en una proporción 12/88 % volumen respectivamente.

En el caso que nos ocupa la unidad de Reformación Catalítica es la encargada de procesar las naftas pesadas provenientes de la destilación primaria con el objetivo de producir las gasolinas. Para alcanzar el objetivo de esta unidad es necesario que el catalizador adquirido del Instituto Francés del Petróleo (IFP) de la serie RG mantenga sus propiedades de actividad, selectividad y estabilidad.

Debido a que la fracción ligera de las naftas de destilación directa supone aproximadamente un 10% del total de los componentes de la gasolina. Tradicionalmente, esta fracción que no es adecuada como carga al reformado catalítico, se envía directamente al sistema de mezcla de gasolinas sin apenas tratamiento intermedio.

Sin embargo para mantener los indicadores de dicho proceso es necesario un control adecuado de las diferentes variables de operación. Como regla general para obtener un alto octanaje de las gasolinas se requiere que los catalizadores mantengan sus propiedades en cuanto a la selectividad, actividad y estabilidad, lo que se ha visto afectado por las variaciones en las condiciones operacionales. Esta situación ha permitido identificar el siguiente problema científico.

Problema de investigación:

¿Cómo influye el comportamiento de las diferentes variables operacionales en la desactivación del catalizador de reformación catalítica?

Objetivo General:

Determinar la influencia del comportamiento de las variables operacionales sobre las condiciones técnicas del catalizador bimetálico en el bloque de reformación catalítica.

Hipótesis

La evaluación sistemática de las variables operacionales en el proceso de reformación catalítica permitirá estimar el período de actividad del catalizador y en consecuencia una mejor programación de su regeneración.

Objetivos específicos:

1. Definir los fundamentos teóricos del proceso de reformación catalítica.
2. Elaborar un procedimiento para la evaluación de las variables operacionales del bloque de reformación catalítica.
3. Evaluar el comportamiento actual de las variables operacionales y la influencia en la desactivación del catalizador bimetálico.

Estructura de los Capítulos:

Capítulo I: Fundamentos teóricos de la investigación.

En este capítulo se hace una revisión crítica a los aspectos fundamentales a tener en cuenta para la comprensión del tema en cuestión. Los contenidos tratados se refieren al proceso de reformación catalítica en refinerías de petróleo y sus equipos fundamentales. Para su confección se toma como punto de partida los criterios expuestos por distintos autores, mostrando en forma organizada lo relativo al proceso de reformación catalítica que por su importancia se verán expuestos en los capítulos posteriores.

Capítulo II: Procedimiento para la evaluación de las variables operacionales.

En este capítulo se proponen las acciones a acometer a la hora de determinar la influencia de las variables operacionales en la desactivación del catalizador bimetálico existente en la refinería de petróleo “Camilo Cienfuegos”, sobre la base de datos proporcionados por la entidad se lleva a cabo la presente investigación, siguiendo las reglas y/o normas establecidas para estos casos. En la elaboración del presente trabajo se tuvo en cuenta los aspectos fundamentales encontrados en la bibliografía consultada así como la opinión de los expertos (personal de tecnología).

Capítulo III: Evaluación del proceso de reformación catalítica

Sobre la base del *software* aplicado durante la presente investigación teniendo en cuenta el procedimiento elaborado, se evalúan y analizan el comportamiento que tendrían las mismas sobre la desactivación del catalizador bimetálico.



Capítulo I

Capítulo I: Fundamentos teóricos de la investigación.

En el presente capítulo, se fundamenta el marco teórico conceptual, se hace alusión a los principios fundamentales del proceso de reformación catalítica, donde se tuvo en cuenta las características generales de los equipos que intervienen en el mismo, sus catalizadores, haciéndose un análisis detallado de las características de dicho proceso. El hilo conductor para el presente capítulo (Figura 1.1) expone de forma clara los diferentes aspectos tratados durante la revisión bibliográfica. Vinculando desde aspectos generales tratados por la bibliografía autorizada; hasta enfoques y experiencias de tecnólogos y especialistas de la entidad.

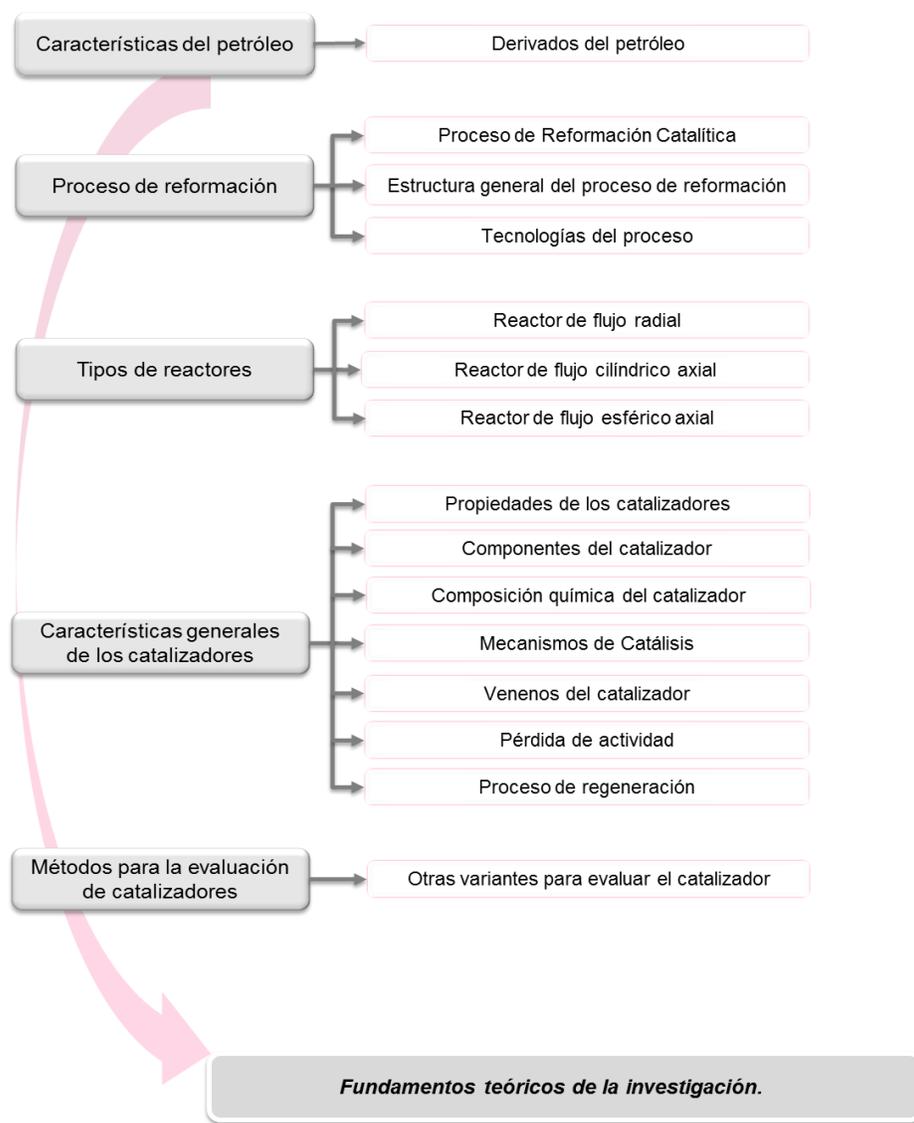


Figura 1.1: Hilo conductor.

1. 1 Características del petróleo:

El petróleo es un líquido negro, viscoso, oleaginoso, inflamable que se encuentra a 3 – 4 km de profundidad. Es una mezcla de diferentes sustancias denominadas hidrocarburos. (Cerutti, 2011)

Estos se presentan en forma de estructuras parafínicas, nafténicas, y aromáticas, ligeras moléculas gaseosas (alcanos C1 - C4), ceras pesadas o materia asfáltica. El resto de los constituyentes son compuestos orgánicos sulfurados, nitrogenados y oxigenados, también está compuesto por agua, sal y un número de componentes metálicos tales como vanadio (V), níquel (Ni) y sodio (Na). Aunque las concentraciones de carbono e hidrógeno varían ligeramente en límites entre 82 – 87 % peso de carbono y entre 10 – 14 % peso de hidrógeno, las concentraciones individuales de los diferentes compuestos determinan las propiedades físicas del crudo que son altamente variables y dependientes del origen de este. (Sol, 2012)

El crudo procesado en la refinería objeto de estudio es una mezcla entre el Merey 16/Mesa 30 en una proporción 12/88 % presenta las siguientes características, tabla 1.1. («Proceso Tecnológico Sección - 200», 2007)

Tabla 1.1: Características del crudo.

Características	Unidad de medida	Valor
Gravedad API (60°F)	°API	28. 1
Viscosidad Cinemática (100°F)	cm ² /h	462. 60
Viscosidad Cinemática (140°F)	cm ² /h	315
Azufre	% Peso	1. 27
Punto de fluidez	°C	< - 42
Presión de vapor	37. 78°C, atm	0. 35
Punto de inflamación	°C	< - 3,0
Cloruros inorgánicos	ppm	< 1

En la tabla anterior se muestran las características del crudo procesado en la refinería objeto de estudio, las cuales se tienen en cuenta para lograr un producto refinado con los estándares de calidad.

Derivados del petróleo:

El petróleo es ciertamente una de las sustancias más valiosas de las que se pueden disponer, no tiene aplicaciones en estado bruto, pero se transporta por diversos medios hasta las refinerías donde después de llevar a cabo todo un proceso para su refinación se obtienen los siguientes derivados: (García & Garcés, 2015)

- Gases: Utilizados para combustible doméstico y de locomoción.
- Gasolinas: Empleado como combustible para motores industriales y automóviles.
- Queroseno: Usado como combustible para la aviación.
- Gas - oíl: Destinado como combustible en motores diésel.
- Aceites lubricantes: Utilizados en industria química como engrasado de máquinas o explosivos.
- Carbón de coque: Utilizados como combustible y en la producción de aceros.
- Asfaltos: Aprovechados en la pavimentación de carreteras.
- Parafinas empleadas en la producción de la industria de medicamentos y cosméticos.
- Vaselina: Utilizada para pomadas y ungüentos.
- Y materias primas para obtener otros productos en la industria petroquímica como alcoholes, bencenos y toluenos, fabricación de fibras textiles, detergentes, plásticas, lacas, colorantes y disolventes.

En el presente trabajo se centraran los objetivos hacia las gasolinas cuyo proceso básico de obtención es el proceso de reformación catalítica.

1.2 Proceso de reformación:

La reformación es el proceso que involucra cambios y reagrupación de la estructura molecular de las naftas, las cuales al ser extraídas de la destilación primaria suelen tener moléculas lineales, que tienden a detonar por presión.

Este proceso se encarga de "reformatar" dichas moléculas lineales en ramificadas y cíclicas, al ser más compactas no detonan por efecto de la presión. (Modak, 2013)

La reformación puede realizarse de dos maneras distintas, mediante calor (reformación térmica) o mediante calor y la existencia de un catalizador (reformación catalítica). (Mott et al. 2010)

1.2.1 Proceso de reformación catalítica:

La reformación catalítica es un proceso único en la refinación del petróleo crudo, donde el índice de octano y el contenido de aromáticos del producto resultante (reformado) pueden ser modificados sobre un amplio intervalo, la materia prima (nafta pesada) proveniente de la destilación atmosférica con un índice de octano entre (45 - 50), es inaplicable como gasolina para automóviles. Por consiguiente es necesario modificar la estructura química de los compuestos que integran las naftas, en condiciones de presión y temperatura determinada, se promueven reacciones catalíticas que conducen a la generación de compuestos de mayor valor agregado (formación de aromáticos y isoparafinas). (Felder & Rousseau, 2005)

Sin embargo la nafta pesada tal y como sale del proceso de destilación atmosférica no puede ser alimentada directamente a la reformación, para lo cual será necesario un tratamiento previo de hidrosulfurización que se lleva a cabo en la unidad de hidrofinación de nafta donde las reacciones producen hidrógeno, que será utilizado en la misma refinería en los procesos de hidrotratamiento. (Marafi et al. 2010)

1.2.2 Estructura general de la unidad de reformación:

Las unidades de reformación catalítica constan generalmente de tres secciones fundamentales:(Rudin, 1981)

Desulfuradora de nafta:

Tiene como objetivo eliminar el azufre, nitrógeno y oxígeno de la nafta pesada, venenos para el catalizador de platino. La unidad consta de depósito y bomba de carga, tren de precalentamiento, horno, reactoren lecho fijo con catalizador sólido tipo platino/reniosobre alúmina.

El efluente del reactor, una vez recuperada parte de su energía en el tren de precalentamiento de la carga, se enfría en un aerorefrigerante y se envía al separador de alta presión, de allí pasa a la columna despojadora donde se eliminan por el tope los gases producto de la reacción (SH_2 , NH_3 , H_2O). La nafta pesada desulfurada sale por el fondo de la columna y es alimentada a la unidad de reformado propiamente dicha. (Fogler, 2009)

Unidad de reformación:

La nafta desulfurada se mezcla con una corriente de hidrógeno de reciclo y después de ser precalentada en un tren de intercambio, pasa al horno de carga donde vaporiza completamente, y se envía a los reactores de para el reformado.

La reformación proceso muy endotérmico, se lleva a cabo en varios reactores en serie entre los que hay intercalados hornos de recalentamiento. En las unidades más antiguas los reactores (tres o cuatro) son de lecho fijo. En este tipo de reactor el catalizador se desactiva con el tiempo, debido a la formación de coque que se deposita sobre los centros activos bloqueándolos. Por ello es necesario parar la unidad cada cierto tiempo para regenerarlo con la pérdida de producción que ello supone. Esta apreciación denota la importancia de la presente investigación en aras de lograr un mejor control operacional que propicie mayores períodos de actividad catalítica. (Espín, 2013)

Sección de estabilización y fraccionamiento:

El producto líquido se estabiliza en una columna dedicada al efecto, separándose en ella gas hidrógeno y gas licuado del petróleo (GLP) que salen por el tope y el reformado, que sale por el fondo. Este reformado tiene un contenido en benceno, en torno al 5 %, por lo que es muy frecuente que se fraccione obteniéndose un reformado ligero, un concentrado bencénico y un reformado pesado. El concentrado bencénico se vende como materia prima para las plantas petroquímicas mientras que el reformado ligero y pesado son usados como componentes mayoritarios de la gasolina producida en la refinería. (Mott, 2012)

1.2.3 Tecnologías del proceso:

Las tecnologías de proceso existentes para la reformación catalítica de naftas, comúnmente se clasifican de acuerdo con la estrategia seguida para la regeneración del catalizador, identificándose tres tipos principales: (Suciu, 1978)

1. Regeneración continua del catalizador:

Este tipo de proceso utiliza un diseño de reactor de lecho móvil, en el cual los reactores están situados uno encima de otro. El catalizador se mueve por gravedad, fluyendo desde la parte superior hacia el fondo de los reactores apilados (figura 1.2). El catalizador gastado es retirado desde el último reactor y enviado a la parte superior del regenerador para combustionar el coque.

El transporte de catalizador entre los reactores y el regenerador se hace por un método de elevación con gas. Durante el funcionamiento normal, pequeñas cantidades de catalizador se retiran continuamente, por lo que catalizador fresco o regenerado se añade a la parte superior del primer reactor a fin de mantener un inventario constante del catalizador. (Ancheyta & Villafuerte, 2012)

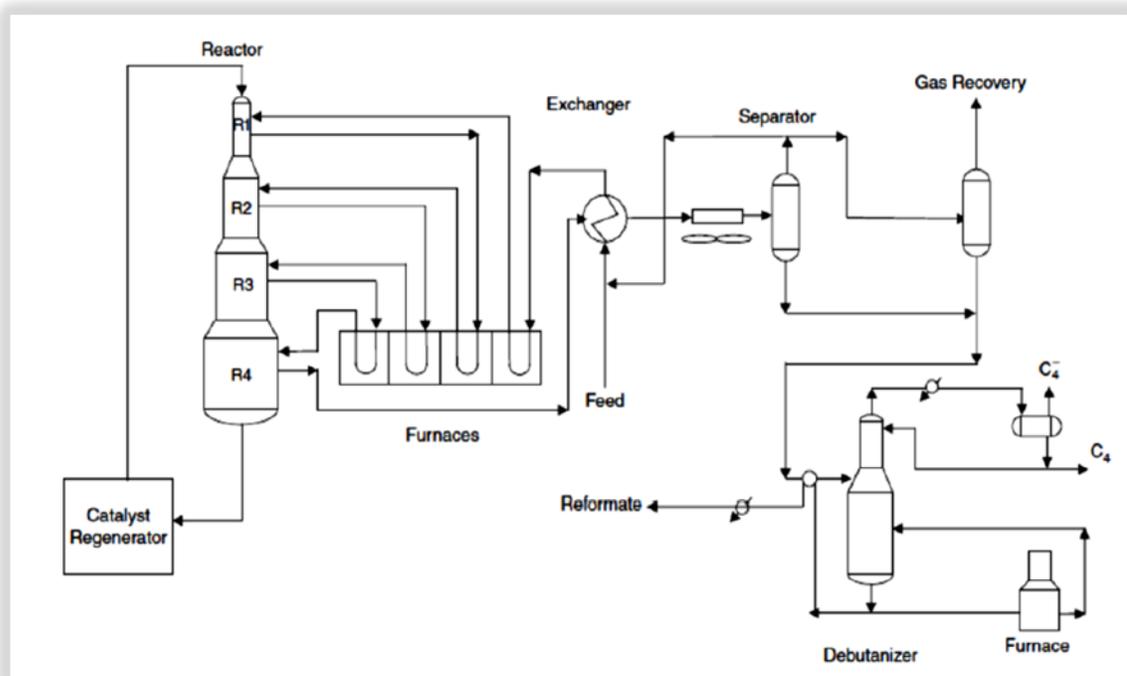


Figura 1.2: Proceso con regeneración continua del catalizador para reformación catalítica. **Fuente:** Ancheyta, J. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining, pág. 317.

2. Proceso semi - regenerativo del catalizador:

Este proceso consta generalmente de tres o cuatro reactores en serie con un sistema de lecho fijo de catalizador y opera de forma continua entre 6 y 24 meses. Durante este período la actividad del catalizador disminuye debido a la deposición de coque, provocando una disminución en el rendimiento de compuestos aromáticos y en la pureza del gas de hidrógeno (figura 1.3). Para minimizar la razón de desactivación del catalizador, las unidades semi - regenerativas operan a altas presiones (18 a 20 atm). (Fahim, 2010)

La temperatura del reactor aumenta continuamente, para compensar la disminución de actividad del catalizador y mantener el grado de conversión constante. Cuando el reactor alcanza el final de sus ciclos de temperatura, la unidad se apaga y el catalizador es regenerado. Un ciclo de catalizador termina cuando la unidad de reformación es incapaz de cumplir con los objetivos del proceso. (Matar & Hatch, 2000)

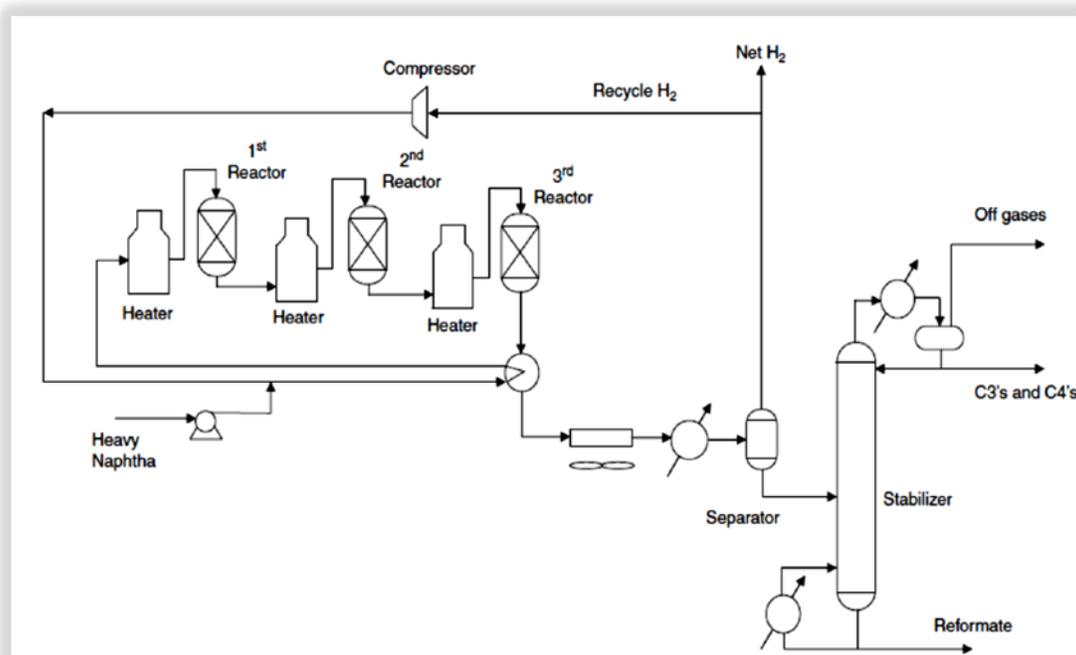


Figura 1.3: Diagrama de flujo del proceso semi - regenerativo. **Fuente:** Fahim, Alsahhaf y Elkilani. Fundamentals of Petroleum Refining, pág. 103.

3. Proceso de regeneración cíclica del catalizador:

El proceso con regeneración cíclica tiene un reactor adicional, el cual es utilizado cuando el catalizador de lecho fijo en cualquiera de los reactores necesita regeneración.

El reactor con el catalizador regenerado se convierte entonces en el reactor de repuesto. De esta forma, el proceso de reformación mantiene su operación continua. Operando a una menor presión, permite que el proceso de regeneración cíclica logre un mayor rendimiento del reformado y en la producción de hidrógeno, (figura 1.4). (Jr. Sowa, 2005)

En comparación con el tipo semi - regenerativo, en el proceso cíclico la actividad global del catalizador varía mucho menos con el tiempo, de modo que la conversión y la pureza del hidrógeno se mantienen constantes durante toda la operación.

La principal desventaja de este tipo de proceso es la naturaleza compleja de los procedimientos para el intercambio de reactores, que requiere de precauciones de seguridad elevadas. Además, para hacer posible el cambio entre reactores, estos deben ser del mismo tamaño. (Argyle & Bartholomew, 2015)

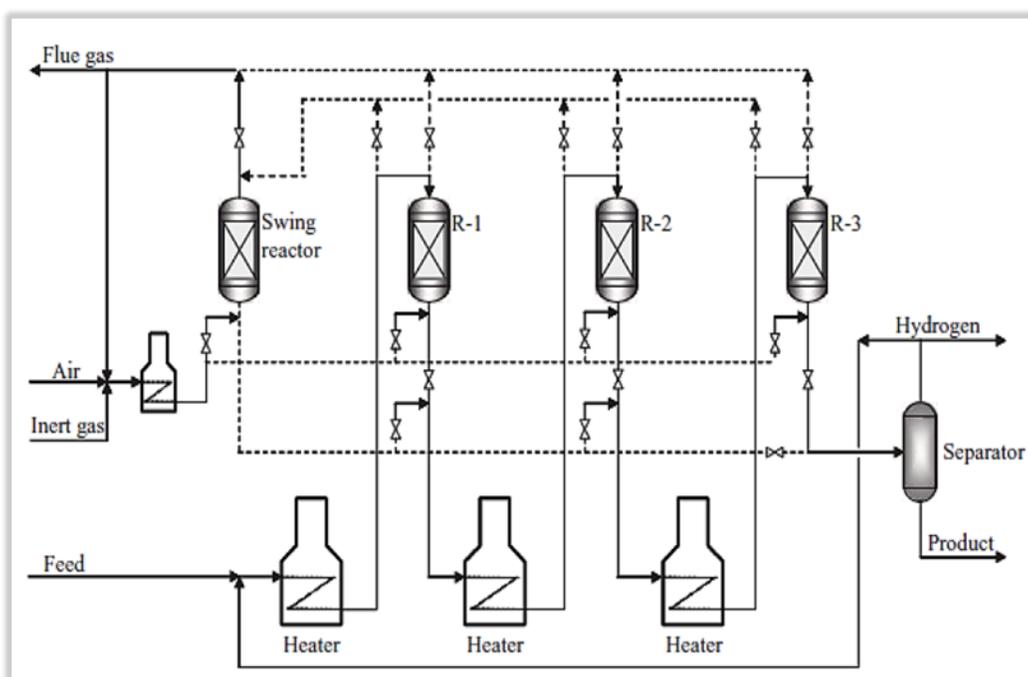


Figura 1.4: Proceso con regeneración cíclica del catalizador para reformación catalítica. Fuente: Jr. Sowa.

1.3 Tipos de reactores:

La reformación catalítica es un proceso que se realiza en fase vapor, después de que la carga del reactor pasa por los intercambiadores se tiene una alimentación 100 % vapor con la temperatura suficiente para iniciar la reacción de reformación.

Por lo general en las unidades de reformación se tienen de 3 a 5 reactores de diferente tamaño, donde el más pequeño se coloca en la posición número 1 y el mayor en la última posición, debido a que reacciones como la deshidrogenación es endotérmica, el primer contacto de la alimentación con el catalizador causa un rápido descenso de la temperatura. (Levenspiel, 1999)

Por esta razón las unidades de reformación fueron diseñadas para trabajar con múltiples reactores y calentadores que determinan el perfil de trabajo del proceso ya sea ascendente, descendente o plano como el existente en la entidad objeto de estudio. (Modak, 2013)

Estos tienen un forro interior refractario, el cual se instala para aislar cubierta de las altas temperaturas de la reacción y reducir el espesor del metal requerido.

Las paredes metálicas expuestas a la atmósfera de hidrógeno a altas temperaturas, se construyen con acero conteniendo 5 % de cromo y 0.5 % de molibdeno, para resistir la corrosión del hidrógeno. Para la utilización máxima del volumen disponible del catalizador es necesaria una distribución apropiada de la alimentación (vapor) en la entrada del reactor.

Los reactores varían en tamaño y detalles mecánicos, pero la mayoría poseen aspectos básicos. En la (tabla 1.2) se muestran las características de los reactores que intervienen en el proceso de reformación de la refinera en estudio. (Rudin, 1981)

Tabla 1.2: Característica de los reactores.

Reactores	d	h	P _{operación}	P _{regeneración}	P _{Diseño}	T _{operación}	T _{regeneración}	V _{reacción}
R - 202	1600	6030	19	15 - 20	27	480 - 530	250 - 520	5.3
R - 203	2000	7940	17	12 - 20	27	480 - 530	250 - 520	13.3
R - 204	2600	950	15	10 - 20	27	480 - 530	250 - 520	26.5

Dónde:

D: Diámetro (mm).

T: Temperatura (° C).

H: Altura (mm).

V: Volumen de reacción (m³).

P: Presión (atm).

La tabla anterior muestra las características de operación y diseño de los reactores que intervienen en el proceso de reformación de la refinera objeto de estudio.

1.3.1 Reactor de flujo radial:

En los reactores de flujo radial de vapor la distribución del vapor proporciona un tiempo de contacto máximo con una pérdida mínima de presión. Las partículas del catalizador se sostienen generalmente sobre un lecho de esferas de cerámica de una profundidad aproximada de 30 a 40 cm, el tamaño de las esferas varía desde 2.50 cm de diámetro en la base hasta 0.89 cm de diámetro en la parte superior del reactor (anexo 1). (Deves, 2008)

La filosofía de carga para un reactor radial prueba ser más compleja que para el reactor axial. La mayor preocupación para un reactor radial es el desvío parcial del catalizador (camino preferenciales en el catalizador).

Para prevenir esto debe hacerse un estimado de la sedimentación que tendrá lugar durante la corrida, llamada estimación de colapso. Después el catalizador debe ser cargado a un nivel tal que independientemente del tipo de paso, la alimentación irá a la tubería central, siempre surcará un mínimo de grosor del lecho, ha este efecto se denomina estimación de secado. (IFP, 2007a)

Por tanto, la profundidad total del lecho del catalizador es igual a (1.05 por la profundidad básica del catalizador + asignación de sellado). La estimación de sellado usualmente proporciona la mitad del radio de espesor del lecho por encima de la varilla de los orificios en la tubería central. Durante la carga del catalizador, se debe tener mucho cuidado de no coger ninguna materia inerte o catalizador en los bordes del embudo. Este se acumulará en la parte inferior de los bordes del embudo y causará una mala distribución de la corriente. (Richardson et al. 2002)

1.3.2 Reactor de flujo cilíndrico axial:

De los tres tipos de reactores comúnmente empleados en el servicio de reformador, el de la descarga o (axial) es el menos complicado para cargar. Para un sistema existente, se determina el volumen disponible permisible, y el catalizador es cargado al nivel requerido.

Una capa mínima de 100 - 20 mm de bolas de alúmina debe ser permitida en la parte superior del catalizador. Debe ser permitido un mínimo de 450 mm entre la parte superior de la capa inerte y el lecho de la entrada del distribuidor. (Smith, 1991)

1.3.3 Reactor de flujo esférico axial:

La dificultad al cargar un reactor esférico se convierte en una consideración práctica. Es muy difícil para nivelar el fondo debido a los grandes diámetros que típicamente se encuentran, especialmente al nivel de una gran circulación de la esfera. Ya que usualmente se desea cargar simétricamente por encima y debajo de la gran circulación de la esfera, el reactor esférico requiere muchas bolas de alúmina de 20 mm en el lecho del reactor. (Deves, 2002)

1.4 Características generales de los catalizadores:

Concepto de a catalizador: Se define a la catálisis como la variación en la velocidad de una reacción química sujeta a la influencia de sustancias que pueden o no cambiar su naturaleza química durante la reacción. Esta sustancia se conoce con el nombre de catalizador. (Perry, 2008)

1.4.1 Propiedades de los catalizadores:

Para el diseño y selección de un catalizador se tiene en cuenta un conjunto de propiedades fundamentales, debido a la importancia que adquieren en el *performance* de una industria. (Córdova, 2009)

Estas propiedades se dividen en dos grandes grupos, propiedades fisicoquímicas, y propiedades mecánicas. (Maxwell, 1968)

Teniendo en cuenta el interés del presente estudio solo se profundizará en las propiedades fisicoquímicas del catalizador, haciendo mención de las propiedades mecánicas.

1. Propiedades mecánicas de los catalizadores:

- Resistencia a la abrasión.
- Resistencia mecánica.
- Morfología.

2. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores:

Actividad: Expresa la habilidad del catalizador de incrementar la velocidad de las reacciones buscadas. Se mide por la temperatura a la cual el catalizador tiene que ser operado para producir una gasolina reformada de un octano dado.

Selectividad: Es la habilidad del catalizador de favorecer las reacciones deseadas, es medida por el rendimiento de la gasolina reformada y del hidrogeno, para un inyector determinado en condiciones de operación establecidas.

Estabilidad: Caracteriza los cambios en el tiempo de comportamiento del catalizador (ej. actividad, selectividad) cuando las condiciones de operación e inyector son estables.

La estabilidad se ve afectada por la deposición de coque en la superficie del catalizador lo que inhibe la acidez del mismo y proporciona un decrecimiento en la superficie de contacto del metal.

1.4.2 Composición química:

La composición química de los catalizadores es el factor fundamental para el alcance de las reacciones deseadas, para este proceso son utilizados dos tipos de componentes: (Pérez, 2014)

Metales activos: Los metales activos más utilizados son el platino, renio e iridio. Las reacciones que cataliza el metal (platino) en este proceso, son las de hidrogenación y deshidrogenación. La presencia del renio o iridio, junto con el platino, potencia la función metálica, sobre todo la capacidad de hidrogenación, de los precursores de coque, lo que aumenta la vida del catalizador, y por tanto ciclos de operación más largos. Otros metales como: germanio o estaño aumentan la selectividad del catalizador para la formación de aromáticos. El catalizador platino - estaño se utiliza en los procesos de reformación con regeneración continua, mientras que los bimetálicos platino - renio, platino - germanio y platino - iridio se utilizan en procesos semi - regenerativos.

Cloruros: El cloro se incorpora al soporte de alúmina, y tiene como función crear centros ácidos, que catalizan las reacciones de isomerización de n - parafinas, y participan en algunas etapas del mecanismo de las reacciones para la formación de aromáticos.

1.4.3 Componentes del catalizador:

La actividad catalítica permite la promoción de las reacciones fundamentales que transcurren en la unidad de reformación catalítica las cuales depende en gran medida de los componentes del catalizador, los cuales son: (Lloyd, 2010)

Fase activa: Es la responsable de la actividad catalítica. Esta fase puede ser una sola especie química o un conjunto de ellas. Entre los componentes más utilizados, se encuentran el platino, renio, iridio.

Soporte: Es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa que permite optimizar sus propiedades catalíticas. El soporte es poroso y por tanto presentar una elevada área superficial por gramo. Entre los soportes más utilizados se encuentran sílice, carbón activado, zeolitas y alúmina. En la figura 1.5 se muestra la estructura química simplificada del soporte del catalizador existente en la entidad (soporte de alúmina).

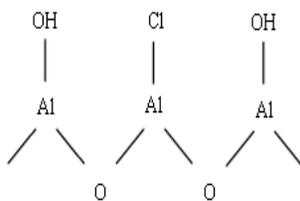


Figura 1.5: Soporte del catalizador de reformación catalítica. Fuente: Catalyst Handbook pág. 30

Promotor: Es aquella sustancia que incorporada a la fase activa, en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Algunos de los metales que actúan como promotores son los metales nobles (por ejemplo platino, paladio, rodio, entre otros), pero debido a que tienen un costo muy elevado, han sido reemplazados por metales como níquel, hierro y cobalto.

1.4.4 Mecanismos de catálisis:

Las reacciones de reformación catalítica ocurren sobre catalizadores de doble función (bifuncionales), función ácida y función metálica, encargadas de promover las reacciones químicas del proceso: (Fogler, 2009)

Función metálica: Para una actividad máxima el metal tiene que estar altamente disperso en el soporte de alúmina y con un mínimo posible de tamaño de partícula (rango 1×10^{-6} mm). Esta alta dispersión y tamaño de partícula micrométrica la cual se obtiene por un proceso especial de fabricación, debe ser mantenida durante la vida del catalizador.

Mediante estrictas condiciones de operación, siendo restaurada después de la regeneración. Al envejecer el catalizador, se deposita coque provocando un incremento en la temperatura el cual favorece la aglomeración de metal y el posterior crecimiento de las partículas, también como consecuencia de bajos niveles de cloro.

Función ácida: Un cierto nivel de acidez del soporte del catalizador requerido para promover algunas de las reacciones deseadas (isomerización, dehidrociclización). El nivel de acidez proporciona comportamientos deseados, maximización del rendimiento de hidrógeno, gasolinas y sus derivados.

La acidez es dependiente de la cantidad de cloro que es fijada en el catalizador en su primera etapa de fabricación y después adicionado en la etapa de oxiclорación en la regeneración. El cloro contenido en el catalizador es mantenido constante por inyección de un agente clorinante, el mismo favorece el enlace metal/soporte. El contenido máximo de cloro en el catalizador debe estar en el rango de 0.9% al 1.1%; sino la función ácida estará exacerbada lo que tiende al hidrocraqueo e incrementa la formación de coque. (Cabo, 2012)

1.4.5 Venenos del catalizador:

Los contaminantes del catalizador se clasifican en dos categorías, venenos temporales (algunos llamados inhibidores) y venenos permanentes: (Hernández, 2013)

1. Venenos temporales:

Son aquellos que pueden ser removidos del catalizador sin una parada y siendo restaurada la actividad y selectividad del catalizador una vez que el contaminante desaparece. Los más comunes venenos temporales (inhibidores) del catalizador de reformación son: azufre, compuestos de nitrógeno orgánico, agua, orgánicos oxigenados y halógenos.

Azufre: Es la impureza más común encontrada en el inyector de la unidad de reformación. La concentración máxima permisible es 0.5 ppm peso expresada como S.

Siempre que sea posible, la operación a bajo contenido de azufre proporcionará una buena estabilidad y selectividad del catalizador.

La contaminación con azufre inhibe la función metálica del catalizador indicado por:

- Un decrecimiento de la producción de hidrógeno.

- Un decrecimiento de la pureza del gas de recicló.
- Un incremento en el hidrocraqueo. Incremento de la producción de gas licuado del petróleo (GLP).
- Una reducción de la temperatura en los reactores, especialmente en el primer reactor y algunas veces un incremento a través del segundo reactor.

Nitrógeno: Está escasamente presente en el inyector de nafta de destilación directa, el nitrógeno es una impureza usual de la nafta craqueada y puede también resultar de la inyección de inhibidores de corrosión basados en amina. La máxima concentración permisible en el inyector es de 0.5 ppm % vol, para el catalizador existente en nuestra refinería, propiciando la obtención de productos de alta calidad. (IFP, 2007a)

Los compuestos orgánicos conteniendo nitrógeno son los responsables de la inhibición por nitrógeno pero el gas nitrógeno en sí mismo (N_2) no tiene un efecto en detrimento.

La contaminación por nitrógeno reduce la función ácida y es indicada por:

- Un decremento en el octano.
- Un ligero incremento en la producción de hidrógeno.

En último grado, el cloruro de amonio en el gas de recicló puede depositarse en enfriadores, separadores, platos fríos del estabilizador, creando problemas mecánicos.

Agua y compuestos oxigenados: No es exactamente un veneno, siendo necesaria para activar la función ácida del catalizador. Sin embargo, en la práctica usual, la eliminación del agua en el inyector a reformación es la mayor preocupación de los operadores debido a que un exceso de agua produce un decrecimiento en la actividad del catalizador.

El agua está a menudo presente en las naftas de inyector, en los hidrotratadores y el inyector a reformación.

El máximo contenido permisible en el inyector se considera al alcanzar 20 ppm volumen en el gas de recicló para condiciones típicas ($P= 10.0$ atm; $T= 40$ °C) en el separador.

Halógenos (cloro, flúor): La presencia de cloro como cloruro en el inyector modifica la función ácida del catalizador y promueve la reacción de hidrocraqueo.

Una vez que el cloruro es eliminado, el balance propio de cloruro en el catalizador puede ser restaurado.

El efecto del flúor como fluoruro, es similar, pero es más difícil de remover del catalizador.

Las reacciones de hidrocraqueo son acrecentadas por:

- Bajan los rendimientos de producto líquido.
- Mayores rendimientos de GLP y coque.
- Ligeramente mayor octano.

Coque: El cual se deposita en el catalizador es un veneno temporal porque su efecto en detrimento es reversible a través de la regeneración. Por poseer importancia suprema en los reformadores catalíticos, la formación de coque se trata separadamente.

2. Venenos permanentes:

Son aquellos que inducen a pérdidas de actividad la cual no puede ser recuperada aún con la regeneración y la cual es tan severa que el catalizador tiene que ser reemplazado. Para los catalizadores convencionales de cama fija así como en catalizadores de regeneración continua, los principales venenos permanentes son: el arsénico plomo, cobre, hierro, níquel, cromo, mercurio, sodio y potasio.

Para asegurar el uso óptimo del catalizador un diseño apropiado debe incluir la remoción de veneno del inyectado antes de introducirlo en la unidad. Un procedimiento necesario para remover el veneno temporal del catalizador contaminado, es la existencia de un proceso de pre - tratamiento realizado al inyectado. Sin embargo esta eficiencia nunca es completa, y generalmente está limitada dependiendo del tipo de impureza removida. En resumen un pobre ajuste de las condiciones de operación de la unidad de pre - tratamiento resultará en un decrecimiento de la eficiencia. (Argyle & Bartholomew, 2015)

1.4.6 Pérdida de actividad:

La actividad de un catalizador suele medirse como la temperatura necesaria para dar una conversión dada, de tal forma que un aumento de esta temperatura indica una disminución de la actividad, debido a desactivación del catalizador. La desactivación se produce principalmente por venenos en la alimentación, formación de coque y sinterización de la estructura del catalizador. (Meyers, 2010)

Las impurezas contenidas en la alimentación se absorben sobre la superficie del catalizador bloqueando los centros activos del mismo.

Los venenos de la función metálica son fundamentalmente los elementos que se encuentran en la alimentación (Ni, V, As, Pb, As, Cl). Si el catalizador contiene metales nobles el azufre actúa también como inhibidor, aunque en este caso su efecto es reversible.

Los venenos de la función ácida son principalmente las bases orgánicas nitrogenadas, y pueden ser selectivos o no selectivos, ya desactiven los centros ácidos fuertes o fuertes y débiles indistintamente. (Maxwell, 1968)

El coque obstruye los poros del catalizador impidiendo que los reactantes se difundan a través de él, y se forma a partir de residuos carbonosos deficientes en hidrógeno en las condiciones de operación del proceso, es por tanto un proceso físico. Mientras que el efecto de los venenos se manifiesta con pequeñas cantidades, el coque depositado sobre el catalizador puede llegar hasta el 20 %. El tipo de alimentación, la composición del catalizador, la temperatura de reacción, el tiempo de operación y otras variables de proceso influyen en la formación de coque. (Pahissa, 2003)

La sinterización es la pérdida de actividad debida a la alteración en la estructura del catalizador. En los catalizadores de reformación pueden producirse por aglomeración de los metales y formación de cristales de gran tamaño o por colapso de la estructura porosa del catalizador, disminuyendo el área superficial. La sinterización es un proceso físico producido fundamentalmente por las altas temperaturas producidas por el gradiente térmico existente dentro de los poros. El coque depositado sobre el catalizador se elimina por combustión liberándose calor que favorece la sinterización de la estructura del catalizador. Para evitar esto se utiliza en la regeneración una corriente gaseosa con una concentración de oxígeno limitada que permite controlar la temperatura durante el proceso. Durante la combustión se elimina también el azufre y el nitrógeno depositado, pero no los metales. (Fierro, 2006)

Cuando la actividad, capacidad y selectiva del catalizador no pueden compensarse con la variación de los parámetros o variables operacionales regulables (presión, temperatura, flujo de inyectos de la materia prima e hidrógeno, velocidad espacial), dentro de los límites prescritos por la carta tecnológica de la planta. Se hacen notar los siguientes comportamientos: (Sol, 2015)

- Disminución del caudal de producto catalizado (reformado) y aumento del flujo de gases hidrocarbonados, estos cambios se perciben a la salida del proceso de reformación catalítica.
- Decrecimiento en el índice de octano que responde a la calidad del producto. Con el aumento de la concentración de hidrocarburos nafténicos, se ve reducida la concentración de hidrocarburos aromáticos, donde el índice de bromo sufre un incremento de 2 a 3 veces su valor, se observa un tinte verdoso - amarillo en el producto catalizado.
- La disminución de la diferencia de temperaturas de entrada - salida (ΔT) en los reactores.

1.4.7 Proceso de regeneración:

La regeneración es un proceso de cuatro etapas donde las reacciones deseables de regeneración se completan en el catalizador. Las condiciones de operación para cada etapa fueron diseñadas para ayudar a ciertas reacciones químicas. Cada etapa es importante por sí misma y todas las etapas deben realizarse correctamente. La meta es restaurar al catalizador a una condición que sea tan cerca a la del catalizador fresco como sea posible. (Capote, 2011)

1. Quemado de coque: La quema del coque se lleva a cabo con oxígeno por medio de la reacción de combustión. Genera dióxido de carbono, agua y libera el calor (exotérmica). Ecuación 1.1.

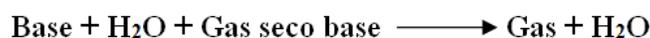


Esta reacción es el resultado de un incremento en la temperatura sobre el catalizador, la alta temperatura generalmente aumenta el riesgo de un tipo de daño permanente al catalizador así que el quemado debe ser controlado. Esto se hace controlando el contenido de oxígeno durante el quemado, alto contenido de oxígeno promueve altas temperaturas del quemado, pero un bajo contenido de oxígeno hace muy lento el quemado. Durante la operación normal el contenido de oxígeno es mantenido entre 0.5 – 0.8 % molar oxígeno. Estos son límites óptimos para maximizar la velocidad de quemado del coque y para minimizar la temperatura de quemado del coque.

2. Cloración / Oxidación: La segunda etapa ajusta el contenido de cloruros, oxida y dispersa los metales sobre el catalizador. Estas reacciones complejas se llevan a cabo con el oxígeno y un compuesto de cloruro orgánico.

El cloruro se necesita sobre el catalizador para mantener la adecuada actividad de la función base. Pero demasiado o muy poco cloruro tendrá efectos no deseables en los reactores de reformación. La cantidad de cloruro sobre el catalizador se controla por la tasa de inyección del compuesto. Durante la operación normal, el contenido de cloruros en el catalizador oxidado es mantenido entre 1.1 y 1.3 % peso de cloruro límites óptimos para la función básica del catalizador.

3. Secado: El exceso de humedad que está sobre el catalizador se origina en la etapa del quemado de coque. El secado se lleva a cabo cuando un gas caliente y seco fluye a través del catalizador. La etapa del secado puede considerarse como el despojamiento del agua de la base del catalizador. Ecuación 1.2.



Mientras más seco esté el catalizador antes de entrar en los reactores de reformación, mejor será su rendimiento general. Esta etapa de secado es favorecida por la alta temperatura, largo tiempo de secado y las tasas de flujo de gas adecuadas para asegurar la buena distribución de gas.

4. Reducción: La cuarta etapa convierte los metales de un estado de oxidación a un estado de reducción. Esto debe hacerse después de la etapa de cloración / oxidación para retornar al catalizador a un estado que es catalíticamente activo en los reactores de reformación. La reacción de reducción se lleva a cabo con hidrógeno según Ecuación 1.3.



Mientras más completa sea la reducción, mejor será el rendimiento del metal en los reactores de reformación. Las condiciones que ayudan a esta reacción son la alta pureza de hidrógeno, volumen de flujo de gas de reducción adecuados para asegurar la buena distribución de gas y temperaturas apropiadas de la zona de reducción.

Métodos para la evaluación de la actividad de los catalizadores:

Para evaluar el comportamiento de la actividad del catalizador, es fundamental establecer un control estricto de la temperatura promedio del lecho por peso del catalizador (WABT, *weight average bed temperatura*).

Esta variable depende en gran medida de la calidad de la alimentación o inyectado en cuanto a, impurezas en la materia prima, pureza de hidrógeno, las cuales repercuten directamente en las condiciones de operación y la calidad del reformado. (Frost, 2007)

El WABT normalizado elimina el impacto de la variación en la composición de la materia prima, de forma tal que la variación del WABT normalizado en el tiempo está determinado por la variación de la actividad del catalizador (o desactivación). Por definición la tendencia del WABT normalizado es un estimado de la velocidad de desactivación, usualmente expresado en °C / mes.

Una práctica común durante la operación de las unidades de hidrotratamiento y reformación es el aumento de la temperatura del reactor progresivamente para compensar la desactivación del catalizador y alcanzar un producto de calidad constante. En los procesos de reformación un aumento en la temperatura se traduce en un índice de octano superior. Esta política de producción requiere que la unidad trabaje dentro de rangos diferentes durante todo el período de operación de la unidad, estos períodos son conocidos como temperatura de comienzo de la corrida y la temperatura final de la corrida. (August, 2003)

Existen diferentes métodos de cálculo para WABT normalizado o diferentes formas de evaluar la actividad del catalizador distinguiéndose dos métodos fundamentales:

- **Método pseudo - cinético:**

Basado en un modelo pseudo - cinético conocido como “punto de vértice”, este método es generalmente empleado cuando se tiene solo una pequeña data, teniendo en cuenta que inserta errores al resultado, debido a su inexactitud. El mismo no tiene en cuenta el cálculo del WABT parámetro determinante en la actividad de un catalizador. Es muy útil para las predicciones cuando no existen correlaciones. (IFP, 2007b)

La ecuación 1.4 responde al cálculo para la aplicación del método:

$$\frac{ds}{dt} = [-k * (S)] * [ppH_2]$$

Dónde:

$$k = k_0 * e^{-E_a/RT}$$

S: Contenido de azufre.

Ea: Energía de activación.

T: Tiempo.

R: Constante de los gases.

ppH₂: Presión parcial de hidrógeno.

k₀: Actividad del catalizador.

• **Método correlativo:**

Este método sustentado por un modelo correlativo basado en experiencias de plantas pilotos efectuado por el Instituto Francés del Petróleo (IFP). Permite un seguimiento cercano de la actividad del catalizador lo que garantiza la exactitud del mismo.

Las correlaciones están fundamentadas en un rango más amplio lo que significa que se tienen en cuenta más parámetros operacionales que el modelo pseudo - cinético.

Este tipo de evaluaciones son realizadas por la firma suministradora del catalizador existente en la refinería.

Las curvas propuestas por el proveedor del catalizador se obtienen a partir de los modelos de correlación que han sido especialmente elaboradas para cada unidad en particular (hidrofinación de nafta y reformación catalítica). (IFP, 2007b)

1.5.1 Otras variantes para evaluar el comportamiento del catalizador:

- De acuerdo a (Felder & Rousseau, 2005) las características del catalizador pueden ser controladas teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones:

Ecuación 1.5 selectividad del catalizador: Es el cociente entre los moles de producto obtenidos y los moles de reactivo consumidos.

$$Selectividad = \frac{\text{moles de producto}}{\text{moles de reactivo}}$$

Ecuación 1.6 actividad del catalizador: Es una medida de la velocidad de la reacción en relación al catalizador utilizado:

$$\text{Actividad} = \frac{\text{cantidad de reactivo convertido}}{(\text{tiempo}) * (\text{cantidad de catalizador})}$$

Ecuación 1.7 estabilidad del catalizador: es una medida de su capacidad de convertir reactivos en productos durante su tiempo de actividad.

$$\text{Estabilidad} = \frac{\text{cantidad de reactivo convertido}}{\text{cantidad de catalizador}}$$

- Según (Pujadó & Jones, 2006) pág. 337:

La actividad inicial, es medida por la temperatura requerida para obtener el producto deseado al inicio de la corrida. Durante el ciclo, la actividad del catalizador se puede calcular como se muestra en la ecuación 1. 8:

$$D_s = D_s^0 * e^{AT}$$

Dónde:

D_s =actividad de desulfuración.

A = tasa de desactivación °F/ ppb.

D_s^0 =actividad de desulfuración inicial.

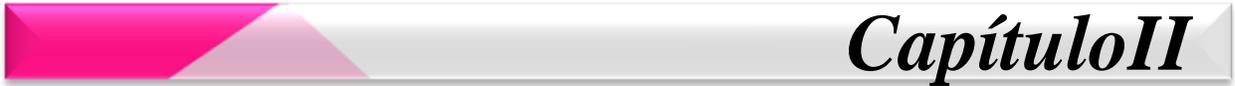
T =vida del catalizador.

Los métodos presentados anteriormente aunque no dejan de ser una herramienta importante para el seguimiento de la actividad de los catalizadores, carecen de un algoritmo lógico que permita a los tecnólogos de las unidades realizar una evaluación periódica del comportamiento de las variables operacionales que intervienen e influyen directamente en la actividad del catalizador.

En tal sentido será necesario lograr un procedimiento que permita a los ingenieros de proceso un mayor control sobre la actividad de sus catalizadores y una herramienta de trabajo de fácil acceso y operatividad.

Conclusiones parciales del capítulo.

1. La revisión bibliográfica permitió establecer, definir y conocer el proceso de reformación catalítica, sirviendo como base para la fundamentación teórica de los capítulos 2 y 3.
2. En la bibliografía consultada se hace énfasis en aspectos que por su importancia proporcionan un número de elementos que se verán reflejados en los capítulos posteriores del trabajo y que sirve de base y / o argumentación del estudio realizados.
3. No se identificaron en la bibliografía consultada procedimientos prácticos que permitan un análisis sistemático y de fácil operación, que posibilite a los tecnólogos una evaluación continua de las principales características de los catalizadores de reformación catalítica.



Capítulo II

Capítulo II: Procedimiento para la evaluación de las variables operacionales.

En este capítulo se hace una caracterización del proceso de reformación catalítica existente en la refinera objeto de estudio, haciendo un análisis general de las condiciones de operación de dicho proceso. Se expone la propuesta de evaluación de las variables operacionales mediante un procedimiento detallado para la posterior evaluación. Para su confección se toma como referencia las ideas expuestas en la bibliografía consultada.

2.1 Distribución tecnológica de la refinera “Camilo Cienfuegos”:

La distribución presente en la refinera objeto de estudio proporciona beneficios a la empresa que se traducen en un aumento de la eficiencia y aprovechamiento del flujo tecnológico, minimizando el tiempo de residencia en las tuberías de la materia prima, en el tramo necesario a cada uno de los sectores, con el fin de cumplir con los estándares de calidad. En la figura 2. 1 se aprecia la distribución por sectores que conforman la estructura tecnológica de la entidad objeto de estudio. (Martín, 2014)

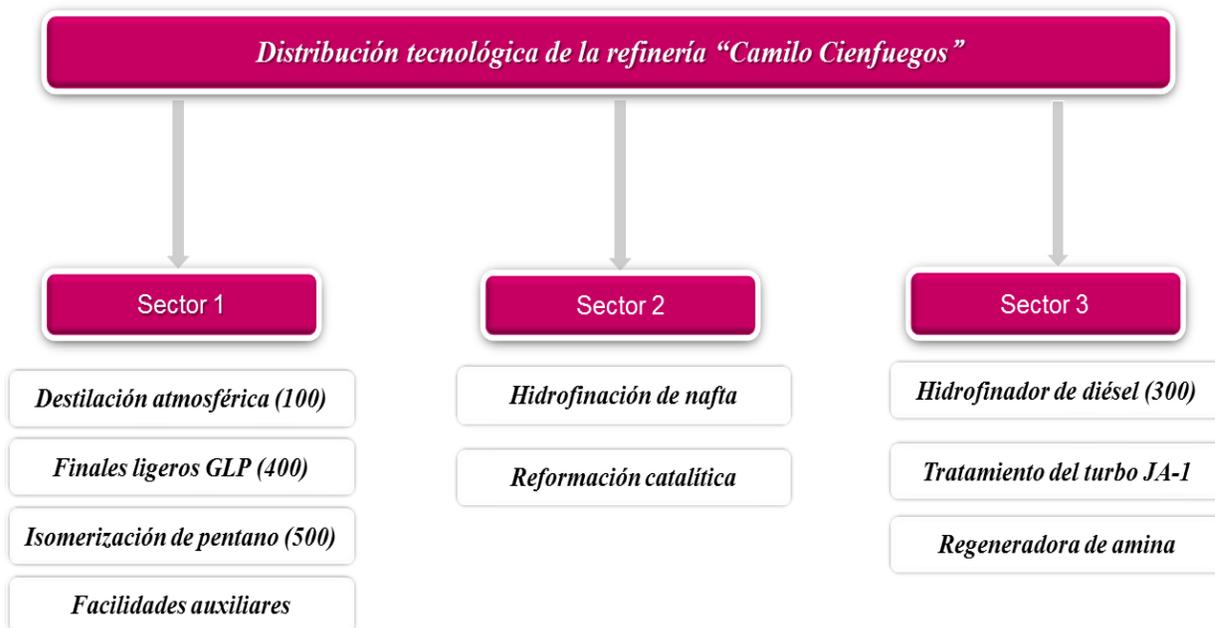


Figura. 2.1: Distribución tecnológica de la refinera

Considerando la distribución tecnológica de la refinería, el presente estudio se centrará en la estructura detallada del sector 2, correspondiente a hidrofinación de nafta y reformación catalítica, sobre la base de los objetivos propuestos para la investigación, es válido resaltar que solo para este estudio se abordarán las especificidades del bloque de reformación catalítica, sobre el cual versará la investigación.

2.1.1 Caracterización de la unidad “Reformación Catalítica”, objeto de estudio:

El sector 2 comprende dos bloques que se complementan para estructurar el proceso de reformación catalítica como aparece señalado en la figura 2.2 el bloque de hidrofinación de nafta, que es el encargado de procesar y entregar la materia prima para la reformación catalítica posterior que ocurre en el siguiente bloque de igual nombre.

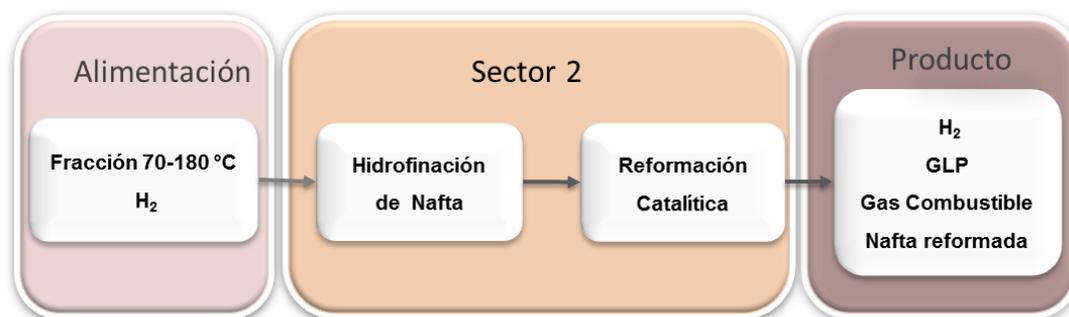


Figura. 2.2: Distribución tecnológica del sector 2

Bloque 1: Hidrofinación de nafta.

Objetivo: Reducir significativamente el contenido de contaminantes (azufre, nitrógeno, y metales pesados) y elimina el agua, la cual debilita la función ácida del catalizador, pues arrastra el dicloroetano quien facilita esta función. («Proceso Tecnológico Sección - 200», 2007)

Descripción del flujo tecnológico:

Como se puede ver en la figura 2. 2 la alimentación suministrada a esta unidad procede de la sección 100 de destilación atmosférica. Durante la operación normal de la planta, el inyecta de la fracción 70 - 180 °C (materia prima de la sección 200) es 63 m³/h. Si la sección 100, presenta algún inconveniente, el inyecta será extraído directamente desde el área de tanques intermedios. (Anexo 2)

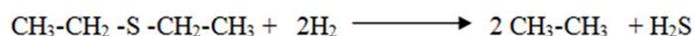
La fracción 70 - 180 °C va al enfriador por agua (intercambiador), donde se mezcla con gas hidrogenado a un flujo entre 14735 a 19698 Nm³/h (normal), a una temperatura de 100 °C y una presión 41 atm. A la salida de dicho intercambiador la mezcla pasa al separador de gas hidrogenado, con una T= 40 °C y P= 40 atm, luego es enviada al nudo de mezcla, donde se pone en contacto con el gas de reciclo de hidrofinación suministrado por el compresor y posteriormente pasa al bloque de reacción.

En dicho bloque inicialmente se dirige al reactor R - 201 con una temperatura de 260 - 330 °C alcanzada en el horno de reacción. En el reactor R - 201, en presencia del catalizador de cobalto y molibdeno sobre soporte de alúmina, tienen lugar una serie de reacciones químicas, que se muestran a continuación:

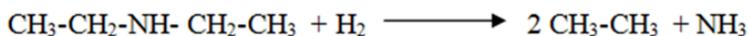
1. Reacciones químicas deseadas:

Se produce la hidrogenación de los compuestos orgánicos sulfurosos, nitrosos y oxigenados que conducen al rompimiento de los enlaces respectivos para el posterior desprendimiento de hidrógeno sulfurado, amoníaco, agua y la eliminación de metales pesados que envenenan al catalizador y están presentes en la materia prima. (Escalona, 2010)

- Reacciones de eliminación de azufre: Las reacciones que tienen lugar en este proceso producen hidrocarburos y sulfuro de hidrógeno que luego es removido en la torre despojadora T - 201. Ecuación 2.1: Eliminación de azufre en presencia de hidrógeno.



- Reacciones de eliminación de nitrógeno: Donde los compuestos de nitrógeno son convertidos en hidrocarburos y amoníaco. Ecuación 2.2: Conversión de nitrógeno en hidrocarburos y amoníaco.



- Reacciones de eliminación de oxígeno: Conversión de compuestos oxigenados en hidrocarburos y agua, ecuación general. Ecuación 2.3: Conversión de nitrógeno en hidrocarburos y amoníaco.



2. Reacciones químicas indeseadas:

- Hidrocraqueo: Esta reacción produce una nafta liviana que proporciona la reducción del producto reformado y el incremento de gas licuado del petróleo (GLP).
- Saturación de aromáticos: (para la reformación de la nafta)

Una vez que la nafta pesada esté libre de veneno, según las reacciones anteriores es alimentada a la unidad dereformación catalítica.

Finalmente la mezcla de gas y producto que sale del reactor R - 201, a una presión de 35 atm se dirige enfriador por aire y más tarde al intercambiador por agua. A la salida de dicho intercambiador la mezcla, ya enfriada hasta una temperatura de 40 °C y una presión de 31 atm se dirige al bloque de estabilización.

El hidrogenado inestable entra a la torre estabilizadora T - 201 una presión 12.5 atm y una temperatura de 140 °C en el tope y de 249 °C y 13 atm en el fondo, donde se separa del hidrogenado estable. Los productos formados en hidrofinación, tales como el hidrógeno sulfurado, el amoníaco y el agua se separan en el tambor separador de tope de la torre.

La fracción 70 - 180 °C estable a 145 °C y una presión 12 atmes alimentada por la bomba al bloque de reacción de reformación.

Bloque 2: Reformación catalítica.

Objetivo: Obtención de un catalizado debutanizado con índice de octano requerido por los clientes, utilizado como componente de la gasolina de alto octanaje.

Descripción del flujo tecnológico:

Como se observa en la figura 2. 2 la alimentación suministrada a esta unidad procede del bloque de hidrofinación de nafta.

Inicialmente en el bloque de reacción el hidrofinado estable con gas hidrogenado proveniente del compresor de reciclaje dereformación catalítica a $T = 97^\circ\text{C}$ y $P = 23$ atm, pasa al precalentamiento en los intercambiadores, los cuales trabajan en serie e intercambian a contra corriente con el reformado inestable que viene del reactor de reformación R - 204.

Esta mezcla sale de este tren de intercambiadores a $T= 437\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P= 21\text{ atm}$, va hacia la primera cámara del horno y seguidamente sale hacia el reactor R - 202 (primer reactor de reformación).

En la salida de la primera cámara del horno se controla la temperatura adecuada que debe tener el producto para entrar al primer reactor R - 202. La salida del reactor R - 202 se dirige a la segunda cámara del horno y posteriormente sale de la misma para dirigirse al reactor R - 203 (segundo reactor de reformación). La salida del reactor R - 203 entra a la tercera cámara del horno y más tarde sale de la misma hacia el reactor R - 204 (tercer reactor).

Finalmente la mezcla de reformado inestable y gas sale del reactor R - 204, a $T= 515^{\circ}\text{C}$ y $P= 15\text{ atm}$. La mezcla, ya enfriada hasta una $T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P= 12\text{ atm}$ va al separador de reformación.

El proceso de reformación tiene lugar en los reactores R - 202/203/204 (Anexo 3), cuyo lecho catalítico se encuentra en una distribución de 1/2.5/5 respectivamente (relación volumen). Las reacciones en los mismos ocurren en presencia de un catalizador bimetálico de platino renio (Pt - Re) soporte de alúmina, según las reacciones siguientes:

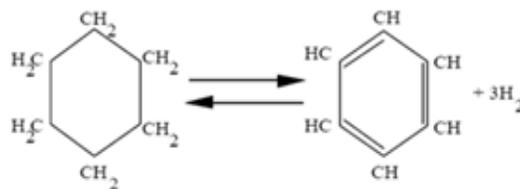
El proceso de reformación catalítica comprende dos tipos de reacciones químicas, las deseadas e indeseadas con el propósito de transformar la estructura de las moléculas de hidrocarburo hacia estructuras isoméricas y aromáticas principalmente.

1. Reacciones químicas deseadas:

Este tipo de reacciones producen un incremento en el número de octano con una elevada producción de hidrogeno de alta pureza, estas son las reacciones a promover.

- **Deshidrogenación de naftenos:** Termodinámicamente la reacción es altamente endotérmica y es favorecida por la alta temperatura y baja presión. Además, a mayor número de átomos de carbono, mayor será la producción de aromáticos en equilibrio.

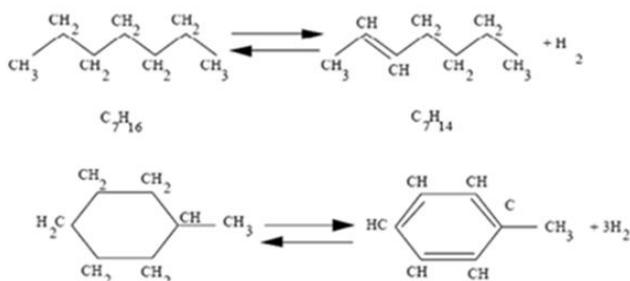
Ecuación 2.4: Deshidrogenación de naftenos.



Dentro de estas reacciones, la deshidrogenación de los derivados del ciclohexano es una reacción muchos más rápida que las que cualquiera de las reacciones de deshidroisomerización de alquilociclopentanos o deshidrociclización de parafinas.

Por otro lado, se debe mencionar que este tipo de reacciones se llevan a cabo en la parte metálica del catalizador (parte activa Pt, Re) a las temperaturas antes descritas.

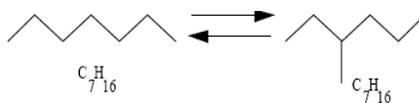
- **Deshidrociclización de parafinas:** La relación de deshidrociclización aumenta con la baja presión y alta temperatura. Esta reacción es catalizada tanto por la función metálica como por la función ácida del catalizador. Ecuación 2.5: Deshidrociclización de parafinas.



- **Isomerización:** La isomerización de parafinas y ciclopentanos dan lugar a productos de más bajo octanaje que el obtenido con su conversión a aromáticos. Sin embargo hay un aumento sustancial sobre el de los compuestos no isomerizados. Son reacciones rápidas y con pequeños efectos caloríficos.

Isomerización de parafinas lineales: Resulta en un ligero incremento del número de octano. Desde un punto de vista cinético, la alta temperatura favorece la isomerización pero la presión parcial del hidrógeno no tiene efecto. Estas reacciones son promovidas por la función ácida de la base catalítica. (Cortázar, 2014).

Ecuación 2.6 Isomerización de parafinas lineales.



Isomerización de ciclo parafinas: La isomerización de alquilciclopentanos a ciclohexanos, con su subsecuente conversión a benceno.

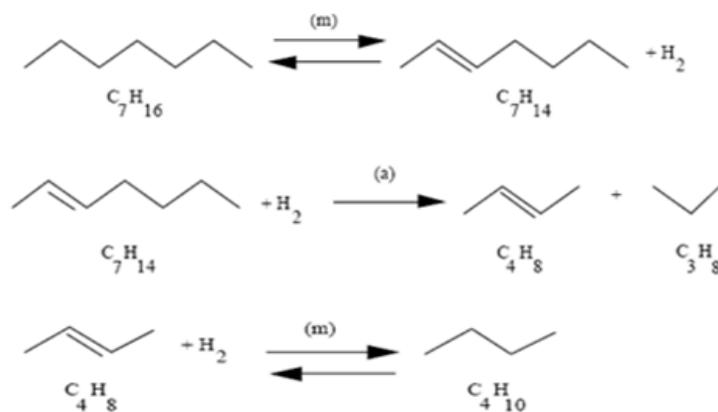
Ecuación 2.7: Isomerización de ciclo parafinas.



2. Reacciones químicas indeseadas:

Son las reacciones que conducen hacia un decrecimiento en el número de octano y disminución de la pureza del hidrógeno o disminución en el rendimiento de los productos. Son reacciones relativamente lentas y por lo tanto estas tienen lugar en la última sección del reactor. Las principales reacciones de hidrocrqueo implican el craqueo y la saturación de parafinas. Para la obtención de rendimientos y calidad de productos, es necesario controlar cuidadosamente las reacciones de craqueo y aromatización además de supervisar cuidadosamente la temperatura del reactor para controlar la extensión de cada una de estas reacciones.

- **Hidrocrqueo:** Esta reacción afecta tanto las parafinas (normales o isoparafinas) y naftenos, esto involucra las funciones metálicas como las ácidas del catalizador. Es una reacción paralela a la deshidrociclización de parafina. Ecuación 2.8: Hidrocrqueo.

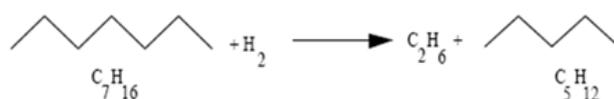


Dónde:

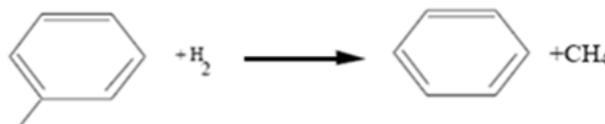
m: promovida por la función metálica del catalizador.

a: promovida por la función ácida del catalizador.

- **Hidrogenólisis:** Esta reacción indeseada tiene alguna semejanza con el hidrocrackeo ya que involucra el consumo de hidrógeno y el rompimiento de cadenas. Es promovida por la función metálica del catalizador y lleva al aumento de hidrocarburos disminuyendo el rendimiento en gasolinas. Ecuación 2.9: Hidrogenólisis.



- **Hidrodesalquilación:** La hidrodesalquilación es la ruptura (o subdivisión) del radical ramificado (CH_3 o C_2H_5) de un anillo aromático. Ecuación 2.10: Hidrodesalquilación.



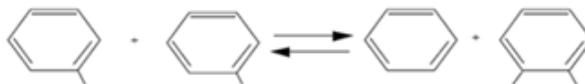
- **Alquilación:** La alquilación es una reacción de condensación que adiciona una molécula de olefinas a un anillo aromático.

Esta reacción es promovida por la función metálica del catalizador y no consume hidrógeno. Pero lleva a moléculas más pesadas que pueden aumentar el punto final del producto. Además, los hidrocarburos con elevado peso molecular tienen una alta tendencia a formar coque. Ecuación 2.11: Alquilación.



- **Transalquilación:** Esta reacción, promovida por la función metálica del catalizador, ocurre principalmente en condiciones muy severas de temperatura y presión.

Ecuación 2.12: Transalquilación.



- **Coquificación:** La formación de coque resulta de un complejo grupo de reacciones químicas, cuyo mecanismo detallado no se conoce mucho aún, está ligada a productos insaturados pesados tales como aromáticos polinucleares que resultan de la alimentación o de la polimerización de los aromáticos involucrados en alguna de las reacciones (deshidrociclización, transalquilación). También, por presencia de trazas de olefinas pesadas o diolefinas.

El producto reformado transita hacia el bloque de estabilización, donde el producto catalizado inestable es calentado en el intercambiador hasta una T= 140 °C y P= 14 atm. El hidrogenado estable pasa a la torre estabilizadora de reformación T - 202. (Anexo 4)

En esta torre se separa las fracciones livianas del catalizado, por el tope de la torre, sale la fracción liviana al enfriador por aire a una T= 55 °C y P= 11. 5 atm y través del intercambiador por agua se envía hacia el tambor de reflujo de la T - 202.

El exceso de reflujo de fracción liviana del tope de la torre T - 202, se envía como GLP. Desde el fondo de la torre T - 202, sale catalizado estable, con T= 235 °C y P= 12 atm, hacia el bloque de intercambiadores, posteriormente hacia el patio de tanques.

2.1.2 Caracterización de la alimentación:

La nafta pesada que es alimentada al proceso de reformación catalítica contiene parafinas, isoparafinas, nafténicos, aromáticos y oleofinas entre otras compuestos, con un número de átomos de carbono en la molécula generalmente en el rango de 6 a 10 (C₆ a C₁₀).

Esta materia prima es analizada en el laboratorio de la unidad de negocios de la refinería, certificado por la NC - ISO - 17025, en el mismo se realizan las pruebas solicitadas por el tecnólogo de la planta siguiendo lo expuesto en el gráfico de control analítico. Estas pruebas responden a: (Institute Standard Organization, 2006)

Densidad: Es la escala de medición empírica utilizada específicamente para medir la densidad de los crudos y sus derivados, adoptada por el Instituto Americano del Petróleo (Institute Standard Organization, API).

Esta propiedad obviamente depende del intervalo de destilación de la alimentación pero más especialmente de su naturaleza química. Este método abarca la determinación de la densidad, densidad relativa y la gravedad °API de los destilados del petróleo y aceites viscosos que pueden ser manipulados de modo normal como líquidos a la temperatura de ensayo, utilizando cualquier equipo de inyección de muestra, manual referida a la prueba ASTM D1298 o automática basada en la prueba ASTM D 4052.

La prueba automática está limitada a líquidos con presión total de vapor usualmente inferiores a 1 atm y viscosidades usualmente por debajo de 15 000 mm²/s. No obstante el límite de la presión de vapor total puede ser extendido hasta mayor que 1 atm, siempre que se compruebe primero que no se haya formado una burbuja en el tubo oscilante en forma de U, lo cual puede afectar la determinación de la densidad.

Algunos ejemplos de productos que pueden ser ensayados por este procedimiento incluyen: gasolina y mezclas de gasolina oxigenada, diésel, jet, aceites básicos, parafina y aceites lubricantes. (ASTM D 4052, 2012)

Rango de Destilación: La caracterización del crudo y de sus fracciones se realiza mediante los métodos de destilación de laboratorio estandarizados por la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés), dentro de ellas la prueba ASTM D 86, aplicada a las fracciones que se corresponden con la alimentación a reformación.

Este método de ensayo abarca la destilación atmosférica de productos del petróleo usando una unidad de destilación por lotes a escala de laboratorio para determinar cuantitativamente el rango de ebullición característico de productos tales como gasolinas naturales, destilados medios y ligeros, combustibles de automóvil para motores de ignición por chispa, gasolinas de aviación, combustibles para turbinas de aviación, combustible diésel regular y combustible diésel bajo en azufre, éter especial del petróleo, naftas, éter blanco, querosenos, combustibles para quemadores.

Las temperaturas registradas durante la prueba son directamente relacionadas a la temperatura de ebullición normal de los componentes en este corte.

Las dos temperaturas registradas más importantes son: el punto inicial de ebullición (Initial Boiling Point, IBP), registrado cuando la primera gota de líquido es observada y; el punto final de ebullición (End Boiling Point, EBP), temperatura máxima que se registra durante la prueba. (NC ASTM D 86, 2010)

Análisis de composición: La naturaleza química de la alimentación es frecuentemente determinada por el análisis PIONA (Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos) basada en la prueba ASTM D 5134, la cual simplemente proporciona el porcentaje en volumen de los diferentes tipos de hidrocarburos.

Conociendo los resultados PIONA se hace posible determinar el índice de reformabilidad $A+0.85N$, donde el contenido de aromáticos (A) se suma con 0.85 veces el contenido de naftenos (N). El índice de reformabilidad proporciona un significado práctico de la caracterización de una alimentación e ilustra su análisis químico mediante valores. (ASTM D 5134, 2008). En la figura 2.3 se expone la dinámica correspondiente al proceso dereformación catalítica.



Figura. 2.3: Dinámica del proceso dereformación catalítica

2.2 Variables operacionales del proceso dereformación catalítica.

En el proceso dereformación catalítica existen cuatro variables principales que influyen en el rendimiento de la unidad estas son: presión, temperatura, velocidad espacial (WHSV), y relación molar hidrógeno / hidrocarburo (H_2/HC). (Espín, 2013)

Para propiciar una evaluación integral de la unidad se tendrá en cuenta también la calidad del inyectos y índice de octano (RON) del producto reformado el cual está relacionado directamente con la temperatura. Con estas seis variables se efectuara la evaluación operacional de la unidad.

1. Presión: Una reducción en la presión del reactor aumenta la producción de hidrógeno y el rendimiento de reformado, disminuye la temperatura requerida en el reactor para alcanzar una calidad constante de producto y acorta el ciclo de vida del catalizador, ya que se incrementa la velocidad de depósito del coque sobre el catalizador.

Por efecto de las caídas de presión, la presión del reactor disminuye a través de las diversas etapas de reacción. La presión media de los diversos reactores se asocia generalmente como la presión del reactor.

Valores típicos de presión del reactor se encuentran entre 13 y 34 atm (procesos semi-regenerativos y de regeneración cíclica) y de 4 a 10 atm (regeneración continua). Se requieren presiones parciales de hidrógeno altas en el reactor para promover reacciones de isomerización y para reducir la deposición de coque en el catalizador.

2. Temperatura: Los principales parámetros para expresar la temperatura media del reactor de reformado es la temperatura media ponderada del lecho (WABT) ecuación 2.13, que representa la temperatura integrada a lo largo del lecho del catalizador.

$$WABT = \sum \text{fracción en peso del lecho catalítico} * \text{temperatura promedio del lecho}$$

Y ecuación 2.14 temperatura media ponderada de admisión (WAIT) es calculada con la temperatura de ingreso en cada reactor.

$$WAIT = \sum \text{fracción en peso del lecho catalítico} * \text{temperatura de entrada al lecho}$$

La temperatura de reacción es la variable más importante en la reformación catalítica, depende del rendimiento y la calidad del producto, medida por el índice de octano que se alcanza en el producto reformado.

El índice de octano indica la máxima presión a la que puede ser sometido un combustible carburado (mezclado con aire) antes de auto - detonarse al alcanzar su temperatura de auto ignición debido a la ley de los gases ideales. Hay distintos tipos de gasolinas comerciales, clasificadas en función de su número de octano.

Para las gasolinas de destilación directa debido a la ausencia de hidrocarburos no saturados, de moléculas complejas aromáticas - nafténicas, el contenido de aromático se encuentra entre 10 - 20 %.

El número de octano requerido depende directamente de la relación de compresión del motor. Con el nivel de octanaje adecuado se evita la detonación y se logra un solo foco de llama dado para el encendido en el momento preciso, con lo cual se logra una combustión pareja y efectiva.

El exceso de octanaje por sobre lo requerido por un motor no agrega mayores beneficios ni en términos de potencia, ni de rendimiento. Sino tan solo un costo adicional innecesario en dinero para los consumidores y puede generar una mayor contaminación al medio ambiente. El exceso de octanaje involucra un costo adicional innecesario.

No existe mayor potencia a mayor octanaje, un exceso de octanaje por sobre lo requerido de acuerdo con la relación de compresión del motor, no agrega mayor potencia. En efecto no existe relación directa entre mayor octanaje y mayor potencia. La mayor potencia depende de la relación de compresión, la que no se ve alterada de modo alguno por el nivel de octanaje, además de la relación de compresión.

3. Velocidad espacial: La velocidad espacial y la temperatura del reactor se emplean comúnmente para ajustar el índice de octano de un producto. Siendo la velocidad espacial del líquido por horas (Liquid hourly space velocity, LHSV) ecuación 2.15.

$$\text{LHSV} = \frac{\text{Volumen de inyector a } 15^\circ\text{C}}{\text{Volumen del catalizador}}$$

La velocidad espacial másica en horas (Weight hourly space velocity, WHSV) ecuación 2.16.

$$\text{WHSV} = \frac{\text{Peso de inyector (por hora)}}{\text{Peso de catalizador}}$$

Un aumento en la velocidad espacial, mayor será la temperatura necesaria para obtener un producto con un determinado índice de octano. La severidad de la unidad de reformación

catalítica puede aumentarse mediante el incremento de la temperatura del reactor o mediante la reducción de la velocidad espacial.

Puesto que la cantidad de catalizador cargado en los reactores es constante, la reducción de la velocidad espacial durante funcionamiento puede reducirse sólo al disminuir el caudal de alimentación.

4. Relación hidrógeno / hidrocarburo (H_2/HC): Esta relación se expresa en base molar, es decir, moles de hidrógeno en el gas de reciclo (que es una mezcla de hidrógeno y gases ligeros) por mol de alimentación de nafta (mol/mol), los valores de 4 a 6 son típicos en unidades de reformado semi - regenerativo, y en unidades con regeneración continua del catalizador, la relación H_2/HC toma valores entre 3 y 4.

Un aumento en la proporción H_2/HC provoca un aumento en la presión parcial de hidrógeno y elimina precursores de coque de los sitios activos del metal. El efecto global de esto se refleja en el incremento de la vida del catalizador.

En otras palabras, la tasa de formación de coque sobre el catalizador, y por lo tanto la estabilidad del catalizador y su vida útil es función de la relación H_2/HC y de la presión parcial del hidrógeno presente en el sistema del reactor. Sin embargo, incrementar la relación H_2/HC influye negativamente en la aromatización e incrementa el hidrocraqueo.

5. Calidad del inyector: La calidad del inyector depende de tres factores, el Rango de destilación, la Composición química e Impurezas en el inyector.

Rango de destilación: Las fracciones ligeras tienen un pobre contenido de naftenos y aromáticos y consecuentemente un alto contenido de parafina C_6 . La ciclización de parafinas a aromáticos es más difícil que la ciclización de C_7 a C_8 . Las fracciones pesadas tienen un alto contenido de naftenos e hidrocarburos aromáticos, necesitando una menor severidad para la obtención de buenos rendimientos. Pero estas fracciones contienen también compuestos policíclicos los cuales producen depósitos de coque en el catalizador. El punto final de ebullición (EBP) está relacionado con las especificaciones de volatilidad requerida en la gasolina automotriz.

El punto final debe ser limitado debido a la dificultad de combustión de los componentes pesados, al riesgo de ensuciamiento de la cámara de combustión y a problemas de dilución del aceite lubricante que consecuentemente provocará el desgaste del motor.

Existe un número de factores envueltos en la determinación del valor límite del punto final, entre ellos se encuentra las diferentes especificaciones de la gasolina de acuerdo a cada país, la demanda de gasolina y productos intermedios (diésel, aceite de calentamiento) y la más importante para efectos de la unidad de reformación es el control de la velocidad de coquificación del catalizador, la cual aumenta rápidamente con el incremento del punto final de la alimentación debido a que los componentes pesados (poliaromáticos y polinaftenos) promueven las reacciones causantes de la formación de coque.

La norma ASTM D 86 se establece que el valor máximo para el punto final de ebullición no debe sobre pasar 180 °C con el propósito de restringir de la fracción la existencia de ciclohexano promotor del benceno, agente altamente contaminante.

Composición química: La composición química detallada del inyector es determinada por un análisis cromatográfico de la nafta. Este análisis es necesario para predecir la producción de aromáticos e hidrógeno así como la severidad de la operación.

Aunque no es suficiente para una predicción completa, un índice de caracterización del inyector relacionado al contenido real de aromáticos del inyector es muy útil, la relación $A+0.85N$ es la más usada (donde N y A % volumen de naftenos y aromáticos en el inyector). El Instituto Francés de Petróleo a través del cual se adquirió el catalizador de RG - 682 A usa la relación $A+0.85N$.

El aumento de este índice, bajará la severidad de operación para encontrar las mismas especificaciones del producto final. Aunque la materia prima procesada (crudo mezcla Mesa / Merrey), en la refinería objeto de estudio presenta deficiencias en el ajuste a esta relación, pues se trata de una nafta procedente de un crudo mezclado, situación que afecta directamente sobre el tiempo de regeneración del catalizador.

Impurezas del inyector: La actividad del catalizador puede ser reducida por venenos temporales y permanentes presentes en la composición del inyector.

La tabla 2.1 muestra el máximo contenido de impurezas permisibles para el catalizador de la refinería objeto

Tabla 2.1: Máximo contenido permisible de impurezas.

Componentes	Máximo permisible
Azufre	0.5 ppm
Agua	0.5 ppm
Productos oxigenados	0.5 ppm
Cloro	0.5 ppm
Flúor	0.5 ppm
Arsénico	1.0 ppb
Plomo	5.0 ppb
Cobre	<límite de detección
Mercurio	5.0 ppb
Hierro	<límite de detección
Silicio	<límite de detección
Níquel	<límite de detección
Cromo	<límite de detección
Sodio	<límite de detección
Potasio	<límite de detección

En la tabla anterior se puede observar el máximo contenido de impurezas permisibles para el inyectante en el proceso de refinación; de los principales venenos que afectan la calidad del producto final para su posterior comercialización. Este contenido es determinado durante los análisis de laboratorio

El proveedor del catalizador bimetálico (Instituto Francés del Petróleo) existente en la unidad de reformación catalítica, garantiza hasta la décima regeneración del catalizador el 70 % del área de contacto, las pérdidas progresivas de área afectan la conversión del producto reformado, el cual está determinada por la actividad del catalizador.

En la tabla 2.2 se muestra la pérdida progresiva de área superficial.

Tabla. 2.2: Pérdida progresiva del área superficial.

Superficie del catalítica	Base = 230 m ²
Después 1 regeneración	Base* 0. 92 = 211. 6 m ²
Después 2 regeneración	Base* 0. 87 = 184. 09 m ²
Después 3 regeneración	Base* 0. 85 = 156. 47 m ²
Después 4 regeneración	Base* 0. 83= 129. 87 m ²
Después 5 regeneración	Base* 0. 81 =105. 20 m ²
Después 6 regeneración	Base* 0. 78 = 82. 05 m ²
Después 7 regeneración	Base* 0. 76 =62. 36 m ²
Después 8 regeneración	Base* 0. 74 = 46. 14 m ²
Después 9 regeneración	Base* 0. 72 = 33. 22 m ²
Después 10 regeneración	Base* 0. 70= 23. 25 m ²

En la tabla 2.2 se muestra la pérdida progresiva del área luego de 10 regeneraciones, tomando como base el área de diseño, se realizó el cálculo teórico de la pérdida de área.

Como consecuencia de esta manifiesta degradación el catalizador va perdiendo vida útil, lo cual debe tener un seguimiento continuo, en aras de prever o programar correctamente los períodos de regeneración. En tal sentido es necesario proponer un procedimiento de evaluación, con el objetivo de mantener las variables operacionales antes mencionadas con un comportamiento estable, lo que garantiza el aplazamiento de la regeneración del catalizador que se encuentra en su novena regeneración.

2.3 Procedimiento para la evaluación de las variables operacionales:

A la unidad de reformación catalítica se le atribuye el papel protagónico dentro de los procesos de reformación; la misma debe ser operada con la mayor eficiencia posible para lograr producir derivados del petróleo de altacalidad. Por tanto resulta esencial el comportamiento estable de las variables operacionales que rigen dicho proceso. En la presente investigación se propone un procedimiento a través de cual serán evaluadas las variables operacionales que determinan la estabilidad del proceso, las mismas fueron establecidas por el proveedor del catalizador existente en la unidad objeto de estudio.

El algoritmo a seguir para la aplicación del procedimiento propuesto (Figura 1.1) expone de forma clara los diferentes pasos a transitar para la evaluación de las variables operacionales.

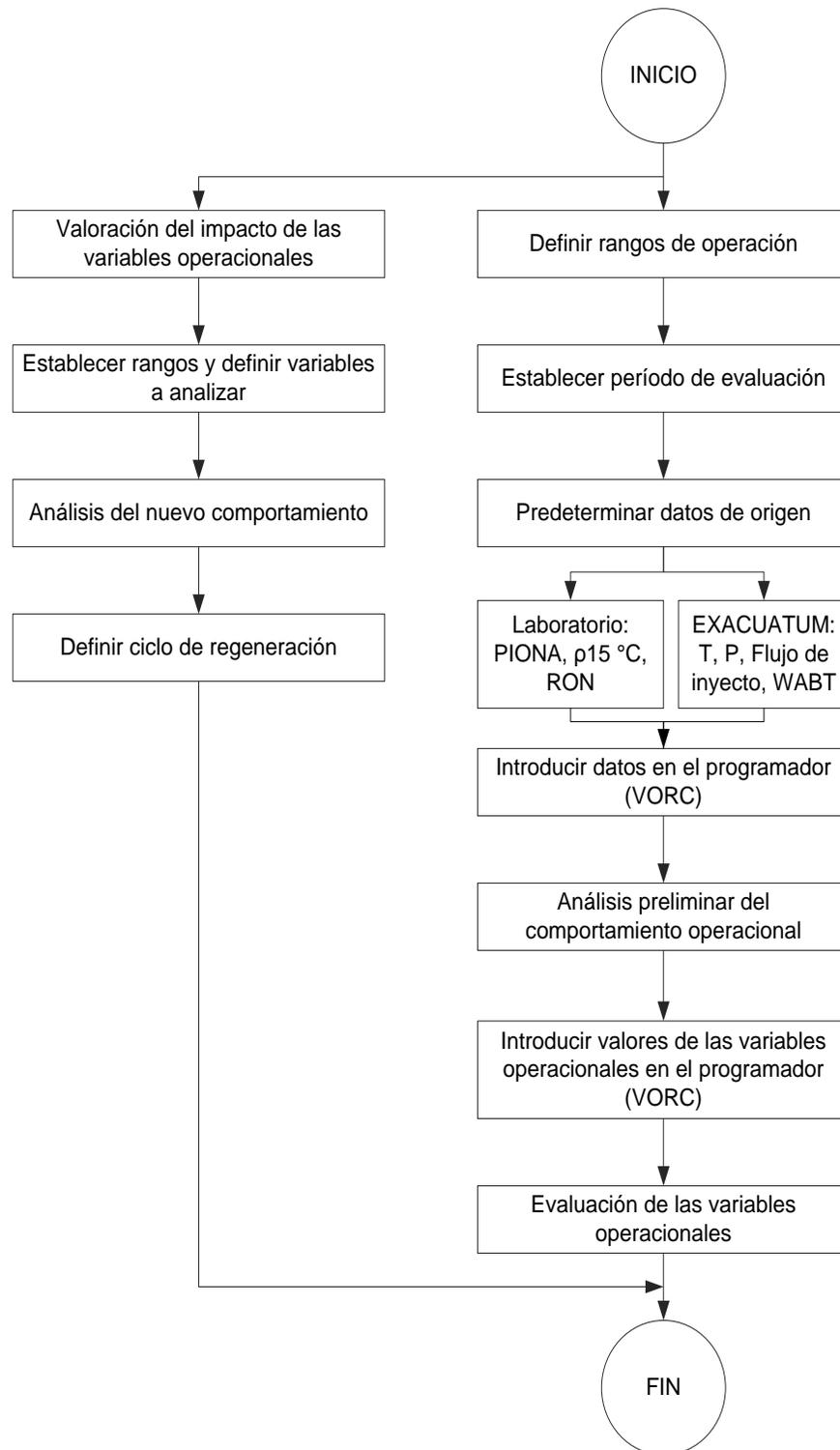


Figura 2.4: Procedimiento para la evaluación y valoración del impacto de las variables operacionales.

A continuación se establecen las premisas para el análisis: Por el diagrama central se llega a la evaluación final del comportamiento de las variables operacionales y su impacto en la vida útil del catalizador. Por el diagrama lateral se realiza una valoración del impacto de las diferentes variables operacionales para nuevas condiciones de operación, determinándose la influencia que tendrá la variable analizada y su impacto en la actividad del catalizador.

Primeramente se describe el procedimiento para el diagrama central:

1. Definir parámetros y sus rangos de operación para la unidad:

Se establecerá el rango de operación permisible para cada una de las variables operacionales que intervienen en el proceso de reformación catalítica, con el objetivo de mantener las principales características del catalizador (actividad, selectividad y estabilidad) y el comportamiento estable de las variables operacionales:

2. Establecer período de evaluación:

El período de evaluación comienza automáticamente después de haber sido regenerado el catalizador. La duración del período de evaluación estará en dependencia de los intereses de la misma. En este caso será de febrero - abril del 2015.

3. Predeterminar datos y origen:

Los datos se obtendrán de las siguientes fuentes:

- Los valores que responden a las especificaciones de la materia prima como, análisis de composición (PIONA), rango de destilación, índice de octano (RON). Se obtienen mediante ensayos que se efectúan en laboratorio de la entidad certificado por la norma NC - ISO - 17025 - 2006.

1. Índice de octano: Se le realiza al producto reformado todos los días; según la prueba ASTM D2699 - 11.

2. Composición: La composición de la materia prima inyectada a la unidad es reportada por el laboratorio de la entidad basado en la prueba ASTM D 5134 que dicta la cantidad de parafinas, iso - parafinas, oleofinas, naftenos y aromáticos presentes en el inyectado.

3. Densidad: La densidad ($^{\circ}$ API) se determina en el laboratorio de la entidad con la aplicación de dos técnicas diferentes, una automática basada en la prueba ASTM D 4052 y otra manual referida a la prueba ASTM D 295.

Los valores que responden al comportamiento operacional de la unidad como presión de entrada y salida a cada reactor, temperatura de entrada y salida, flujo de inyectos de materia prima a la unidad, flujo de gas (H_2) de reciclaje. Se extraerán del programa EXAQUANTUM diseñado para el control operacional por parte de los tecnólogos de la unidad.

4. Introducir datos en el programa (VORC):

Serán ubicados los valores en cada celda según las especificaciones pedidas, teniendo en cuenta que en una sección se solicitan las especificaciones de la materia prima y la otra sección el comportamiento operacional, en el programa propuesto en *Microsoft Excel* titulado variables operacionales de reformación catalítica (VORC).

Este programa brinda al tecnólogo de la unidad una herramienta de fácil manejo y acceso para la evaluación continua de las variables operacionales y el ciclo de actividad del catalizador bimetálico, en la figura 2.5 se muestra la portada del mismo.

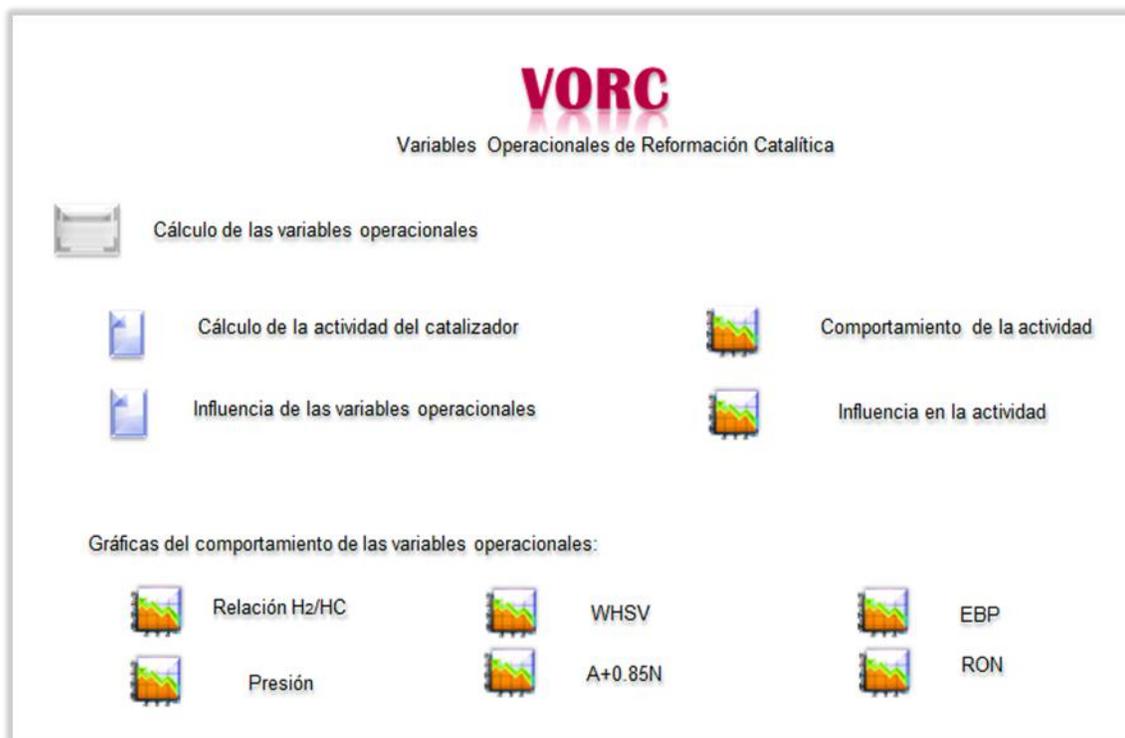


Figura 2.5: Programa para la evaluación VORC.

5. Análisis preliminar del comportamiento de las variables operacionales:

El análisis es realizado teniendo en cuenta las variaciones existentes durante el período de evaluación, sobre la base de los rangos operacionales propuestas en el paso 1.

6. Introducir los valores que corresponden a cada variable operacional:

El proveedor (Instituto Francés del Petróleo) del catalizador bimetálico RG - 682 A propone un grupo de gráficas que dicta según el valor de la variable el tiempo de actividad que le resta al catalizador. Las mismas fueron llevadas a formato digital y programado en *Microsoft Excel*. El resultado obtenido obedece al comportamiento operacional de las variables operacionales y su influencia en la desactivación del catalizador de la entidad objeto de estudio, mostrado en VORC.

Se introducen los valores de cada una de las variables operacionales calculadas en la tabla ubicada en la hoja Cálculo de la actividad.

7. Evaluación de las variables operacionales:

Teniendo en cuenta los resultados arrojados por el programa VORC en el paso anterior será evaluado el comportamiento operacional de las variables.

Nota: Si se desea hacer una evaluación diaria se toman los valores que corresponden a los días seleccionados.

Descripción del procedimiento para el diagrama lateral:

Una vez concluida la evaluación del comportamiento real de las variables operacionales y verificadas la actividad actual del catalizador se hace una valoración de la influencia del comportamiento de cada variable independiente sobre la actividad del catalizador estimándose su período de regeneración, para lo cual se siguen los siguientes pasos:

1. Establecer valores y definir variable a analizar:

En este paso se fijan los valores de la variable que se desea analizar, VORC estima los meses de vida actividad del catalizador para las nuevas condiciones. Este análisis permitirá establecer los períodos de regeneración del catalizador. Se precisa que el resultado a obtener en el eje que corresponde sea $n \geq 1$, esta precisión obedece a la relación matemática ecuación 2. 17.

$$n = 10 * \frac{\text{Caso patrón}}{\text{Caso de estudio}}$$

Dónde:

n: Actividad del catalizador.

Caso patrón: Valores de las variables operacionales propuesta por el proveedor.

Caso de estudio: Valores reales de las variables operacionales.

2. Analizar nuevo comportamiento y definir ciclo de regeneración:

Una vez identificado los meses de actividad del catalizador se puede establecer el nuevo período de regeneración en aras de disminuir pérdidas económicas para el proceso de reformación.

Conclusiones parciales del capítulo:

1. Se establecieron los rangos de operación que determinan un comportamiento estable de la unidad de reformación catalítica.
2. Se propone un procedimiento a través del cual se evalúa el comportamiento de las variables operacionales y la actividad del catalizador.
3. Fue diseñado el *software* VORC, bajo las condiciones de *Excel* que permitió la evaluación integral de las variables operacionales del proceso de reformación catalítica.



Capítulo III

Capítulo III: Evaluación del proceso de reformación catalítica.

En este capítulo se aplica el procedimiento expuesto en la sección anterior, para evaluar el comportamiento de las variables operacionales que rigen el bloque de reformación catalítica en la refinería objeto de estudio. Para la evaluación fue necesario digitalizar y programar en *Microsoft Excel* las curvas que responden al comportamiento de las variables operacionales (presión, punto final de ebullición (EBP), velocidad espacial (WHSV), relación hidrogeno - hidrocarburo (H_2/HC) y composición (A + 0.85N), las cuales forman parte del programa propuesto para la evaluación, nombrado: Variables Operacionales de Reformación Catalítica (VORC). El mismo dicta el estado actual del catalizador bimetálico existente en la unidad y grafica el comportamiento de las variables operacionales. Para su confección se toma como referencia las ideas expuestas en la bibliografía consultada y/o los documentos internos del departamento de tecnología.

3.1 Análisis de los resultados

El análisis de comportamiento de las variables operacionales se llevará a cabo el procedimiento propuesto en el capítulo 2, siguiendo el algoritmo propuesto, con el desarrollo del diagrama central del mismo y una vez determinado el período de actividad del catalizador, se desarrollará el diagrama lateral que permitirá una valoración final de la influencia de la variable analizada sobre la desactivación del catalizador.

3.1.1 Análisis preliminar del comportamiento operacional

Inicialmente se definieron los rangos operacionales (tabla 3.1) para cada una de las variables operacionales antes expuestas. Con el objetivo de mantener un comportamiento estable de la unidad y el aplazamiento de la regeneración del catalizador.

Tabla 3.1: Rangos de operación del proceso de reformación catalítica.

Rangos de operacionales								
	Composición		Condiciones de operación					
	A	N	WHSV	RON	H_2/HC	EBP	T	P
Rango	15 - 20	20 - 40	1 - 2	88 - 94	4 - 7	180	480 - 500	16/18/20

Dónde:

WHSV: Velocidad espacial (h^{-1}).

H_2/HC : Relación hidrógeno

RON: Índice de octano.

hidrocarburo (mol/h).

EBP: End boiling point (°C).

P: Presión de entrada y salida a cada reactor (atm).

A: Aromático (% vol).

N: Naftenos (% vol).

T: Temperatura de entrada y salida a cada reactor (°C).

En la tabla anterior se muestran los rangos de operación establecidos para la evaluación de las variables operacionales, los cuales garantizarán el comportamiento estable de la unidad de reformación catalítica.

El período para la evaluación corresponde al primer trimestre del año 2015 (febrero - marzo - abril), siendo regenerado el catalizador durante el mes de enero del propio año.

Como premisa los valores de presión de entrada y salida a cada reactor, temperatura de entrada y salida, flujo de inyectos de materia prima a la unidad, flujo de gas (H₂) de reciclo fueron obtenidos del programa EXAQUANTUM, mientras que los valores que responden a las especificaciones de la materia prima como, análisis de composición (PIONA), rango de destilación, índice de octano (RON) se extraen del análisis realizado en el laboratorio.

Una vez recopilada la información necesaria los datos se introducen en la hoja diseñada para el cálculo de las variables operacionales teniendo en cuenta el comportamiento establecido por el proveedor para el funcionamiento estable de la unidad. Cada variable fue calculada según dicta las siguientes ecuaciones. (Anexo 5)

Presión:

$$P = \frac{(P_{e(202)} + P_{s(202)} + P_{e(203)} + P_{s(203)} + P_{e(204)} + P_{s(204)})}{6}$$

Dónde:

P_e: Presión de entrada al reactor.

P_s: Presión de salida del reactor.

• **Velocidad espacial:**

$$WHSV = \frac{\text{Peso de inyectos (por hora)}}{\text{Peso de catalizador}}$$

Dónde:

Peso de inyector: Flujo de inyector en kg/h.

Peso del catalizador: 31092 kg

- **Relación hidrógeno hidrocarburo:**

$$H_2/HC = \frac{\text{Hidrógeno puro (mol/h)}}{\text{Flujo de nafta (mol/h)}}$$

- **Composición:** $\text{Composición} = \text{aromático} + 0.85\text{nafteno}$

- **Índice de octano:** Es tomado de la prueba ASTM D 2699 - 11 realizada en el laboratorio al producto reformado y caracteriza la variación de la temperatura.

Los valores obtenidos permitieron realizar el análisis preliminar del comportamiento de las variables operacionales durante los meses de evaluación, la cual se muestra en la figura 3.1 para el caso de la relación hidrógeno / hidrocarburo (H_2/HC) en el período de evaluación.

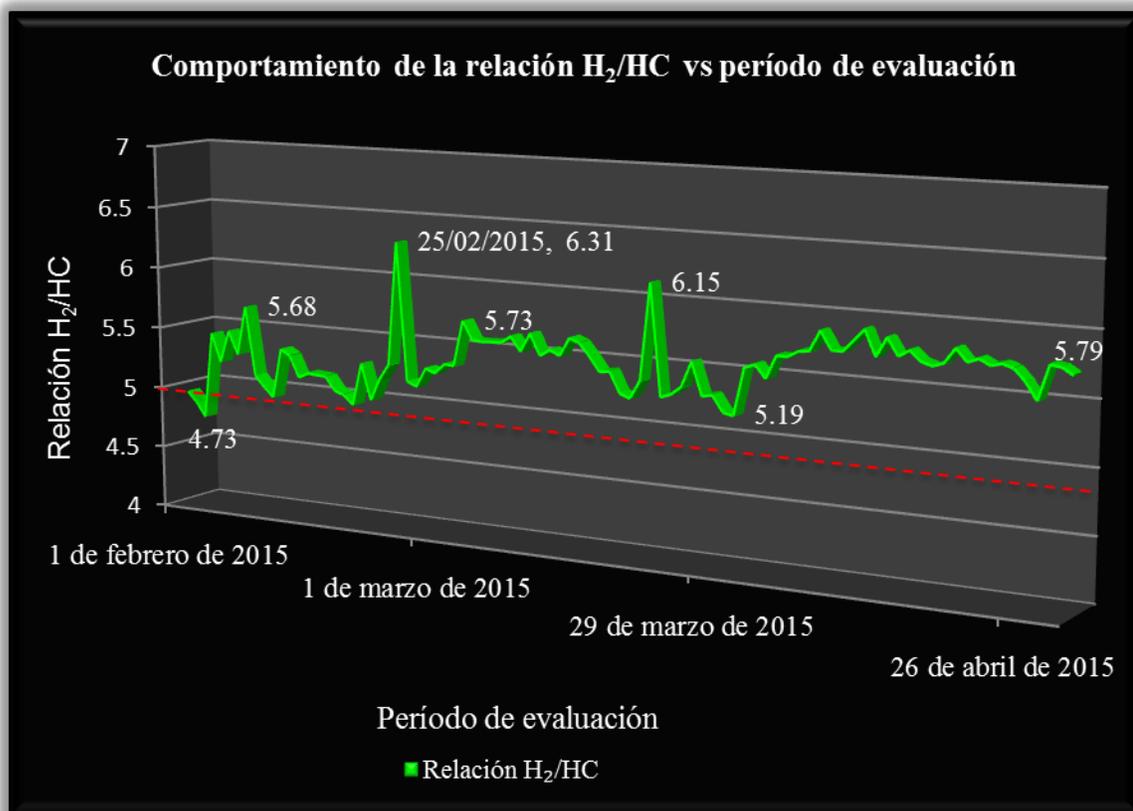


Figura3.1: Comportamiento de la relación H_2/HC vs Período de evaluación.

En la figura anterior se observa el comportamiento de la relación H_2/HC luego de la regeneración del catalizador. En el período analizado se registró un valor pico de 6.31 el 25

de febrero, aunque no está fuera del rango establecido en la tabla 3.1 para la operación estable de la unidad. Este valor estuvo determinado por el aumento del flujo de hidrogeno a 69727. 59 m³/h. El resto de los días la relación se mantuvo en un rango ente 4.7 y 5. El comportamiento de esta variable está limitado por la capacidad del compresor de gas de reciclo en cuanto a la potencia y el flujo de succión, por tanto una disminución en la presión parcial de hidrógeno propicia un incremento de la formación de coque. Un comportamiento ideal de la relación H₂/HC estaría en el rango ≥ 5 , tal como refleja la línea roja en la figura anterior.

En la figura 3.2 se presenta el comportamiento de la presión en el período analizado.

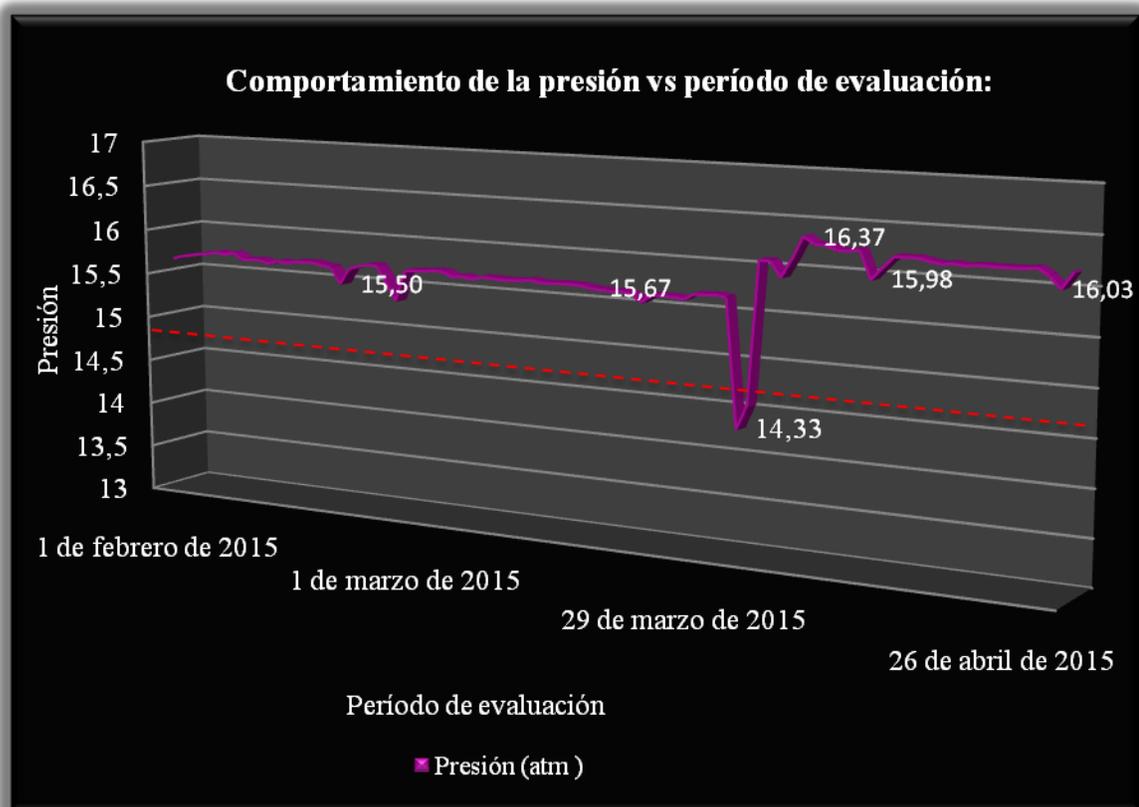


Figura 3.2: Comportamiento de la presión vs período de evaluación.

En la figura anterior se muestra el comportamiento de la presión luego de la regeneración del catalizador. Su comportamiento fue estable, donde el menor valor corresponde a 14.33 atm el 1 de abril, como consecuencia de fallas mecánicas en los compresores que asisten a lo unidad de reformación catalítica, este contra tiempo no incidió negativamente, puesto que la falla fue resuelta en pocas horas.

Con respecto a este valor podemos decir que aunque las bajas presiones favorecen las reacciones de deshidrogenación y deshidrociclización con energía de activación 20 kcal/mol, reacciones deseadas, benefician aún más las reacciones de hidrocraqueo debido a su elevada energía de activación 25 - 45 kcal/mol, lo que no es favorable para la actividad del catalizador, lo que conllevan al acortamiento del período de trabajo del mismo.

Para lograr un comportamiento que favorezca positivamente en la actividad del catalizador las presiones oscilarán sobre el valor representado con la línea roja.

En la figura 3.3 se presenta el comportamiento de la velocidad espacial para en el período analizado.

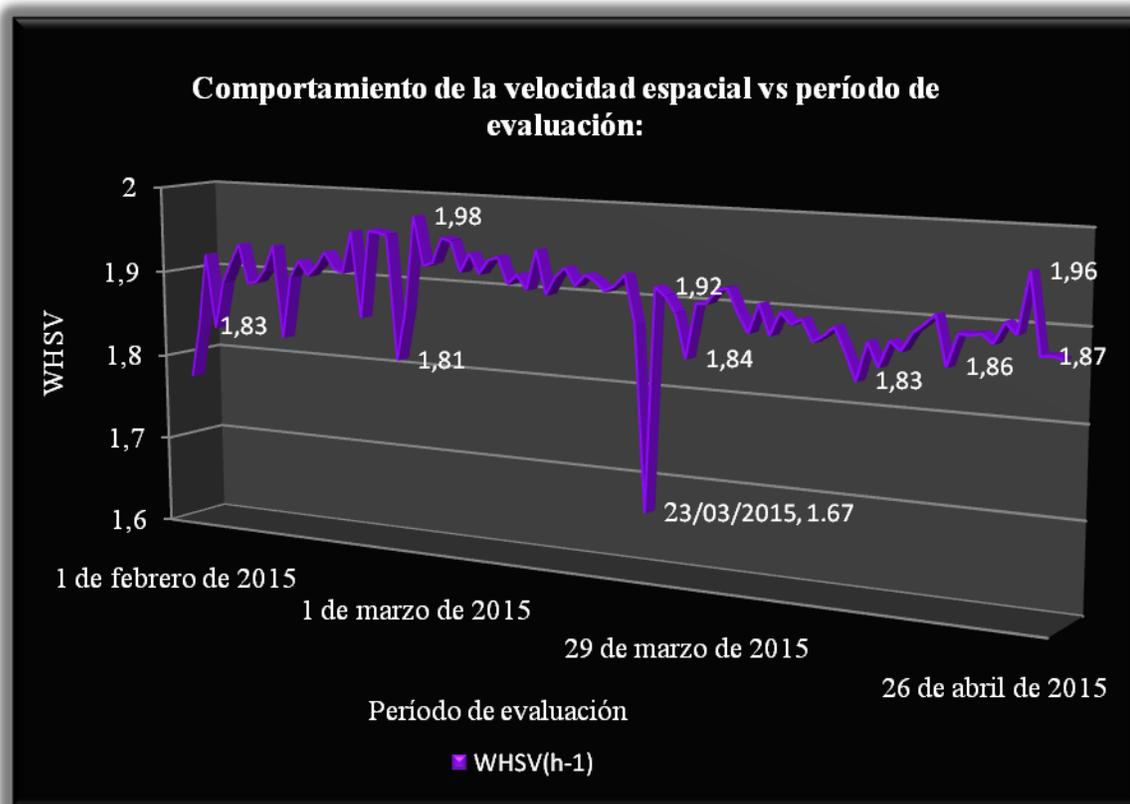


Figura 3.3: Comportamiento de la WHSV vs período de evaluación.

La figura anterior muestra el comportamiento de la velocidad espacial luego de la regeneración del catalizador durante el período de evaluación, en el cual se aprecia cierta estabilidad, aunque el día 23 de marzo como se señala en la gráfica, se refleja un valor pico de 1.67 debido a una disminución en el flujo de inyecta hasta 58.69 m³/h, provocado por fallas técnicas en los compresores. Esta disminución se traduce a un mayor tiempo de

residencia en el reactor de la materia prima lo que trae como consecuencia la operación de la unidad bajo condiciones más severas (aumento en la temperatura para mitigar el efecto producido por la disminución de la velocidad espacial) lo que aumenta la deposición de coque en el catalizador y como consecuencia la pérdida de actividad.

Para un comportamiento ideal la WHSV se tomará valores entre 2.15 y 2.25, por lo que se puede inferir que esta variable influyó positivamente en la actividad del catalizador, pues su rango de operación responde a valores de WHSV superiores a la unidad.

En la figura 3.4 se presenta el comportamiento de la composición en el período analizado.

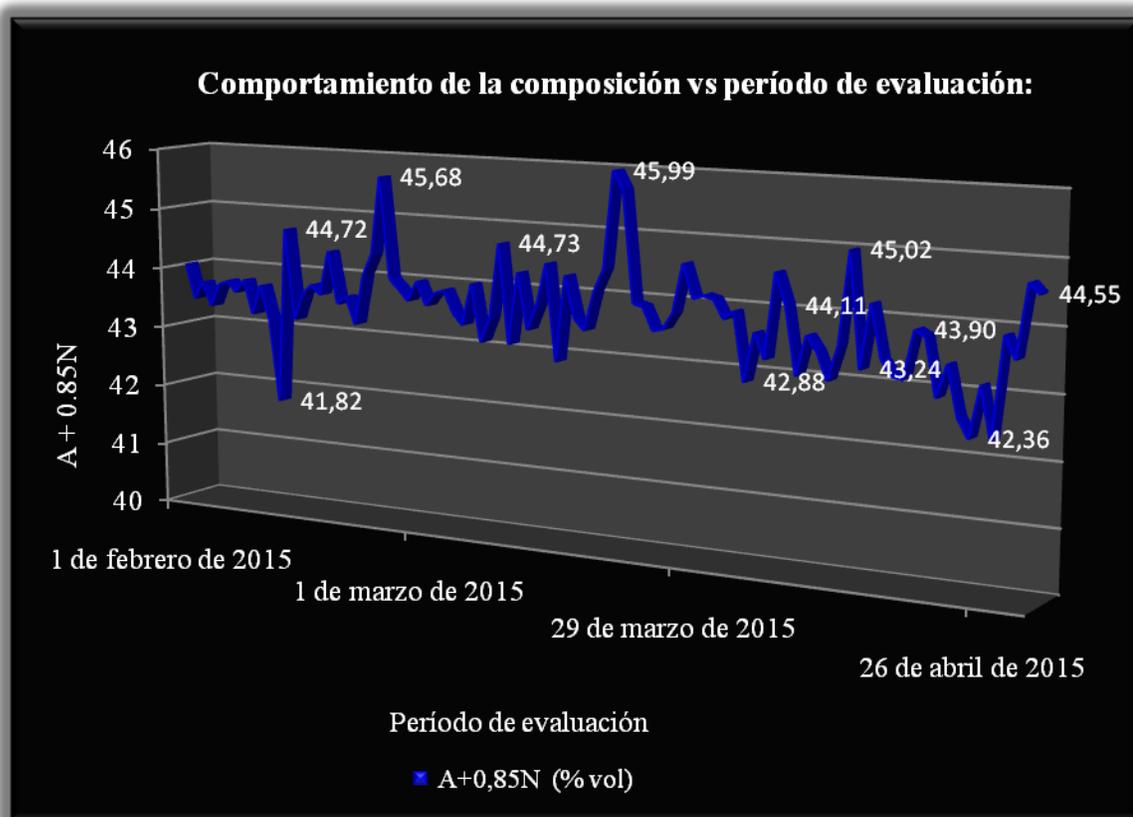


Figura 3. 4: Comportamiento de la composición (A+0.85N) vs período de evaluación.

La figura anterior muestra el comportamiento de la composición luego de la regeneración del catalizador en el mes de enero. Esta variable depende únicamente de la composición del crudo, el cual varía considerablemente al ser una mezcla Merey 16/Mesa 30 en una proporción 12/88 % vol.

Se asume que un valor bajo de $A+0.85N$ representa un contenido alto de parafinas, el cual requerirá reformar la alimentación bajo condiciones relativamente severas para la obtención de la calidad del reformado.

Por el contrario, un valor alto de $A+0.85N$ indica una proporción alta de naftenos y aromáticos, lo que permite la operación bajo condiciones de menor severidad para la misma calidad de reformado.

Con el propósito de lograr un impacto positivo en la actividad del catalizador la variable evaluada deberá mantener valores superiores a 40, para este caso podemos decir que la relación $A+0.85N$ según el comportamiento observado en la figura anterior influyó positivamente aun cuando el crudo procesado en la refinería es una mezcla.

En la figura 3.5 se presenta el comportamiento del EBP en el período analizado.

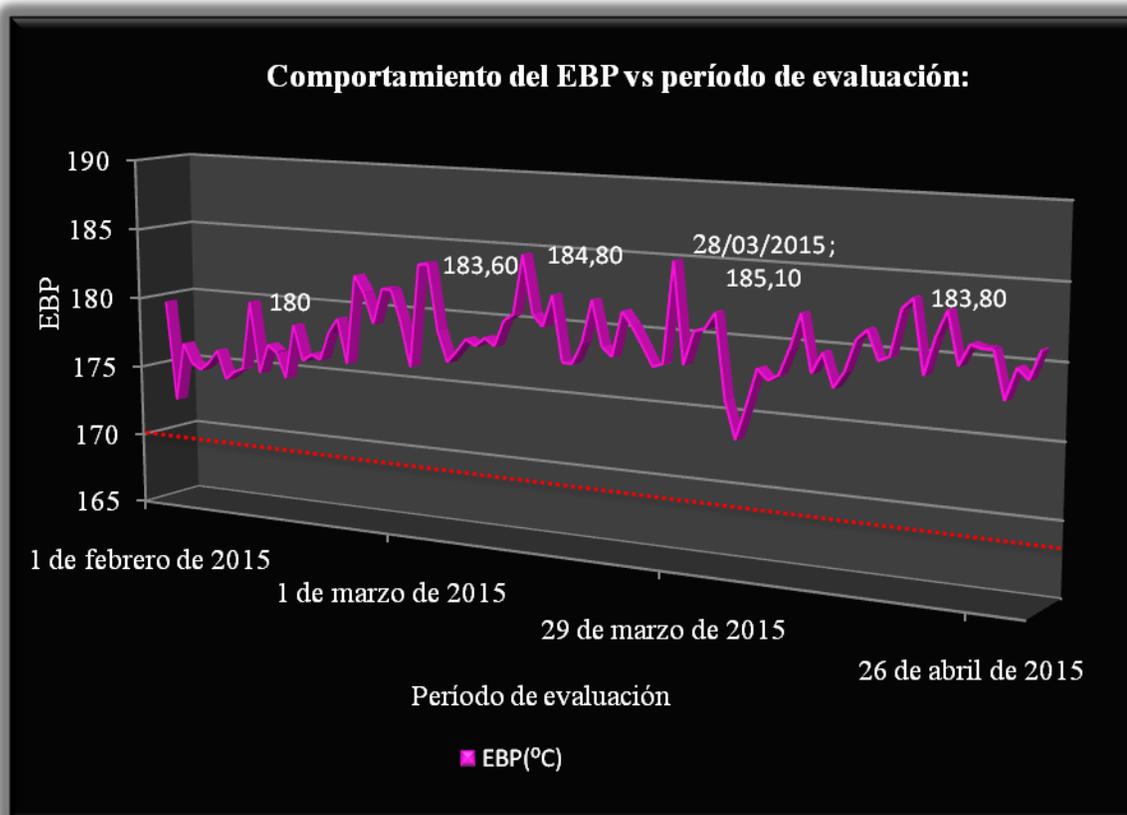


Figura 3. 5: Comportamiento del EBP vs período de evaluación.

El gráfico anterior muestra un comportamiento inestable y desacertado del punto final de ebullición luego de la regeneración del catalizador, el incremento del EBP en la alimentación proporcional a la existencia de componentes pesados (poliaromáticos y

polinaftenos), los cuales promueven las reacciones de coquificación, a su vez la pérdida del área de contacto que facilita la desactivación del catalizador. La línea roja representa el valor de temperatura que responde al comportamiento ideal de la actividad del catalizador, posibilitando un mayor período para la regeneración.

Para el caso de la presente variable podemos confirmar que su comportamiento afectó negativamente a la actividad del catalizador, donde la temperatura superó los 180 °C establecidos como temperatura final de ebullición para el corte de nafta alimentada a este proceso (corte 70 - 180 °C). Para este caso es recomendable mantener el EBP en 170°C para evitar la existencia de ciclohexano promotor del benceno, agente altamente contaminante.

En la figura 3.6 se presenta el comportamiento de la WABT en el período analizado.

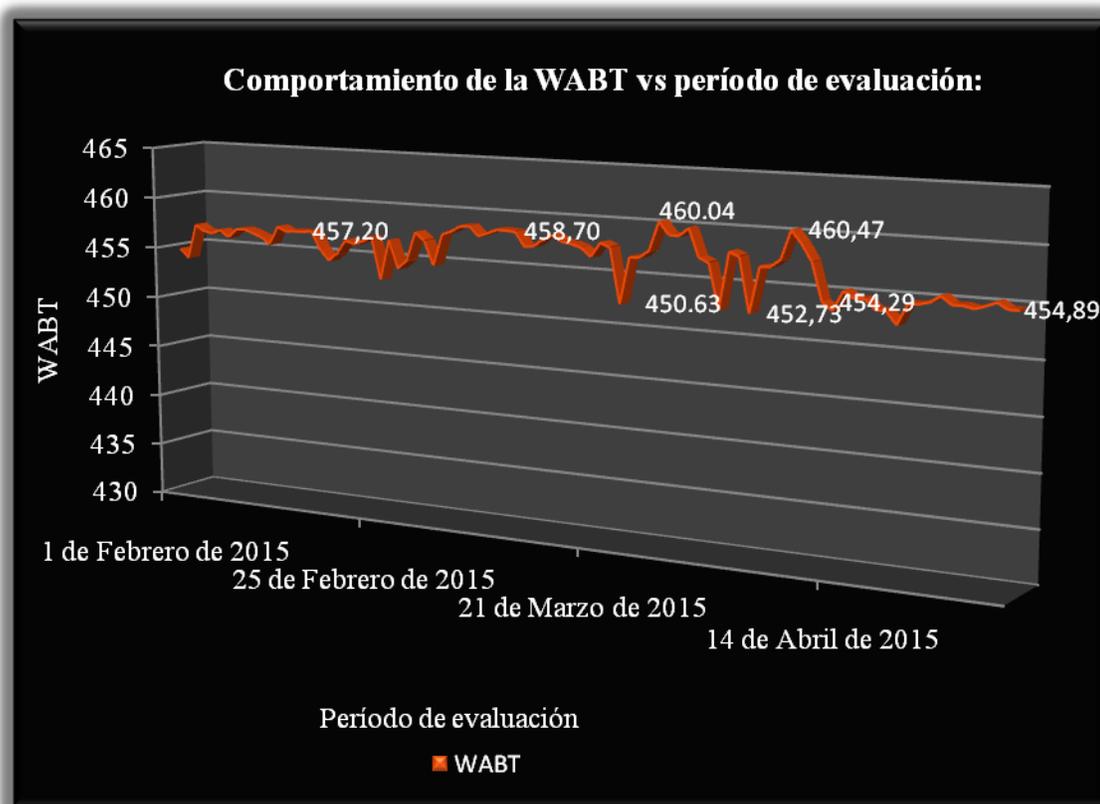


Figura 3. 6: Comportamiento de WABT vs período de evaluación.

En la figura anterior se observa el comportamiento de WABT luego de la regeneración del catalizador. Esta variable mantuvo un comportamiento estable con valores entre 450 - 460

°C, permisible si se tiene en cuenta los rangos operacionales establecidos en la tabla 2.2 para lograr el comportamiento estable de la unidad.

La WABT está directamente relacionada con el índice de octano, por tanto para lograr un mayor índice o que el mismo se mantenga estable será necesario variar la temperatura ya se en aumento o en disminución según lo requieran las condiciones de operación.

En la figura 3.7 se presenta el comportamiento de la RON en el período analizado.

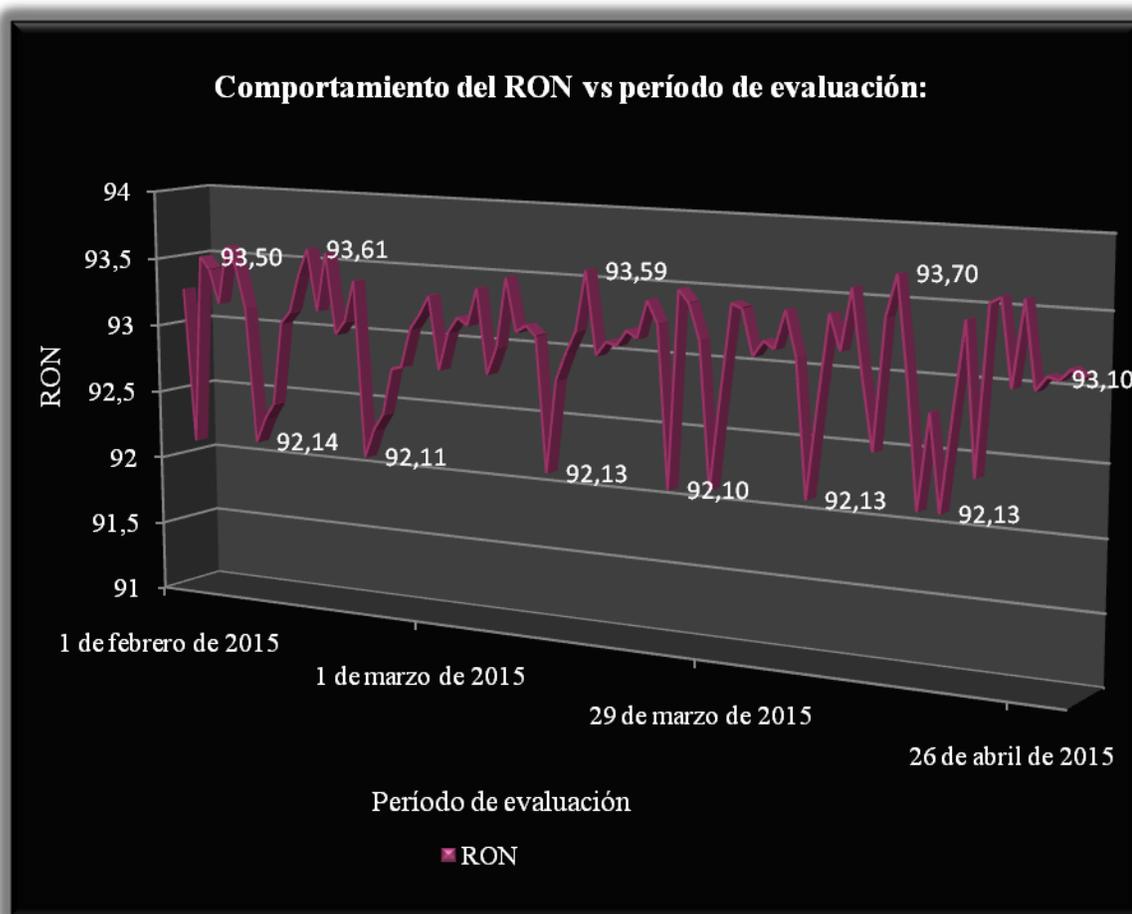


Figura 3.7: Comportamiento del Ronés período de evaluación.

En la figura anterior se observa el comportamiento del RON luego de la regeneración del catalizador. El índice de octano se mantuvo en un rango entre 92 - 93.7, lo que se traduce en un comportamiento estable de la unidad. Podemos decir que la variable evaluada influyó positivamente en el ciclo de regeneración del catalizador, ya que para un comportamiento ideal, se establece por el proveedor que el RON puede oscilar entre 92 - 98.

3.1.2 Evaluación de las variables operacionales.

La actividad del catalizador fue calculada según los valores del comportamiento de cada variable en los períodos de evaluación que se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3. 2: Relación de datos obtenidos para la evaluación.

Período	A+0.85N (% vol)	WHSV (h^{-1})	Presión (atm)	H ₂ /HC	RON	EBP (°C)
Caso base	30	1.5	15	6	94	160
1/02/2015	44.02	1.77	15.63	4.93	93.25	179.5
15/02/2015	42.92	1.9	15.7	5.18	93.61	180.7
1/03/2015	43.65	1.93	15.71	5.29	92.8	176.4
15/03/2015	43.67	1.93	15.7	5.67	93.16	180
29/03/2015	44.1	1.85	15.7	5.33	92.8	178.3
12/04/2015	43.57	1.83	16.27	5.93	92.5	179
26/04/2015	42.35	1.89	16.85	5.65	91	180

En la tabla anterior se muestran los valores que corresponden al cálculo de cada variable operacional, tomados como base para la evaluación, los mismos fueron seleccionados siguiendo un intervalo uniforme durante los tres meses de evaluación. El caso base es propuesto por el proveedor del catalizador para la evaluación, el que fue incluido en la base de datos del *software* VORC. Este programa es el encargado de graficar el comportamiento de la actividad del catalizador siguiendo el criterio sugerido por el proveedor. La razón de cada una de las variables analizadas arrojó un valor que responde a la actividad del catalizador, en la tabla 3.3 se muestran los resultados:

Tabla 3.3: Razón manifiesta de la actividad del catalizador.

Período	A+0.85N	WHSV (h^{-1})	Presión	H ₂ /HC	RON	EBP
Caso base	0.64	1.78	1	1.28	1.62	1.1
1/02/2015	1.13	1.11	1.05	0.98	1.70	0.79
15/02/2015	1.09	1.36	1.06	1.05	1.66	0.76
1/03/2015	1.12	1.34	1.06	1.08	1.75	0.87
15/03/2015	1.12	1.34	1.06	1.19	1.78	0.78
29/03/2015	1.13	1.40	1.06	1.09	1.75	0.82
12/04/2015	1.11	1.18	1.10	1.26	1.78	0.80
26/04/2015	1.08	1.37	1.14	1.18	1.90	0.78

En la tabla anterior se exponen los valores que responden a la actividad del catalizador en el período analizado, resultado obtenido teniendo en cuenta la data que responde a las condiciones reales registrados en la tabla 3.2.

Teniendo en cuenta la relación mostrada en la ecuación 2.12 se calculó los meses de actividad del catalizador para el período de evaluación definido en la tabla 3.2. En la figura 3.8 se muestra la tendencia de la actividad en el período evaluado.

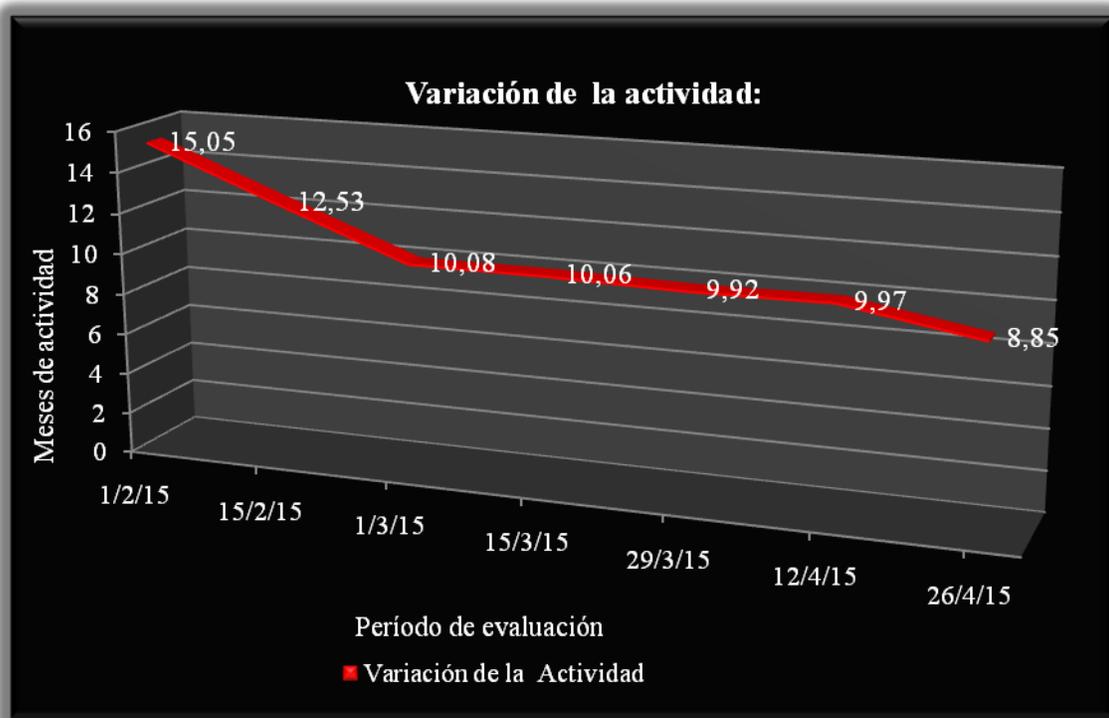


Figura 3.8: Variación de la actividad vs período de evaluación.

En la figura anterior se muestra el comportamiento de la actividad del catalizador durante el período de evaluación, donde se observa el decrecimiento pronunciado desde el 1 de febrero al 1 de marzo, motivado por el incremento en la severidad del proceso con el objetivo de aumentar el índice de octano. Posteriormente se observa un comportamiento lineal que manifiesta estabilidad en el proceso, para nuevamente manifestar un descenso motivado por la influencia de la presión al aumentar de 15.7 a 16.85 atm para mantener el índice de octano en el rango establecido en la tabla 2.2 –Rangos de operación.

En la figura anterior se observa la pérdida de actividad del catalizador a medida que transcurre el período de evaluación, lo cual es lógico y ha quedado demostrado durante la evaluación de las variables operacionales, pues de una forma u otra todas han tenido una marcada incidencia en el proceso de desactivación del catalizador, aunque las variaciones de la temperatura para buscar el cumplimiento de los estándares de calidad para las gasolinas referido al índice de octano han tenido un mayor impacto.

3.1.3 Valoración del impacto de las variables operacionales:

Teniendo en cuenta la evaluación antes realizada se pudo determinar que las variables de mayor influencia en la actividad del catalizador fueron el EBP y RON el cual responde a la variación de la temperatura, por consiguiente para tener una valoración clara de su impacto en la pérdida de actividad del catalizador será necesario desarrollar el diagrama lateral del procedimiento propuesto, bajo los mismos principios anteriores y estableciendo como predeterminadas y constantes un valor de EBP= 180 °C , con el objetivo de alcanzar la estabilidad en el índice de octano RON= 94.

Tabla 3.4: Relación de datos obtenidos para la evaluación.

Período	A+0.85N	WHSV	Presión	H ₂ /HC	RON	EBP
Caso base	30	1.5	15	6	94	180
1/02/2015	44.02	1.77	15.63	4.93	94	180
15/02/2015	42.92	1.9	15.7	5.18	94	180
1/03/2015	43.65	1.93	15.71	5.29	94	180
15/03/2015	43.67	1.93	15.7	5.67	94	180
29/03/2015	44.1	1.85	15.7	5.33	94	180
12/04/2015	43.57	1.83	16.27	5.93	94	180
26/04/2015	42.35	1.89	16.85	5.65	94	180

En la tabla anterior se muestra el comportamiento real de las variables operacionales manteniendo constante el EBP y el RON, variables de mayor influencia sobre la desactivación del catalizador según se muestran en el gráfico 3.5 y 3.7 respectivamente.

Tabla 3.4: Razón manifiesta de la actividad del catalizador.

Período	A+0.85N	WHSV	Presión	H ₂ /HC	RON	EBP
Caso base	0.64	1.78	1	1.28	1.62	1.1
1/02/2015	1.61	1.11	1.05	0.98	1.70	0.78
15/02/2015	1.61	1.36	1.06	1.05	1.66	0.78
1/03/2015	1.61	1.34	1.06	1.08	1.75	0.78
15/03/2015	1.61	1.34	1.06	1.19	1.78	0.78
29/03/2015	1.61	1.40	1.06	1.09	1.75	0.78
12/04/2015	1.61	1.18	1.10	1.26	1.78	0.78
26/04/2015	1.61	1.37	1.14	1.18	1.90	0.78

En la tabla anterior se muestra la razón de la actividad del catalizador para las variables constantes de EBP y RON. Al graficar este comportamiento se puede observar una recuperación en cuanto a la desactivación del catalizador.

Por supuesto esta variación nos permite determinar los meses de actividad del mismo y en consecuencia se realizará una mejor programación para la regeneración del catalizador.

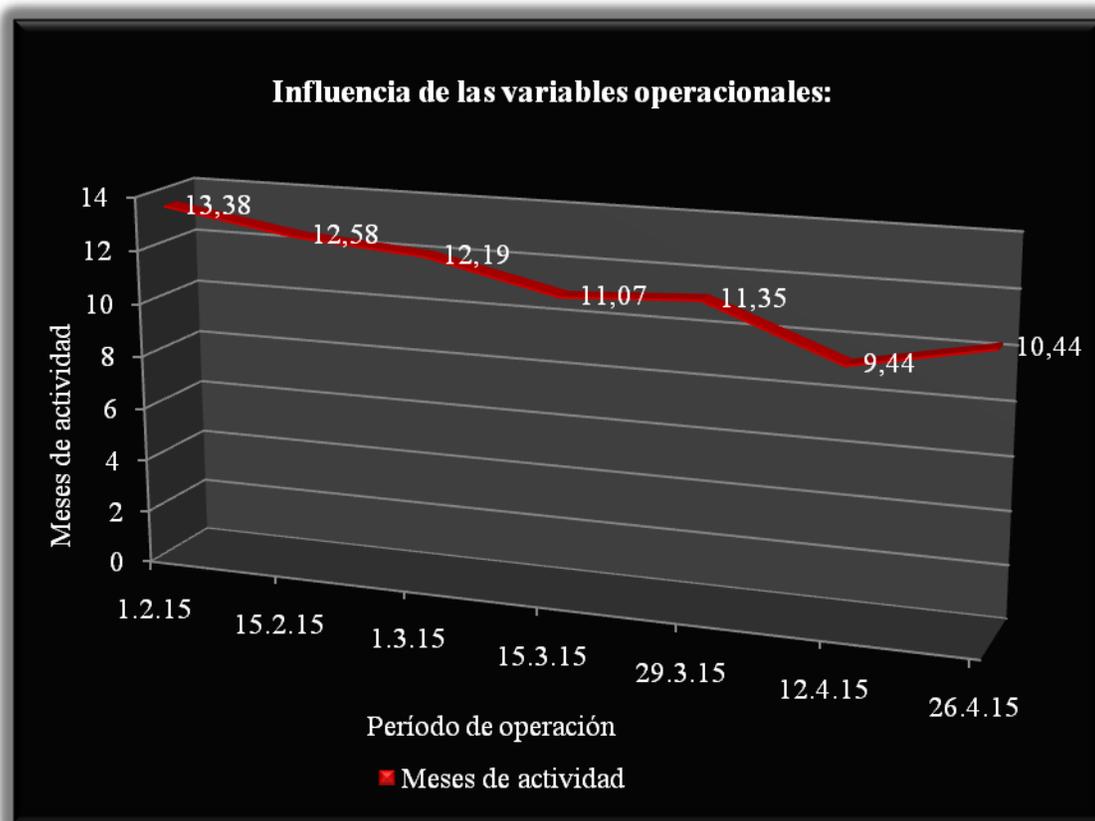


Figura 3. 9: Valoración de la influencia de las variables operacionales.

En la figura anterior puede comprobarse una mayor estabilidad de la actividad de catalizador luego de la regeneración el 1 de febrero del 2015, a partir del 15 de febrero la desactivación fue menos manifiesta hasta llegar al 30 de abril con una recuperación de la actividad catalítica aproximadamente de dos meses con respecto a los valores obtenidos en la evaluación antes realizada y reflejada en la figura 3.8. Lo anterior demuestra que la valoración del impacto provocado por las variables RON y EBP es el de mayor peso. Por consiguiente sobre ellas se debe trabajar en aras de prolongar la actividad del catalizador.



Conclusiones

Conclusiones:

1. Para la evaluación de las variables operacionales fue aplicado el procedimiento propuesto en el segundo capítulo, reportando los siguientes resultados:

- Las variables operacionales de mayor incidencia en la desactivación del catalizador fueron: La relación el WABTy la EBP (temperatura), siendo esta última la más representativa.
- Se pudo definir el tiempo restante de actividad del catalizador (8.85 meses), en consecuencia podrá programarse el período de regeneración. Esto tributa a un mayor control de la vida útil del mismo.
- Con la valoración de la influencia de las variables operacionales se comprueba que el WABT y la EBP propiciaron la pérdida de actividad 2 meses antes de lo esperado.

2. Con la ayuda del *software* VORC, diseñado bajo las condiciones de *Excel*, se logró evaluar el comportamiento operacional del proceso de reformación catalítica. Este *software* constituye un aporte técnico de gran significación para el trabajo de los tecnólogos.

3. Los resultados obtenidos con el procedimiento propuesto y la aplicación del *software* diseñado a tal efecto validan ambas propuestas, a su vez responden la interrogante planteada y corroboran la hipótesis del trabajo.



Recomendaciones

Recomendaciones:

Se recomienda la aplicación del procedimiento propuesto en el presente trabajo, por los especialistas que laboran en el área de tecnología para una mejor toma de decisiones y control del tiempo de actividad del catalizador.

Se recomienda la utilización de software VORC para la agilización y sistematización de los análisis referidos al comportamiento de los catalizadores.



Referencias Bibliográficas

Referencias bibliográficas:

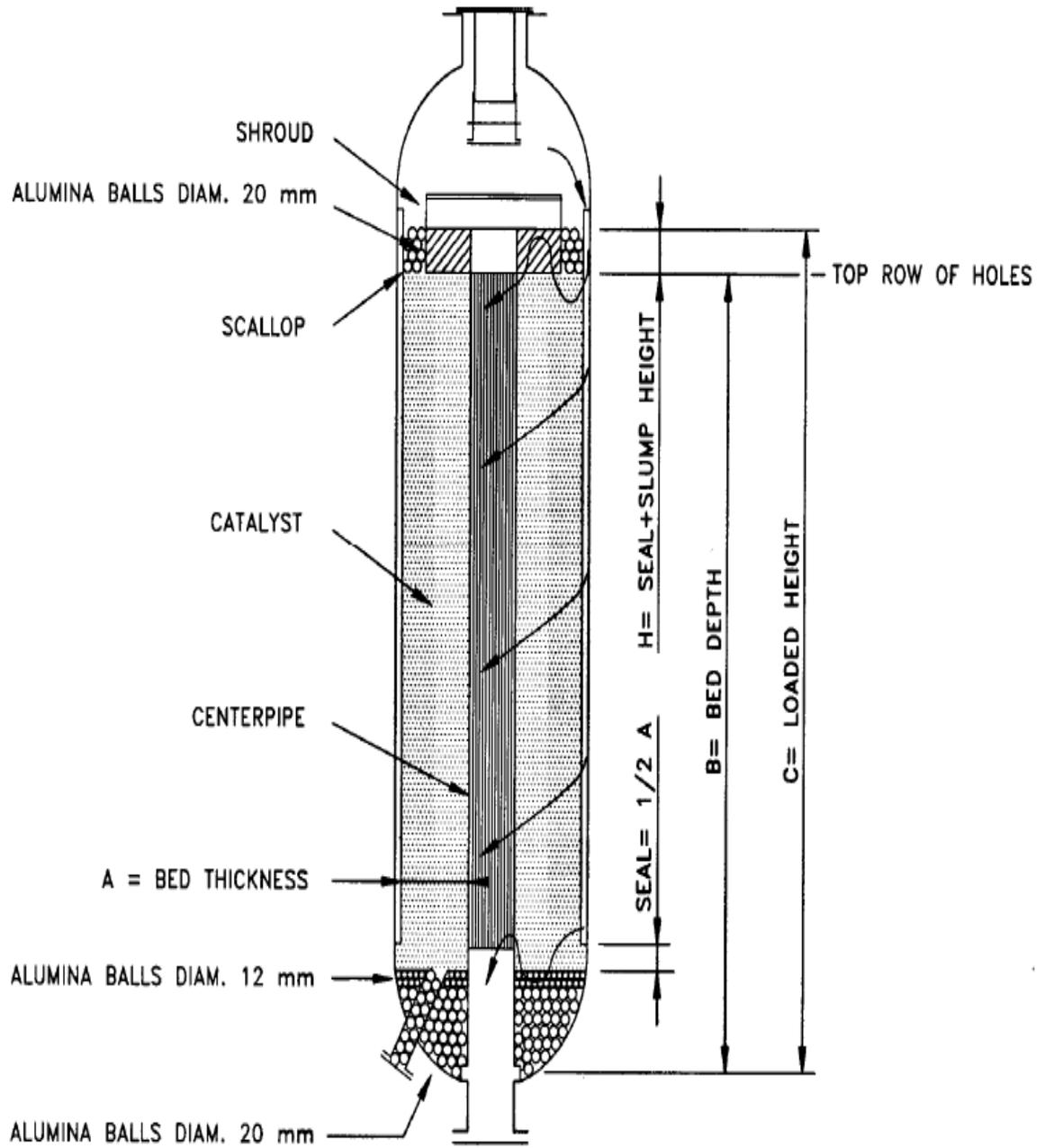
- Ancheyta & Villafuerte. (2012). Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining.
- Argyle, M. D. & Bartholomew, C. H. (2015). Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. USA: Brigham Young University.
- ASTM D 4052. (2012). ASTM D 4052. Sociedad Americana de Ensayo de Materiales. ASTM D 5134. (2008). Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphtha's through n - Nonane by Capillary Gas Chromatography. Sociedad Americana de Ensayo de Materiales.
- August. (2003). Naphtha Hydrotreating process General Operating Manual UOP.
- Cabo, D. (2012). Estructura y análisis de catalizadores. Universidad de Venezuela.
- Capote, H. (2011). Procedimiento para la regeneración.
- Cerutti, A. (2011). La Refinación del Petróleo (Vol. Tomo II). Instituto Argentino del Petróleo y Gas.
- Córdova, C. (2009). Estudio de Catalizadores Bimetálicos de como Modificados Con Fósforo soportados en tamices moleculares mesoporosos mcm - 41 puro de óxido de silicio y su aplicación en reacciones de hidrodesulfuración (investigación). Universidad de Oriente, Venezuela.
- Cortázar, R. (2014). Isomerización. Fórum Nacional.
- Cuijpers, H. (2005). Responsiveness. ALBEMARLE Catalysts, (61).
- Deves, J. (2002). Diseño de Reactores. New York.
- DEVES, J. (2008). Procatalyse Catalysts RG Series Catalyst Handbook. IFP.
- Escalona, A. (2010). Hidrofinación de Nafta. Curso integrador, Politécnico del petróleo.
- Espín, D. E. M. (2013). Simulación de la unidad de reformado catalítico de la refinería estatal esmeraldas (investigación). Universidad Politécnica De Madrid, Madrid.
- Fahim. (2010). Fundamentals of Petroleum Refining. Oxford: Elsevier B. V.
- Felder, R. M & Rousseau, R. W. (2005). Elementary Principles of Chemical Processes (third edition.). United States of America: John Wiley and Sons.

- Fierro, J. L. (2006). Metal Oxides Chemistry and Applications. Boca Raton, London, New York: Taylor & Francis Group.
- Proceso Tecnológico Sección - 200. (2007).
- Fogler, H. S. (2009). Elements of Chemical Reaction Engineering (Third edition.). New Jersey: Prentice - Hall International, Inc.
- Frost, T. (2007). Catalyst Handbook for destillates Hydrotreatment.
- García, F, & Garcés, P. (2015). La Industrialización del petróleo en América Latina y el Caribe. OLADE, 7 - 20.
- Hernández, E. (2013). Características de los catalizadores. Curso para tecnólogos, Politécnico del petróleo.
- IFP. (2007a). Catalyst Catalysts RG Series Catalyst Handbook.
- IFP. (2007b). HR series Catalyst Handbook for Destillates Hydrotreatment.
- Institute Standard Organization. (2006). ISO - NC - 17025.
- Jr. Sowa, J. R. (2005). Catalysis of Organic Reactions (First edition). New York: Taylor and Francis Group.
- Kuribreña, J. A. M & Bautista, A. D. (2015). Prospectiva del mercado del petróleo crudo 2010 - 2025. SENER, 10 - 21.
- Levenspiel, O. (1999). Ingeniería de las Reacciones Químicas (Third edition.). New York: John Wiley and Sons.
- Lloyd, L. (2010). Handbook of industrial Catalysts (First edition). Springer.
- Marafi, M, Stanislaus, A& Furimsky, E. (2010). Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts (First edition). Ámsterdam: Elsevier B. V.
- Martín, F. (2014). Conociendo la refinería "Camilo Cienfuegos". Curso introductorio para operadores.
- Matar, S, & Hatch, L. (2000). Chemistry of Petrochemical Processes (Second Edition). Houston, Texas: Gulf Publishing Company.
- Maxwell, J. B. (1968). Data book on Hydrocarbons Application to process engineering (1950). Florida: Van Nostrand, Princeton, N. J.

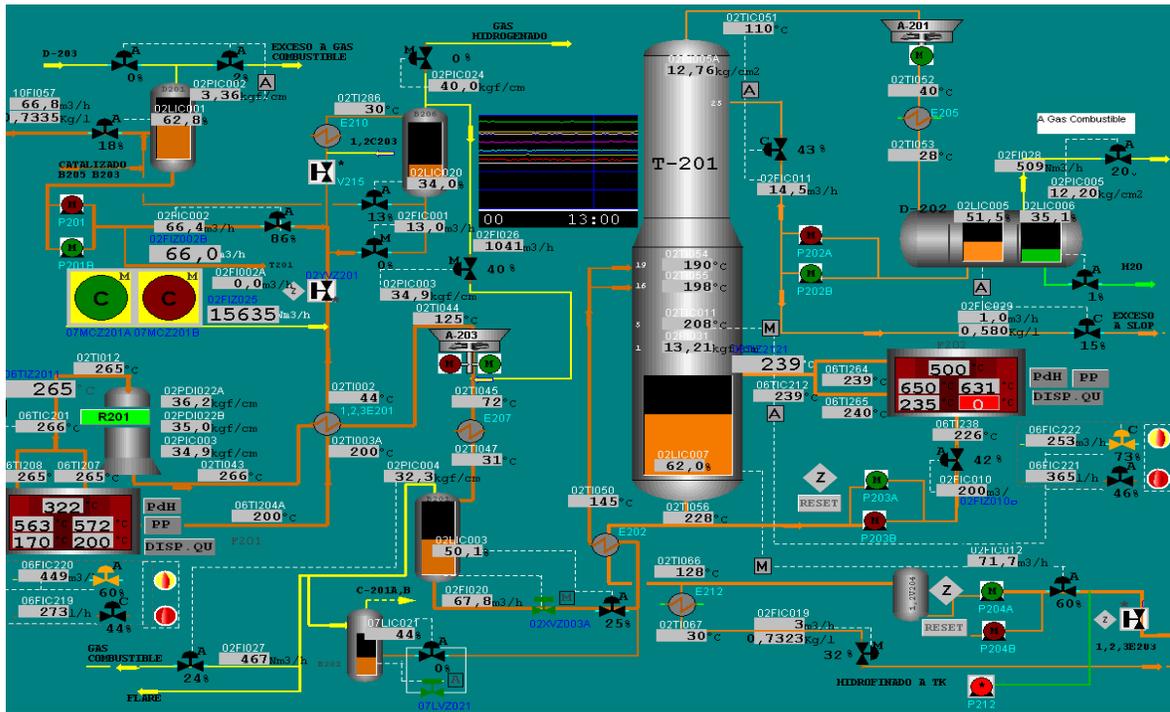
Referencias Bibliográficas

- Meyers, R. A. (2010). Handbook of petroleum Refining Processes (Second edition). New York, San Francisco: McGraw - Hill.
- Modak, J. M. (2013). Chemical Reaction Engineering. Indian Institute of Science, Bangalore.
- Mott, C. (2012). Catalysts Courier Autumn. ALBEMARLE Catalysts, (Issue69).
- Mott, C, Clewes, B, & Howell, D. (2010). Courier Catalysts. Integrating our strengths. ALBEMARLE Catalysts, (Issue 58).
- Murillo, J, M. (20011). Resolución sobre los Lineamientos de la PolíticaEconómica y Social del Partido y la Revolución.
- NC ASTM D 86. (2010). NC ASTM D 86.
- Nicols, J. (2011). Focusing on the rare earth metals price crisis the driving force behind specialty resins. ALBEMARLE Catalysts, (Issue 78).
- Pahissa, A. H. (2003). Telas de carbón como soporte de catalizadores bimetálicos Pt - Sn. Efectopromotor de TiO₂ (investigación). Universidad de Alicante, Alicante.
- Pérez, F. (2014). Reactores de Reformación. Curso para la formación integral de los tecnólogos, Politécnico del petróleo.
- Perry, R. (2008). Chemical Engineers Handbook (8th Edition). McGraw - Hill Book Company.
- Pujadó, P. R, & Jones, D. S. J. (2006). Handbook of Petroleum Processing. springer.
- Richardson, J. F, HARKER, J. H, & BACKHURST, J. R. (2002). Chemical engineering (fifth edition. Vol2). New York: BUTTERWORTH HEINEMANN.
- Rudin, M. (1981). Proyecto Ejecutivo.
- Smith, J. (1991). Ingeniería de la Cinética Química (6 edición). New York, San Francisco: McGraw - Hill Book Company.
- Sol, M. P. (2012). Manual del petróleo.
- Sol, M. P. (2015). Desactivación del catalizador.
- Suciu, G. C. (1978). Progrese in Procesele De Prelucrare a Hidrocarburilor. Moscú: Tehnicà.

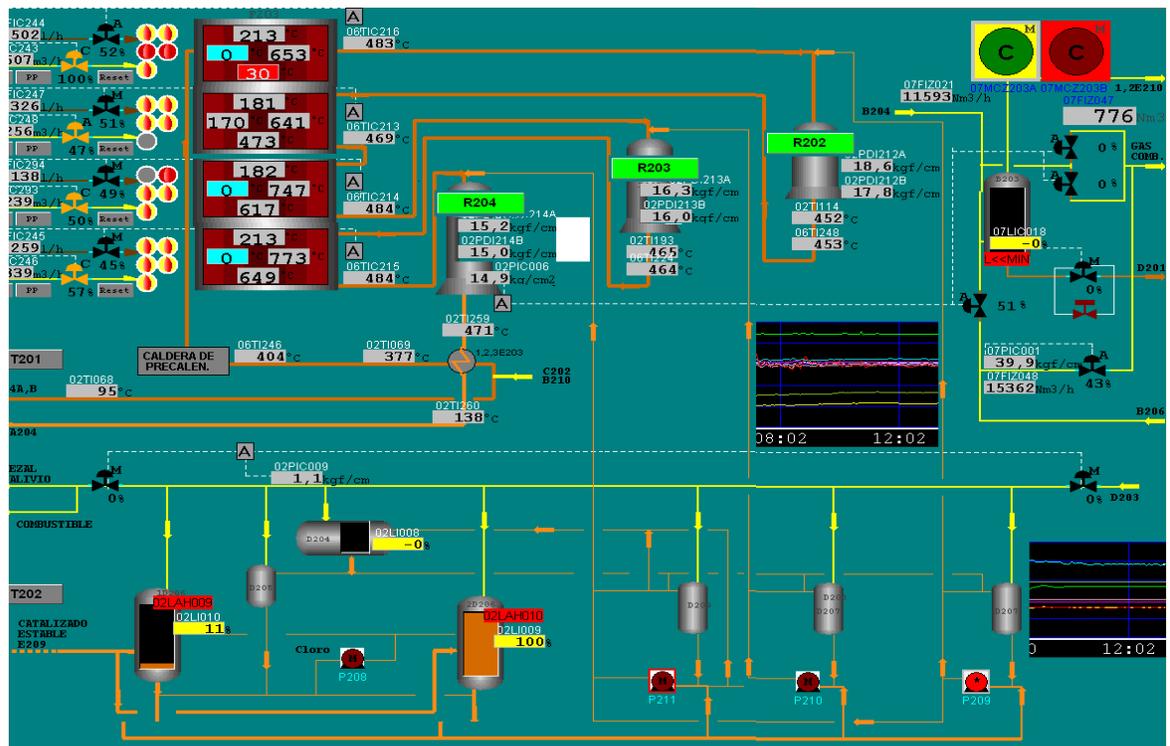
Anexo 1: Reactor de flujo radial.



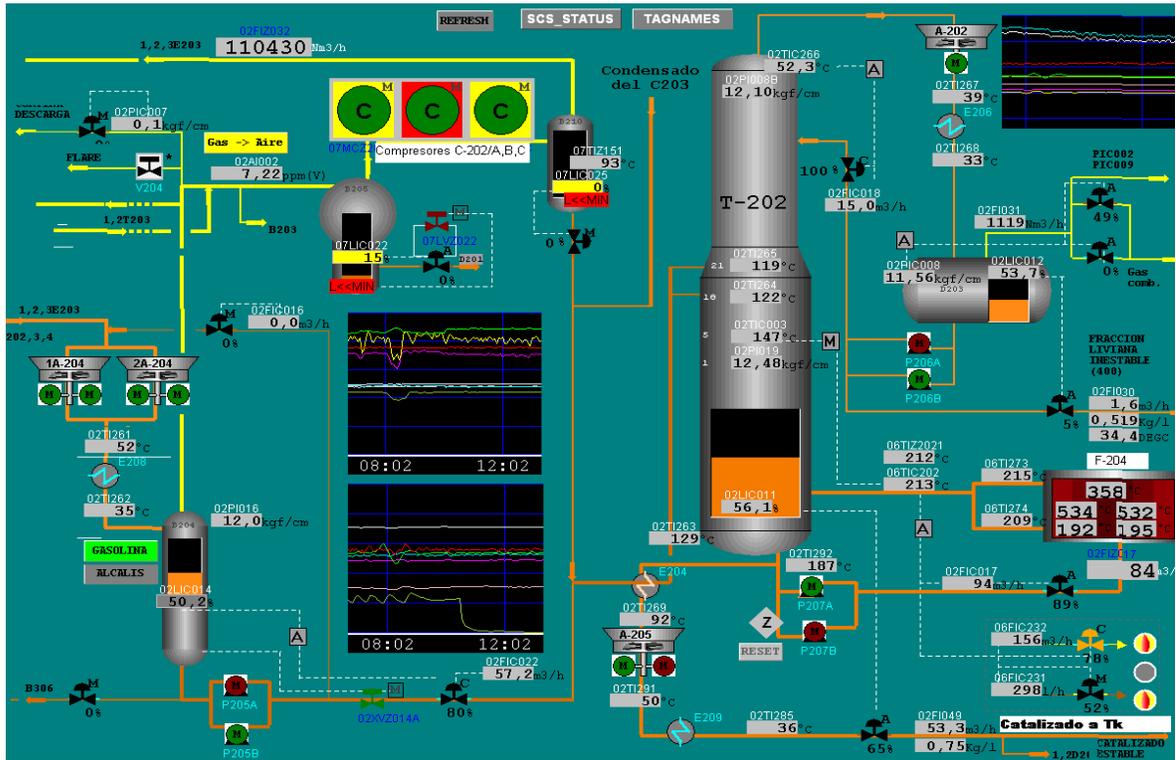
Anexo 2: Diagrama del bloque 1 (Hidrofinación de nafta).



Anexo 3: Reactores de reformación catalítica.



Anexo 4: Torre estabilizadora T - 202.



VORC

Variables Operacionales de Reformación Catalítica



Cálculo de las variables operacionales



Cálculo de la actividad del catalizador



Comportamiento de la actividad



Influencia de las variables operacionales



Influencia en la actividad

Gráficas del comportamiento de las variables operacionales:



Relación H₂/HC



WHSV



EBP



Presión



A+0.85N



RON

VORC

Volumen del Catalizador 45,1 m³
Peso 31,19 T

Fecha	Codiciones de Operación																Especificaciones					Variables Operacionales											
	Nafta de inyectar (T/h)				Flujo de H ₂		R-202				R-203				R-203				Rango de Destilación (ASTM)														
	(T/h)	(kg/h)	(mol/h)	(m ³ /h)	(m ³ /h)	Pureza (%)	T _{entrada} (°C)	T _{salida} (°C)	P _{entrada} (kgf/cm ²)	P _{salida} (kgf/cm ²)	T _{entrada} (°C)	T _{salida} (°C)	P _{entrada} (kgf/cm ²)	P _{salida} (kgf/cm ²)	T _{entrada} (°C)	T _{salida} (°C)	P _{entrada} (kgf/cm ²)	P _{salida} (kgf/cm ²)	°API	Masa Molar (kg/mol)	Aromático	Naftenos	10%	50%	90%	100%	WABT	Relación H/HC	WHSV (h ⁻¹)	A+0.85N (% vol)	Presión (atm)	EBP(°C)	RON
01/02/2015 08:00	55.04	55037.24	460.52	62.31	52281.36	97.20	470.25	420.03	16.34	16.21	470.58	431.20	15.56	15.48	470.53	445.73	15.16	15.06	0.75	119.51	18.11	30.48	96.90	115.20	155.00	179.50	454.58	4.93	1.77	44.02	15.63	179.50	93.25
02/02/2015 08:00	56.96	56958.34	479.88	64.48	53799.68	96.76	470.00	417.66	16.40	16.27	469.72	429.41	15.58	15.51	469.08	446.14	15.17	15.06	0.75	118.69	17.92	30.02	92.60	112.60	150.00	172.30	453.74	4.84	1.83	43.44	15.67	172.30	92.10
03/02/2015 08:00	59.65	59651.73	498.64	67.53	54853.00	96.26	471.76	420.54	16.49	16.35	471.87	429.79	15.60	15.51	472.10	452.37	15.13	15.01	0.75	119.63	18.95	29.14	94.50	113.50	152.70	176.50	457.11	4.73	1.92	43.72	15.68	176.50	93.50
04/02/2015 08:00	56.94	56939.40	476.43	64.46	60270.81	96.29	471.60	419.54	16.49	16.35	472.00	429.49	15.62	15.54	471.53	451.42	15.18	15.06	0.75	121.54	18.79	28.87	102.10	116.10	151.30	175.10	456.58	5.44	1.83	43.33	15.70	175.10	93.41
05/02/2015 08:00	58.65	58650.98	494.14	66.40	60287.06	95.59	472.28	421.48	16.52	16.38	472.03	428.86	15.63	15.54	470.94	451.26	15.17	15.05	0.75	120.76	18.74	29.37	97.60	115.80	155.50	174.70	456.40	5.21	1.89	43.70	15.72	174.70	93.16
06/02/2015 08:00	59.41	59411.80	496.63	67.26	63121.40	96.40	471.34	420.43	16.58	16.43	471.93	428.34	15.65	15.56	471.42	452.68	15.18	15.05	0.75	119.45	18.84	29.33	94.10	114.40	154.60	175.30	456.77	5.47	1.91	43.77	15.74	175.30	93.59
07/02/2015 08:00	60.11	60108.81	494.58	68.05	60464.68	96.79	472.12	419.72	16.55	16.41	471.91	427.95	15.63	15.55	471.60	450.56	15.16	15.04	0.75	121.00	18.60	29.41	98.50	116.10	152.60	176.20	456.14	5.28	1.93	43.60	15.72	176.20	93.44
08/02/2015 08:00	58.69	58687.57	491.30	66.44	64771.36	96.55	473.01	427.28	16.60	16.45	471.21	429.30	15.66	15.57	468.47	454.61	15.18	15.05	0.75	119.28	18.70	29.54	93.60	112.30	148.80	174.20	456.96	5.68	1.89	43.81	15.75	174.20	93.14
09/02/2015 08:00	58.78	58784.26	492.11	66.55	58773.64	96.03	472.33	420.62	16.47	16.33	471.86	429.20	15.59	15.51	472.57	451.78	15.15	15.03	0.75	119.16	18.45	29.18	93.80	112.70	153.10	174.80	457.02	5.12	1.89	43.25	15.68	174.80	92.14
10/02/2015 08:00	59.25	59253.24	494.33	67.08	57781.38	96.41	472.48	420.10	16.48	16.34	471.94	428.63	15.60	15.52	471.87	451.75	15.14	15.03	0.75	119.45	18.77	29.38	94.30	113.20	154.00	175.10	456.71	5.03	1.91	43.74	15.69	175.10	92.32
11/02/2015 08:00	60.13	60126.32	503.10	68.07	57607.25	96.93	472.00	418.50	16.50	16.36	471.87	428.40	15.61	15.52	471.51	451.55	15.14	15.03	0.75	119.87	18.55	28.94	96.80	115.30	151.50	180.00	456.39	4.95	1.93	43.15	15.69	180.00	92.44
12/02/2015 08:00	56.79	56788.37	474.47	64.29	58978.40	96.59	469.65	418.20	16.44	16.30	469.63	428.56	15.58	15.50	471.00	451.39	15.13	15.02	0.75	119.51	17.42	28.70	92.20	112.20	150.60	174.90	455.74	5.36	1.83	41.82	15.66	174.90	93.05
13/02/2015 08:00	59.05	59053.70	493.64	66.85	60605.12	96.91	471.78	424.15	16.50	16.36	472.37	430.10	15.61	15.53	472.10	452.63	15.15	15.03	0.75	119.69	18.95	30.32	95.00	114.00	152.00	177.00	457.51	5.31	1.90	44.72	15.69	177.00	93.14
14/02/2015 08:00	59.65	59651.73	500.36	67.53	59478.54	96.89	471.76	420.54	16.49	16.35	471.87	429.79	15.60	15.51	472.10	452.37	15.13	15.01	0.75	119.63	18.54	29.04	94.50	113.50	152.70	176.50	457.11	5.14	1.92	43.22	15.68	176.50	93.41
15/02/2015 08:00	59.14	59137.11	496.04	66.95	59429.84	96.90	471.83	419.72	16.52	16.37	471.92	429.88	15.62	15.53	471.79	453.04	15.15	15.03	0.75	119.22	19.20	28.79	92.90	111.60	149.20	180.00	457.20	5.18	1.90	43.67	15.70	180.00	93.61
16/02/2015 08:00	59.49	59490.72	497.29	67.35	60077.38	95.98	470.94	418.77	16.52	16.38	472.04	428.88	15.62	15.54	471.96	453.11	15.15	15.03	0.75	119.63	19.17	29.00	97.00	115.30	154.60	178.60	457.19	5.18	1.91	43.82	15.71	178.60	93.16
17/02/2015 08:00	60.03	60032.75	502.32	67.96	60552.15	96.08	471.74	418.29	16.54	16.40	471.95	429.28	15.62	15.54	472.29	453.52	15.15	15.03	0.75	119.51	18.93	29.11	91.20	113.80	150.80	176.10	457.33	5.17	1.93	43.67	15.71	176.10	93.59
18/02/2015 08:00	59.45	59449.68	494.02	67.30	58217.14	96.25	469.77	416.50	16.48	16.34	471.76	428.08	15.60	15.52	471.10	450.31	15.15	15.03	0.75	120.34	19.47	29.33	95.60	113.50	151.40	176.60	455.61	5.06	1.91	44.40	15.69	176.60	93.00
19/02/2015 08:00	59.35	59345.27	489.51	67.18	57431.24	96.14	470.40	416.26	16.46	16.32	471.72	428.33	15.58	15.50	469.48	448.30	15.14	15.02	0.75	121.24	18.86	29.05	97.90	115.90	152.40	176.30	454.58	5.04	1.91	43.55	15.67	176.30	93.10
20/02/2015 08:00	60.85	60852.29	507.67	68.89	58561.00	96.35	470.23	416.10	16.00	16.20	416.97	428.41	15.58	15.05	469.83	450.32	15.14	15.02	0.75	119.87	19.04	28.98	94.40	114.10	152.90	178.30	455.32	4.96	1.96	43.67	15.50	178.30	93.40
21/02/2015 08:00	57.76	57755.52	482.79	65.38	59010.72	97.25	471.34	420.81	16.47	16.33	472.16	429.53	15.59	15.51	471.85	451.08	15.14	15.02	0.75	119.63	18.25	29.39	96.70	114.50	154.30	179.30	456.65	5.31	1.86	43.23	15.68	179.30	92.11
22/02/2015 08:00	60.90	60901.56	505.83	68.95	58806.43	96.69	469.73	418.51	16.53	16.39	472.31	429.72	15.62	15.54	471.47	450.99	15.15	15.03	0.75	120.40	18.83	29.68	95.90	114.50	153.80	176.20	456.35	5.02	1.96	44.06	15.71	176.20	92.32
23/02/2015 08:00	60.87	60869.50	502.33	68.91	60629.70	96.45	468.41	419.45	16.58	16.44	471.99	430.15	15.64	15.56	472.22	451.49	15.16	15.03	0.75	121.17	18.82	30.11	95.60	117.20	159.10	182.50	456.72	5.20	1.96	44.41	15.73	182.50	92.44
24/02/2015 08:00	60.77	60772.80	505.09	68.80	62362.67	96.53	469.18	419.73	16.57	16.43	471.91	430.44	15.64	15.55	472.49	452.52	15.16	15.03	0.75	120.32	18.73	31.71	95.40	117.10	158.15	181.30	457.19	5.32	1.95	45.68	15.73	181.30	92.78
25/02/2015 08:00	56.34	56338.76	476.76	63.78	69727.60	96.67	468.57	421.35	16.37	16.23	472.11	430.85	15.46	15.38	461.91	448.88	15.00	14.88	0.75	118.17	18.33	30.24	93.60	113.50	155.10	179.20	453.11	6.31	1.81	44.03	15.55	179.20	92.80
26/02/2015 08:00	58.21	58209.40	483.00	65.90	57902.80	97.21	467.02	433.87	16.25	16.10	469.73	438.16	15.26	15.17	473.56	452.55	14.75	14.62	0.75	120.52	18.28	30.11	95.70	117.60	158.50	181.70	458.99	5.20	1.87	43.87	15.36	181.70	93.08
27/02/2015 08:00	61.52	61519.12	510.46	69.64	60812.24	97.14	465.94	422.04	16.51	16.37	472.63	429.03	15.61	15.53	468.87	446.99	15.15	15.03	0.75	120.52	18.53	29.61	95.70	117.60	158.50	181.70	454.32	5.17	1.98	43.70	15.70	181.70	93.19
28/02/2015 08:00	59.79	59787.29	498.05	67.68	60782.00	97.65	470.64	423.32	16.53	16.39	472.62	431.35	15.62	15.54	473.84	452.71	15.15	15.03	0.75	120.04	18.87	29.59	95.00	115.40	156.50	179.50	458.16	5.32	1.92	44.02	15.71	179.50	93.33
01/03/2015 08:00	59.91	59913.76	500.34	67.83	61494.31	96.41	470.59	422.18	16.54	16.40	472.36	431.12	15.62	15.54	472.91	453.27	15.15	15.03	0.75	119.75	19.60	28.29	94.86	114.60	153.30	176.40	457.92	5.29	1.93	43.65	15.71	176.40	93.30
02/03/2015 08:00	60.80	60802.23	500.28	68.83	62057.24	96.93	469.01	421.39	16.57	16.43	471.76	430.20	15.64	15.55	472.12	452.77	15.16	15.03	0.75	121.54	19.03	29.21	98.40	119.10	161.30	183.60	457.18	5.37	1.96	43.86	15.73	183.60	93.08
03/03/2015 08:00	60.72	60716.33	495.62	68.74	61659.06	96.59	466.04	417.61	16.56	16.42	472.19	427.35	15.63	15.55	469.72	449.77	15.15	15.03	0.76	122.51	18.60	29.78	101.70	119.30	154.40	183.70	454.85	5.36	1.95	43.91	15.72	183.70	93.19
04/03/2015 08:00	59.66	59655.79	487.20	67.54	64668.41																												



VORC

Variables Operacionales	Caso base	01/02/2015	15/02/2015	01/03/2015	15/03/2015	29/03/2015	12/04/2015	26/04/2015
A+0.85N	30	44.02	42.92	43.65	43.67	44.1	43.57	42.35
RON	94	93.25	93.61	92.8	93.16	92.8	92.5	91
Presión	15	15.63	15.7	15.71	15.7	15.7	16.27	16.85
H ₂ /HC	6	4.93	5.18	5.29	5.67	5.33	5.93	5.65
WHSV	1.5	1.77	1.9	1.93	1.93	1.85	1.83	1.89
EBP	160	179.5	180.7	176.4	180	178.3	179	180

Variables Operacionales						
Mediciones	A+0,85N	RONC	Presión	H₂/HC	WHSV	EBP
Caso base	0.64	1.62	1	1.28	1.78	1.1
01/02/2015	1.13	1.70	1.05	0.98	1.34	0.79
15/02/2015	1.09	1.66	1.06	1.05	1.36	0.76
01/03/2015	1.12	1.75	1.06	1.08	1.34	0.87
15/03/2015	1.12	1.78	1.06	1.19	1.34	0.78
29/03/2015	1.13	1.75	1.06	1.09	1.40	0.82
12/04/2015	1.11	1.78	1.10	1.26	1.42	0.80
26/04/2015	1.08	1.90	1.14	1.18	1.37	0.78

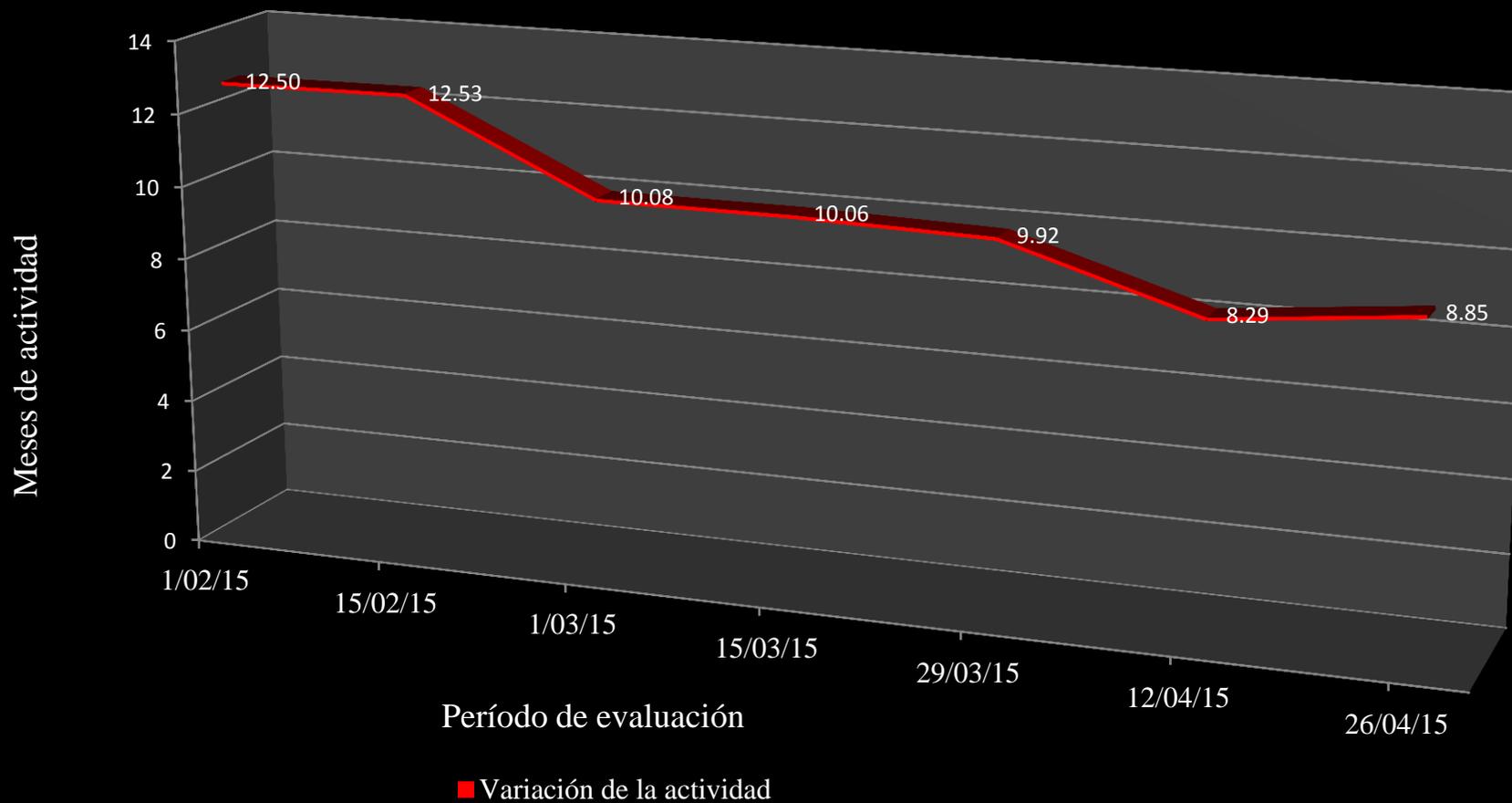
Meses de actividad:

10.0
12.49635253
12.53209109
10.07605906
10.05912648
9.920102697
8.292802369
8.846396263

VORC



Variación de la actividad



VORC



Variables Operacionales	Caso base	01/02/2015	15/02/2015	01/03/2015	15/03/2015	29/03/2015	12/04/2015	26/04/2015
A+0.85N	30	44.02	42.92	43.65	43.67	44.1	43.57	42.35
RON	94	94	94	94	94	94	94	94
Presión	15	15.63	15.7	15.71	15.7	15.7	16.27	16.85
H ₂ /HC	6	4.93	5.18	5.29	5.67	5.33	5.93	5.65
WHSV	1.5	1.77	1.9	1.93	1.93	1.85	1.83	1.89
EBP	160	180	180	180	180	180	180	180

Variables Operacionales						
Mediciones	A+0.85N	RONC	Presión	H ₂ /HC	WHSV	EBP
Caso base	0.64	1.62	1	1.28	1.78	1.1
01/02/2015	1.13	1.61	1.05	0.98	1.34	0.78
15/02/2015	1.09	1.61	1.06	1.05	1.36	0.78
01/03/2015	1.12	1.61	1.06	1.08	1.34	0.78
15/03/2015	1.12	1.61	1.06	1.19	1.34	0.78
29/03/2015	1.13	1.61	1.06	1.09	1.40	0.78
12/04/2015	1.11	1.61	1.10	1.26	1.42	0.78
26/04/2015	1.08	1.61	1.14	1.18	1.37	0.78

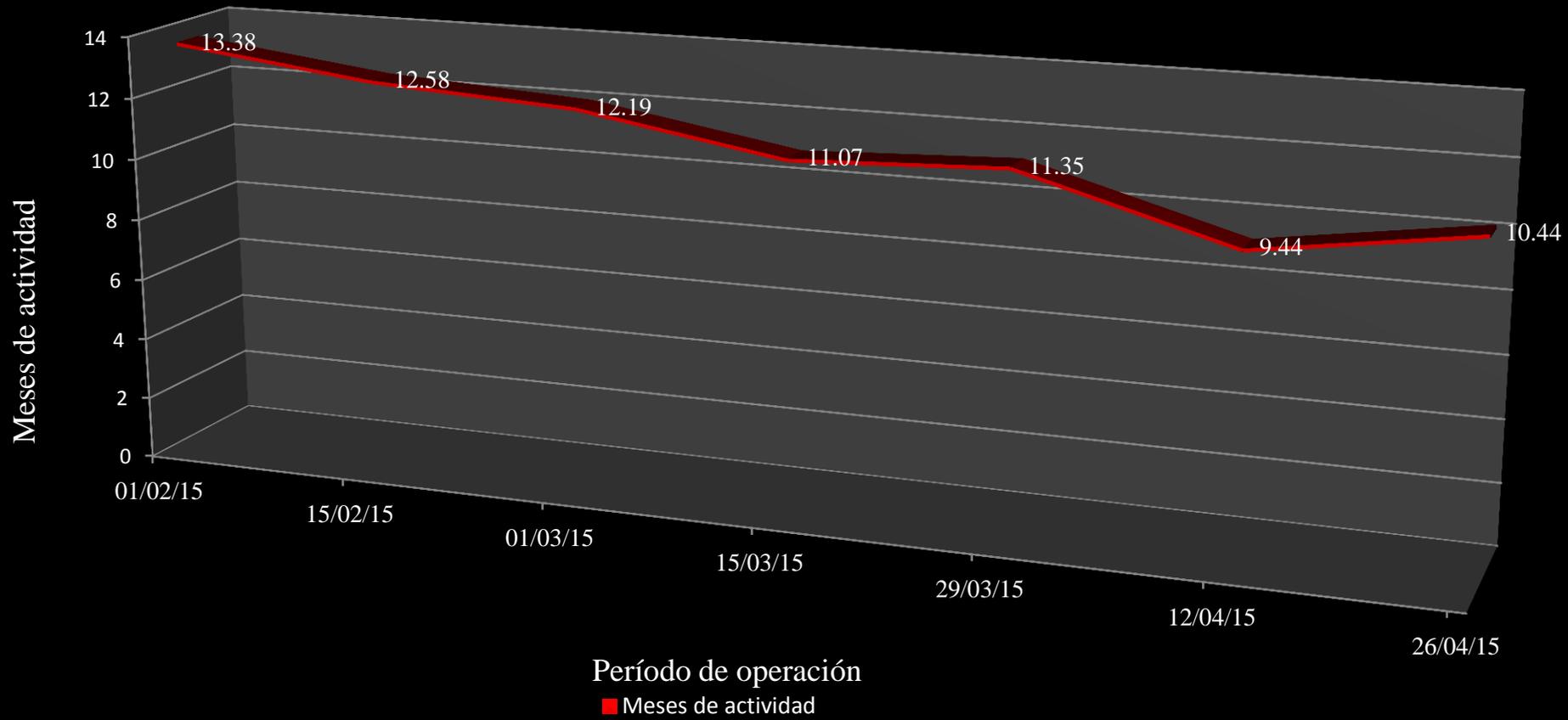
Meses de actividad

10.00
13.38
12.58
12.19
11.07
11.35
9.44
10.44

VORC



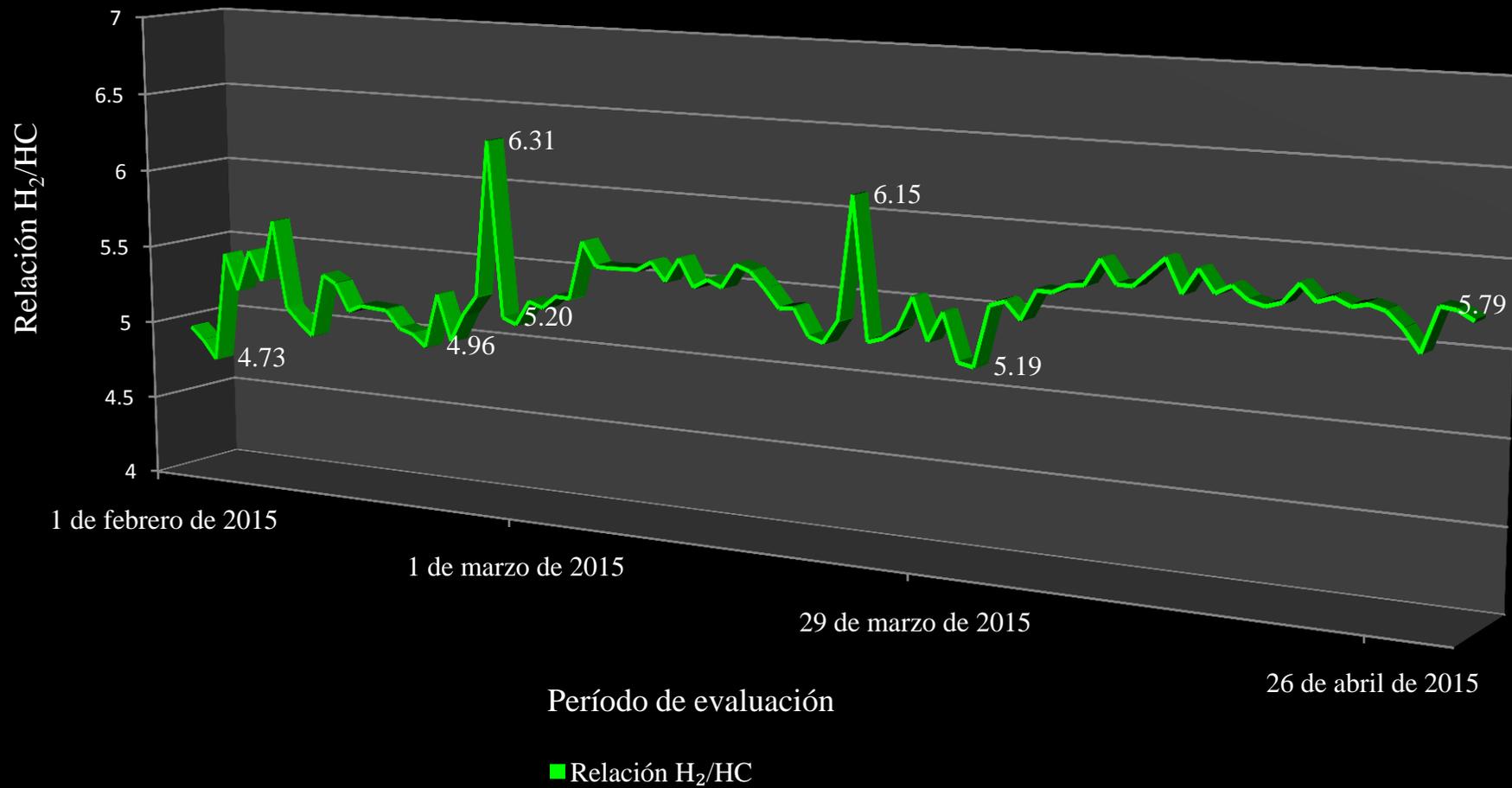
Comportamiento de la actividad



VORC



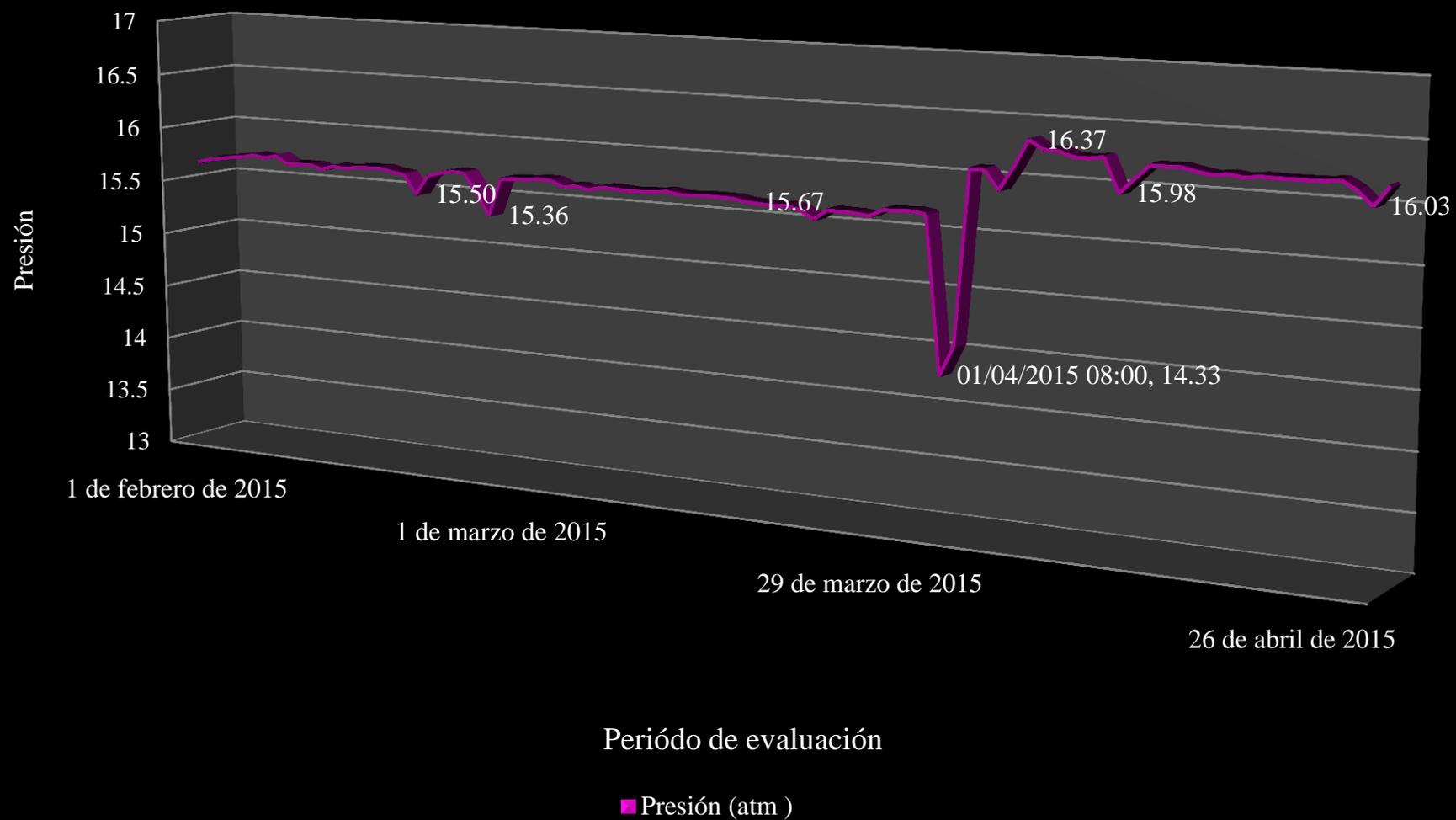
Comportamiento de la Relación H_2/HC vs período de evaluación



VORC



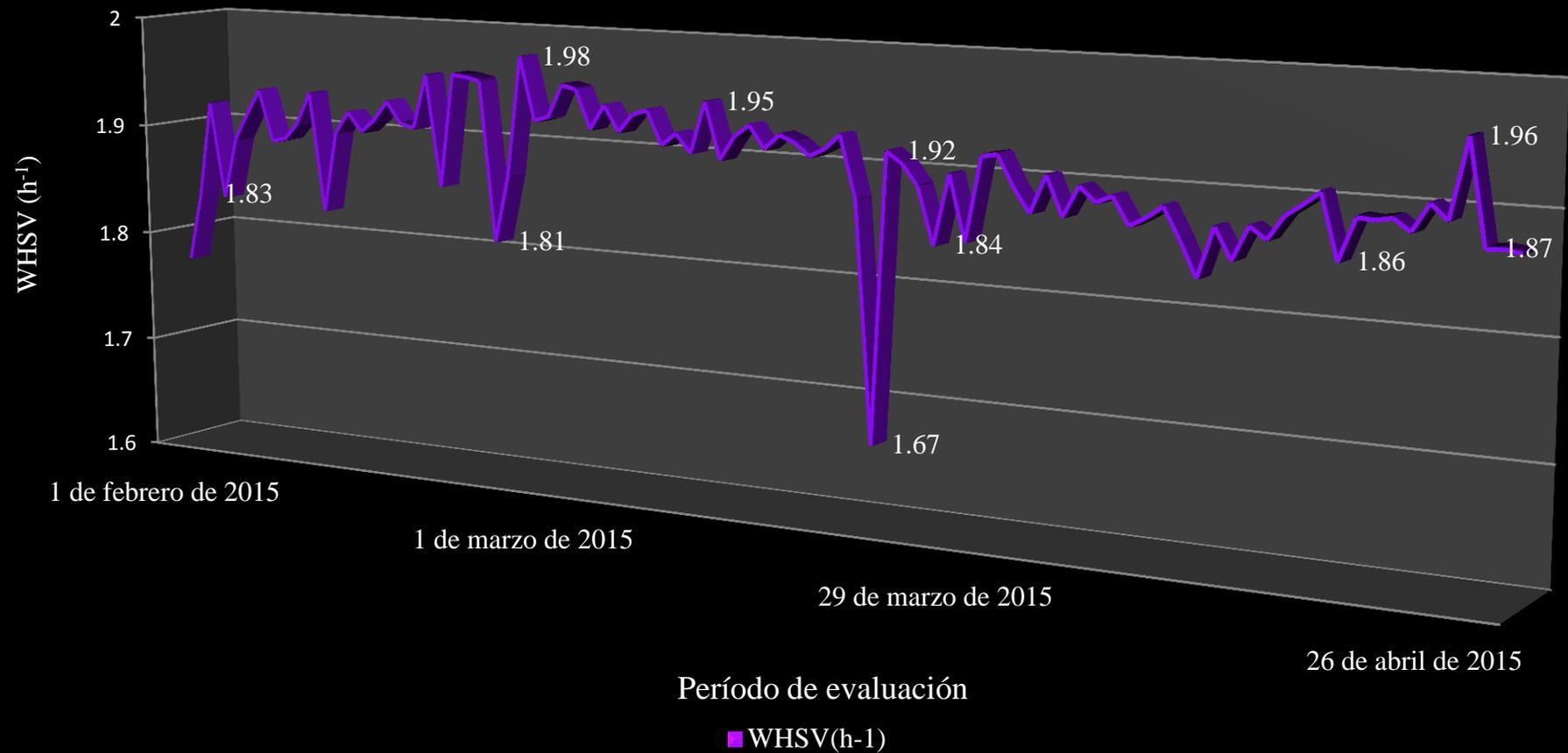
Comportamiento de la Presión vs período de evaluación



VORC



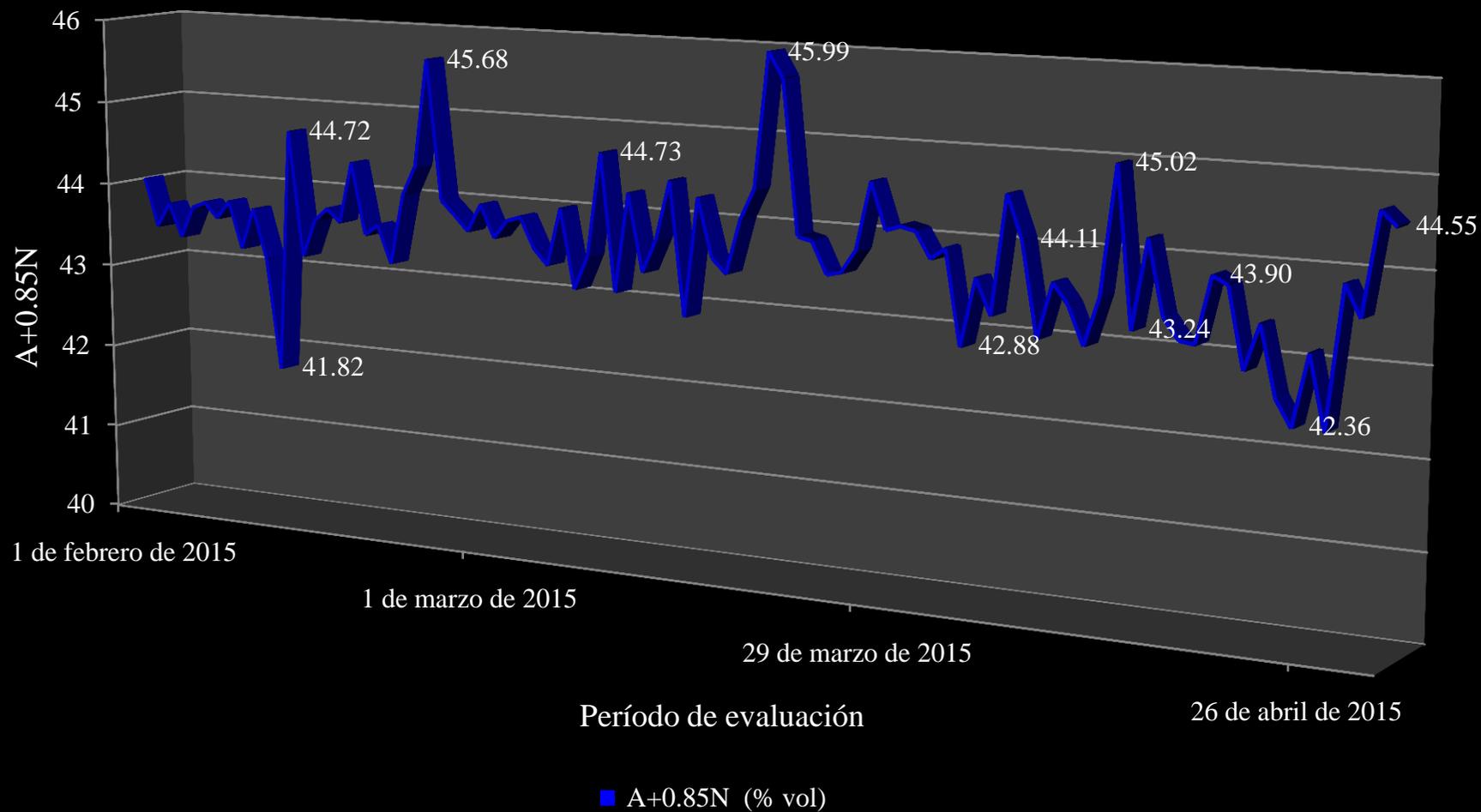
Comportamiento de la WHSV vs período de evaluación



VORC



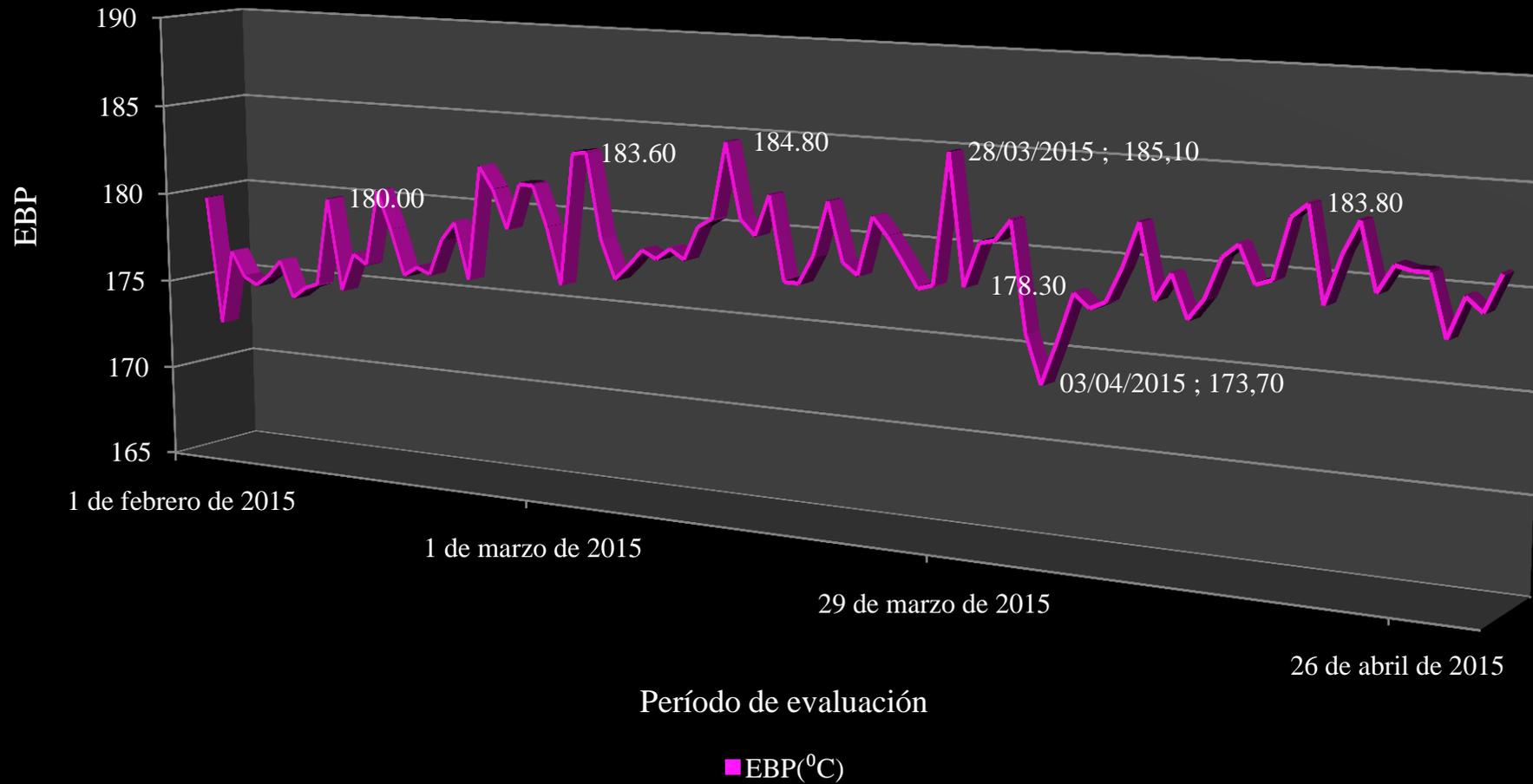
Comportamiento de la composición vs período de evaluación



VORC



Comportamiento del EBP vs período de evaluación



VORC



Comportamiento RON vs período de evaluación

