



# ANÁLISIS DE LOS CICLOS CATALÍTICOS EN UNA PLANTA DE HIDROGENACIÓN DE GASOLINA DE PIRÓLISIS

Roberto Moreno Asensio

Asignatura: Trabajo final de grado

Curso: 2021-2022

Empresa: Repsol Petróleo SA

Tutor empresa: Luisa Fernanda Alarcón  
Vargas

Tutor académico: Xavier Montané Montané



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, a mi tutora en la empresa, Luisa Fernanda Alarcón, y a mi tutor académico el Dr. Xavier Montané, por su ayuda en la planificación y organización en este Trabajo de Final de Grado. También al Dr. Jordi Riu por ayudarme a resolver las dudas referentes a las técnicas analíticas utilizadas en el proyecto.

En segundo lugar, a mi madre, mi padre, mi hermana y mis amigos por estar apoyándome y dándome ánimos de forma incondicional a lo largo de estos años realizando mis estudios Universitarios.

También, expresar mi más sentido agradecimiento a todos los trabajadores del equipo de olefinas de la empresa de Repsol Petróleo, que me han ayudado y me han acogido como uno más durante el transcurso tanto de mis prácticas externas como en la realización del proyecto de final de grado.

A todos ellos, muchas gracias.

# ÍNDICE

Resumen.....	1
Abstract.....	1
1. Introducción .....	2
2. Objetivo.....	2
3. Fundamento teórico.....	3
3.1. Planta de hidrogenación de gasolina de pirólisis (U-644).....	3
3.2. Materia prima .....	4
3.3. Variables de proceso .....	6
3.4. Reacción .....	8
3.4.1. Reacciones de los distintos compuestos .....	10
3.5. Quimiometría .....	15
3.5.1. Análisis de componentes principales (PCA) .....	15
4. Parte experimental.....	17
4.1. Comportamiento ciclos catalíticos.....	19
4.1.1. Obtención índice de dienos calculado.....	19
4.2. Representación de los parámetros mediante PCA.....	21
5. Resultados y discusión .....	21
5.1. Explicación gráficos ID vs Parámetros .....	21
5.1.1. Campana de Gauss.....	29
5.1.2. Conclusiones representaciones gráficas .....	31
5.2. Análisis PCA.....	33
6. Conclusiones .....	38
7. Conclusions.....	39
8. Bibliografía .....	40
9. Anexo.....	41

## Resumen

A nivel industrial, la gasolina de pirólisis juega un papel muy importante para la industria petroquímica. Esto se debe a que tiene un alto contenido en compuestos aromáticos y es una fuente muy valiosa en la producción de benceno. Además, otro de sus grandes usos es el uso del Pygas como mezcla para la fabricación de gasolinas (diésel, gasolina...).

Este trabajo se centra en una planta de hidrogenación catalítica de gasolina de pirólisis (Unidad 644) del complejo industrial de Repsol Petróleo en Tarragona. Esta planta es de gran importancia para la producción de las aplicaciones comentadas anteriormente, y en ella se produce una reacción de hidrogenación catalizada por un catalizador con soporte de alúmina y sílice con níquel como metal finamente dispersado.

La finalidad del proyecto es realizar un estudio de los ciclos catalíticos más próximos a la actualidad para observar los efectos de las variables de proceso sobre el reactor utilizando valores de diferentes parámetros presentes en la planta. A raíz de esto, se tratará de encontrar similitudes y diferencias entre los distintos ciclos catalíticos haciendo referencia a las problemáticas de paro y buscando relaciones entre los distintos parámetros.

## Abstract

The pyrolysis gasoline has a significant role in the petrochemistry industry, which has become a big reference in the manufacture. This is all due to its high levels of aromatic compounds and a rich source of production of benzene. However, there are more than one use in relation to the pyrolysis gasoline, being one of the most used the Pygas as a mixture for the production of fuels such as diesel, petrol, etc.

This project is based on a plant which contains catalytic hydrogenation of pyrolysis gasoline (Unit 644) within the industrial complex of Repsol Petróleo in Tarragona. This plant is of a great importance for the fabrication of previously mentioned fuels. In this production, there is a catalytic hydrogenation reaction in which nickel on silica/alumina was employed as a catalyst that ends up as a scatter metal.

The purpose of this project is to study the most present catalytic cycles and analyze the effects of the process variables that are used in the reactor with different values and parameters present in the plant. As a result of this, the intent is to find advantages and disadvantages between the different catalytic cycles, looking for the stoppage difficulties as well as the connections in-between the different parameters.

## 1. Introducción

El proyecto de final de grado se realizó en el complejo industrial de Repsol en Tarragona. Este complejo está dividido en dos áreas principales, la zona de Repsol Petróleo y la zona de Repsol Química, ambas localizadas en el polígono petroquímico Norte. Este complejo se encarga principalmente de producir una gran cantidad de productos derivados del petróleo.

En este proyecto, trabajaremos específicamente en la planta de olefinas ubicada físicamente en Repsol Petróleo, pero perteneciente a Repsol Química. Es una planta de grandes dimensiones donde a partir de diferentes fuentes de alimentación como puede ser: nafta, Riso, HCR (residuo de hidrocrackeo), butenos y LPG (Gas licuado). Gracias a esto, obtenemos una serie de compuestos que nos sirven como materia prima para Repsol Química. Estos productos principalmente son los 5 compuestos de alto valor añadido que son: hidrógeno, etileno, propileno, butadieno y benceno.

Dentro de estas instalaciones, se puede encontrar una planta un poco más pequeña llamada unidad 644, nombrada siempre como U-644 o IFP (Instituto francés del petróleo) que es en la que basaremos el proyecto. Esta planta está dedicada a la hidrogenación de diolefinas procedentes de la gasolina de pirólisis o craqueo de la unidad 661 de la planta de olefinas. Este tratamiento es muy importante dentro del sector petroquímico, ya que la gasolina de pirólisis tiene un alto contenido en compuestos aromáticos, siendo gran parte de ellos benceno. Pero la gasolina de pirólisis también está compuesta de otro tipo de componentes como pueden: ser, olefinas, azufre, entre otros. Por tanto, antes de poder extraer el benceno habrá que hacer un tratamiento previo para cumplir con la especificación en contenido de dichos compuestos.

Todo este proceso se hace mediante dos etapas distintas: la primera etapa que tiene lugar en la U-644 y consiste en eliminar el contenido de diolefinas mediante la hidrogenación catalítica. Por otro lado, la segunda etapa consistirá en la hidrogenación catalítica de olefinas y la hidrosulfuración y se produce en la unidad 646. Este proyecto, como ya hemos comentado anteriormente, se centrará en la unidad U-644 donde se producen diversas reacciones de hidrogenación.

## 2. Objetivo

El objetivo principal del proyecto es estudiar diversos ciclos catalíticos de los reactores de la U-644, con la finalidad de ver cómo se comportan y buscar similitudes o diferencias entre ellos utilizando diversos parámetros que reflejan el comportamiento de las variables de proceso de los reactores.

### 3. Fundamento teórico

#### 3.1. Planta de hidrogenación de gasolina de pirólisis (U-644).<sup>1</sup>

Para poner en contexto los parámetros y variables que se utilizan en el trabajo es necesaria una breve explicación del proceso de la U-644 para entender de forma general el funcionamiento de la planta. Para ello, se usa un diagrama de bloques sencillo que se puede ver en la Figura 1 para explicar cómo se divide la planta y cómo funciona la unidad.

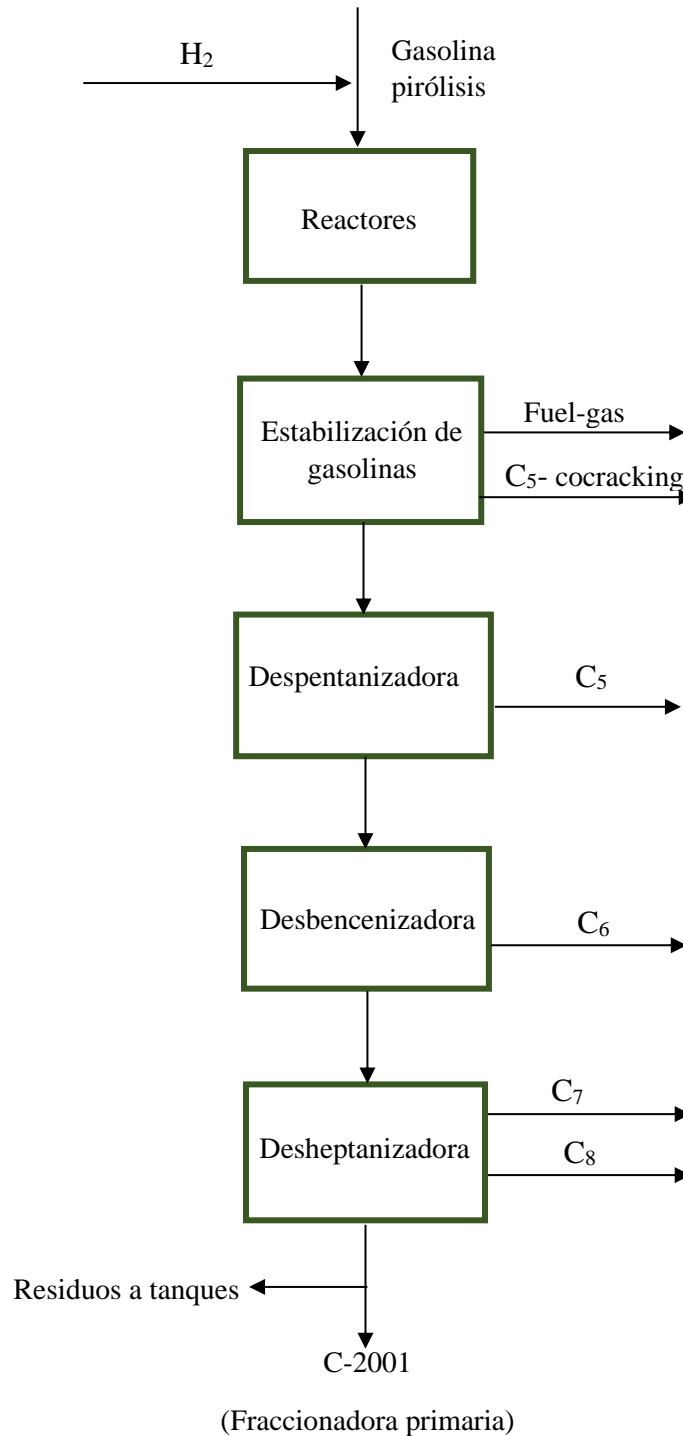


Figura 1: Diagrama de bloques U- 644.

Como se ve en la Figura 1, la planta de hidrogenación de gasolina de pirólisis es una planta que tiene como finalidad primero hidrogenar las diolefinas a olefinas y posteriormente ir fraccionando las distintas cadenas en los diferentes productos, ya sea para su comercialización o para su posterior tratamiento en otras unidades del complejo.

Para empezar, la corriente de hidrógeno de aporte junto con el gas de reciclaje se impulsan mediante compresores hasta la línea de gasolina de pirólisis, donde se juntan y se bombean hacia la sección de reactores. Este corriente de carga a los reactores se precalienta y se alimenta a los reactores de la unidad, donde se encuentran tres reactores en total, esta planta está preparada para que operen 2 reactores a la vez y mantener 1 en reserva. Pero como se verá a lo largo del trabajo, normalmente opera 1.

La corriente resultante o producto de reactores, se enfría y se separa la fase vapor de la fase líquida mediante un separador gas-líquido. Donde parte del gas obtenido por cabeza se recircula a reactores y parte de la corriente líquida obtenida por el fondo del separador se utiliza como sistema de refrigeración (*quench*). Este *quench* se suministra a la entrada de los lechos del reactor para controlar la temperatura de reacción y evitar la formación de gomas. El resto de líquido obtenido se precalienta y se traslada a la sección de fraccionamiento.

Al llegar a la zona de fraccionamiento, la corriente líquida precalentada entra en la columna de estabilización de gasolinas, donde se obtienen por cabeza los C<sub>5</sub> ligeros que se llevaran a cocracking y el fuel-gas. Por otro lado, a partir de aquí la fracción líquida obtenida en fondo de columna se irá alimentando a diferentes columnas de separación donde se irán obteniendo diferentes productos que se tratarán en otras zonas del complejo petroquímico. Estas columnas son: la columna despentanizadora donde se separa la fracción C<sub>5</sub> en especificación, la columna desbenzanizadora donde se obtiene la fracción C<sub>6</sub> en especificación y la columna desheptanizadora donde se obtiene principalmente fracción C<sub>7</sub> en especificación. El residuo sobrante se traslada normalmente a la fraccionadora primaria de la planta de olefinas para mejorar la viscosidad del fueloil del fondo de columna.

### **3.2. Materia prima<sup>2</sup>**

La gasolina de pirólisis (Pygas) es un subproducto proveniente del craqueo térmico de la nafta como fuente de alimentación. En la sección de hornos se craquea la nafta a altas temperaturas, rompiendo los enlaces de los compuestos para formar diferentes tipos de monómeros. La mezcla de compuestos resultante está compuesta por una gran cantidad de hidrocarburos insaturados en un rango de C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub> cadenas de carbono. La gasolina de pirólisis es una materia prima muy importante para la producción de benceno, esto es gracias a su alto contenido en compuestos aromáticos, normalmente entre un 40-80%. El Pygas está compuesto principalmente por benceno, xileno, tolueno, parafinas, olefinas y diolefinas. La composición de este Pygas varía dependiendo de las condiciones de operación de los

equipos y por eso puede ser distinta dependiendo de la planta química. En el caso de la planta de olefinas de Repsol en Tarragona, según el manual de procedimiento de objetivo y fundamento del proceso de la U-644 revisado en 2011, la planta está diseñada para dos tipos de gasolina de alimentación. Alimentación A con un índice de dienos de 15 y alimentación B con un índice de dienos de 24. Un ejemplo de la composición se puede ver en la Tabla 1, que se muestra a continuación.<sup>3</sup>

*Tabla 1: Composición de la alimentación A en la planta de olefinas de Repsol en Tarragona.*

<b>Alimentación A (50 TM/HR)</b>	<b>% en Peso</b>
Olefinas	1.59
Diolefinas	5.38
Parafinas	3.91
Benceno	33.85
Tolueno	19.37
Xileno	6.78
Estireno	5.74
Naftaleno	0.82
Alquilaromáticos	6.15
Cicloolefinas	0.37
Cicloparafinas	0.33
Ciclodiolefinas	3.15
Indano	3.28
Indeno	2.17
Otros aromáticos	0.49
Fracción c11+	6.62

Aparte de la extracción de benceno, la gasolina de pirólisis también se utiliza como mezcla para la producción de gasolinas. Una de las principales problemáticas referente a la gasolina de pirólisis es que las diolefinas y los alquilaromáticos son compuestos muy inestables y polimerizan fácilmente generando gomas. Estas gomas son un producto indeseado, ya que causa ensuciamiento y puede causar obstrucciones, la presencia de dichos compuestos en la producción de gasolinas o en la extracción de benceno genera un problema a tratar.

Una de las soluciones a ese problema es la hidrogenación catalítica selectiva de dichos compuestos presentes en la gasolina de pirólisis. Se debe producir una hidrogenación parcial, donde se elimina un doble enlace de los diferentes compuestos generando mono-olefinas. Gracias a esto, se evita gran parte de la problemática de generación de gomas y se mejora la estabilidad. Por otro lado, también se mantiene o incluso se aumenta el índice de octano en la generación de gasolinas, ya que la presencia de una mayor cantidad de mono-olefinas produce una mejora en el índice de octano y, por tanto, una mayor capacidad antidetonante. Por eso, es importante mantener una hidrogenación parcial de las diolefinas evitando generar una hidrogenación total de los dienos presentes en los compuestos.

### 3.3. Variables de proceso

Como se ha visto anteriormente, en la U-644 hay una serie de reactores donde se produce la reacción de hidrogenación. En este apartado, se expondrán las variables de proceso más importantes, ya que la parte experimental del proyecto se realizará alrededor de ellas. Existen 4 variables principales que afectan al proceso de operación de la planta, y estas son:

- Temperatura media del reactor:<sup>4</sup>

Las reacciones de hidrogenación producidas en los reactores son reacciones exotérmicas que desprenden gran cantidad de calor. Por eso, se ven favorecidas termodinámicamente a bajas temperaturas. La reacción se completa a unos 300 °C, pero utilizando un catalizador adecuado se lleva a cabo a unos 150 °C aproximadamente. Dicho esto, la temperatura es la variable de operación que más afecta a la velocidad y al grado de avance de las reacciones.

La temperatura se intenta mantener siempre alrededor de unos 150 °C aproximadamente, pero si aumenta nunca se puede sobrepasar los 200 °C. Si sobrepasáramos esta temperatura desde el punto de vista de estabilidad del catalizador, se favorece la reacción de polimerización de los compuestos formando gomas. Por eso, se trabaja a temperaturas de reacción un poco más bajas para que el catalizador tenga una actividad adecuada y el ensuciamiento que pueda llevar a taponar los poros del catalizador y producir una menor actividad catalítica disminuya.

Por otro lado, siempre hay que tener en cuenta que las temperaturas tienen que ser lo suficientemente altas para que la hidrogenación de diolefinas tenga una velocidad adecuada, ya que si no, no hidrogenaríamos la cantidad suficiente de diolefinas y las obtendríamos como producto de fondo del reactor en gran cantidad. El reactor tiene dos lechos catalíticos, uno superior y uno inferior, para comprobar la temperatura de dichos lechos, normalmente se utilizan las temperaturas diferenciales a lo largo del reactor y se suele observar también la temperatura máxima del fondo del reactor que es el punto donde la temperatura suele ser más alta.

- Tiempo de residencia en el reactor:<sup>4</sup>

Se expresa a través de la velocidad espacial por hora del líquido (LHSV), este parámetro viene definido por la siguiente fórmula:

$$\text{LHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Caudal de alimentación de líquido (m}^3\text{/h a 15 °C)}}{\text{volumen del catalizador (m}^3\text{)}}$$

*Ecuación 1: Expresión de la velocidad espacial por hora de líquido (LHSV)*

Entonces, para saber el tiempo de residencia, simplemente se tiene que hacer la inversa de dicho parámetro:

$$\text{Tiempo de residencia (h)} = \frac{1}{\text{LHSV}}$$

*Ecuación 2: Expresión del tiempo de residencia en el reactor.*

Una vez visto el mecanismo para conocer el tiempo de residencia, hay que tener en cuenta que la cantidad de catalizador es constante en los reactores de la unidad, por tanto, el tiempo de residencia dependerá del caudal de alimentación de líquido. Gracias a esto, se puede afirmar que:

- Al reducir el caudal de alimentación, aumentará el tiempo de residencia dando una mayor conversión de diolefinas y alquilarómicos.
  - Si se aumenta el caudal de alimentación, disminuye el tiempo de residencia dando una conversión menor.
- Presión:<sup>5</sup>

Como se ha dicho anteriormente, la reacción que se produce es una reacción exotérmica, por tanto, estará favorecida termodinámicamente a alta presión. En la reacción de hidrogenación en fase líquida el hidrógeno disuelto depende de la presión parcial de hidrógeno, si se trabaja en la unidad a una presión de operación alta, la presión parcial de hidrógeno para un caudal de alimentación dado solo dependerá del ratio H<sub>2</sub>/HC. Por eso la presión es un factor muy importante para tener en cuenta.

Esta presión es muy relevante, ya que es uno de los principales factores que afectan a la conversión del reactor. La presión total del reactor se controla en la fase vapor del separador gas-líquido (C-3) y por otro lado, habrá que mantener una presión parcial óptima para que la velocidad de reacción sea lo suficientemente eficiente. Dicho esto, se puede afirmar que:

- A mayor presión, se obtendrá una mayor hidrogenación de diolefinas en el reactor.
- A menor presión, tendremos una menor hidrogenación de diolefinas en el reactor.

- Relación o ratio H<sub>2</sub>/HC:<sup>4,5</sup>

El ratio hidrógeno/hidrocarburo es una relación que viene reflejada por el caudal de hidrógeno y el caudal de alimentación de Pygas. Cuando se habla de caudal de H<sub>2</sub>, se entiende por la suma del caudal de hidrógeno puro y el gas de recicló.

En este punto, es muy importante la purga. Esta se realiza en la salida del separador líquido-vapor (C-3), ya que la alimentación de hidrógeno puro es una mezcla de hidrógeno y metano. Por tanto, habrá que mantener una purga constante para evitar la acumulación de metano, esto se debe a que el gas que se obtiene por cabeza del separador se recicla de nuevo a los reactores. Entonces, mediante la purga continua se consigue ir suministrando más cantidad de hidrógeno puro a la vez que eliminamos el metano del gas de reciclo.

En las instalaciones de la U-644, el caudal de hidrógeno se controla de forma automática y el caudal de Pygas se modifica manualmente. Esto quiere decir que el caudal de H<sub>2</sub> variará en función del movimiento del caudal de Pygas y, además, podemos modificar directamente el ratio de H<sub>2</sub>/HC en caso de querer aumentar o disminuir la cantidad de caudal de H<sub>2</sub>. De esta forma, se puede variar la cantidad de hidrógeno manteniendo el caudal de Pygas fijo dependiendo de las necesidades de operación de la planta.

Por tanto, podemos afirmar que existe una concordancia entre el ratio H<sub>2</sub>/HC y la presión parcial de hidrógeno. Porque para un caudal de alimentación específico el ratio depende de la cantidad de hidrógeno a través del reactor.

### 3.4. Reacción

Una vez se ha introducido el proceso de la planta en la que vamos a trabajar, se explicará desde un punto de vista teórico la reacción en la que trabaja la unidad del proyecto. Esta reacción se trata de una hidrogenación catalítica selectiva de dienos, que se produce en los reactores de la unidad en diferentes tipos de compuestos insaturados que se encuentran en la gasolina de pirólisis y que se enumeraran más adelante. Todos estos compuestos contienen dobles enlaces, por tanto, la reacción que se dará se puede ver en la Figura 2 a continuación:

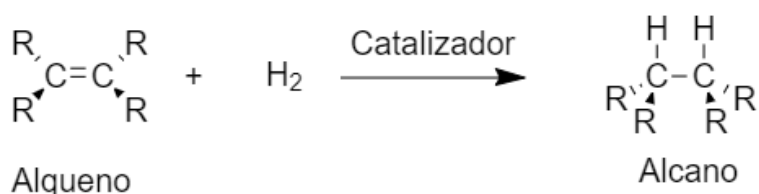


Figura 2: Reacción de hidrogenación catalítica de olefinas.

Como se ve en la Figura 2, los alquenos reaccionan con hidrógeno molecular en presencia de un catalizador metálico para producir alcanos saturados como productos de la adición. Este doble enlace se reduce ganando densidad electrónica gracias a la formación del enlace C-H. En las reacciones

catalíticas, hay que tener en cuenta que, existen dos tipos: la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea. En este caso, se produce una reacción de hidrogenación catalítica en fase heterogénea, que ocurre en la superficie de las partículas o en los poros del catalizador sólido. Esta hidrogenación normalmente ocurre con una estereoquímica sinperiplanar, donde los 2 átomos de hidrógeno se añaden al doble enlace por el lado menos impedido de la molécula insaturada. Esto lo vemos en la reacción 1, si nos fijamos en la posición en la que se unen los hidrógenos.<sup>6</sup>

Por otro lado, algunas características importantes de esta reacción son:

- La hidrogenación catalítica es muy sensible a los efectos estéricos, por tanto, siempre habrá una tendencia a aproximarse por la cara menos impedida.
- Los alquenos, son mucho más reactivos que las insaturaciones con otro tipo de grupos funcionales (O, N...). Eso nos indica que la reacción será bastante selectiva.

Para finalizar y acabar de comprender el proceso de reacción, hace falta conocer el funcionamiento del catalizador metálico al producirse la reacción de hidrogenación en su superficie. El proceso constará de varios pasos donde se muestra cómo actúa el catalizador en la reacción, esto se ve en la Figura 3 a continuación:<sup>7</sup>

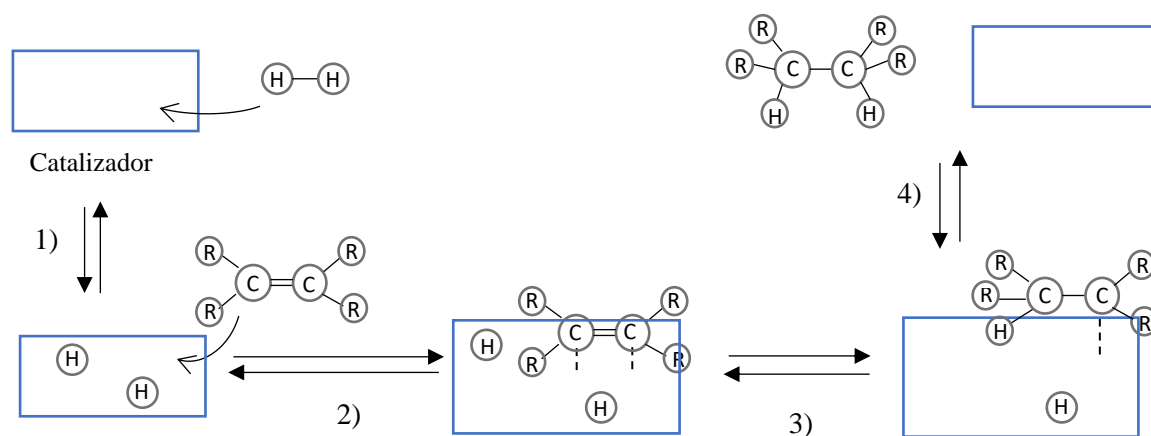


Figura 3: Mecanismo de reacción en la superficie del catalizador metálico.

- 1) Se adsorbe el hidrógeno molecular en las partículas de la superficie del catalizador, disociándose en átomos.
- 2) Una vez enlazado el  $H_2$  al catalizador, el alqueno se adsorbe en la superficie del catalizador gracias a su enlace  $\pi$  formando un complejo con los átomos metálicos del catalizador.
- 3) Se transfiere un átomo de hidrógeno al alqueno formando un intermedio parcialmente reducido con un enlace C-H y un enlace  $\sigma$  del C-M.



· Diolefinas alifáticas → Olefinas alifáticas

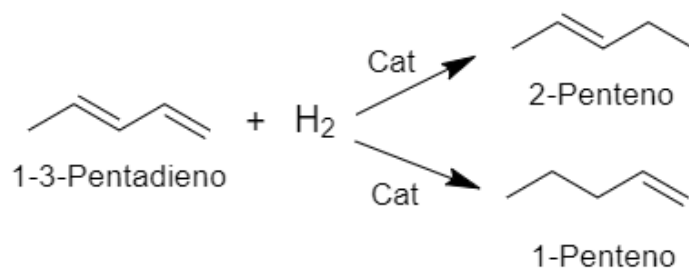


Figura 6: Reacción de hidrogenación catalítica parcial de 1-3-Pentadieno.

En la Figura 6, observamos que el hidrógeno molecular reacciona con una de las insaturaciones presentes en el 1-3-pentadieno produciendo dos isómeros distintos, el 1-penteno y el 2-penteno dependiendo del doble enlace que se ataque en cada caso.

· Isodiolefinas

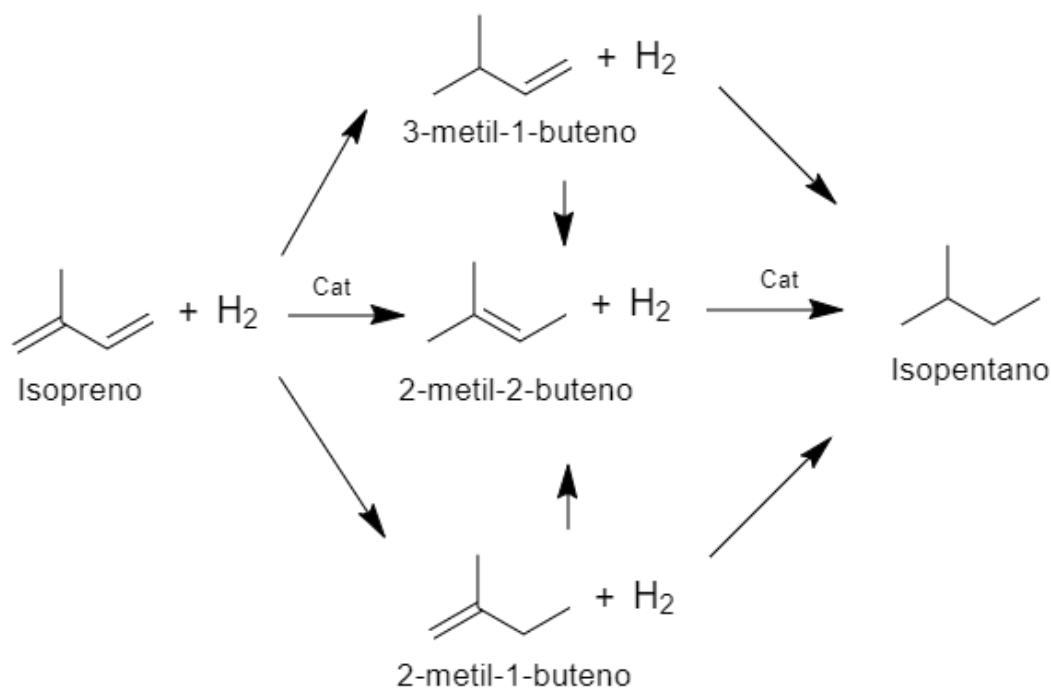


Figura 7: Reacción de hidrogenación catalítica de Isopreno.

En la Figura 7, primero se adiciona el hidrógeno molecular al 1º carbono y al 4º carbono del isopreno, dando como productos los isómeros 3-metil-1-buteno y el 2-metil-1-buteno. Pero, a causa de la migración del doble enlace al hidrogenar el isopreno, se produce el 2-metil-2-buteno como producto principal. Por otro lado, si se siguiera produciendo la hidrogenación obtendríamos el isopentano, pero

como bien se ha comentado anteriormente, la hidrogenación catalítica que se produce en los reactores de la unidad es selectiva y no se produce la hidrogenación total debido a las condiciones de operación de las instalaciones. Por eso, esta reacción final es prácticamente inapreciable en este caso.

## 2- Reacciones de hidrogenación de alquilaromáticos

Esta reacción es la hidrogenación selectiva mayoritaria, ya que con las condiciones de operación no se produce la hidrogenación posterior del componente aromático. La eficiencia de la Figura 8, es medida por la diferencia en índice de dienos o valor de anhídrido maleico aromático hidrogenado.

La conversión de diolefinas y alquenal-aromáticos es prácticamente completa. Entonces, nos encontramos ante una reacción que se puede relacionar con el consumo de hidrógeno.

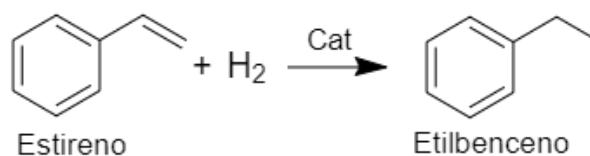


Figura 8: Reacción de hidrogenación catalítica parcial de estireno.

## 3- Reacciones de isomerización

Están favorecidas termodinámicamente a bajas temperaturas ( $T < 200$  °C), tiene lugar cuando las diolefinas se han eliminado completamente (a la salida del 2º lecho catalítico). El catalizador mejora la reacción, produciendo olefinas internas que son más estables y tienen mayor índice de octano, como se puede ver en la Figura 9. Esta isomerización es interesante cuando el objetivo es producir gasolinas.



Figura 9: Reacción de isomerización del 1-penteno.



- Hidrogenación de aromáticos

- Aromáticos → Naftenos

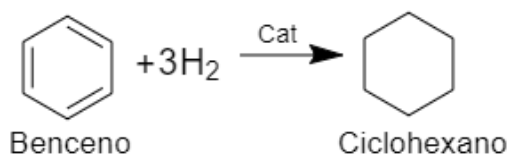


Figura 12: Reacción de hidrogenación catalítica de benceno.

Principalmente, se produce la hidrogenación de benceno reflejada en la Figura 12 anterior. Estas reacciones son menos intensas que las reacciones de hidrogenación de olefinas y deben evitarse operando a temperaturas lo más reducidas posibles, sobre todo si la hidrogenación de Pygas va destinada a la producción de compuestos aromáticos.

- Polimerización catalítica de olefinas y diolefinas

Las reacciones de polimerización son un subproducto no deseado, ya que los polímeros que se forman reducen la actividad del catalizador y su ciclo de vida. Pero, afortunadamente, estas reacciones son inapreciables en las condiciones de operación utilizando el catalizador adecuado.

Aun así, en las gasolinas de pirólisis, la polimerización térmica del ciclopentadieno es inevitable. El ciclopentadieno es un compuesto inestable en condiciones ambientales, y su presencia en la gasolina de craqueo viene dada por las altas temperaturas en los hornos y su baja velocidad de polimerización posterior a temperatura ambiente. Por eso, como se puede observar en la Figura 13, se obtienen una serie de reacciones no deseadas a partir de este compuesto:

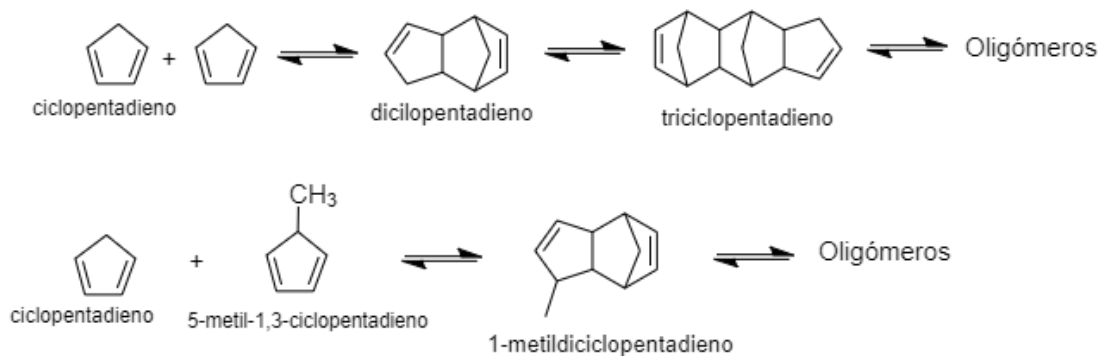


Figura 13: Reacciones de polimerización y copolimerización a partir de ciclopentadieno.

No obstante, gracias a la presencia de reacciones de hidrogenación, estas reacciones no deseadas tienen cierta competencia a causa de la presencia de hidrógeno molecular. Gracias a esto, se dan reacciones de hidrogenación para formar ciclopentenos y dihidrodiciclopentadienos reduciendo así la formación de compuestos pesados. Esto se ve reflejado en la Figura 14 a continuación:

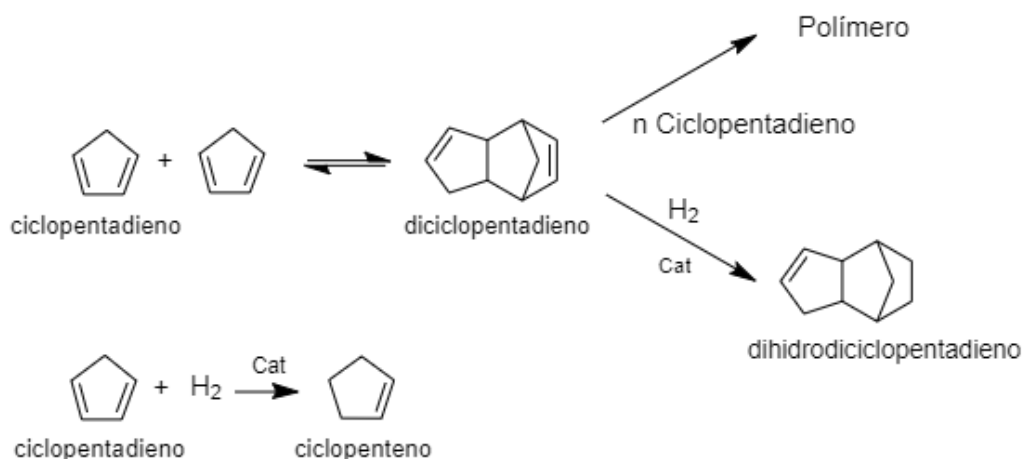


Figura 14: Reacciones secundarias en presencia de hidrogeno molecular.

### 3.5. Quimiometría

Como bien se explica en el artículo “Quimiometría, una disciplina útil para el análisis químico”; La palabra quimiometría quiere resumir el concepto que engloba la medida en química. La quimiometría trata, específicamente, de todos aquellos procesos que transforman señales analíticas y datos más o menos complejos en información. Utilizando métodos de origen matemático, estadístico y otros procedentes del campo de la lógica formal para conseguir sus fines.<sup>8</sup>

Normalmente, las técnicas quimiométricas se usan cuando existe una cantidad considerable de variables y para ello, existen diferentes tipos de técnicas de agrupación y de representación. En este proyecto, se utilizará un tipo de técnica de análisis multivariante conocida como análisis de componentes principales o PCA.

#### 3.5.1. Análisis de componentes principales (PCA)<sup>9</sup>

El análisis de componentes principales es una técnica de análisis multivariante para analizar datos cuantitativos. Su idea principal es reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos mientras que se

conserva la mayor cantidad de información estadística posible, esto nos da la posibilidad de buscar relaciones y agrupaciones entre las variables.

En esta técnica de análisis, en lugar de las variables originales, se encuentran nuevas variables llamadas componentes principales (PC). Estas nuevas variables son funciones lineales del conjunto de datos original que maximizan la varianza y no están correlacionadas entre sí, esta transformación se puede ver representada en la Figura 15 a continuación:

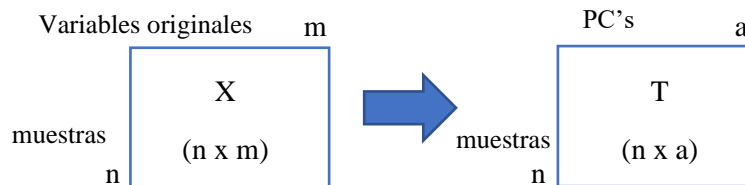


Figura 15: Transformación variables originales en componentes principales (PC's).

La descomposición de la matriz de datos  $X$  en componentes principales nos permite obtener una serie de matrices, por tanto, se puede decir que el modelo PCA tiene 4 partes o matrices: los datos originales ( $X$ ), los *scores* ( $T$ ), los *loadings* ( $P^T$ ) y los residuales ( $E$ ). Dando lugar a la ecuación 3 que se puede ver a continuación:

$$X = T \cdot P^T + E$$

Ecuación 3: descomposición matriz de datos  $X$  modelo PCA.

En este proyecto, se utilizarán principalmente los gráficos extraídos de las matrices *scores* y *loadings*. La gráfica de *scores* representa una proyección de los valores de las muestras en el nuevo sistema de coordenadas definido por los PC's, donde se pueden encontrar agrupaciones y relaciones entre las muestras. En cambio, en la gráfica de *loadings* se representan los coeficientes que definen los PC's y permite encontrar relaciones entre las variables y los PC's y ver la influencia de cada una de ellas.

Por último, cabe destacar que cada PC expresa un % de la varianza explicada (información), es decir que cada PC refleja una cantidad distinta de información. Entonces, los criterios a seguir son:

- Los PC's son ortogonales entre sí.
- El PC 1 explica la máxima cantidad de información.
- El PC 2 explica la máxima cantidad de información no explicada por el PC 1.

Conforme vayamos aumentando el número de PC's iremos aumentando la cantidad de información explicada y la suma de todos los PC's será el 100 % de la información. Hay que tener en cuenta que la información más útil e importante viene reflejada en los PC's más bajos, ya que a medida que aumentamos el número de PC's se pueden relacionar con errores o ruido del instrumento.

#### 4. Parte experimental

Como proceso experimental, se planteó analizar los ciclos catalíticos producidos en la planta para ver el efecto de las variables de proceso en los reactores de la unidad. Gracias al registro que se lleva a cabo periódicamente, se pudo conocer las fechas de inicio y finalización de los diferentes ciclos y la problemática de paro en cada caso. Se eligieron los años más actuales, que constituyen la franja de 2018-2022, obteniendo así 12 ciclos catalíticos a tratar. Esto se puede ver en la Tabla 2, donde se irán cogiendo hacia atrás en el tiempo, siendo el más reciente el primer ciclo de todos.

Tabla 2: Información sobre los ciclos catalíticos a tratar en el proyecto.

Ciclo y reactor	Ciclo de vida	Catalizador	Motivo de parada
Ciclo 1 ( C-2A)	30/08/2021 – 18/02/2022	LD241 + LD 341	Alto PDI.
Ciclo 2 (C-101; tren A)	02/06/2021 – 30/08/2021	N470	Alto PDI y punto Caliente en TSK.
Ciclo 3 (C-2B)	06/05/2021 – 01/06/2021	LD241 + LD541	Punto caliente en TSK
Ciclo 4 (C-2A)	17/11/2020 – 27/04/2021	N470	Ensuciamiento reactor por acumulación de gomas y posible flujo inverso.
Ciclo 5 (C-2B)	15/10/2020 - 17/11/2020	LD241 + LD541	Alto PDI y punto caliente TSK
Ciclo 6 (C-101; tren B)	28/04/2020 - 13/10/2020	N470 regenerado	Falta de actividad y TC's muy altos
Ciclo 7 (C-2A)	12/01/2020 - 28/04/2020	N470 regenerado	Alto PDI y TC's muy altos
Ciclo 8 (C-2A)	14/12/2019 - 19/12/2019	N470 regenerado	Parada unidad 661
Ciclo 9 (C-2A)	19/11/2018 - 01/10/2019	N470 regenerado	Parada general
Ciclo 10 (C-101; tren B)	30/10/2018 - 17/11/2018	HTC-Ni400 lecho sup. y HTC-Ni400+N470 lecho inf.	Punto caliente en TSK
Ciclo 11 (C-101; tren B)	12/08/2018 - 16/10/2018	HTC-Ni400 lecho sup. y HTC-Ni400+N470 lecho inf.	Parada en la unidad 661
Ciclo 12 (C-2A)	12/06/2018 - 12/08/2018	HTC-Ni400	Alto PDI

Para poder estudiar el comportamiento de los reactores, se extrajeron los datos del “Visor PI” de Repsol a un Excel para ser analizados posteriormente. En esta aplicación o plataforma se encuentran todos los equipos de la planta con valores extraídos de los diferentes medidores presentes en ella. Por lo tanto, se

visualizaron los diferentes parámetros con los que trabaja el reactor y se escogió un conjunto de ellos que reflejaran lo mejor posible el comportamiento de las variables de proceso.

Para poder ver cómo se comportan dichos parámetros, se utilizó el índice de dienos analizado en laboratorio, se cogió el índice de dienos de alimentación y el índice de dienos de salida para poder ver el efecto que tendrá cada parámetro con la conversión de diolefinas que se producirá en los reactores. En conjunto, los parámetros o indicadores que se eligieron para el análisis se pueden observar en la Tabla 3 a continuación:

*Tabla 3: Enumeración de los parámetros escogidos.*

Parámetros	
Temperatura (°C)	Temperatura control superior (TC sup) Temperatura control inferior (TC inf) Temperatura diferencial superior (TDU sup) Temperatura diferencial inferior (TDU inf) TSK fondo de reactor
Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	Presión diferencial del reactor (PDI) Presión de operación (Pop)
Caudales	Alimentación a reactores (m <sup>3</sup> /h) Caudal Pygas (m <sup>3</sup> /h) Caudal H <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> /h) Ratio H <sub>2</sub> /HC (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )
Índice de dienos	ID gasolina de alimentación ID salida fracción C <sub>6</sub> + C <sub>7</sub>

Una vez ya conocemos con qué parámetros se trabajará, utilizando un complemento de Excel llamado “PI Datalink” vinculado con la aplicación del Visor PI, se pueden extraer los valores de la plataforma Visor PI a Excel escogiendo la fecha inicial y final y el período de tiempo entre cada valor. En nuestro caso, hablando con los técnicos de la unidad 644, se decidió escoger un valor promedio diario para poder analizar los diferentes ciclos.

Una vez extraídos los datos, dividiremos el proceso experimental en dos partes, en la primera parte analizaremos el comportamiento de los diferentes ciclos por separado y en la segunda parte haremos una comparación entre ellos para ver en que difieren y en que concuerdan.

#### **4.1. Comportamiento ciclos catalíticos.**

Para analizar el comportamiento de los 12 ciclos catalíticos, se realizó una representación gráfica de cada parámetro respecto el índice de dienos de salida (fracción  $C_6+C_7$ ). Se utilizó el índice de dienos de salida y no el de entrada para poder ver el efecto directo entre el parámetro y la conversión del reactor en cada caso. Esta representación permitirá explicar el comportamiento de cada parámetro en concreto y su efecto en el catalizador del reactor.

En una primera instancia, se representaron los valores del análisis de índice de dienos que hace laboratorio. Pero había muy poca representación en los valores, ya que este análisis solo se lleva a cabo los lunes. Por eso, el “Visor PI” arrastraba ese valor todos los días restantes de la semana hasta que obtenía un nuevo valor, entonces lo cambiaba y seguía el mismo proceso. En el plan analítico proporcionado por laboratorio, se observó que los miércoles y los viernes, como es lógico, no aparecían valores de índice de dienos, ya que no se realizaba el análisis, pero en lugar de eso aparecían valores de índice de dienos calculados. A raíz de eso, se encontró un informe de laboratorio donde se hacía un estudio para disminuir la cantidad de análisis hechos referentes al índice de dienos.

##### **4.1.1. Obtención índice de dienos calculado**

Existe un modelo teórico para relacionar el índice de dienos con el contenido de diolefinas conjugadas, este se basa en la normativa UOP 326.<sup>10</sup> Gracias a esto, se puede calcular el índice de dienos en las muestras de salida y entrada de reacción de la unidad 644. Basándose en el estudio realizado, se concluyó que se puede usar la correlación nueva para obtener el índice de dienos calculado, ya que los valores obtenidos se mantienen dentro del límite  $\pm 20\%$  descrito en la norma.<sup>11</sup>

Una vez comentado el uso del estudio realizado en el informe de laboratorio, se comprobó si había una mejora al representar los valores. Se representó como ejemplo el índice de dienos de salida de reactores frente al índice de dienos de salida calculado con la correlación nueva para los valores del ciclo 1. Gracias a esto, se obtuvo la Figura 16 que se puede ver a continuación:

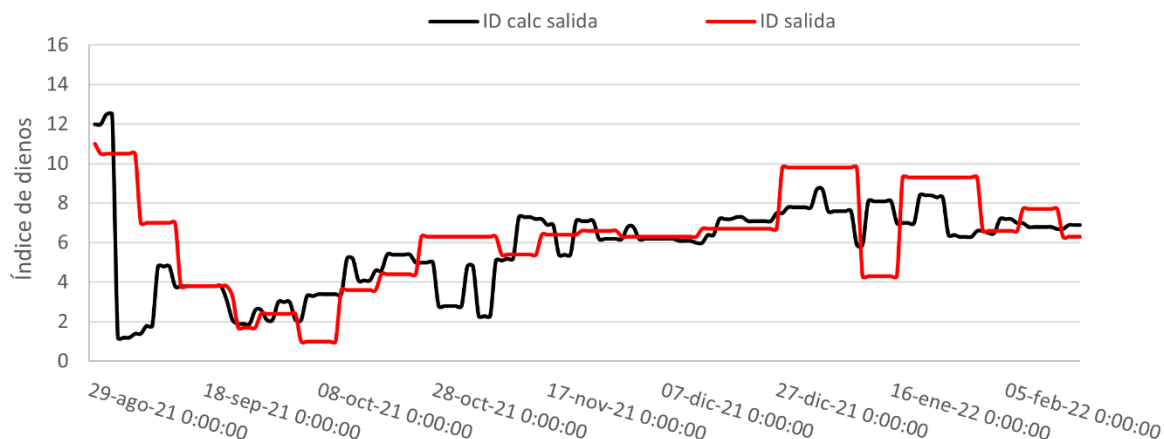


Figura 16: Gráfica de ejemplo ID de salida vs ID de salida calculado para los valores del ciclo catalítico 1.

Como se puede observar, los valores de índice de dienos calculados dan una mejor representación de las subidas y bajadas en la conversión del reactor, permitiendo un mejor análisis. Por lo tanto, se decidió utilizar los valores de índice de dienos calculado para las distintas representaciones. Esta correlación, solo se puede hacer en los primeros 8 ciclos catalíticos, esto se debe a que el estudio se realizó en 2019 aprovechando la parada general realizada en ese año. Entonces, los últimos 4 ciclos catalíticos que se analizaran como que son anteriores a este informe, es decir, se llevan a cabo en fechas anteriores a 2019, no hay valores de índice de dienos calculado y se representaran con el valor de índice de dienos sin usar la correlación proporcionada a raíz del informe. Dicho esto, las gráficas obtenidas se comentarán en el apartado 5.1 en los resultados.

Por otra parte, como los valores obtenidos para cada parámetro son aleatorios, es decir, se obtienen valores diferentes en función de las condiciones de trabajo. Se realizó una representación de los datos de los parámetros más importantes mediante una campana de Gauss. Para ello, se cogieron los 6 parámetros más representativos e importantes de la tabla 3 comentada anteriormente para ver cómo se distribuyen sus valores para cada ciclo catalítico. Estos parámetros son:

- Temperatura diferencial inferior y superior
- Presión diferencial
- Presión de operación
- Ratio  $H_2/HC$
- Caudal de Pygas

Los demás parámetros se utilizan como apoyo para entender el comportamiento de los diferentes ciclos catalíticos, pero los que tienen un interés más elevado para comparar entre sí los ciclos son estos 6.

Para llevar a cabo la Campana de Gauss se usó la aplicación Excel y se ejecutó la función ‘distr.norm.n (x; media ; desv. Estándar; acumulativo)’, donde como acumulativo escogeremos la opción ‘FALSO’ para obtener la función de densidad de probabilidad. Gracias a esta representación se podrá visualizar

de forma sencilla la distribución de los distintos valores y ver si siguen una distribución normal. Aparte, mediante la desviación estándar se representarán unos límites que reflejarán unos intervalos de valores respecto al promedio. Estos límites son:

- $\mu - \sigma$ : límite izquierdo (promedio menos la desviación estándar).
- $\mu + \sigma$ : límite derecho (promedio más la desviación estándar).

Mediante este intervalo se sacarán unos rangos de trabajo que equivalen aproximadamente a un 70 % de la información. Así evitamos los valores de puesta en marcha de la planta y los valores de parada, con esto se obtiene un resumen de los rangos de trabajo en los que los reactores operan en cada ciclo catalítico la mayor parte del tiempo.

## 4.2. Representación de los parámetros mediante PCA

En esta segunda parte del procedimiento experimental, se realizó un análisis de componentes principales (PCA) como técnica de exploración de datos para tratar de encontrar relaciones entre los 6 parámetros más importantes escogidos anteriormente. Para ello, se utilizó el programa Matlab versión R2021a en el que se exportaron los valores de los diferentes parámetros para cada ciclo catalítico.

## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Explicación gráficos ID vs Parámetros

En este apartado, se comentarán los resultados obtenidos al representar los distintos parámetros de la tabla 3 frente al índice de dienos de salida de reactores. Para ello, se separará cada ciclo catalítico y se comentará el comportamiento de cada uno de ellos por separado. Se incluirán las gráficas del ciclo 1 en la explicación, pero en los demás ciclos se anotarán solo los comportamientos inusuales que permitan explicar el comportamiento de cada uno de ellos, para evitar repetir el mismo tipo de gráfica y explicación constantemente.

#### - Ciclo 1:

El ciclo catalítico 1 tiene una duración de 5 meses y 20 días, se carga con catalizador LD241 en el lecho superior y LD341 en el lecho inferior del reactor. Como se ha comentado anteriormente todos los catalizadores son con níquel como metal finamente dispersado, pero cambia el tipo de proveedor, en esta ocasión es un catalizador de Axens. La problemática de paro del ciclo fue por alta presión diferencial en el reactor.

Como se puede ver en la Figura 17, se representan todos los parámetros de temperaturas juntos frente al índice de dienos de salida de reactores. Para empezar, la incidencia inicial que equivale a la puesta en marcha de la unidad es correcta, ya que se ve claramente como la temperatura diferencial inferior y superior aumentan y proporcionalmente disminuye el índice de dienos en la salida, esto significa que la conversión de olefinas es correcta. A partir de ahí, aproximadamente el día 17 de setiembre, se produce una parada de la planta. Hecho que se refleja en todas las gráficas de este ciclo, donde caen los valores en picado, mostrando un funcionamiento de la planta inusual, en este caso marcado por la parada.

Se observa también que la temperatura diferencial superior se mantiene en un rango aceptable de valores. No tiene una variación muy drástica, a excepción del pico alrededor del 28 de octubre que concuerda con una subida de la alimentación a reactores, el caudal de hidrógeno, el caudal de Pygas y el Ratio de H<sub>2</sub>/HC, esto nos indica que al aumentar la carga se aumentó también el hidrógeno y en consecuencia aumentó tanto la temperatura diferencial superior como la inferior para mantener una conversión adecuada. En el caso de la temperatura diferencial inferior, al principio vemos subidas y bajadas bastante elevadas hasta el 8 de octubre que se estabiliza y pasa a tener un comportamiento propio de operación. Estos altibajos iniciales se reflejan también en subidas y bajadas correspondientes en la Figura 17 del caudal de hidrógeno.

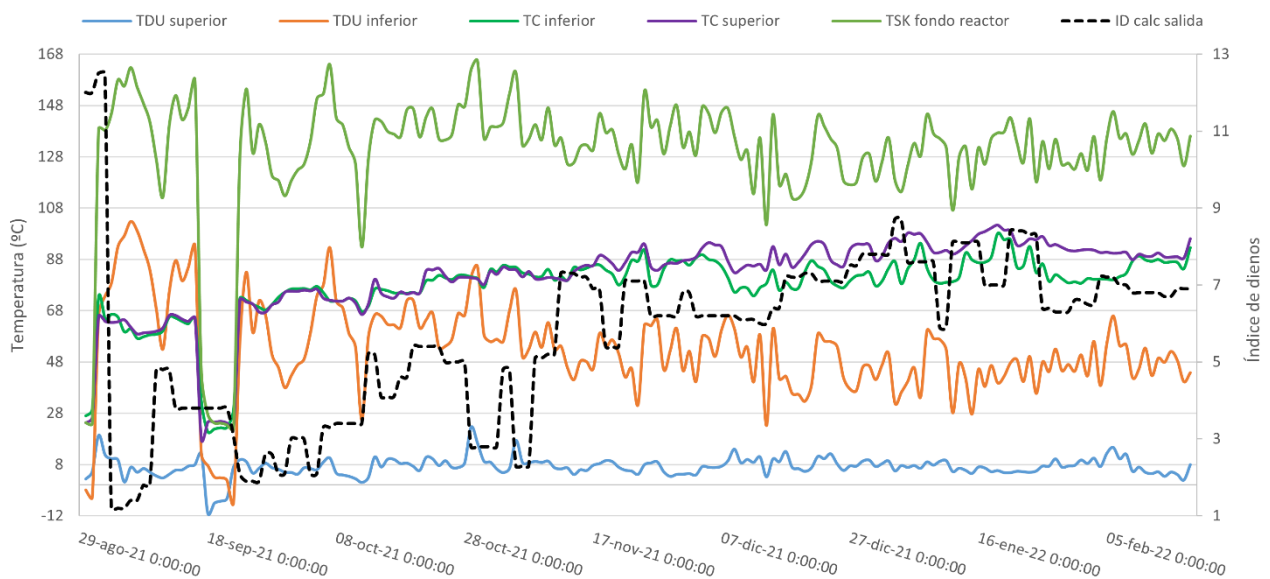


Figura 17: Gráfica de Temperaturas vs Índice de dienos de salida calculado.

Por otro lado, las temperaturas de control tienen la finalidad de controlar la temperatura de entrada a cada lecho catalítico del reactor y mantener así un comportamiento normal. Hay que fijarse siempre que cuando se produce una variación en las temperaturas de control se espera una respuesta en las temperaturas diferenciales respectivas. En este ciclo, no hay un comportamiento extraño en las líneas de los TC, por tanto, sigue un comportamiento de operación adecuado. Si observamos la línea verde

más alta, referente al TSK de fondo de reactor, vemos que mantiene una tendencia idéntica que la temperatura diferencial inferior. Hecho que es lógico, ya que el TSK escogido es la temperatura exterior de un punto en concreto del fondo de reactor y reflejara más o menos la misma tendencia pero con temperaturas más altas, porque no es un valor diferencial. En este caso entra dentro de valores normales.

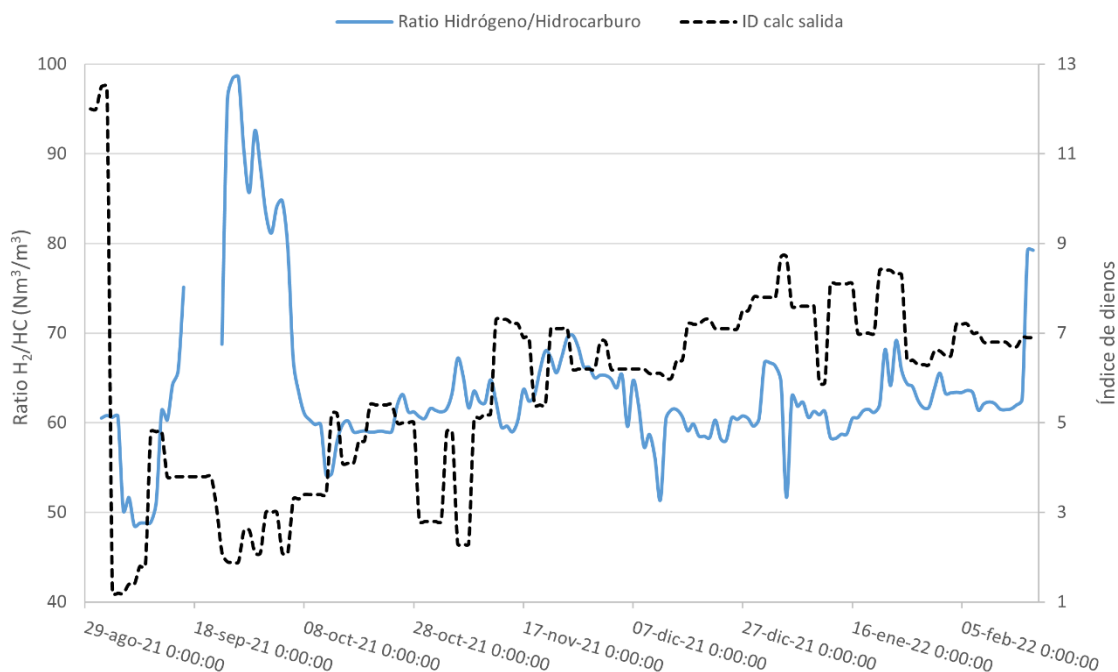


Figura 18: Gráfica de Ratio  $H_2/HC$  vs Índice de dienos de salida calculado.

Seguidamente, si observamos la Figura 18 se ve el comportamiento del ratio de hidrógeno/hidrocarburo. En este caso vemos una subida grande posterior a la parada de la planta del 17 de setiembre que corresponde también con la subida de carga de Pygas, la mayoría de los movimientos que se producen corresponden con subidas o bajadas de carga.

Por otra parte, tenemos las gráficas referentes a la presión. En el caso de la presión de operación, como se puede ver en la Figura 20 mantiene una tendencia constante entre 25-27 kg/cm<sup>2</sup>. Este parámetro suele mantenerse constante en prácticamente todos los ciclos catalíticos. Pero en el caso de la presión diferencial del reactor, como se ve en la Figura 19, tiende siempre a ir aumentando a medida que el ciclo se alarga. En este caso, vemos que más o menos a partir del 7 de octubre tiene una tendencia al aumento y que llega a valores de incluso 3.5 kg/cm<sup>2</sup>, teniendo en cuenta que se consideran valores normales a un rango de entre 0.5-2 kg/cm<sup>2</sup> nos damos cuenta de que tenemos valores demasiado elevados y por eso se para la planta por alto valor en presión diferencial. Esto nos indica que hay un alto grado de ensuciamiento del catalizador, los poros de este están muy taponados y esto como consecuencia hace que aumente la presión diferencial, ya que provoca que el catalizador vaya perdiendo

actividad y aunque mediante el ajuste de las condiciones se puede mantener la actividad, a partir de valores superiores a 3 kg/cm<sup>2</sup> se tiene que parar el ciclo catalítico por valores demasiado altos.

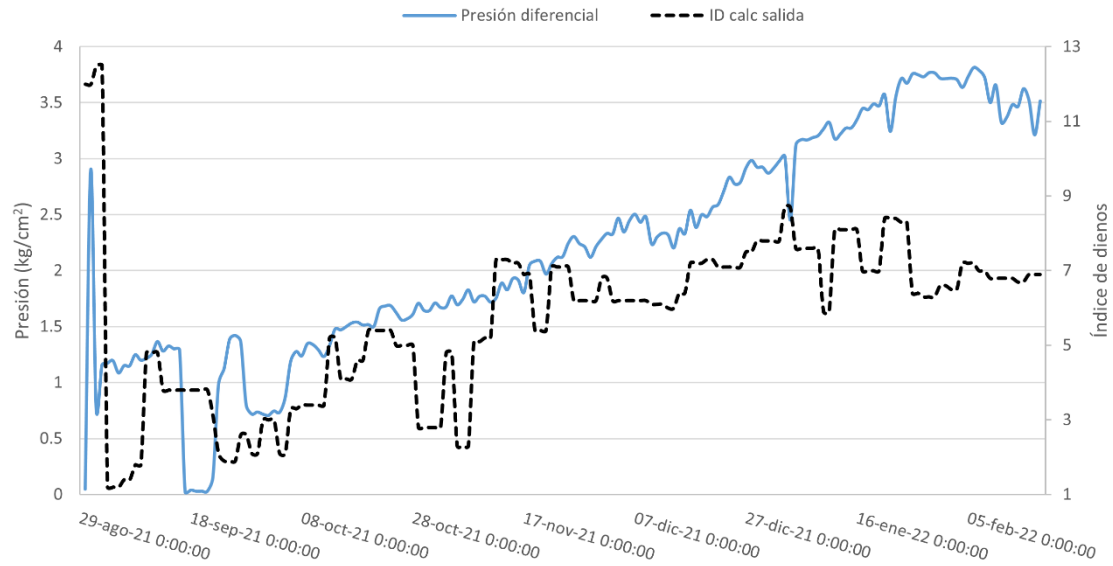


Figura 19: Gráfica de Presión diferencial vs Índice de dienos de salida calculado.

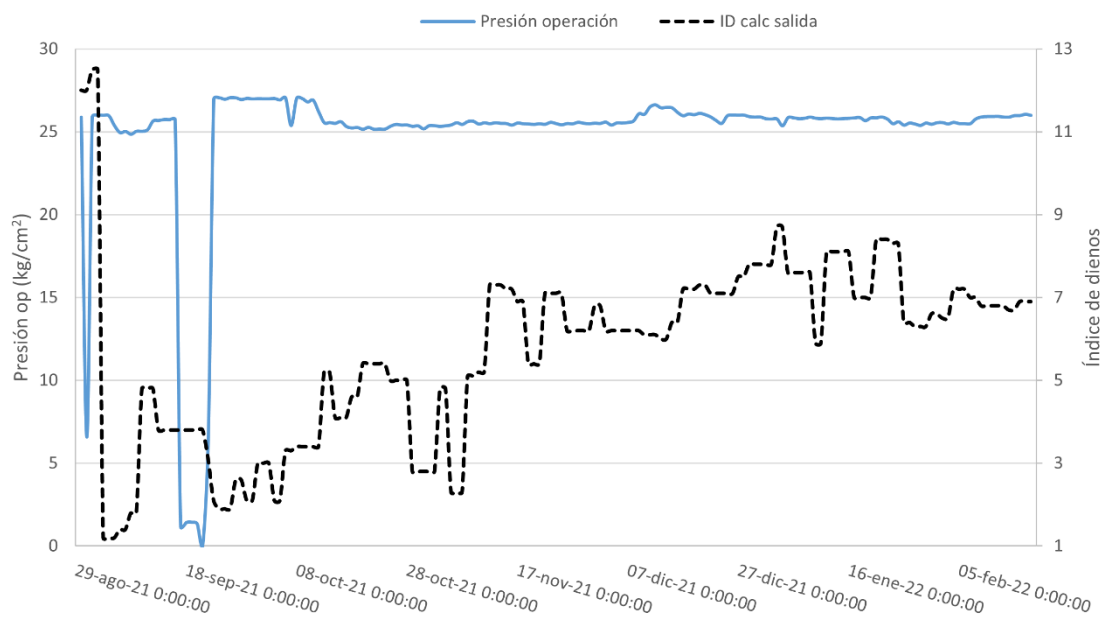


Figura 20: Gráfica de Presión de operación vs Índice de dienos de salida calculado.

Por último, las Figuras 21, 22 y 23 que representan la alimentación a reactores, el caudal de Pygas y el caudal de hidrógeno respectivamente. Se pueden explicar juntas, ya que la alimentación a reactores es la suma de los dos caudales y, por tanto, las tres gráficas siguen una misma tendencia en todo momento.

En este caso, como ya se ha hecho referencia a estas gráficas anteriormente, solo queda destacar que al final de las gráficas se baja la carga para despresurizar el reactor y proceder al paro de la planta, esto se puede ver reflejado en que la presión diferencial en la parte final de la gráfica empieza a bajar.

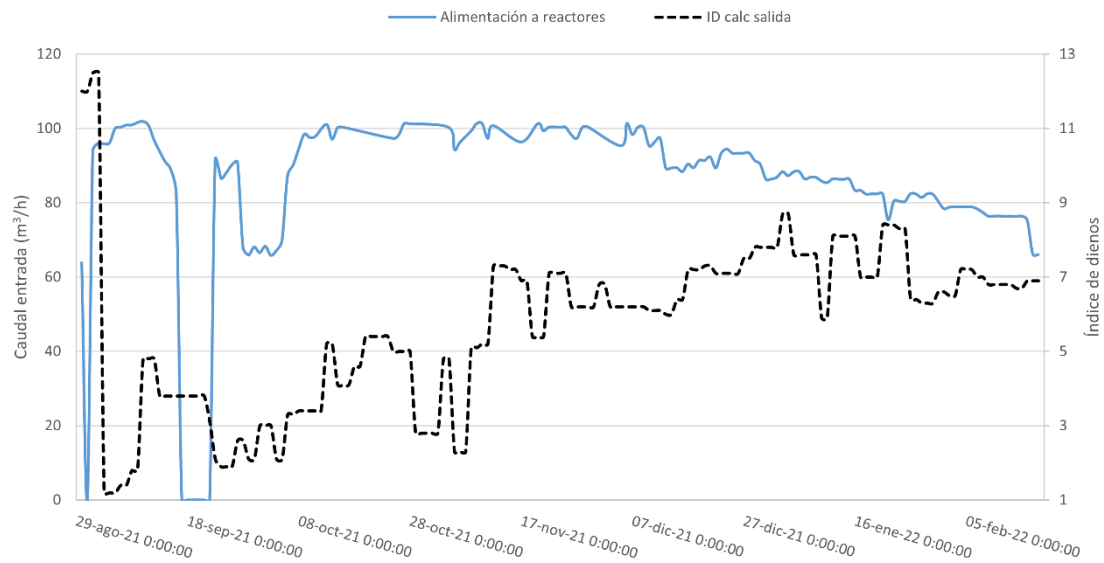


Figura 21: Gráfica de Alimentación a reactores vs Índice de dienos de salida calculado.

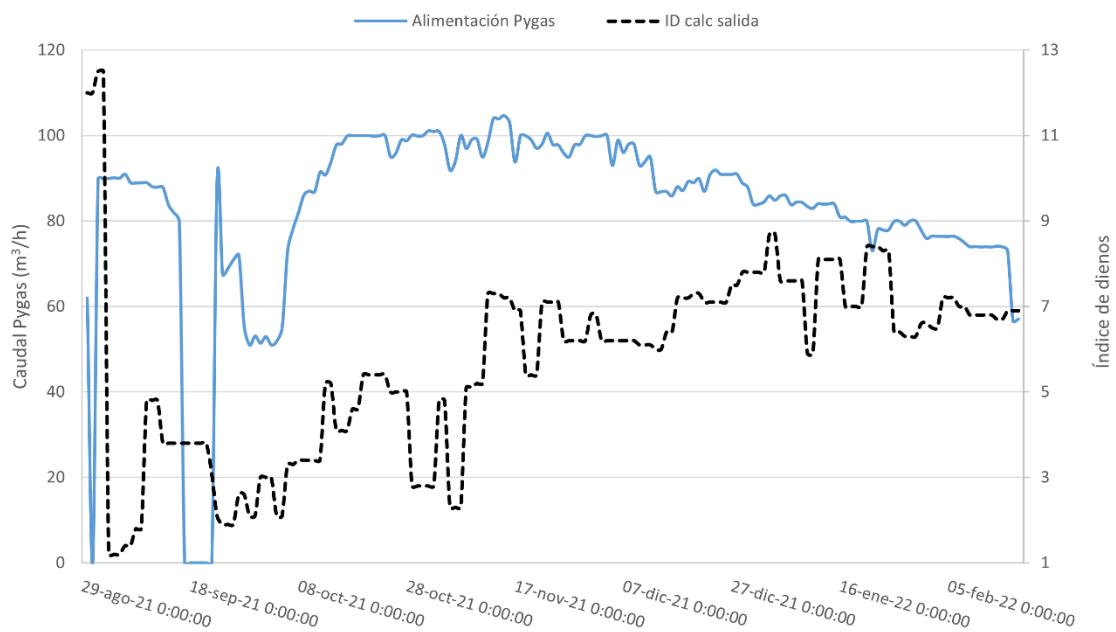


Figura 22: Gráfica de Alimentación de Pygas vs Índice de dienos de salida calculado.



- **Ciclo 4:**

El ciclo catalítico 4 tiene una duración de 5 meses y 11 días, se carga con catalizador N470 de nuevo y se para por acumulación de gomas y un posible flujo inverso en el reactor.

En este ciclo las temperaturas se mantienen con un comportamiento normal dentro de las condiciones de operación, pero la tendencia en la gráfica de presión diferencial va en aumento constante a lo largo del ciclo. Por eso, llega un punto en que el PDI es demasiado alto y se baja el caudal de hidrógeno para tratar de mitigar la subida de ensuciamiento en el catalizador. Como no se consigue y el índice de dienos de salida de reactores empieza a aumentar dando una peor conversión en el reactor, se para la planta.

- **Ciclo 5:**

El ciclo catalítico 5 tiene una duración de 1 mes y 6 días, otro ciclo con una duración muy corta que se carga con catalizador LD241 en el lecho superior y LD541 con el lecho inferior. De nuevo la problemática de paro es por punto caliente en TSK de fondo de reactor.

En la puesta en marcha de la unidad, la temperatura del TSK de fondo de reactor se va a temperaturas propias de punto caliente, alrededor de 174°C. A raíz de eso, se baja el ratio de H<sub>2</sub>/HC para reducir la hidrogenación en los reactores. Al ser una reacción exotérmica si reducimos la cantidad de hidrógeno bajaremos la cantidad de calor generada enfriando el reactor. Una vez se consigue una temperatura adecuada, se sube gradualmente la cantidad de hidrógeno hasta mantener unos rangos de operación óptimos. Al final del ciclo vuelve a aparecer el punto caliente subiendo hasta unos 180°C, por tanto, se para la planta.

- **Ciclo 6:**

En este caso, el ciclo tiene una duración de 5 meses y 13 días y se carga con catalizador N470, en este caso la problemática de paro fue por temperaturas de control altas y falta de actividad del catalizador.

Se mantienen unos rangos óptimos de operación hasta que se produce una parada de la unidad más o menos a mitad de ciclo. Y entonces, al volver a poner en marcha la unidad, se observa que las temperaturas de control se suben, pero no se obtiene una respuesta en las temperaturas diferenciales de los lechos catalíticos inferior y superior, que tienden a bajar. Esto nos da información de la actividad del catalizador indicando que no produce una buena conversión y que hay que parar la planta para cambiarlo.

- **Ciclo 7:**

El ciclo catalítico 7 tiene una duración de 3 meses y 14 días, se carga con catalizador N470 y se para por temperaturas de control elevadas y presión diferencial alta.

El comportamiento de las temperaturas de control es similar al comentado en el ciclo 6, pero en este caso hay un punto más o menos a los 2 meses de ciclo donde se sube el ratio  $H_2/HC$  provocando un aumento en la presión diferencial del reactor. Se llega a presiones de  $3 \text{ kg/cm}^2$  y se procede a la parada de la planta.

- **Ciclo 8:**

Este ciclo en concreto tiene una duración de 6 días, hecho que indica que ha habido una problemática importante, en esta ocasión es a causa de una parada de la unidad 661. Se descarta el ciclo por muy poca representatividad en los valores, ya que solo se obtienen valores de 6 días y las gráficas son constantes sin cambios aparentes.

- **Ciclo 9:**

Este ciclo en concreto es el más largo de todos, tiene una duración de 10 meses y 18 días y se cargó con catalizador N470 en ambos lechos catalíticos. Se paró el ciclo por parada general programada de las instalaciones, aunque las condiciones de operación aún eran adecuadas y se podría haber mantenido durante más tiempo en funcionamiento.

- **Ciclo 10:**

Este ciclo también tiene una duración muy corta de 19 días, no llega a un mes. Está cargado con catalizador HTC-Ni400 en el lecho superior y HTC-Ni400 + N470 en el lecho inferior, es una mezcla de catalizadores de distintos proveedores, el HTC-Ni400 de JM y el N470 como se ha dicho anteriormente proviene del centro tecnológico de Repsol. En este caso, se vuelve a parar el ciclo por punto caliente en TSK de fondo de reactor.

Las gráficas al tener muy pocos valores no tienen prácticamente movimientos y no se percibe bien el comportamiento, por tanto, se descarta por falta de representatividad.

- **Ciclo 11:**

El ciclo catalítico 11, tiene una duración de 2 meses y 4 días y se carga con la misma disposición de catalizador que en el ciclo anterior. Pero en este caso, la problemática de paro es distinta, aunque externa a la unidad, se para la planta por parada en la unidad 661.

- **Ciclo 12:**

El ciclo catalítico 12 tiene una duración de 2 meses, se carga con catalizador HTC-Ni400 en ambos lechos catalíticos del fabricante JM. La problemática de paro en este caso es por alta presión diferencial. En este caso, el ciclo es bastante corto y la tendencia de la presión diferencial es a subir, se intenta mitigar bajando carga de Pygas y ratio de  $H_2/HC$ , de todas formas, la presión diferencial llega a valores de  $3.1 \text{ kg/cm}^2$  de punto máximo y se para la planta por sobrepresión en el reactor.

### **5.1.1. Campana de Gauss**

Una vez comentado el comportamiento que tiene cada ciclo catalítico, se representaron las 6 variables principales mediante una campana de Gauss en todos los ciclos catalíticos. Esto se realizó con la finalidad de representar los diferentes valores con una distribución normal, ya que la medida de cada uno de ellos es aleatoria. Esta aleatoriedad viene dada porque cada valor cambia en función de las condiciones de trabajo de la planta en cada momento y aparte hay muchos factores externos a la unidad que influyen en estas medidas. Por eso, aunque se tome cada valor con un periodo de tiempo concreto, cada uno de ellos tendrá unas condiciones de operación de la planta distintas.

En la Figura 24, se puede ver un ejemplo de la distribución de los valores de la temperatura diferencial superior del ciclo 1. Estos se distribuyen siguiendo una distribución normal y se observa la misma forma de campana para las variables de: temperatura diferencial inferior, presión diferencial, caudal de Pygas y Ratio  $H_2/HC$  en los 12 ciclos catalíticos.

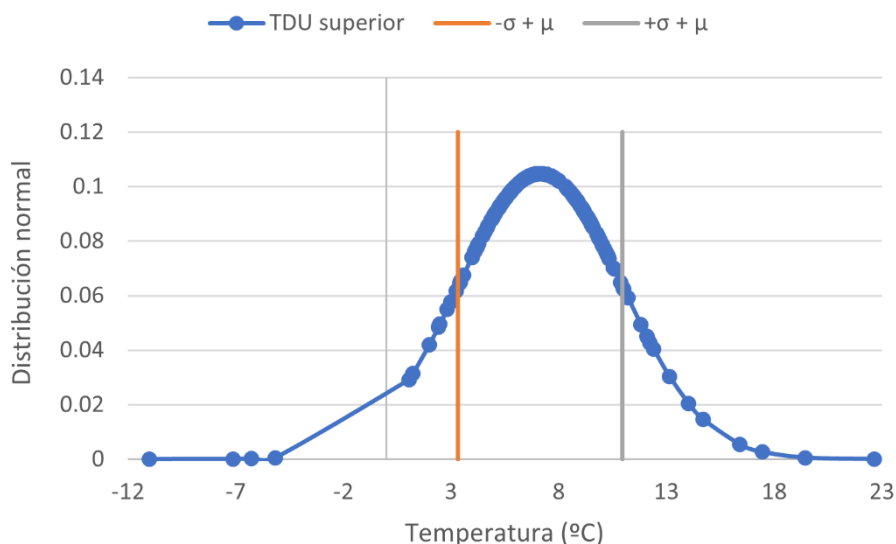


Figura 24: Campana de Gauss de los valores del TDU superior en el ciclo 1.

Gracias a esto, restando o sumando la desviación estándar al valor promedio, se pueden marcar una serie de intervalos o límites que reflejan aproximadamente un 70 % del total de los valores solo con los datos comprendidos dentro de estos límites. Esto nos permite sacar una serie de rangos de trabajo para cada parámetro en cada ciclo catalítico, descartando la puesta en marcha y la parada del reactor, ya que suelen ser los valores más extremos. Por tanto, extraeremos unas franjas de valores en los diferentes ciclos que nos permitirá conocer en qué condiciones de forma aproximada se ha tenido el reactor durante el ciclo catalítico.

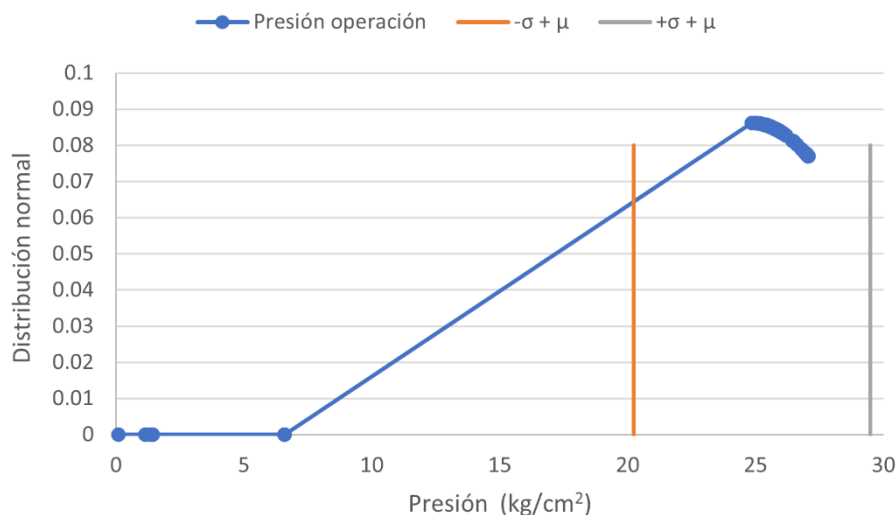


Figura 25: Campana de Gauss de los valores de la presión de operación para el ciclo 1.

Por otro lado, la presión de operación es la única variable de las 6 a tratar que no está representada en ningún ciclo con una distribución normal, ya que se obtiene una forma que no concuerda con una campana. Esto se puede comprobar en la Figura 25, donde se observa como la mayoría de los valores se comprende entre los límites marcados (20-30 kg/cm<sup>2</sup>). Esto pasa en todos los ciclos, puesto que la presión de operación en todos los casos se mantiene constante y tiene una variación mínima. Por eso, en este caso, en lugar de utilizar la campana de Gauss para coger el rango de trabajo del parámetro, se cogerán los valores en que se mantiene constante en cada ciclo catalítico.

Una vez hecho esto para los diferentes ciclos, se obtiene la Tabla 4 que resume las condiciones de trabajo de los parámetros más representativos de las variables de proceso. Esto nos permite tener una idea de qué intervalos tienen los diferentes parámetros en cada ciclo, dándonos gran cantidad de información. De hecho, permite explicar las problemáticas de paro explicadas anteriormente, porque te permite ver rápidamente en qué casos la presión diferencial llega a tener 3 kg/cm<sup>2</sup>, cuando las temperaturas mantienen un diferencial muy bajo o alto, etc.

Tabla 4: Intervalos de trabajo de las diferentes variables en cada ciclo catalítico.

Ciclo	Temperatura (°C)		Presión (kg/cm <sup>2</sup> )		Ratio H2/HC (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	Caudal Pygas (m <sup>3</sup> /h)
	TDU sup.	TDU inf.	PDI	P operación		
1	3 - 11	34 - 71	1.2 - 3.2	25 - 27	55 - 72	62 - 104
2	10.7 - 21.2	23 - 42	0.7 - 1.1	26 - 26.5	89 - 123	66 - 81
3	-4 - 2.3	17 - 69	1.8 - 3	26.4 - 26.7	117 - 156	64 - 80.1
4	1.7 - 5.6	32 - 60.2	1.1 - 2.9	26.6 - 27.2	102 - 124.4	54 - 94.3
5	-4.8 - 1.3	6 - 40	2.1 - 3	24.9 - 27	110 - 153	64 - 78
6	3.7 - 12	31.6 - 55	0.5 - 1	25.5 - 27.1	113.4 - 142	49.7 - 80.4
7	1.9 - 8.4	34 - 59	1.1 - 2.3	26.6 - 27.2	106 - 142	51.8 - 72,6
8	0.5 - 1.9	63.3 - 85.1	0.9 - 1.3	24.8 - 25.7	99 - 135	50 - 70.7
9	1.3 - 7.5	37 - 67	0.8 - 1.5	26.7 - 27.5	89 - 141	41 - 77
10	3.1 - 7.1	34.2 - 57.2	1 - 1.2	26.9 - 27	99 - 118	80.9 - 89.7
11	0.2 - 9.6	34.3 - 72	0.5 - 0.97	26.6 - 27.7	30.2 - 31.9	59 - 85.9
12	1.2 - 4.5	38.4 - 72.9	1.5 - 2.5	26.5 - 28.1	85.3 - 114.6	62 - 80.7

### 5.1.2. Conclusiones representaciones gráficas.

Como resumen, se hará una descripción de las diferencias y similitudes encontradas mediante las representaciones gráficas comentadas hasta ahora. Empezando por las diferencias, los 12 ciclos catalíticos están cargados con catalizadores de distinto proveedor, estos son Axens, JM y el centro tecnológico de Repsol. Dicho esto, se puede relacionar el ciclo de vida del catalizador con la adaptación del mismo a los reactores de la unidad. Normalmente, un catalizador tiene un ciclo de vida aceptable

cuando tiene una duración aproximada de 6 meses, por tanto, se pueden clasificar los ciclos catalíticos dependiendo de su duración y del catalizador utilizado. Esto se puede ver en la Tabla 5 a continuación:

*Tabla 5: Clasificación de la duración de los ciclos catalíticos y el catalizador.*

Catalizador	Ciclo catalítico y duración
Axens	Ciclo 1 (5 meses y 20 días) Ciclo 3 (27 días)
JM	Ciclo 5 (1 mes y 6 días) Ciclo 10 (19 días) Ciclo 11 (2 meses y 4 días) Ciclo 12 (2 meses)
CTR (centro tecnológico de Repsol)	Ciclo 2 (3 meses) Ciclo 4 (5 meses y 11 días) Ciclo 6 (5 meses y 13 días) Ciclo 7 (3 meses y 14 días) Ciclo 8 (6 días) Ciclo 9 (10 meses y 18 días)

En la Tabla 5, se puede comprobar que el catalizador que mejor se adapta al reactor es el catalizador N470 producido por el centro tecnológico de Repsol, ya que el ciclo 4 y 6 tienen un ciclo de vida aceptable y cabe destacar el ciclo 9 que lo supera los 6 meses de forma considerable. Esto es lógico, porque se hacía específicamente para las instalaciones y los demás son catalizadores comerciales que son más difíciles de adaptar a las condiciones de operación de la unidad. De todas formas, el ciclo 1 tiene una duración aceptable y podemos decir que la composición de LD241+LD341 también tiene una buena adaptación.

Por otra parte, como similitudes, se ve en la explicación realizada para cada ciclo catalítico, que existen 2 problemáticas de paro que son las más repetidas en los 12 ciclos a tratar. Una es por punto caliente en TSK de fondo de reactor y la segunda por alta presión diferencial. Las demás son factores externos a la unidad o falta de actividad en el catalizador.

Esto nos puede dar información del estado del reactor, ya que se repite en varias ocasiones la aparición de puntos calientes en el fondo de reactor detectados en los TSK. Estos puntos calientes se suelen producir por una falta de homogeneidad en el reactor porque se generan tapones y a la hora de dispersar el caudal de entrada a través del reactor se generan una especie de pasos donde este caudal se distribuye

mejor. Lo cual genera una reacción más alta en esos puntos y aumenta así la temperatura en esa zona en concreto del reactor. Dicho esto, como esto es similar y pasa en distintos ciclos, incluso con catalizadores distintos, podemos afirmar que puede haber una mala dispersión en el reactor y podría ser necesaria una revisión de este acontecimiento.

Para finalizar, también se paran principalmente por alta presión diferencial, como se ha comentado anteriormente, esta variable es una consecuencia del ensuciamiento del catalizador que sobre presiona el reactor. Este hecho se puede deber a que los distintos catalizadores no tuvieron un grado de adaptación correcto con las condiciones de la unidad, haciendo que el catalizador se desgaste rápidamente, aumentando así el grado de ensuciamiento en la superficie del catalizador.

## 5.2. Análisis PCA

En este punto, se comentarán las diferentes gráficas obtenidas mediante la representación del análisis por componentes principales. En el primer ciclo se explicará el proceso utilizado para obtener la información referente a cada ciclo en concreto, focalizándose en las gráficas de *loadings* y *scores*. Posteriormente, se pondrá algún ejemplo más del comportamiento de ciclos catalíticos distintos y se finalizará con un resumen con las observaciones encontradas a nivel general. De esta forma se podrá ver si existe algún tipo de relación o agrupación entre las variables y los datos de cada una de ellas entre los diferentes ciclos catalíticos tratados en el proyecto. El ciclo catalítico 8 es el único al que no se le aplicara el modelo PCA, ya que solo tiene 6 valores y no se obtiene suficiente representatividad.

### - Ciclo 1:

Se introdujeron los valores de las 6 variables más representativas ya comentadas anteriormente en la aplicación Matlab creando una matriz de datos X. Una vez hecho esto, se utilizó el comando 'surf(X)' para examinar los datos, se obtuvo la Figura 26 y como se puede ver hay algunas variables que tienen escalas superiores a las demás. Por eso, se decidió hacer un auto escalado como pretratamiento de los datos mediante el comando 'zscore', obteniendo la representación de la Figura 27. En este caso se puede ver que hay una escala más pareja entre las diferentes variables.

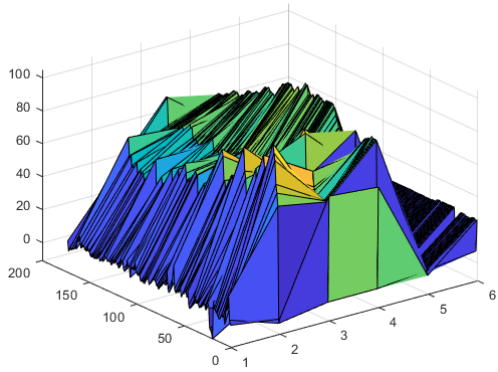


Figura 26: Gráfico para examinar la escala de los datos.

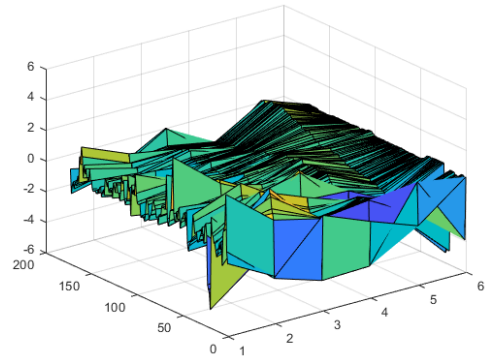


Figura 27: Gráfico con los datos auto escalados.

Una vez, comprobados los datos se ejecutará la función ‘pcaurv.m’ con la matriz X auto escalada, una matriz de muestras con los nombres de las diferentes muestras de cada variable y finalmente una matriz de variables con los nombres de cada variable utilizada en el análisis PCA.

Primero de todo se observará la Figura 28 que corresponde a la varianza explicada, en esta se ve que cogiendo 3 PC’s estaremos explicando aproximadamente un 85.28 % de la información, por tanto, las conclusiones que se obtendrán con los diferentes gráficos serán bastante fiables.

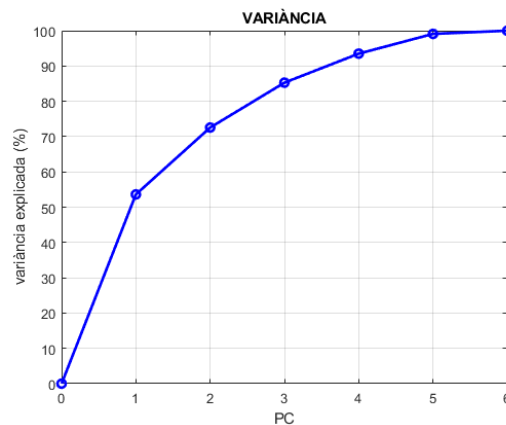


Figura 28: Gráfica de Varianza explicada ciclo 1.

Por otro lado, en la Figura 29 que expresa los *loadings*, se puede ver que en este ciclo todas las variables son importantes, ya que no hay ninguna de ellas alrededor de 0. La presión diferencial (Pr.dif) es la única que está más próxima al 0 o tiene un vector más corto, por tanto, de entre todas las variables será la menos influyente en el componente principal. Esto tiene sentido, porque la presión diferencial es una variable que indica una consecuencia del estado del catalizador y el reactor es una variable indicativa, y por eso puede ser menos influyente que las demás.

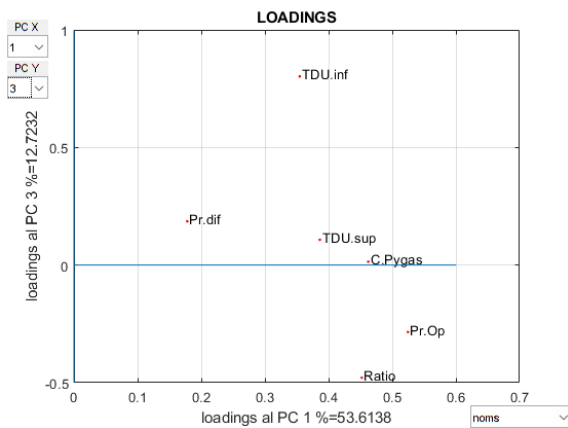


Figura 29: Gráfica Loadings ciclo 1.

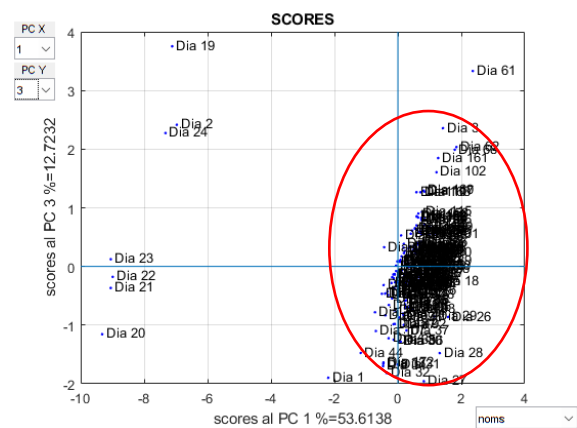


Figura 30: Gráfica Scores ciclo 1

Por otra parte, se puede observar que la temperatura diferencial inferior (TDU inf) tiene un papel muy importante en la información del 3 PC. Las 4 variables restantes son bastante influyentes en la varianza del 1 PC principalmente. Dicho esto, si nos fijamos en la Figura 30 que corresponde a los *scores* se observa que se agrupan la mayoría de las muestras en una misma nube y esto nos indica que se relacionan todos entre sí. Los demás valores, si nos fijamos en la Figura 31, vemos que son posibles valores atípicos, ya que tienen un *leverage* elevado.

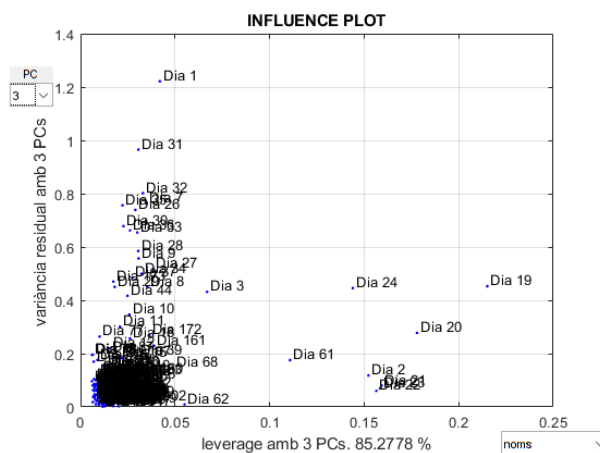


Figura 31: Gráfica de influencia ciclo 1.

Una vez visto qué información se obtiene en el ciclo 1 mediante el análisis PCA, se comentarán los ciclos catalíticos 4 y 9 como ejemplos distintos al ciclo 1 para conocer qué tipo de tendencia se sigue en los diferentes ciclos. Las gráficas de los ciclos catalíticos restantes se podrán encontrar en el apartado Anexos.

- **Ciclo 4:**

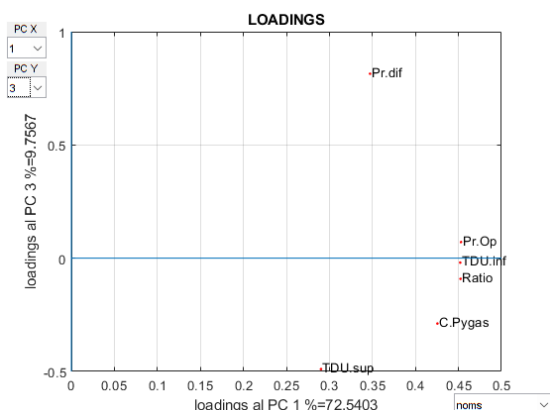


Figura 32: Gráfica Loadings ciclo 4.

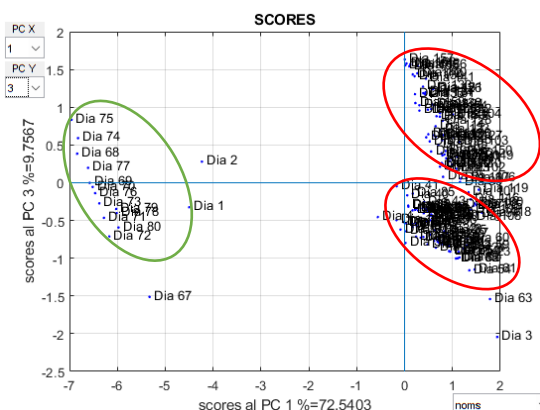


Figura 33: Gráfica Scores ciclo 4.

En el ciclo catalítico 4, se utilizan 3 PC's con los que se estará explicando un 94.23 % de la información. Se puede observar en la Figura 32, que a diferencia del ciclo 1 la presión diferencial en este caso tiene una influencia en el PC 1 y el PC 3 más elevada. Esto se puede relacionar con la problemática de paro del ciclo que comporta un ensuciamiento del reactor más elevado y, por tanto, puede verse reflejado de esta forma. De todas formas, todas las variables de nuevo son influyentes, no hay ningún alrededor de 0 y se puede comprobar que cambia la influencia de cada una dependiendo del ciclo catalítico. Hay algunas variables como el Ratio o el Caudal de Pygas (C.Pygas) que no tienen una variación tan grande respectivo al ciclo 1.

Al mismo tiempo, en la Figura 33 se pueden distinguir diferentes agrupaciones a diferencia del ciclo 1. En concreto se pueden ver 3 agrupaciones distintas, marcadas con un círculo rojo, se pueden observar las dos agrupaciones con mayor cantidad de muestras que siguen una tendencia muy parecida a la comentada anteriormente en el ciclo 1. Y aparte, con un círculo verde se observa una agrupación de un conjunto de muestras más pequeño que puede reflejar o valores atípicos de las diferentes variables en el reactor o una nueva agrupación distinta de valores.

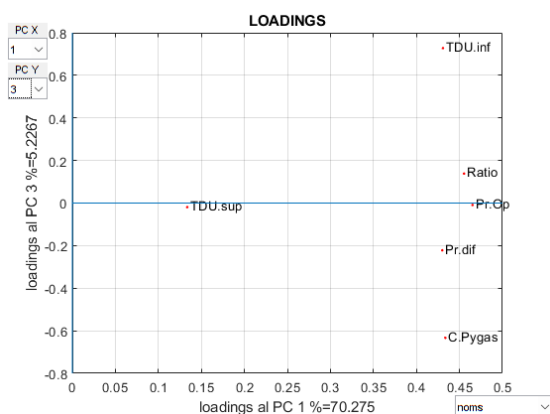
- **Ciclo 9:**

Figura 34: Gráfica Loadings ciclo 9.

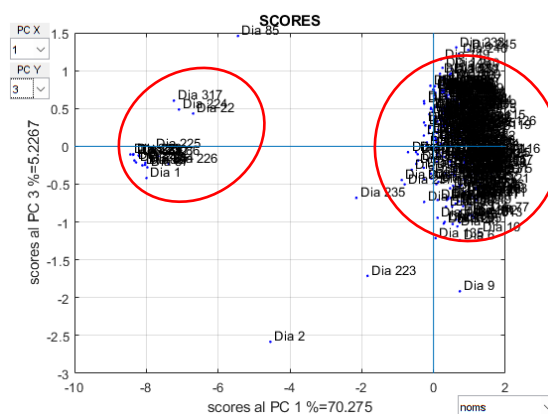


Figura 35: Gráfica Scores ciclo 9.

El ciclo catalítico 9 es el ciclo más largo de todos y, por tanto, el que tendrá una cantidad más elevada de muestras. Se utilizarán 3 PC's para leer las diferentes gráficas y explican un 91.43 % de la información. En este caso, en la Figura 34 se puede ver como la variable menos influyente es la temperatura diferencial superior (TDU sup). Además, las variables del ratio, la presión de operación (P.op) y la presión diferencial tendrán una gran influencia en el PC 1, en cambio, la temperatura diferencial inferior (TDU inf) y el caudal de Pygas también tienen gran influencia en el PC 3.

Por otro lado, en la Figura 35 se pueden distinguir dos grupos distintos de valores, la mayoría en una nube grande localizada alrededor de 0, de todas formas, no se puede ver con demasiada claridad debido a la gran cantidad de valores juntos.

En resumen, se puede comprobar que en los 12 ciclos catalíticos analizados se refleja una influencia distinta de las variables. Esto se puede ver en como en las gráficas de *loadings*, los vectores de cada variable varían dependiendo del ciclo y no mantienen una similitud que sea contundente. Por tanto, no se puede afirmar que haya una variable en concreto que sea más importante en el comportamiento del reactor, todas mantienen una fuerte influencia en el funcionamiento de este.

Lo que se puede afirmar, es que existen muchos factores que influyen en la importancia que tienen las variables en la conversión del reactor. No solo depende de los parámetros analizados en el proyecto, sino que también se puede ver limitado por factores externos al propio reactor, ya sea el tipo de carga que se suministra a la U-644 que viene dada por la unidad 661, las problemáticas que se pueden dar en los diferentes equipos de la planta, etc. Todos estos factores hacen que las condiciones de operación en cada ciclo catalítico sean distintas y esto se ve reflejado en como las variables en las gráficas del análisis de componentes principales influyen de forma muy distinta en cada ciclo, siendo más determinante en un ciclo las variables que corresponden a temperaturas o las variables que corresponden a la presión, etc.

## 6. Conclusiones

En primer lugar, cabe destacar que en este proyecto se analiza el comportamiento de 12 ciclos catalíticos distintos utilizando una serie de variables o parámetros para explicar cómo actúan las variables de proceso en los reactores. Dada la complejidad de las instalaciones de la unidad y la gran cantidad de factores y variables que afectan a los reactores, se puede afirmar que con los parámetros escogidos se consigue exponer de forma correcta el comportamiento de cada ciclo. Aunque si se requiere una explicación más detallada, se deberían de usar más cantidad de parámetros, por ejemplo, la refrigeración de los lechos catalíticos del reactor.

En segundo lugar, como se comenta en el apartado 5.1.2, el catalizador que mejor se adapta al reactor es el N470 producido por el CTR (centro tecnológico de Repsol). Puesto que el ciclo 9 cargado con este catalizador es el ciclo catalítico con mayor ciclo de vida y el que tiene unas condiciones de operación óptimas al finalizar. Por otra parte, también se puede afirmar que existe un problema en la dispersión del reactor porque se repite en varias ocasiones la formación de puntos calientes en los TSK de fondo del reactor, así que puede ser recomendable una revisión del equipo.

Por último, el análisis por componentes principales (PCA) se realizó con la finalidad de encontrar si había una variable que influyera en la conversión del reactor por encima de las demás o encontrar relaciones entre ellas distintas a las conocidas actualmente. Una vez hecho el análisis, no se encontró ninguna variable que fuera más influyente, ya que todas tienen cierta importancia en la conversión del reactor y dependiendo del ciclo catalítico difiere la influencia de cada variable sobre el reactor. Esto nos indica que las condiciones de operación y otros factores externos hacen que cada ciclo catalítico tenga una variable que influya más que las demás, pero no concuerda la misma en los demás casos. Dependerá de las diferentes problemáticas que se puedan dar a lo largo del funcionamiento de los ciclos catalíticos que una variable afecte más a la conversión que otra.

## 7. Conclusions

To begin with, it should be noted that this project analyzes the behavior of 12 different catalytic cycles using a series of variables or parameters to explain how the process variables act in the reactors. Given the complexity of the unit's facilities and the large number of factors and variables that affect the reactors, it can be stated that the parameters chosen are able to correctly explain the behavior of each cycle. However, if a more detailed explanation is required, more parameters should be used, for instance, the cooling of the catalytic beds of the reactor.

Secondly, as discussed in section 5.1.2, the catalyst that best suited to the reactor is the N470 produced by the CTR (Repsol's technology center). Since cycle 9 loaded with this catalyst is the catalytic cycle with the longest life cycle and the one with the most optimal operating conditions at the end. On the other hand, it can also be stated that there is a problem in the dispersion of the reactor because it is repeated on several occasions the formation of hot spots in the TSK at the bottom of the reactor, so it may be advisable to review the equipment.

Finally, the principal component analysis (PCA) was performed in order to find if there was a variable that influenced the reactor conversion above the others or to find relationships between them different from those currently known. Once the analysis was performed, no variable was found to be more influential, since all of them have certain importance in the reactor conversion and depending on the catalytic cycle, the influence of each variable on the reactor differs. This indicates that the operating conditions and other external factors make that each catalytic cycle has a variable that influences more than the others, but it does not agree in the other cases. It will depend on the different problems that may occur throughout the operation of the catalytic cycles that one variable affects the conversion more than another.

## 8. Bibliografía

- [1] *Descripción de la unidad U-644 (Hidrogenación de gasolina de pirólisis)*; RP-T-P-PRO-B44-09.02 -Documento interno; Repsol; Tarragona; **2015**.
- [2] Ali, J.; Jackson, S. D. Characterising Carbon Deposited during Pyrolysis Gasoline Hydrogenation: Enhanced TPO Methodologies. *Appl. Petrochemical Res.* **2014**, 4 (1), 33–39. <https://doi.org/10.1007/s13203-014-0054-1>.
- [3] *Objetivo y fundamento del proceso de la unidad U-644 (Hidrogenación de gasolina de pirólisis)*; RP-T-P-PRO-B44-09.01- Documento interno; Repsol; Tarragona; **2011**.
- [4] *Objeto y fundamentos del proceso de la sección de hidrosulfuración de la Unidad 646*; RP-T-P-PRO-B46-09.01 - Documento interno; Repsol; Tarragona; **2014**.
- [5] *Operación normal de la unidad U-644 (Hidrogenación de gasolina de pirólisis)*; RP-T-PRO-B44-09.03 – Documento interno; Repsol; Tarragona; **2011**.
- [6] McMurry, J. *Química Orgánica.*; 8th ed; **2012** ; págs 276-280.
- [7] Ballesteros Garcia, P; Claramunt Vallespi, R; Sanz del Castillo, D; Teso Vilar, E. *Química Organica Avanzada.*; **2013**; págs 140-144.
- [8] Grupo de Quimiometría y Cualimetría de Tarragona. La Quimiometría, Una Disciplina Útil Para El Análisis Químico. *Técnicas Lab.* **2002**, 24 (272), 412–416.
- [9] Bro, R.; Smilde, A. K. Principal Component Analysis. *Anal. Methods* **2014**, 6 (9), 2812–2831. <https://doi.org/10.1039/c3ay41907j>.
- [10] Universal Oil Products Company. *Diene Value by Maleic Anhydride Addition Reaction*; UOP 326-82; **2008**.
- [11] Ruiz Morillas, E. *Estudio de la relación entre el índice de dienos y la cromatografía*; Documento interno; Laboratorio de Repsol; Tarragona; **2019**.

## 9. Anexo

En este apartado, se encuentran las gráficas *loadings* y *scores* de los ciclos catalíticos no comentados en el proyecto.

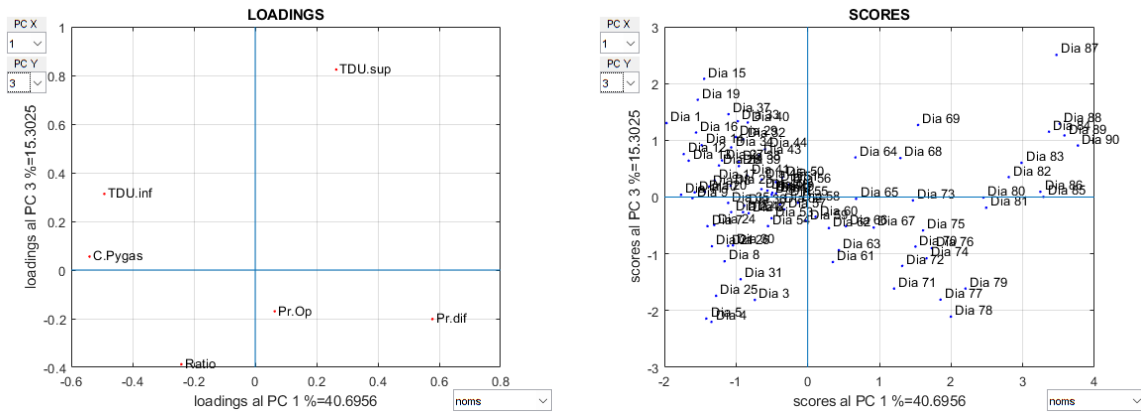


Figura S.1: Gráficas loadings y scores ciclo 2.

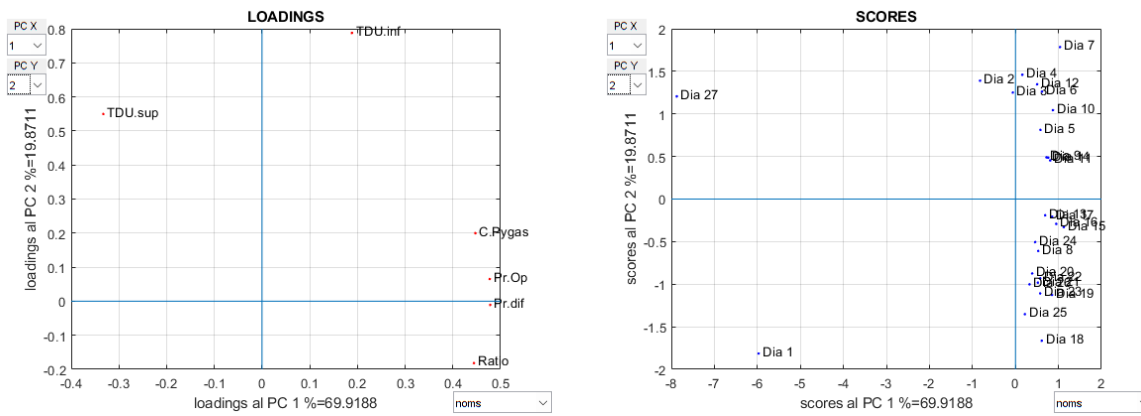


Figura S.2: Gráficas loadings y scores ciclo 3.

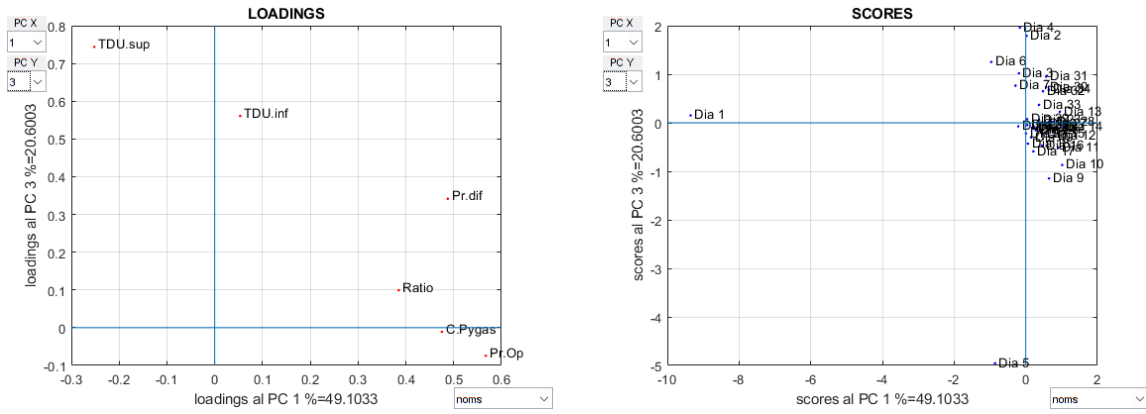


Figura S.3: Gráficas loadings y scores ciclo 5.

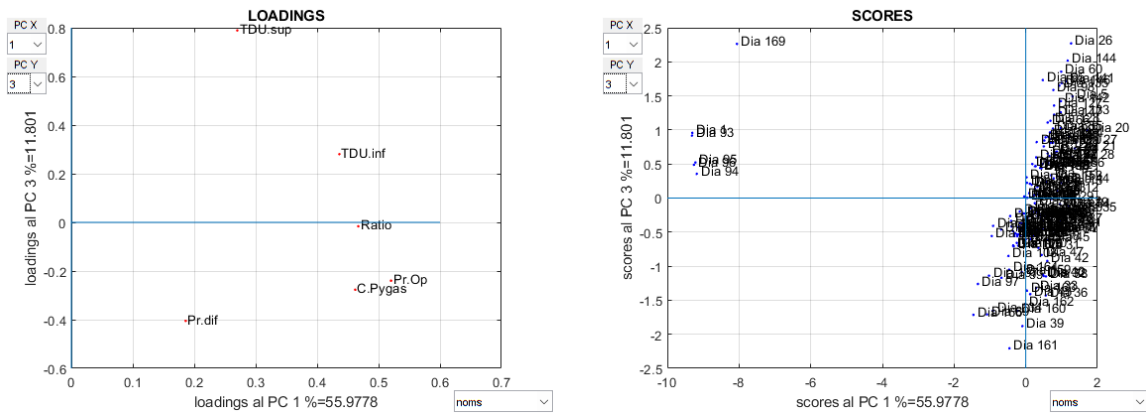


Figura S.4: Gráficas loadings y scores ciclo 6.

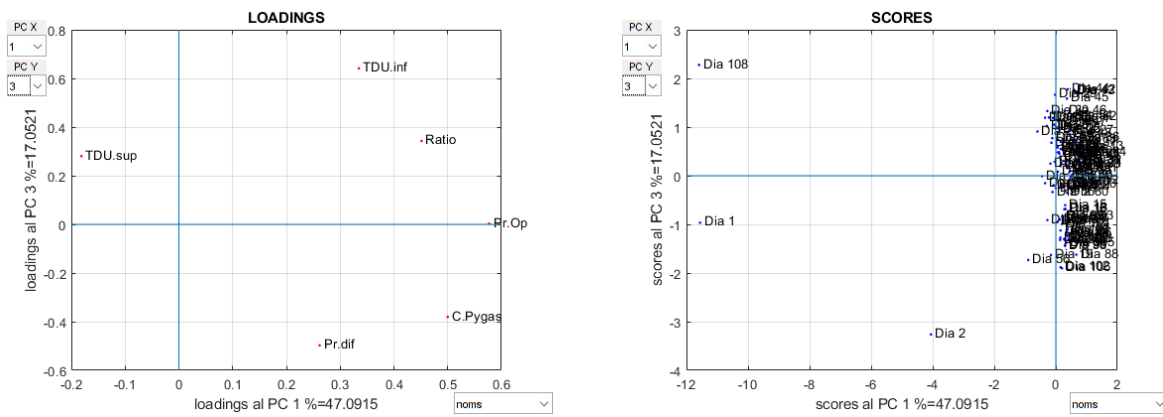


Figura S.5: Gráficas loadings y scores ciclo 7.

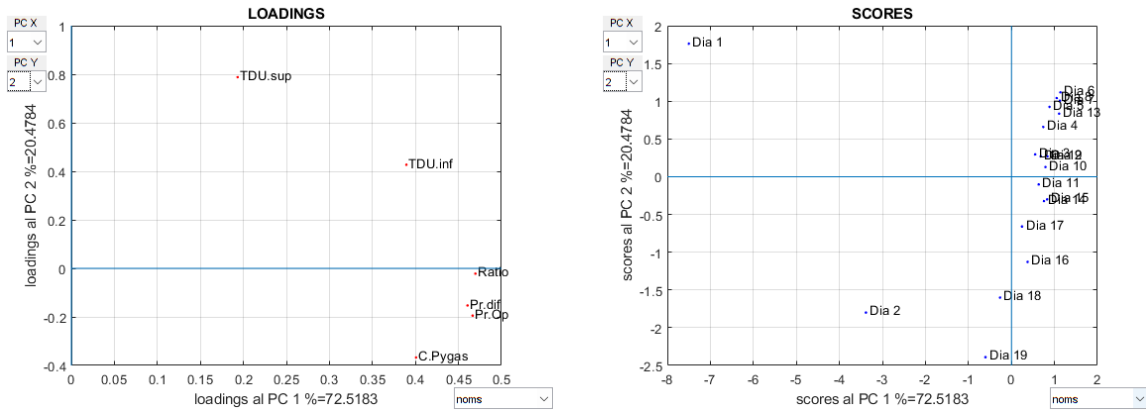


Figura S.6: Gráficas loadings y scores ciclo 10.

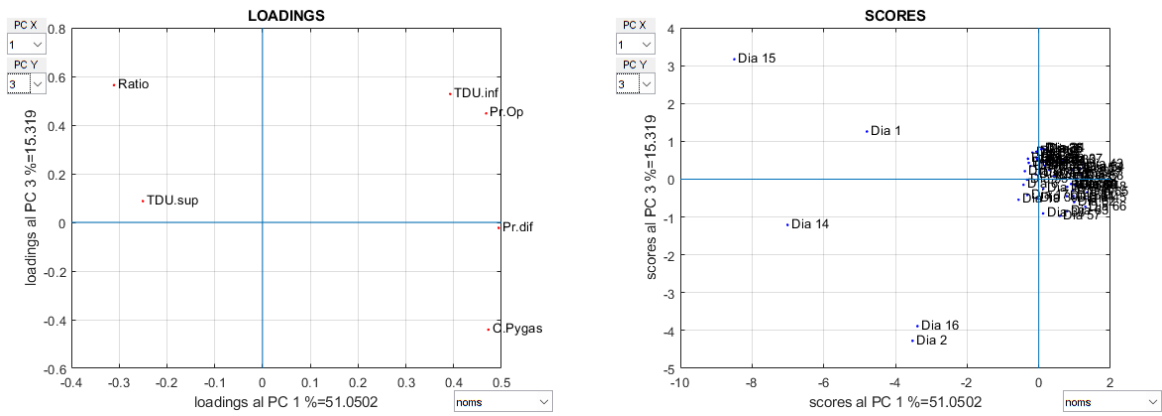


Figura S.7: Gráficas loadings y scores ciclo 11.

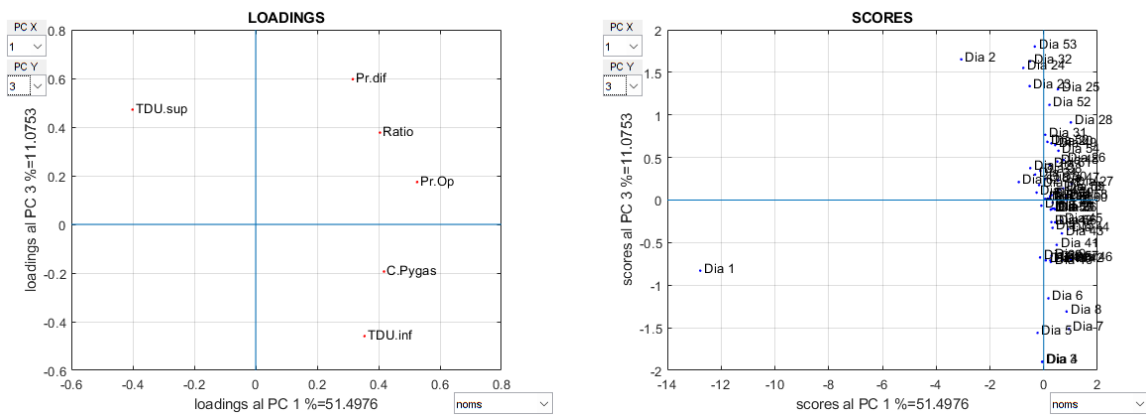


Figura S.8: Gráficas loadings y scores ciclo 12.