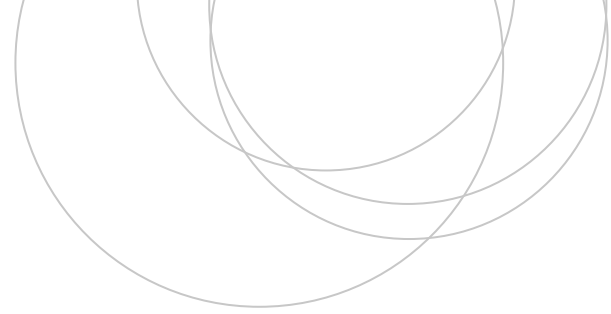




Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

ZIENTZIA
ETA TEKNOLOGIA
FAKULTATEA
FACULTAD
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Valorización de aceite de ciclo ligero mediante la estrategia hidrot ratamiento- hidrocraqueo en dos etapas. Estudio de las condiciones de operación en la segunda etapa.

Autor:

Eduardo Uribe Urquidi

Directoras:

Alazne Gutiérrez Lorenzo

Idoia Hita del Olmo

© 2018, Eduardo Uribe Urquidi

Leioa, 21 de Junio de 2018

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.	1
1.1. IMPORTANCIA DE LA VALORIZACIÓN DEL LCO.	1
1.2. HIDROPROCESADO.	2
1.2.1. Hidrotratamiento.	3
1.2.2. Hidrocraqueo.	5
1.2.3. Procesos comerciales.	8
2. OBJETIVOS.	13
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	14
3.1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR.	14
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.	14
3.2.1. Contenido metálico.	14
3.2.2. Propiedades superficiales.	14
3.2.3. Acidez.	15
3.3. PROPIEDADES DEL CATALIZADOR.	15
3.4. PROPIEDADES DEL HT-LCO.	16
3.5. EQUIPO DE REACCIÓN.	17
3.5.1. Procedimiento experimental.	18
3.6. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS.	20
3.6.1. Producto líquido.	20
3.6.2. Producto sólido.	20
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	22
4.1. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCIÓN.	22
4.1.1. Rendimientos, composición global y conversiones (X_{HC} y X_{HDA}).	22
4.1.2. Composición de las fracciones de nafta y DM.	24

4.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.....	25
4.2.1. Rendimientos y conversión de HC.....	25
4.2.2. Composición global de los productos y conversión de HDA.	26
4.2.3. Composición de las fracciones de nafta y DM.....	28
4.3. INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL.	29
4.3.1. Rendimientos y conversión de HC.....	29
4.3.2. Composición global de los productos y conversión de HDA.	30
4.3.3. Composición de las fracciones de nafta y DM.....	31
4.4. INFLUENCIA DE LA RELACIÓN VOLUMÉTRICA DE H ₂ /LCO.	33
4.4.1. Rendimientos y conversión de HC.....	33
4.4.2. Composición global de los productos y conversión de HDA.	34
4.4.3. Composición de las fracciones de nafta y DM.....	34
4.5. FORMACIÓN DE COQUE.....	35
4.5.1. Influencia de la temperatura.	35
4.5.2. Influencia del tiempo espacial.	37
4.5.3. Influencia de la relación volumétrica de alimentación H ₂ /LCO.	38
5. CONCLUSIONES.	40
6. NOMENCLATURA.	42
7. BIBLIOGRAFÍA.....	45

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. IMPORTANCIA DE LA VALORIZACIÓN DEL LCO.

Las nuevas restricciones medioambientales han afectado muy directamente a la industria del petróleo, obligando a las refinerías a elaborar productos cada vez más respetuosos con el medioambiente. Esto ha repercutido directamente sobre las refinerías, quienes han visto necesaria la implantación de nuevos sistemas que aseguren estas características para sus productos finales. Además aparecen dentro del proceso, corrientes a las que es necesario buscar nuevas salidas debido a que su antigua función ha perdido utilidad o incluso ha quedado obsoleta.

De acuerdo a la *EIA (Energy Information Administration)* de Estados Unidos, para 2025 la demanda mundial de petróleo se espera que crezca hasta los 123 Mbd (millones de barriles diarios). Además, la *OPEC (Organization of Petroleum Exporting Countries)* ha estimado que la producción rondará los 61 Mbd para 2025. Al mismo tiempo los países que no forman parte de la *OPEC* también esperan un aumento en su producción, llegando hasta los 62 Mbd para ese mismo año. Todo esto indica que el sector de la refinería continuará creciendo, lo que implica a su vez una mayor necesidad de materia prima para cumplir con la elevada demanda. Esta situación ha situado el foco de atención sobre las alimentaciones no convencionales como las corrientes secundarias y residuales de refinería y los residuos plásticos. Debido a esto se espera que a futuro las refinerías actuales se vayan sustituyendo por otras preparadas para el procesado de alimentaciones pesadas y extra-pesadas (Dehkissia y cols., 2004; Matsumura y cols., 2005; Sahu y cols., 2015).

El aceite de ciclo ligero, "*Light Cycle Oil*" (LCO), es una corriente secundaria proveniente de la unidad FCC. Esta corriente representa aproximadamente el 10-20 % en peso de los productos de dicha unidad y convencionalmente se ha venido utilizando como añadido de baja calidad al pool de diesel (Yun y Lee, 2014). Sin embargo, este uso se ha visto amenazado debido a las restricciones medioambientales actuales. En Europa, Estados Unidos y China, en la actualidad, la concentración de azufre máxima permitida es de 10, 15 y 50 $\mu\text{g/g}$ respectivamente. En lo que al límite máximo en contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) se refiere, para el caso concreto de China el límite se encuentra en el 11 % en peso y el índice de cetano (o "*cetane number*", CN) en 51. Sin embargo, se está evaluando la posibilidad de reducirlo a un 8 % en peso. En el caso concreto de la corriente LCO, esta tiene un bajo CN, del orden de 15 y 20, y un elevado contenido en azufre (0,2-1,5 % en peso), nitrógeno (100-950 $\mu\text{g/g}$) y HAP (75-90 % en peso) (Peng y cols., 2016a). Por ello, la valorización de LCO y su reintroducción en el mercado son de gran interés para la industria del refino.

Ante esta situación, teniendo en cuenta además la disminución de pozos petrolíferos nuevos, se está propiciando el estudio de las unidades de hidrotatamiento e hidrocrackeo, unidades que mejoran las características de corrientes pesadas permitiendo el aprovechamiento de dichas corrientes. De esta manera se persigue valorizar corrientes secundarias que, cada vez más, verán sus posibilidades de reutilización y aprovechamiento limitadas. En las últimas décadas, se ha buscado, por lo tanto, la flexibilidad para tratar corrientes provenientes de aceites pesados y demás corrientes secundarias, aumentando así la producción de combustibles competitivos en las refinerías. Debido a esto muchos estudios se han centrado

en la mejora de los catalizadores y las condiciones de proceso de varias unidades, principalmente en las unidades de hidroprocesado (Speight, 2006; Stanislaus y cols., 2010).

1.2. HIDROPROCESADO.

Como el proceso de adición de hidrógeno industrialmente más implantado, el hidroprocesado (HP) ha sido una pieza clave en los últimos años para la conversión de destilados convencionales, derivados tanto del petróleo como de otras fuentes y de residuos variados a combustibles comerciales (Marafi y cols., 2017).

Se distinguen dos tipos de hidroprocesado característicos, el hidrotratamiento (HT) y el hidrocrqueo (HC). A continuación se presentan una explicación resumida de sus características y objetivos principales:

- Hidrotratamiento (HT): se enfoca principalmente en la eliminación de componentes indeseables mediante las reacciones de hidrosulfuración (HDS), hidrosnitrogenación (HDN) e hidrosaromatización (HDA). Adicionalmente a estas, se dan la hidrosmetalización (HDM) y el hidrosasfaltado, cuando se tratan fracciones pesadas. Estas reacciones son denominadas de hidrogenación, o hidroprocesado no-destructivo.
- Hidrocrqueo (HC): el objetivo principal de este es el de transformar las fracciones pesadas en fracciones medias o ligeras, como pueden ser el diesel pesado o la nafta ligera. Aun siendo también reacciones de hidrogenación (HID) estas son consideradas como un hidroprocesado destructivo o también denominado de craqueo, debido a que se desarrollan en condiciones de presiones parciales de hidrógeno y de temperatura más severas (Gutiérrez, 2010).

La principal diferencia entre ambos procesos es el tiempo que se mantiene la alimentación a la temperatura de reacción y el grado de descomposición que presenten los componentes que no son considerados como heteroatómicos. Se podría considerar que el límite inferior para las condiciones de HC se solapa con el superior del HT (Speight, 2011). También hay una diferencia en el consumo de hidrógeno entre ambos procesos, siendo el HC el que presenta un mayor gasto (Marafi y cols., 2017).

En comparación a los tratamientos térmicos existentes en la refinería para los mismos objetivos, estos procesos catalíticos tienen una mayor conversión. Sin embargo también requieren de una mayor inversión por la complejidad de los equipos así como por el consumo de hidrógeno, a pesar de existir cada vez más procesos de obtención de hidrógeno, como el reformado presente en las refinerías. Una comparativa de la severidad de las condiciones de los procesos térmicos y de adición de hidrógeno, así como de sus conversiones se presenta en las Figuras 1 y 2 respectivamente.

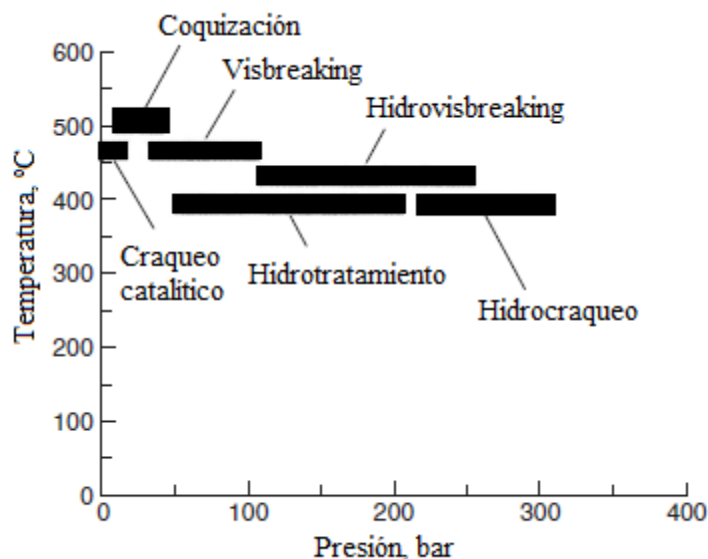


Figura 1.- Relación entre las condiciones de operación para distintos procesos térmicos y de adición de hidrógeno en la refinería (Speight, 2006).

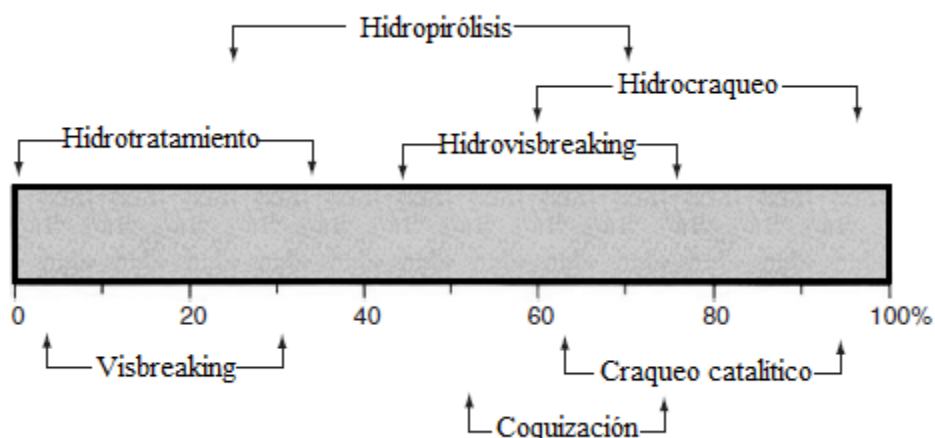


Figura 2.- Relación de conversiones alcanzadas para distintos procesos térmicos y de adición de hidrógeno en la refinería (Speight, 2006).

Una vez introducidos, se procede a continuación a detallar ambos procesos tanto en sus condiciones de operación y funcionamiento, cómo en los catalizadores más habitualmente utilizados y sus características y funciones.

1.2.1. Hidrotratamiento.

Los procesos de hidrotratamiento son aquellos en los que la hidrogenación de la alimentación tiene como objetivo la modificación de su composición por medio de la eliminación de especies heteroatómicas y de otros agentes no deseados, como los metales. Todo esto se favorece utilizando condiciones de operación no muy severas de manera que el efecto principal recaiga sobre las especies más inestables de la mezcla alimentada. De esta manera el nitrógeno, oxígeno y el azufre (heteroátomos) se transforman por medio de su hidrogenación en amoníaco, agua y sulfuro de hidrógeno. Al mismo tiempo los metales pesados sufren

reacciones de HDM, desapareciendo y de entre las especies orgánicas las olefinas que son las más reactivas pasan a formas más estables al saturarse. Esto es importante debido a la tendencia de estos compuestos insaturados y heteroatómicos a formar gomas y sedimentos (Speight, 2006; Marafi y cols., 2017).

Los catalizadores utilizados en el proceso de hidrotratamiento suelen ser multifuncionales consistiendo en metales impregnados sobre un soporte poroso de alúmina, siendo los metales más comúnmente utilizados el Co, Mo o Ni. Por otro lado también se utilizan metales nobles como el Pt y el Pd cuando la presencia de nitrógeno provoca una desactivación excesiva, ya que estos presentan una sensibilidad menor que los catalizadores de níquel por ejemplo (Speight, 2006). Sin embargo los metales nobles presentan algunos problemas con su tolerancia a los compuestos de azufre y ante este problema se han realizado diversos avances utilizando un soporte ácido para compensar la deficiencia electrónica de estos metales en procesos de HT de alimentaciones con especies nitrogenadas (Yoshimura y cols., 2007).

Las condiciones de operación del hidrotratamiento son otro punto crítico para el eficiente desarrollo de este. En general las condiciones en las que se trabaja son de 340 °C a 390 °C de temperatura de reacción, de 10 bar a 170 bar de presión parcial de H₂ y tiempos de contacto con el catalizador de 0,5 h a 1,5 h (Speight, 2006).

Tomando el HT como un conjunto de reacciones simultáneas es necesario prestar cierta atención a los mecanismos de reacción que se producen. Entre los existentes se presentan los de HDS y HDN considerados como los más importantes en la eliminación de compuestos indeseados, estos mecanismos se presentan en la Figura 3.

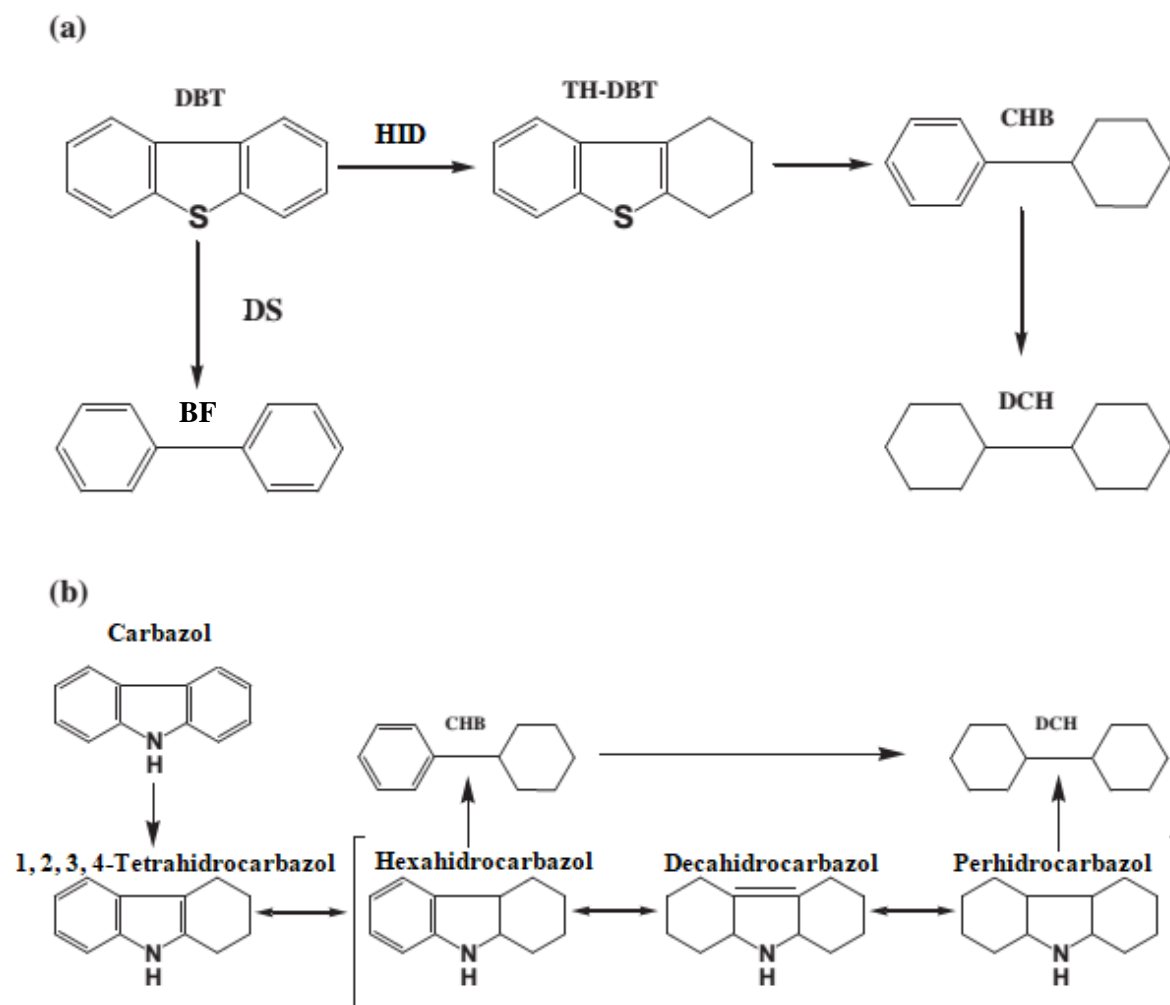


Figura 3.- Mecanismos de las reacciones de HDS del dibenzotiofeno (DBT) (a) y de HDN del carbazol (b). *DBT*: dibenzotiofeno, *TH-DBT*: tetrahidro-dibenzotiofeno, *CHB*: ciclohexilbenzeno, *DCH*: diciticlohexil, *BF*: bifenilo, *DS*: desulfuración (Zepeda y cols., 2016).

Se ha encontrado que la mejor aplicación del HT, para la conversión de alimentaciones pesadas y de baja calidad a combustibles comerciales, es utilizarla con un posterior hidrocraqueo. Esto se debe a la necesidad advertida en la mejora de la eliminación de las especies que provocan la desactivación de los catalizadores utilizados en hidrocraqueo (Thybaut y Marin, 2016). Debido a eso se puede considerar el hidrotratamiento como una parte esencial del hidroprocesado de alimentaciones muy aromáticas o con elevado contenido en compuestos heteroatómicos.

1.2.2. Hidrocraqueo.

El hidrocraqueo se empezó a utilizar en los inicios de 1960 para convertir destilados de baja calidad como aceites de ciclo ligero y pesado, así como aceites pesados a productos de elevado valor como la gasolina. En 1970 se aumentó el abanico de productos para ajustarse a la variación producida en la demanda del mercado hacia los combustibles diesel y de aviación. Hoy en día la tecnología de hidrocraqueo moderna sigue enfocada mayoritariamente en la producción de diesel, queroseno y gasolina a partir de gasoil pesado de vacío (Thybaut y Marin, 2016).

El proceso de hidrocrackeo está considerado como un proceso clave dentro de la refinería para la obtención de productos con características y composición similares a las de los destilados medios y ligeros utilizados como combustibles comerciales, ya que se tienen elevados rendimientos a destilados medios al mismo tiempo que se elimina buena parte de las especies aromáticas (Castaño y cols., 2012).

Como se ha mencionado anteriormente, el hidrocrackeo es un hidropesado destructivo en el que se busca favorecer las reacciones que provocan la ruptura de enlaces C-C por medio de mecanismos de craqueo, al mismo tiempo que se introduce hidrógeno haciendo que las especies inestables formadas tras el craqueo den lugar a compuestos saturados. Un buen ejemplo es el caso de la saturación de las especies aromáticas que dan lugar a naftenos, que después de sufrir la ruptura de su anillo formarán parafinas aumentando la viabilidad del producto como combustible comercial. Dicho esto la principal contrapartida que se presenta es el comportamiento termodinámico de estas reacciones, ya que las reacciones de craqueo son endotérmicas mientras que las de hidrogenación (HID) son exotérmicas (Sahu y cols., 2015), esto implica unas condiciones de operación más severas que las del hidrotreamiento (Figura 1) a la vez que el papel del catalizador será crítico. Es importante mencionar que las condiciones de operación, para procesos con alimentaciones con un contenido de metales y/o de asfaltenos suficientemente elevado, presentan diferencias significativas frente a otro tipo de alimentaciones (Marafi y cols., 2017).

En estos casos se busca un catalizador con elevada actividad, que favorezca las reacciones de hidrocrackeo (HC) y al mismo tiempo consiga una conversión suficientemente alta de hidrodesaromatización (HDA), es decir, una buena capacidad para promover las reacciones de hidrogenación (HID). En este aspecto, los catalizadores bifuncionales con una fase metálica compuesta de metales nobles sobre un soporte poroso de carácter ácido, son una buena alternativa para conseguir una buena HDA por medio de las reacciones de ruptura de anillos (Palos y cols., 2018). Los catalizadores habitualmente contienen las funciones de craqueo e hidrogenación por separado. La función de hidrogenación la aportan metales nobles como el Pt o el Pd, así como las combinaciones de varios metales de los grupos VI (Mo, W) y VIII (Co, Ni) (Böhringer y cols., 2007). Estos provocan la saturación de los aromáticos y olefinas presentes en la alimentación, aumentando la protección del catalizador frente al envenenamiento por deposición de coque. Por otro lado, la función de craqueo la proporcionan los soportes zeolíticos o amorfos de sílice-alúmina, habitualmente son del tipo Y. También se han utilizado otros soportes como algunos basados en carbón activo o arcillas (Speight, 2011; Hita y cols., 2016). También se ha determinado la utilidad del Pt como promotor para el refuerzo en la acidez del soporte, favoreciendo la función de craqueo (Utami y cols., 2018).

Los mecanismos para las reacciones producidas durante el hidrocrackeo son muy variados, pero la desalquilación y saturación de aromáticos, la ruptura de anillos en los naftenos y la hidrogenación de las parafinas son las tres que se consideran más importantes para la producción de combustibles comerciales. Esto es así debido a la necesidad de la disminución de especies aromáticas, así como del interés en una composición rica en parafinas y sobre todo en i-Parafinas.

En la Figura 4 se presenta la ruta de hidrocrackeo que se produciría para un aromático de 2 anillos con un grupo butilo enlazado, el n-butilnaftaleno.

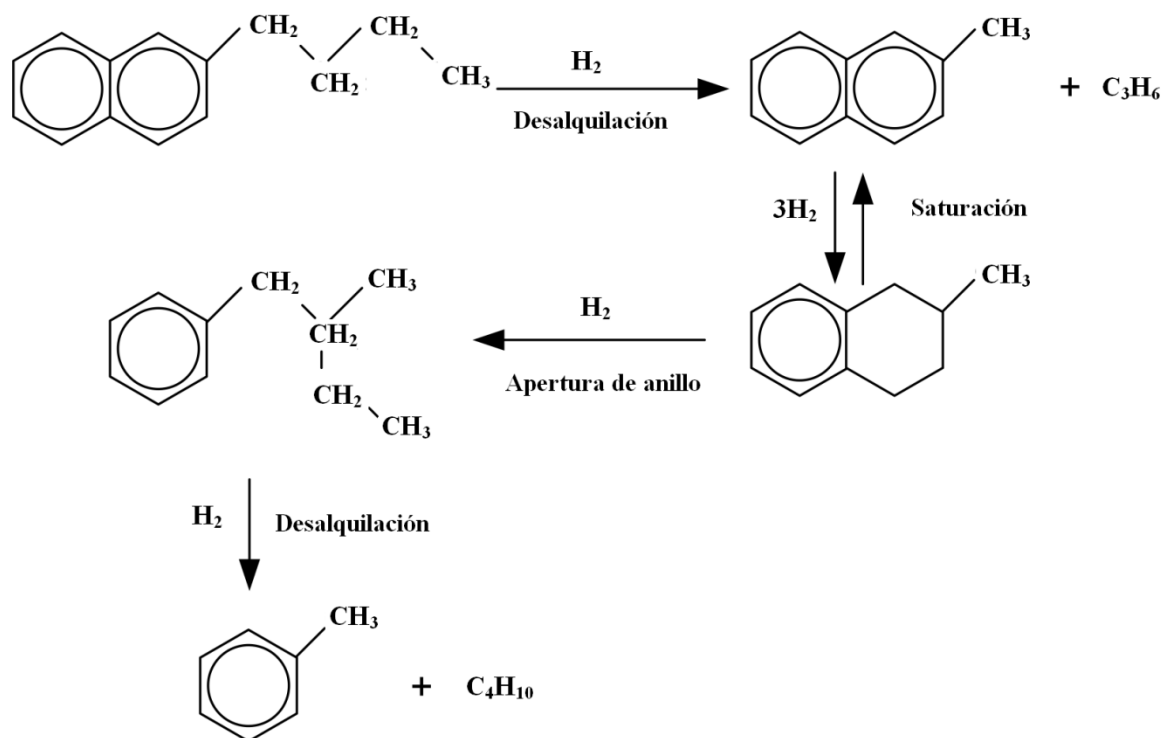


Figura 4.- Mecanismo de reacción en el hidrocrqueo de n-butilnaftaleno (Gutiérrez, 2010).

En primer lugar, se observa cómo se produce la desalquilación del grupo alquilo por medio de la hidrogenación de este, seguidamente se produciría preferentemente una saturación, la cual es una reacción reversible que necesita de un mayor aporte de hidrógeno. Por último, se daría la ruptura del anillo, lo que en este caso concreto daría lugar a una última desalquilación del grupo pentilo producido.

Para el caso de la hidrogenación de parafinas, o craqueo hidrogenolítico de parafinas, el mecanismo es más complejo y se muestra de manera esquemática en la Figura 5.

1.2.3.1. HYVAHL-S.

Los procesos que utilizan un reactor de lecho fijo tienen como principal problema el del envenenamiento del catalizador con el tiempo, para lo que se utilizan reactores de “guardia”, con el objetivo de minimizar la deposición de metales y de coque en los reactores de flujo descendente (Rana y cols., 2007).

Como ejemplo de proceso altamente eficiente de estas características se encuentra el proceso HYVAHL-S de IFP (*Institut Français du Pétrole*). En este proceso se utilizan alimentaciones de residuo tanto atmosférico (RA) como de vacío (RV), para convertirlas en nafta destilados medios respectivamente. Esta especialmente diseñado para alimentaciones con una elevada concentración de asfaltenos, maltenos y metales que limitan el funcionamiento del catalizador.

En la última década IFP ha añadido al proceso original un sistema con un reactor de guardia funcionando en “*by-pass*”. Este añadido permite que durante el funcionamiento en condiciones severas de presión y temperatura y con cortos tiempos de contacto, si el catalizador se desactiva demasiado o bien se produce una caída de presión demasiado elevada, el otro reactor cambie inmediatamente de lugar. Esto impide la pérdida de producto y permite el funcionamiento de la misma unidad de reactores durante ciclos de un año entero (Morel y cols., 1997; Rana y cols., 2007). Un diagrama simplificado del proceso se presenta en la Figura 6.

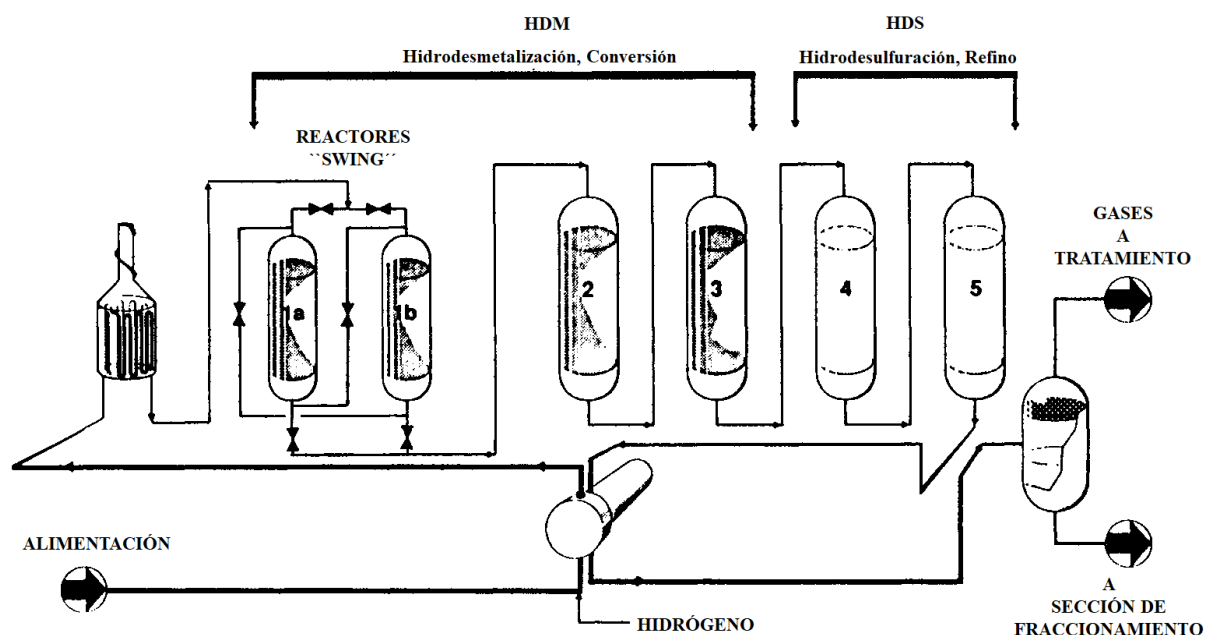


Figura 6.- Proceso de lecho fijo HYVAHL-S con reactores *swing* (Morel y cols., 1997).

Al inicio se mezclan la alimentación y el gas rico en hidrógeno y se precalientan antes de entrar al reactor de guardia. En este primer reactor (1a-b) se eliminan más del 50 % de los metales. Después la mezcla avanza por otros dos reactores de HDM (2 y 3) en los que se siguen eliminando y convirtiendo las especies más pesadas de esta. Los dos últimos reactores de la cadena forman la sección de HDS en la que la mayoría del azufre, el nitrógeno y los metales restantes son eliminados. Por último, el producto entra a un separador en el que se separan la corriente de gases y la fase líquida. Esta última avanza a una sección de

fraccionamiento convencional donde se separará en nafta, destilados medios y fracciones más pesadas (Speight, 2006).

La utilización de reactores de lecho fijo presenta un buen rendimiento de proceso, sin necesidad de llevar las condiciones a la región más severa. Sin embargo tienen la limitación de la rápida desactivación sufrida por sus catalizadores. Este inconveniente se suele abordar con una sustitución frecuente del catalizador o con el aumento del número de lechos en serie, lo que es útil pero termina por ser poco atractivo económicamente (Marafi y cols., 2017).

1.2.3.2. *HYCON*.

Otro proceso que tuvo su primera instalación industrial en la refinería de *Shell* en Pernis (Holanda) en 1989, es el proceso *HYCON*. Este proceso se utiliza para transformar alimentaciones en el rango de los residuos convencionales, aceites pesados y bitumen derivado de arenas bituminosas, en destilados atmosféricos y de vacío y un residuo de bajo contenido en azufre. Estos productos podrán después alimentarse a una unidad de FCC o de hidrocraqueo.

En la Figura 7 se presenta un diagrama simplificado del proceso, el cual consta de unos reactores, sistema de manipulación del catalizador y una sección de tratamiento.

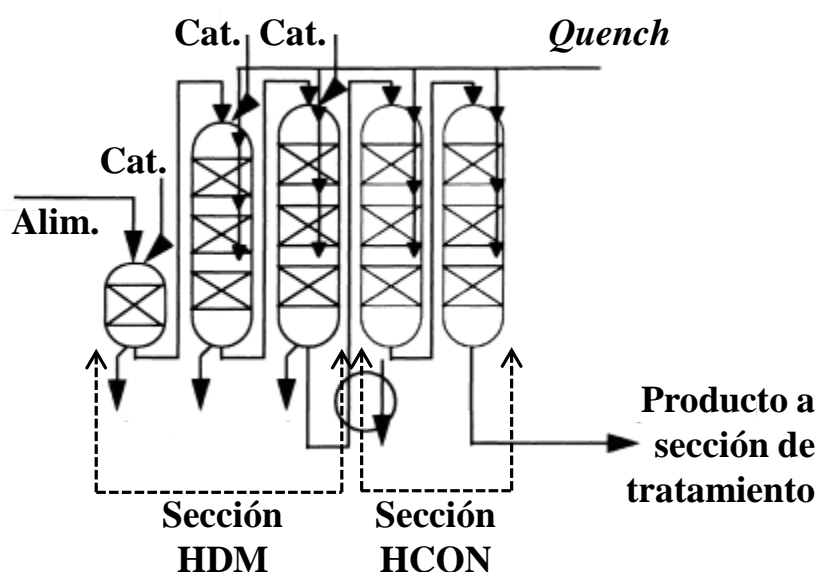


Figura 7.- Diagrama simplificado del proceso *HYCON* de *Shell* (Scheffer y cols., 1998).

El sistema de reactores trabaja a altas presiones y temperaturas relativamente elevadas. Los tres primeros reactores forman la sección de hidrodeshmetalización (HDM), siendo estos reactores de tipo “bunker”. Los dos siguientes son reactores de lecho fijo que aportan las funciones de desulfuración y conversión, formando la sección denominada de hidroconversión (HCON). Los catalizadores utilizados en cada sección han sido desarrollados por *SIOP* (*Shell International Oil Products*).

El reactor tipo “bunker” es un sistema de reactores de lecho móvil en los que el catalizador y el residuo siguen un flujo en paralelo, el catalizador fresco entra por la parte superior del reactor mientras que el catalizador gastado sale por la parte inferior. El catalizador sigue un

ciclo de sustitución regulado para permitir el funcionamiento total de la planta a lo largo de al menos un año, lo que depende del contenido de metales en la alimentación (Rana y cols., 2007).

1.2.3.3. *H-Oil*.

En los casos en los que la elevada concentración de contaminantes de la alimentación no permite trabajar con reactores de lecho fijo o de flujo pistón, se suele utilizar la tecnología de lecho fluidizado que permite utilizar mayores temperaturas debido a que la expansión del lecho catalítico permite alcanzar un régimen isoterma de mezcla perfecta (Morel y cols., 1997).

El proceso *H-Oil* de *IFP* utiliza esta tecnología para la transformación de variadas alimentaciones de aceites crudos pesados en fueloil limpio y combustibles comerciales. Las condiciones de operación habituales se presentan en la Tabla 2.

Tabla 1.- Condiciones de operación del proceso *H-Oil* (Kressmann y cols., 2000).

Variables	Valores
Temperatura (°C)	410-440
Presión total (bar)	100-200
Velocidad espacial del catalizador (h ⁻¹)	0,25-1,50
Relación de sustitución de catalizador (kg _{cat} /ton _{alim})	0,30-2,50

El reactor de lecho fluidizado utilizado consiste en un sistema trifásico (líquido-gas-sólido) en el cual el catalizador se mantiene en un estado fluidizado por medio de la circulación en flujo ascendente de los reactivos líquidos (alimentación y recirculación) y del gas (hidrógeno). La altura del lecho catalítico se controla por medio de la relación de recirculación. Esto permite un buen control térmico y evita el estancamiento del lecho facilitando largos ciclos de funcionamiento (varios años). El catalizador utilizado habitualmente es de Ni-Mo con un diámetro de partícula de 0,8 mm (Schweitzer y Kressmann, 2004).

La principal problemática a la hora de buscar conversiones elevadas (> 50-60 %) es la dificultad para limitar la sedimentación de los compuestos pesados y los asfaltenos, que producen depósitos en las partes internas del reactor y en los recipientes a presión a la salida del proceso, así como en el catalizador generando problemas de operación y desactivación (Morel y cols., 1997).

La tecnología *H-Oil* permite trabajar en una, dos o tres etapas, esto le da una gran flexibilidad. En la Figura 8 se presenta una representación simplificada del proceso.

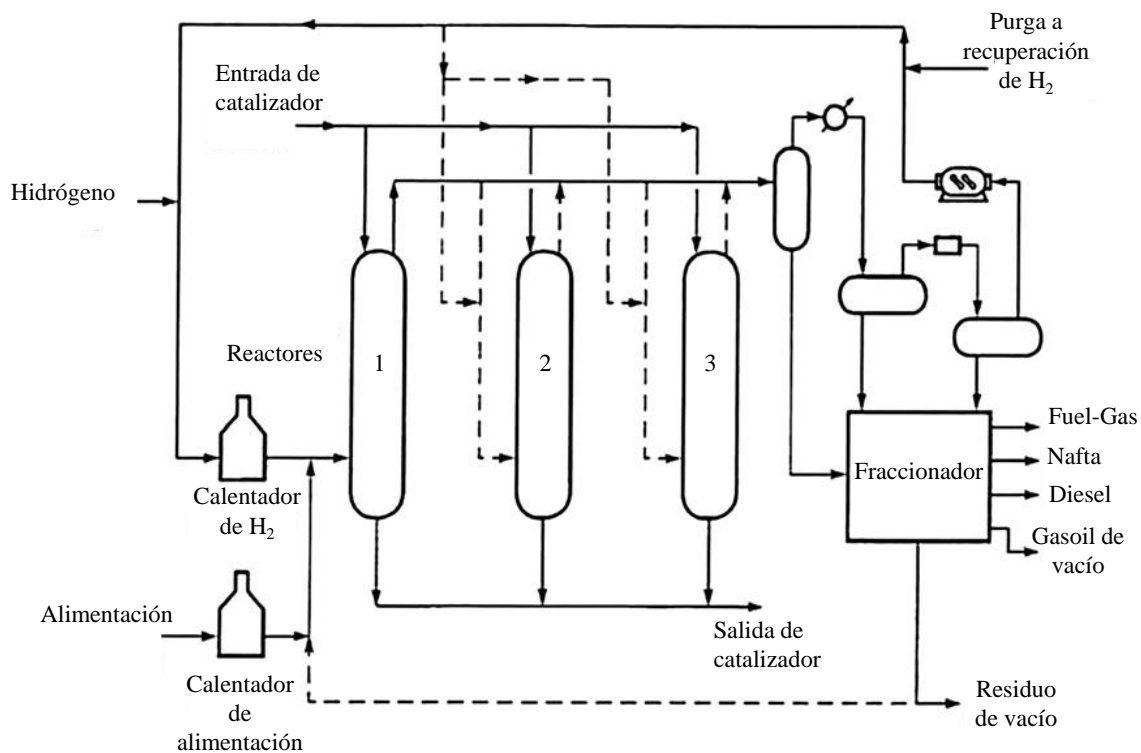


Figura 8.- Diagrama simplificado del proceso *H-Oil* de *IFP* (Speight, 2011).

Al inicio el gas rico en hidrógeno y la alimentación se calientan a la temperatura deseada y se mezclan antes de entrar al reactor por medio de unos burbujeadores especialmente diseñados (Embaby, 1989). La mezcla es alimentada por la parte inferior del reactor, este flujo ascendente expande el lecho del reactor fluidizando el sistema. La mezcla líquido-vapor que se obtiene como producto va al tanque “*flash*” para una separación de fases, o bien entra al siguiente reactor (en función del número de etapas que se quiera utilizar). Una porción del gas rico en hidrógeno se recicla al reactor. El producto se enfría y estabiliza, obteniéndose productos ligeros desde *Fuel-Gas* hasta gasoil de vacío. Para el aumento de conversión se puede reciclar el residuo de vacío.

2. OBJETIVOS.

Ante la situación socioeconómica actual de aumento de demanda energética, junto con la creciente falta de recursos, así como la disminución de la calidad de los crudos disponibles, el hidroprocesado se presenta como una solución muy atractiva, por lo que el estudio de esta tecnología ha cobrado gran importancia en los últimos tiempos.

En este trabajo se va a estudiar la influencia de las variables de operación sobre la segunda etapa del hidroprocesado de LCO previamente hidrotratado (HT-LCO), para avanzar en etapas posteriores hacia el modelado cinético y la selección de catalizadores. En esta segunda etapa de hidrocrqueo las condiciones de operación a estudiar son la temperatura (400-500 °C), el tiempo espacial ($0,10-0,42 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$) y la relación de H_2/LCO de alimentación (500-2000 % vol.). El interés de este estudio se ha centrado en la producción de corrientes que puedan añadirse a los pools de combustibles comerciales, es decir, diesel y gasolina, principalmente a la obtención de nafta que pueda ser añadida al pool de gasolina comercial, debido a la tendencia del mercado automovilístico hacia la implantación de motores de explosión. El efecto de estas tres variables en el hidrocrqueo se ha estudiado sobre: los rendimientos a cada una de las fracciones (nafta, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$; destilados medios, $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$; gasoil, C_{20+}), conversión de hidrocrqueo (X_{HC}), composición del producto global, conversión de hidrodesaromatización (X_{HDA}), composición de las fracciones de nafta y destilados medios (DM) y formación de coque.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR.

Se ha utilizado un catalizador bifuncional de Pt-Pd soportado sobre una zeolita HY-Al₂O₃ procedente de la unidad de FCC que *Petronor (Repsol YPF)* tiene en su refinería de Muskiz.

En primer lugar se prepara el soporte del catalizador de FCC equilibrado. Para ello se ha calcinado para su regeneración siguiendo las siguientes etapas: (i) 2 h a 400 °C, (ii) 15 h a 500 °C y (iii) 2 h a 550 °C.

La incorporación de la fase metálica de Pt-Pd se ha llevado a cabo mediante impregnación (Van den Broek y cols., 1997; Gutiérrez, 2010), según el siguiente procedimiento:

1. Se toma un volumen determinado de las disoluciones precursoras de ambos metales (Nitrato de tetraaminoplatino y nitrato de tetraaminopaladio) necesario para obtener el contenido metálico nominal, suponiendo que todo el metal disuelto se incorporará al soporte. Se diluye la disolución hasta un volumen suficiente para sumergir el soporte calcinado.
2. Operación de intercambio iónico a temperatura y pH constantes (80 °C, pH ≈ 7). Para el control de pH se añade puntualmente amoníaco o nitrato de amonio.
3. Transcurridas 24 h bajo agitación, una vez alcanzado el equilibrio, se elimina el disolvente en un rotavapor a 80°C.
4. Secado del catalizador a 120 °C durante 24 h.
5. Calcinación del catalizador en una mufla (*Thermicon P de Heraeus S.A.*), durante 2 h a 450 °C, con una rampa de 5 °C/min para la reducción del precursor a su estado metálico.
6. Por último, se le da forma de pastilla y después se tamiza a un tamaño de partícula de entre 150-300 µm.

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.

3.2.1. Contenido metálico.

El contenido metálico del catalizador se ha determinado mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente, (ICP-OES, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*), en un termo-espectrómetro modelo *XSeries 2*, previa disgregación de la muestra por medio de digestión ácida con ácido fluorhídrico a 90 °C (Gutiérrez, 2010; Cordero-Lanzac y cols., 2017).

3.2.2. Propiedades superficiales.

La determinación de las propiedades superficiales se ha llevado a cabo por adsorción-desorción de N₂ a -196 °C en un *ASAP 2020* de *Micromeritics*. Previo al análisis, la muestra se somete a desgasificación para lo que se somete a vacío durante 8 h a 150 °C. De la isoterma de adsorción se calcula la superficie específica según el método BET y el volumen de poros con el método *t-plot*. La distribución del volumen de poros se obtuvo por medio del método BJH (Leofanti y cols., 1997; Castaño, 2006; De Lange y cols., 2014).

Con objetivo de estudiar la morfología del catalizador, se han llevado a cabo análisis TEM, en un microscopio electrónico de transmisión *CM200* de *Phillips* equipado con una lente *supertwin*, con el que también se ha estimado el tamaño medio de partícula, mediante el conteo de partículas en diferentes micrógrafos TEM..

3.2.3. Acidez.

La acidez total y la distribución de fuerza ácida de los catalizadores se han medido mediante desorción a temperatura programada (TPD) del NH_3 adsorbido a 150 °C. El equipo utilizado es un analizador termogravimétrico-calorimétrico *Setaram TG-DSC 111*, conectado en línea con un espectrómetro de masas *Balzers Quadstar 422*. Las muestras se han sometido previamente a un barrido con He a 550 °C, durante 42 min. Luego se enfrían hasta 150 °C, y una vez alcanzada esta temperatura se procede de la siguiente manera:

1. Se someten a un flujo de He para eliminar el NH_3 fisisorbido.
2. Se lleva a cabo la adsorción de NH_3 , con un flujo de 50 $\mu\text{l}/\text{min}$.
3. La muestra saturada se somete a una rampa de temperatura de 5 °C/min hasta 550 °C con un flujo de He de 20 ml/min, analizando el caudal másico de NH_3 desorbido.

La naturaleza de los centros ácidos (Brønsted o Lewis) se ha determinado mediante análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de la piridina adsorbida, utilizando un equipo *Nicolet 740 SX FTIR* provisto de una célula catalítica de transmisión *Specac* equipada con un controlador de temperatura (hasta 700 °C) y una bomba de vacío rotatoria *Vacuubrand*, para la adsorción de la piridina. El procedimiento experimental es:

1. Para la preparación de la pastilla se mezcla aproximadamente 1 mg de muestra con KBr (transparente a la radiación IR) y se prensa a 50 t/cm² durante 15 min.
2. La pastilla se introduce en la célula donde se somete a las siguientes etapas.
3. Se calienta a 400 °C a vacío durante 30 min.
4. Se baja la temperatura hasta 150 °C y se toma una medida (blanco).
5. Se adsorbe la piridina hasta la saturación de la muestra a 150 °C y se obtiene el espectro.

Estas dos técnicas experimentales para la determinación de las características ácidas del catalizador, son comúnmente utilizadas y se ha podido encontrar gran documentación útil al respecto (Gutiérrez, 2010; Al-Dughaiher y De Lasa, 2014; Decolatti y cols., 2015; Pérez, 2015).

3.3. PROPIEDADES DEL CATALIZADOR.

Las propiedades del catalizador juegan un papel crítico en el desarrollo de la reacción de hidrocrackeo. Estas características físico-químicas se han obtenido del tratamiento de los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización antes descritas.

Todos estos resultados para el catalizador fresco se presentan en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2.- Propiedades físico-químicas del catalizador fresco de Pt-Pd/FCC.

Propiedades superficiales	
S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	53
$V_{\text{microporo}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,01
V_{poro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,13
Propiedades Metálicas	
Contenido en Pt (% masa)	0,49
Contenido en Pd (% masa)	0,51
S_{metal} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,53
Dispersión (%)	15,3
Acidez	
Acidez total ($\text{mmol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}^{-1}$)	15
Centros Brønsted (%)	53

En primer lugar se muestran las propiedades superficiales. Estas se corresponden con la estructura del soporte, la cual está configurada con la zeolita HY embebida en una matriz meso- y macroporosa de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, lo que explica que presente valores inferiores en el volumen de poros y microporos en comparación a catalizadores preparados sobre zeolitas HY. Como puede observarse el catalizador posee un contenido metálico de Pt y Pd cercano al nominal (0,5 y 0,5 %) con una dispersión del 15 % y una superficie metálica del $0,53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Por último, la acidez total es de $15 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}^{-1}$ y los centros Bronsted son el 53 % de los centros existentes. Estas características ácidas del soporte presentan valores muy pequeños en sus parámetros, esto tiene sentido al contener únicamente una parte de zeolita HY, que es el soporte que mejores características ácidas suele tener (Gutiérrez, 2010; Castaño y cols., 2012).

3.4. PROPIEDADES DEL HT-LCO.

Para la determinación de la composición del HT-LCO se ha utilizado un cromatógrafo de gases bidimensional ($\text{GC} \times \text{GC}$) *Agilent 7890*, que cuenta con un detector FID. Este equipo está constituido por dos columnas de diferente polaridad, conectadas con un regulador de flujo, siendo la primera una *DB-5MS* no polar (longitud de 30 m y diámetro interno de 0,25 mm), y la segunda una *HP-INNOWAX* polar (longitud de 5 m y diámetro interno de 0,25 mm).

En primer lugar se determinó la concentración en masa de cada fracción con respecto al total de la alimentación, obteniéndose un 31,35 %, un 59,73 % y un 8,91 % para las fracciones de nafta, DM y gasoil respectivamente. Los resultados se obtuvieron de forma separada para la distribución de las especies en el medio global y para su distribución dentro de cada una de las fracciones que conforman la mezcla. Estos resultados se presentan en la Tabla 3 a continuación. Estos resultados se presentan en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3.- Composición del HT-LCO utilizado como alimentación.

Especies	Nafta (%masa)	DM (%masa)	Gasoil (%masa)	Global (%masa)
n-Parafinas	9,00	8,40	28,40	8,60
i-Parafinas	28,25	19,14	41,47	24,61
Cicloalcanos	0,47	0,00	0,00	0,14
Arom. de 1 anillo	59,99	42,07	0,00	44,36
Arom. de 2 anillos	2,29	28,98	16,27	20,34
Arom. de 3 anillos	0,00	1,41	13,86	1,95

Como puede observarse, el HT-LCO se presenta como una alimentación rica en aromáticos, llegando estos a un contenido global del 66,65 %. Respecto a las especies saturadas posee un 33,21 % de parafinas y un 0,14 % de cicloalcanos.

3.5. EQUIPO DE REACCIÓN.

El equipo utilizado para la realización de los experimentos ha sido un *Microactivity-Pro*, comercializado para el estudio de procesos catalíticos heterogéneos a escala de laboratorio que permite trabajar con presiones de hasta 100 bar y temperaturas de hasta 700 °C, lo cual engloba todo el espectro de condiciones que serán necesarias para los experimentos de hidrocrackeo de HT-LCO llevados a cabo durante el estudio. En la Figura 9 se muestra un diagrama general del equipo.

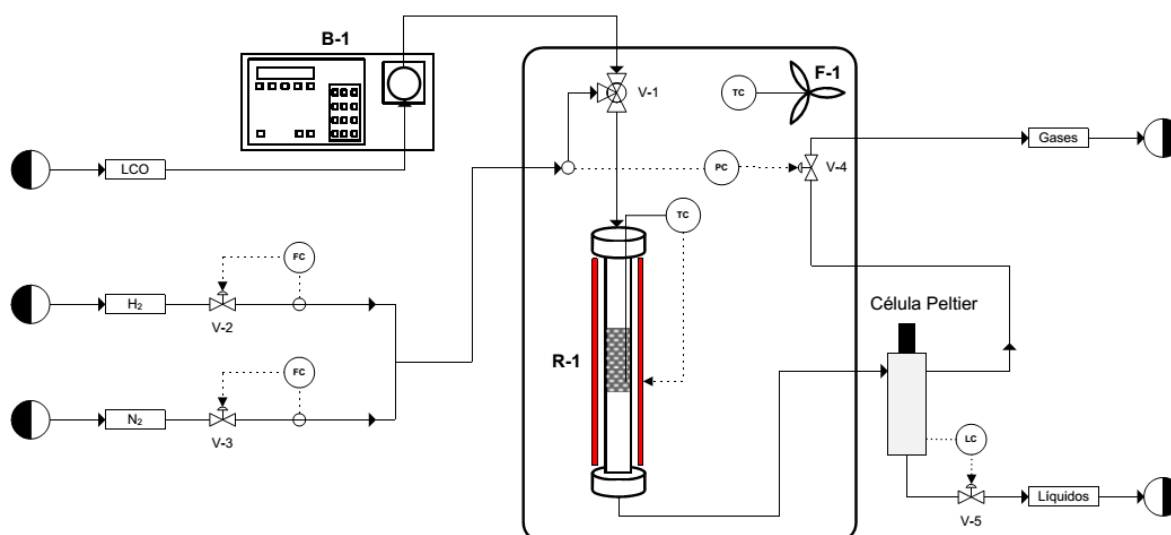


Figura 9.- Diagrama del equipo de reacción *Microactivity-Pro* utilizado para el hidrocrackeo de HT-LCO.

El sistema presenta tres líneas de alimentación, dos gaseosas y una líquida. Las líneas gaseosas están provistas de una válvula de corte y una de antirretorno, junto a estos accesorios cuenta con un medidor másico *Bronkhorst High-Tech B.V.* actuado por un controlador PID.

Ambas líneas se unen en un distribuidor del que sale una única línea donde se realiza la medición de la presión por medio de un medidor *EL-PRESS de Bronkhorst High-Tech B.V.* Las corrientes gaseosas de las que se dispone son:

- Gas 1: Hidrógeno hasta 100 bar, utilizado para la reducción del catalizador, así como en el acondicionamiento previo a la reacción y durante esta como reactivo.
- Gas 2: Nitrógeno hasta 65 bar, utilizado en las etapas de limpieza, reducción del catalizador y acondicionamiento previo a la reacción.

La corriente de alimentación de líquidos cuenta con una bomba de desplazamiento positivo alternativo *HPLC, Gilson 307* con cabezal *5SC*, que permite bombear caudales entre 0,01 y 5 cm³/min, hasta 600 bares de presión a la salida y hasta 40 °C. Esta corriente se lleva hasta una “te” de bajo volumen muerto emplazada inmediatamente encima del reactor, donde es arrastrada por los gases hacia el interior del reactor.

El reactor, de lecho fijo y flujo descendente, consiste en un tubo cilíndrico de acero inoxidable con sección circular con 30,3 cm de longitud y un diámetro y volumen internos de 0,8 cm y 15 cm³ respectivamente. El cual está situado en un horno sin aislamiento que tiene forma de caja de acero inoxidable y en cuyo interior existe una resistencia recubierta por un material refractario. Colocado en el eje longitudinal del reactor, hasta llegar al centro del lecho en su interior, hay un termopar tipo K conectado a un controlador de temperatura *TOHO TTM-005*, que permite controlar y visualizar la temperatura del interior del reactor.

Los productos de reacción son conducidos una célula *Peltier*, que condensa los productos gaseosos de la reacción y además dispone de un sensor de capacidad de alta resolución, calibrado para los productos de reacción. La corriente líquida separada en el condensador se envía a un segundo depósito despresurizado que actúa como separador G/L. La corriente de gases resultante se dirige hacia el sistema de control de presión (*TOHO TTM-005*), consistente en una válvula micrométrica que se encuentra en el recinto acondicionado térmicamente y que proporciona un flujo de gas a la salida constante. La salida de la corriente líquida del depósito dispone de una válvula de regulación manual para la toma de muestras líquidas.

3.5.1. Procedimiento experimental.

Previamente a la etapa de reacción se ha de realizar la carga del mismo, para lo que se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se pesa a cantidad deseada de catalizador y se mezcla con 2,5 g de carborundo ($d_p \geq 0,3$ mm).
2. Por otro lado, se pesan 4 g de carborundo para la parte anterior y la misma cantidad para la parte posterior del lecho catalítico.
3. Antes de introducir el catalizador y carborundo dentro del reactor, se coloca una porción de lana de vidrio al fondo del cilindro con la que se evita el arrastre del contenido por la conexión del reactor con el resto del sistema.

Una vez acabada la carga del reactor se procede a su introducción en el equipo y a la reducción del catalizador. Esta etapa tiene una duración de 4 horas, utilizando un caudal de H₂ de 30 ml/min y 170 ml/min de N₂, a 400 °C y presión atmosférica.

Una vez reducido el catalizador se lleva a cabo la etapa de reacción, para la que se siguió el siguiente protocolo:

1. Se cierra el caudal de N_2 y se aumenta el de H_2 hasta el idóneo para tener la relación H_2/LCO deseada.
2. Se establecen los valores de temperatura y presión deseados en los controladores, siendo la presión siempre igual a 65 bar.
3. Una vez alcanzadas las condiciones deseadas de presión y temperatura, se presuriza la bomba de alimentación de líquidos hasta alcanzar una presión de alrededor de 80 bar y se establece el caudal de alimentación (0,05 ml/min).
4. Se abre el paso de la bureta con la alimentación líquida y se acciona la bomba, al mismo tiempo se acciona un cronómetro para controlar la toma de muestras.
5. La toma de muestra líquida se realiza cada 60 min en un vial pesado previamente. Durante el tiempo de reacción (8 h) se procede a la repetición de este paso 8 veces. Una vez pesados los productos líquidos estos se trasvasan a viales más pequeños para su posterior análisis.
6. Transcurrido el tiempo de reacción, se detiene la bomba de alimentación de líquido y se bajan los puntos de consigna de la temperatura y la presión del equipo para proceder a su enfriamiento y apagado.

Una vez se ha enfriado y despresurizado el equipo, se da paso a la etapa de descarga del reactor, para obtener el catalizador junto con el producto sólido retenido en este según el siguiente procedimiento:

1. Se extrae el contenido del lecho en un tamiz cerámico que se introduce a un secadero.
2. Tras el secado completo (24 h) se tamiza el contenido y se obtiene un conjunto de sólidos que se almacenaran para su posterior análisis.

Tras cada reacción ha de llevarse a cabo la limpieza del equipo de reacción. El procedimiento para esta etapa es el siguiente:

1. Asegurarse de que el equipo tiene el reactor descargado en su interior, así como de que se encuentra totalmente frío y despresurizado (gases cerrados).
2. Con una bomba *PHD Ultra* de *Harvard Apparatus*, provista de una jeringuilla metálica con una capacidad de 100 ml se alimentan al equipo 1,5 ml/min de acetona por la conexión en "te" (lugar de la entrada de alimentación líquida).
3. La acetona de limpieza se retira por la zona de toma de muestras, bombeándose esta hasta obtener, a la salida, una corriente de acetona clara y limpia.
4. Una vez limpio el equipo, se aumenta la temperatura del reactor hasta 200 °C y se mantiene a esta temperatura durante 30 min mientras se alimenta 200 ml/min de N_2 con el fin de eliminar la acetona residual retenida en el equipo.
5. Para finalizar se enfría el equipo mientras se hace circular, por el mismo una corriente de N_2 . Una vez frío, se cierra la entrada de gases y se apaga el equipo desde un interruptor.

3.6. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS.

La reacción de hidrocrqueo de HT-LCO se realiza en régimen *trickle bed*, obteniéndose, el producto de reacción de interés en forma líquida. La fracción de producto obtenida en fase gas es despreciable (menor al 10 %), por lo que no se tiene en cuenta a la hora de cerrar el balance de materia. Además, se obtiene un producto de reacción minoritario en fase sólida, el coque.

3.6.1. Producto líquido.

El análisis de los productos líquidos se llevó a cabo en el mismo equipo y con el mismo procedimiento utilizado para el análisis de la alimentación (Ver Apartado 3.4).

Para la elaboración de los resultados y su presentación se han definido las conversiones de hidrocrqueo (X_{HC}) y de hidrodesaromatización (X_{HDA}) según las siguientes expresiones:

$$X_{HC_t} = \frac{C_{\text{Gasoil}_0} - C_{\text{Gasoil}_t}}{C_{\text{Gasoil}_0}} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde; $C_{\text{Gasoil}, 0}$: el porcentaje en masa de la fracción de gasoil en la alimentación.

$C_{\text{Gasoil}, t}$: el porcentaje en masa de la fracción de gasoil a tiempo t .

$$X_{HDA_t} = \frac{C_{\text{Arom}_0} - C_{\text{Arom}_t}}{C_{\text{Arom}_0}} \cdot 100 \quad (2)$$

Donde; $C_{\text{Arom}, 0}$: el porcentaje en masa de todas las especies aromáticas en la alimentación.

$C_{\text{Arom}, t}$: el porcentaje en masa de todas las especies aromáticas a tiempo t .

3.6.2. Producto sólido.

El análisis del producto sólido se llevó a cabo en una termobalanza *Setaram SDT 2960*. El procedimiento comienza con una primera etapa de barrido con N_2 hasta 550°C siguiendo una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ para la eliminación de las especies ligeras (Gutiérrez, 2010; Cordero-Lanzac y cols., 2017). Posteriormente se procede a la oxidación a temperatura programada (TPO) de la muestra con una corriente de oxígeno diluido en nitrógeno (5 % de O_2), hasta 550°C siguiendo una rampa de temperatura de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. El equipo aporta información sobre la masa medida en cada unidad de tiempo, así como la variación de esta masa en función del tiempo, obteniendo representaciones como las de la Figura 10.

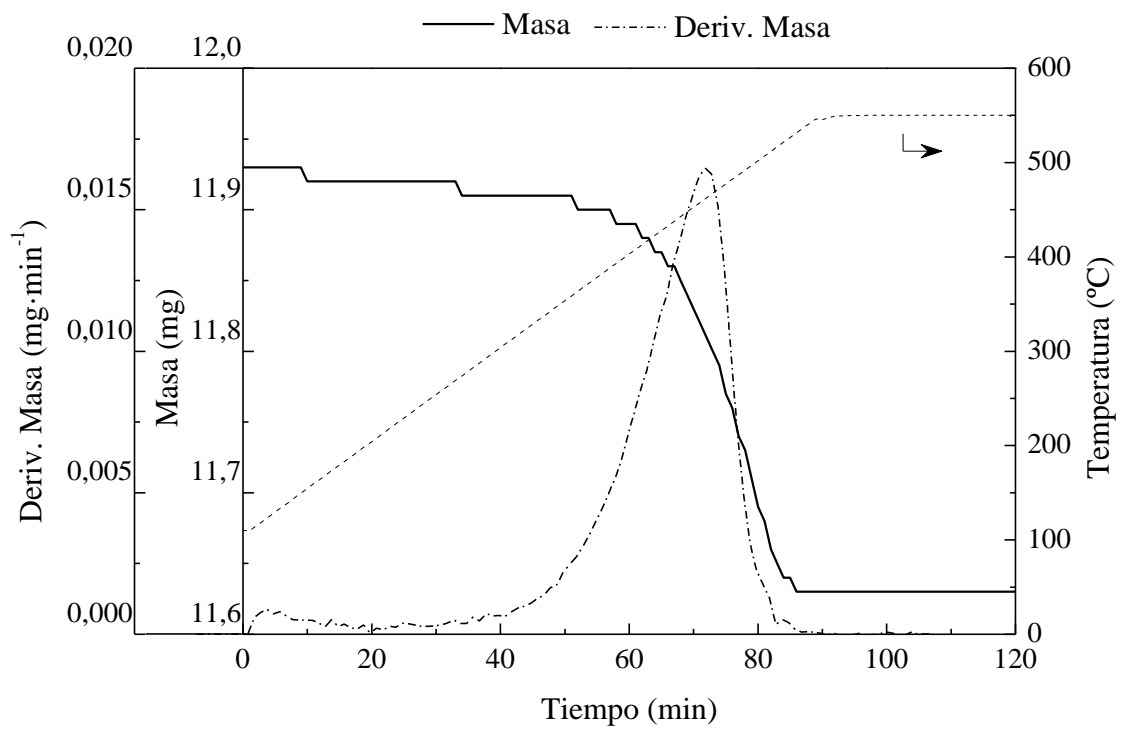


Figura 10.- Representación modelo de los resultados de una oxidación a temperatura programada (TPO).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La influencia de las condiciones de operación en el hidrocrackeo de LCO con un catalizador de Pt-Pd sobre un soporte comercial de la unidad FCC (zeolita HY- Al_2O_3), ya ha sido estudiada previamente por Gutiérrez (2010). El alto contenido de azufre de las alimentaciones residuales, tales como el LCO, favorece la desactivación del catalizador por envenenamiento de la fase metálica por lo que el sometimiento de la alimentación a una etapa previa de hidrotratamiento en la que se lleven a cabo las reacciones de HDS y HDA es muy atractiva, ya que se mejora la efectividad de la etapa de hidrocrackeo posterior (C. Peng y cols, 2016b). En esta línea, en este TFG se estudia el hidrocrackeo de un LCO previamente sometido a una primera etapa de hidrotratamiento en el que se ha eliminado la mayoría del azufre presente en el mismo.

4.1. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCIÓN.

En este apartado se presentan los resultados referentes al tiempo de reacción (TR), con objeto de discutir su influencia en el desarrollo de la reacción de hidrocrackeo. Las condiciones de reacción empleadas han sido: $T= 450\text{ }^\circ\text{C}$, $P= 65\text{ bar}$, $\tau = 0,21\text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{LCO} = 1000\text{ \% vol.}$.

4.1.1. Rendimientos, composición global y conversiones (X_{HC} y X_{HDA}).

En la Figura 11a se muestra la evolución de los rendimientos de cada lump y de la X_{HC} con el tiempo de reacción. Se han representado mediante rectas horizontales los rendimientos porcentuales de cada fracción en la alimentación. Se puede observar como el rendimiento de la fracción de nafta es máximo a tiempo de reacción cero (catalizador fresco), llegando al 85,7 % en masa, mientras que para la fracción de DM y gasoil se obtienen unos rendimientos del 12 y 2,3 %, respectivamente. A medida que avanza el tiempo de reacción se observa una disminución continua para la fracción de nafta, debida a la disminución de la actividad del catalizador con el tiempo. Al mismo tiempo el rendimiento de la fracción de DM aumenta, debido a que el hidrocrackeo de las especies más pesadas se va dificultando a medida que el catalizador se desactiva quedando una mayor concentración de estas a medida que el TR aumenta.

De la misma manera, para la fracción de gasoil, se observa un aumento de su rendimiento con el TR, aunque de menor magnitud, pero que apoya el comportamiento esperado de la reacción debido a la desactivación del catalizador, haciendo que disminuya la formación de compuestos ligeros. Este hecho se ve reflejado en la conversión de hidrocrackeo (X_{HC}) que va disminuyendo a medida que avanza el TR, llegando a alcanzarse un valor mínimo en el estado final de 40,16 %.

Adicionalmente se observa que una vez transcurridas 5 horas de reacción la variación en el rendimiento de los diferentes productos es menos acusada, hasta alcanzar, a las 8 horas un estado pseudo-estacionario, donde los rendimientos son 52,94 % para la nafta, 41,61 % para el DM y 5,45 % para el gasoil. Este estado ya fue observado por Gutiérrez (2010) en su tesis, para unas condiciones experimentales y un TR similar. Comparando las concentraciones porcentuales de cada fracción en la alimentación con el rendimiento obtenido al cabo de las 8 horas, se observa que la reacción de hidrocrackeo es bastante efectiva en la obtención de fracciones más ligeras a partir de una alimentación pesada en las condiciones estudiadas.

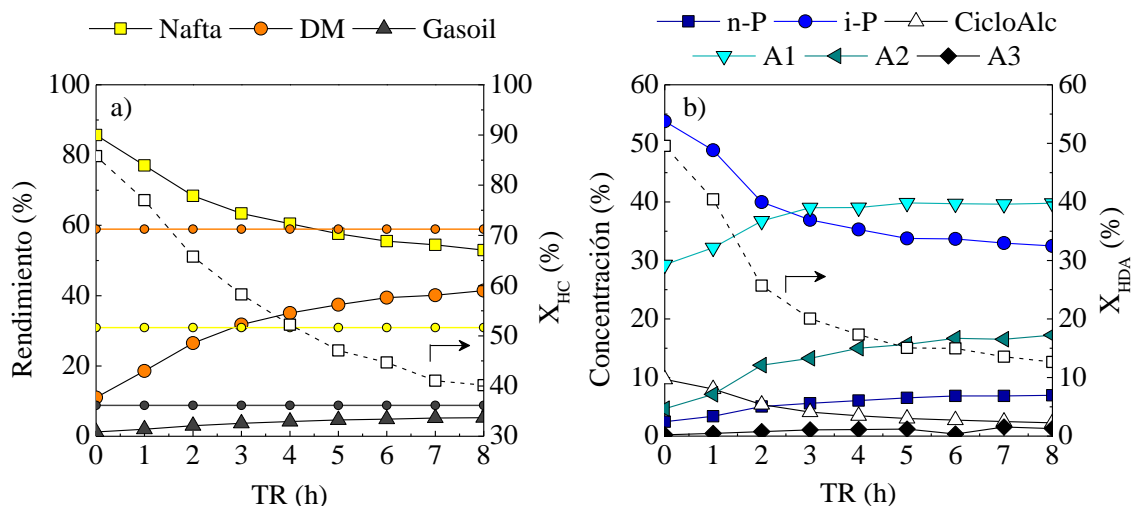


Figura 11.- Evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos de cada fracción y la X_{HC} (a) y de la composición global de los productos y la X_{HDA} (b) ($T= 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P= 65\text{ bar}$, $\tau= 0,21\text{ g}_{cat}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_{LCO}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{LCO}= 1000\text{ \%vol.}$).

En la Figura 11b se muestra la evolución de la concentración de cada especie (definidas en el Apartado 3.4) en los productos de reacción así como la evolución de la conversión de hidrodesaromatización con el TR. La reacción de hidrocraqueo persigue, principalmente, la producción de especies ligeras a partir de otras de mayor peso molecular, haciendo que el foco de interés recaiga principalmente en las i-Parafinas (i-P) y los aromáticos de uno (A1), dos (A2) y tres (A3) anillos. Como puede observarse, el mayor contenido de i-P ocurre al inicio de la reacción, siendo el 53,75 % en masa, seguido por los A1 que representan un 29,18 %. Teniendo en cuenta que el contenido en la alimentación de estas dos especies es del 24,61 % y 44,36 % respectivamente, se puede afirmar que la reacción de HDA presenta una conversión bastante elevada al inicio. Sin embargo, tal y como pasaba con el rendimiento de los *lumps*, a medida que se produce el avance de la reacción ocurre una disminución del contenido de i-P (32,46 %) y cicloalcanos (CicloAlc) (2,27 %). Este comportamiento, acompañado por el aumento de las especies aromáticas y de las n-Parafinas, aporta información sobre el origen de la desactivación del catalizador que aparentemente está causada por la formación excesiva de especies precursoras del coque (aromáticos) que bloquean los centros metálicos del catalizador bifuncional (Galadima y Muraza, 2018), impidiendo el acceso de las n-P a estos y provocando que su presencia aumente. Al mismo tiempo las reacciones de ruptura de anillos de naftenos se ven bloqueadas por esta misma razón, traduciéndose en el aumento observado del contenido de los CicloAlc.

El estado pseudo-estacionario antes observado se presenta de una forma más clara en esta representación observándose como la composición de los productos se mantiene prácticamente constante tras la barrera de las 5 h.

Para finalizar, se observa que la conversión de HDA (X_{HDA}) sufre una disminución importante con el TR, pudiéndose observar a $\text{TR} = 8\text{ h}$ un contenido total en aromáticos del 58,29 %, que si se compara con el 66,65 % de la alimentación, correspondería a una X_{HDA} del 12,54 %.

4.1.2. Composición de las fracciones de nafta y DM.

Además de la composición global es imprescindible conocer la distribución de las especies entre las fracciones presentes, con el objetivo de evaluar su viabilidad como posibles añadidos al pool de combustibles líquidos.

La Figura 12a representa la evolución de la composición de la fracción de nafta con el tiempo de reacción. La principal característica a destacar es la total ausencia de aromáticos de dos y tres anillos, a excepción de un pequeño contenido de diaromáticos (A2). El compuesto mayoritario con el catalizador fresco son las i-P, las cuales llegan a conformar el 45,67 % de la fracción de nafta. En segundo lugar se encuentran las especies A1 que alcanzan un contenido del 26,37 %. A medida que avanza el TR, ambas especies siguen el mismo patrón que el observado para la composición global (Figura 11b) de los productos, es decir, la concentración de i-P disminuye mientras que la concentración de aromáticos de un anillo aumenta, lo cual es lógico teniendo en cuenta que la fracción de nafta es la mayoritaria en los productos de reacción. Este hecho, muestra la incidencia negativa y directa de la desactivación del catalizador sobre la calidad de los productos, ya que la nafta está compuesta, principalmente, por estas especies y su rendimiento también disminuye.

Por otro lado, la concentración de n-Parafinas (n-P) no aumenta, como ocurría en la composición general, sino que disminuye ligeramente. Esto podría deberse a que las n-P originadas por las reacciones de desalquilación y ruptura de anillos nafténicos son ramificaciones más largas y de mayor peso molecular, abandonando el rango de la fracción de nafta y entrando a formar parte de las fracciones más pesadas.

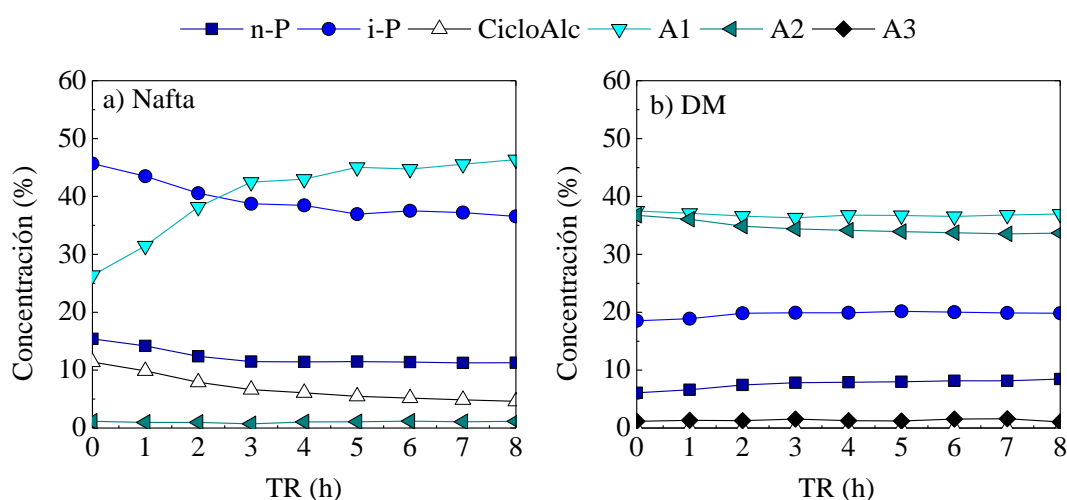


Figura 12.- Evolución con el tiempo de reacción de la composición de la fracción de nafta (a) y la composición de la fracción de DM (b) ($T= 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P= 65\text{ bar}$, $\tau= 0,21\text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{LCO}= 1000\text{ \%vol.}$).

En la Figura 12b se observa la evolución con el tiempo de reacción de las diferentes especies en la fracción DM, observándose a primera vista una evolución prácticamente constante de todas ellas. Llama la atención que en la fracción DM no aparece ningún nafteno (CicloAlc). Además de estos el resto de especies están presentes en la mezcla, pero su contenido apenas varía. Esto muestra una dependencia prácticamente nula de la composición de la fracción DM con respecto al tiempo de reacción, esto se puede deber principalmente a que en las condiciones estudiadas se consigue un HC bastante severo ($X_{\text{HC}}(\text{TR}=0\text{ h}) = 85,78\text{ \%}$), dejando las

especies más pesadas reducidas a un rango con poca variabilidad, es decir, haciendo que los componentes principales de la fracción DM no vean su composición cambiada más que al inicio de la reacción. Además, si tenemos en cuenta la composición de la fracción DM en el HT-LCO, se observa para la fracción de DM una ligera disminución de la concentración de aromáticos de un anillo y un ligero aumento de aromáticos de dos anillos.

4.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

La influencia de la temperatura de reacción ha sido estudiada en profundidad por muchos autores, ya que se trata de una de las condiciones más influyentes en el desarrollo de la reacción de hidrocrqueo (Munir y cols., 2018; Speight, 2007). En este apartado se discutirá el efecto de la temperatura en el rango de 400-500 °C, manteniendo el resto de variables de operación constantes e iguales a las de la reacción central.

4.2.1. Rendimientos y conversión de HC.

En la Figura 13 se presentan conjuntamente los rendimientos de las tres fracciones y la conversión de HC (X_{HC}) para el catalizador fresco (TR = 0 h) (Figura 13a) y para el estado pseudo-estacionario (TR = 8 h) (Figura 13b), para las tres temperaturas estudiadas.

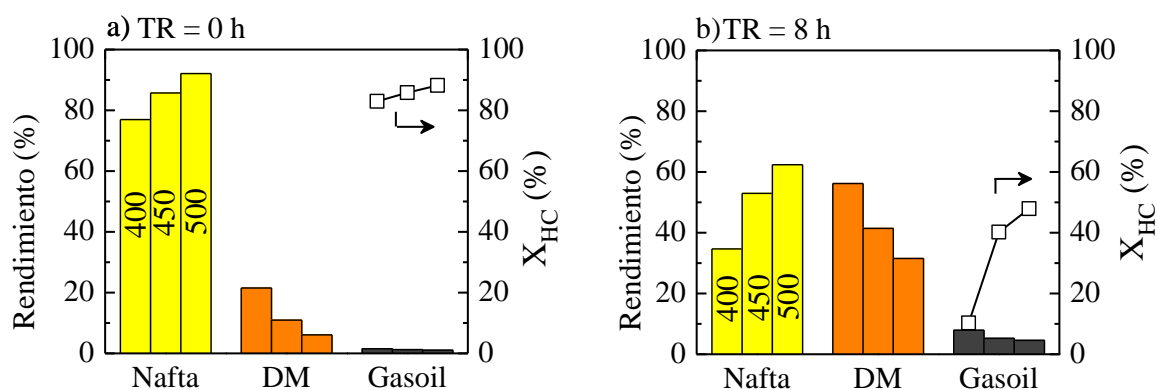


Figura 13.- Efecto de la temperatura sobre los rendimientos de cada fracción y la X_{HC} para el catalizador fresco (a) y en estado pseudo-estacionario (b) ($P= 65$ bar, $\tau= 0,21$ $g_{cat} \cdot h \cdot g_{LCO}^{-1}$, $H_2/LCO= 1000$ % vol.).

En el inicio de la reacción (Figura 13a), para un aumento en las condiciones de temperatura se advierte una evolución directamente proporcional para los rendimientos de la fracción de nafta, alcanzando un máximo a 500 °C de 92,14 %. El carácter favorecedor del aumento de la temperatura en relación a los rendimientos de las fracciones ligeras, ya ha sido observado en otros estudios para las reacciones de hidrocrqueo (Gutiérrez, 2010; Munir y cols., 2018). En referencia al rendimiento de la fracción de DM, este disminuye con el aumento de la temperatura, alcanzando un valor máximo de 21,5 % a 400 °C. Con respecto a la fracción de gasoil, la tendencia es la misma que para la fracción de DM, obteniéndose un mínimo del 1,04 % a 500 °C. Estas tendencias se traducen en una evolución positiva de la X_{HC} con el aumento de la temperatura, la cual alcanza un valor máximo de 88,17 % a 500 °C.

Por otro lado, en la Figura 13b se pueden observar los cambios producidos en el desarrollo de la reacción al cabo de 8 horas. Observando las Figuras 13a y 13b, podemos comparar el grado de desactivación obtenido a diferentes temperaturas, concluyendo que la pérdida de actividad

es mayor cuanto menor es la temperatura de reacción, lo que indica una influencia positiva del aumento de temperatura sobre la estabilidad del catalizador. Sin embargo es conocido que un aumento en la severidad de las condiciones de hidrocrqueo favorece la rápida desactivación del catalizador (Galadima y Muraza, 2018).

De nuevo, el aumento de la X_{HC} sigue la misma tendencia alcanzando su máximo a 500 °C (47,89 %). Para el estado pseudo-estacionario se puede advertir que los rendimientos de nafta siguen superando el 50 % para los 450 °C e incluso el 60 % para 500 °C, esto representa un comportamiento bastante prometedor a grandes rasgos con respecto al rendimiento hacia la fracción objetivo, teniendo en cuenta que la concentración de ésta en la alimentación es de un 31,35 %. La fracción de destilados medios presenta un rendimiento superior al de la nafta, 56,22 % y 34,62 % respectivamente, para los 400 °C. Por último cabe destacar la disminución de la fracción de gasoil, que alcanza un mínimo de 4,58 % a 500 °C, lo que indica un efecto positivo del aumento de temperatura con respecto al rendimiento hacia fracciones ligeras.

4.2.2. Composición global de los productos y conversión de HDA.

En la Figura 14a se presenta la concentración de las distintas especies en los productos, así como la X_{HDA} , para las 3 situaciones de temperatura. Comparando la distribución de las especies para las temperaturas de 400 y 450 °C, se observa un aumento en el contenido de i-P y CyloAlk, paralelo a la disminución de las n-P y las especies aromáticas. Sin embargo esta tendencia se invierte para el caso de la reacción a 500 °C, y esto puede ser debido a que se alcanza el equilibrio termodinámico de la hidrogenación de aromáticos, lo que da lugar a la reacción inversa de deshidrogenación, como se ha observado en otras condiciones en la bibliografía (Nagy y cols., 2009; Calemma y cols., 2010), observándose por lo tanto, un considerable aumento de las especies aromáticas a esta temperatura.

En el caso de los CicloAlc, su aumento producido en el salto 400-450 podría deberse a que la velocidad de las reacciones de ruptura de anillos aumenta con la temperatura debido a su carácter endotérmico y al estar estas precedidas por las reacciones de saturación, hacen que estas también se vean favorecidas (Cooper y Donnis, 1996; Botchwey y cols., 2003). Esta evolución de las especies aromáticas se ve reflejada en la conversión de X_{HDA} , que muestra un máximo de 49,57 % para la temperatura de 450 °C y un mínimo de 18,56 % para la de 500 °C.

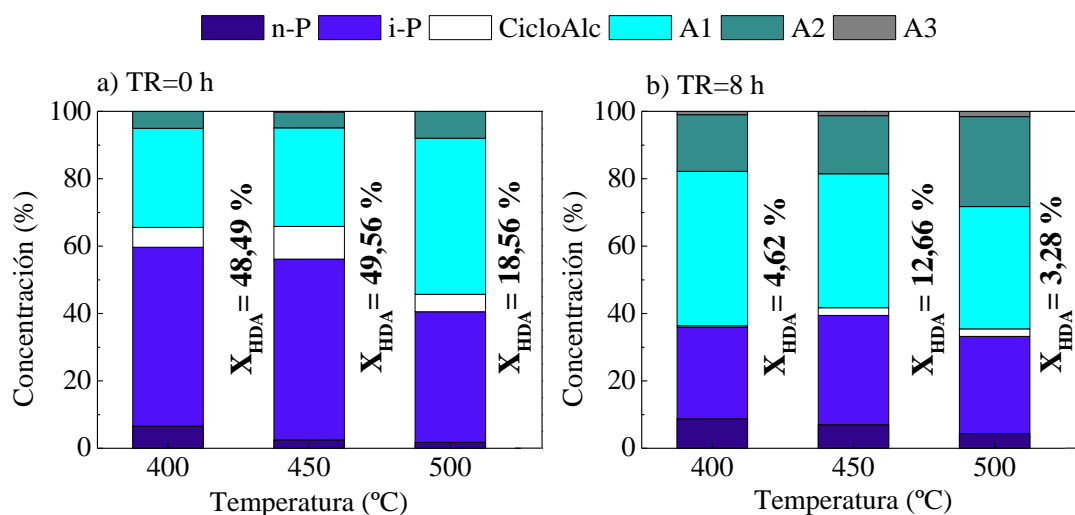


Figura 14.- Influencia de la temperatura en la composición de los productos de reacción y X_{HDA} para el catalizador fresco (a) y en estado pseudo-estacionario (b) ($P= 65$ bar, $\tau= 0,21$ $g_{cat} \cdot h \cdot g_{LCO}^{-1}$, $H_2/LCO= 1000$ % vol.).

En la Figura 14b se presenta la composición de los productos de reacción en el estado pseudo-estacionario. Como puede observarse la composición difiere bastante a la obtenida con el catalizador fresco, observando un aumento general en el contenido de aromáticos y una disminución en el contenido de i-Parafinas y cicloalcanos.

El aumento de la temperatura favorece la disminución de especies aromáticas para el primer salto de 400 a 450 °C, en las que la concentración total de estos compuestos es de 63,65 % y de 58,29 % respectivamente. La problemática relacionada con el equilibrio de las reacciones de saturación de aromáticos se vuelve a observar de manera clara a 500 °C, donde se alcanza una concentración máxima de 64,56 % en aromáticos. En cuanto a las i-P, su concentración se ve favorecida por el aumento de la temperatura hasta los 450 °C, alcanzando un máximo de 32,47 % en esas condiciones. Con respecto a las n-P sufren una disminución a medida que aumenta la temperatura, obteniéndose un máximo de 8,76 % a 400 °C, única situación en la que su concentración es superior a la existente en la alimentación (8,60 %). La concentración de los CicloAlc presenta una disminución radical, llegando prácticamente a desaparecer para la temperatura de 400 °C (0,44 %). Su máxima concentración se presenta a 450 °C, con un valor de 2,27 %, la cual es superior con respecto a la de la alimentación (0,14 %).

A diferencia de la situación observada para el catalizador fresco, donde la composición y la X_{HDA} a 400 °C y 450 °C eran similares, en el estado pseudo-estacionario la mayor conversión de hidrodesaromatización se obtiene a 450 °C, con un valor de 12,66 %, mientras que a 400 °C la X_{HDA} es de 4,62 %.

En el estado pseudo-estacionario, además, la concentración de n-P es mucho mayor que el obtenido con el catalizador fresco (Figura 14a), así para 400, 450 y 500 °C su concentración sufre un aumento porcentual de 24,88 %, 64,80 % y 59,31 % respectivamente. Esto indica que para temperaturas superiores a 450 °C la hidrogenación de aromáticos disminuye, dado el carácter exotérmico de esta reacción y por lo tanto su posterior craqueo para la producción de n-P e i-P se ve mermado.

4.2.3. Composición de las fracciones de nafta y DM.

En la Figura 15a se muestra la composición de la fracción de nafta para el catalizador fresco (TR = 0 h) y para el estado pseudo-estacionario (TR = 8 h). Para la situación de menor temperatura el contenido total de parafinas con el catalizador fresco es del 70,29 %, siendo este el máximo valor alcanzado. Sin embargo, cuando se alcanza el estado pseudo-estacionario las parafinas disminuyen alcanzando un valor de 41,11 % en la menor temperatura. A 450 °C la disminución de parafinas es menor, obteniendo un valor de 61,08 % para el catalizador fresco y una concentración del 47,83 % en el estado pseudo-estacionario, siendo esta la máxima concentración de parafinas obtenida para este estado en las tres condiciones de temperatura.

Dicho esto, se observa que la tendencia general respecto al aumento de la temperatura se traduce en un incremento de la concentración de aromáticos en la nafta, principalmente de A1 y una pequeña parte de A2. Esto puede ser debido al cambio que se produce a altas temperaturas para las reacciones de HDA en las que el control pasa de ser de la cinética al equilibrio termodinámico (Cooper y Donnis, 1996). Al mismo tiempo que las reacciones de ruptura de anillos y desalquilación se minimizan al aumentar la temperatura, se favorecen las reacciones de saturación haciendo que también aumente el número de CicloAlc (Tailleur, 2008). Sin embargo como se ha mencionado antes, al llegar a 500 °C el carácter reversible de la reacción aparece al haber alcanzado el equilibrio termodinámico, haciendo que los aromáticos representen la mayoría en la composición y no habiendo apenas CicloAlc.

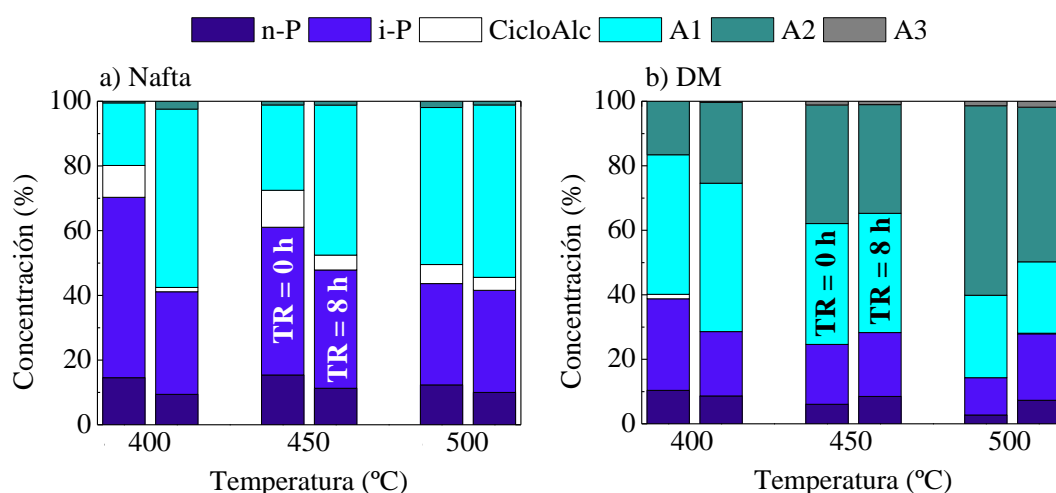


Figura 15.- Efecto de la temperatura para el catalizador fresco y en estado pseudo-estacionario sobre la composición de las fracciones de nafta (a) y DM (b) ($P= 65$ bar, $\tau= 0,21 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{LCO}= 1000$ % vol.).

En lo referente a la fracción de DM se presentan sus resultados en la Figura 15b. A primera vista se observa una tendencia similar a la de la fracción de nafta, produciéndose un aumento en la concentración de especies aromáticas a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, en este caso la situación a 450 °C no presenta el contenido máximo en parafinas tras las 8 h de reacción. A pesar de esto el transcurso de la reacción se traduce en una mejora en la calidad de la fracción de DM para las dos situaciones de mayor temperatura, no siendo así a 400 °C. Esto puede deberse al favorecimiento de las reacciones de craqueo por el aumento de la temperatura comentado previamente (Apartado 4.2.1). Dicho esto, en el estado pseudo-estacionario a 400 °C se consigue un máximo de la concentración de especies parafínicas de

28,57 %, siendo necesario mencionar que con respecto al resto de situaciones a mayor temperatura la diferencia es muy pequeña.

Por último se observa una interesante relación directa entre el aumento de la temperatura y la disminución de la relación i-P/n-P en los productos de la fracción de nafta. Esto ha sido observado por otros autores para reacciones con compuestos modelo, sugiriendo que la reacción de la escisión- β (craqueo primario) aumenta más con la temperatura que la de isomerización del ión carbenio (craqueo secundario) (Tailleur y Nascar, 2008). Cabe mencionar que esta relación es la inversa para la composición de la fracción DM.

4.3. INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL.

El tiempo espacial es otra de las condiciones de operación más importantes y por ende más estudiadas por otros autores en el hidrocraqueo (Tailleur, 2008; Gutiérrez y cols., 2012). Los resultados presentados en este apartado corresponden a tres reacciones con distintos valores de tiempo espacial, medido como la relación entre la masa de catalizador utilizada y la masa de HT-LCO alimentada por hora.

4.3.1. Rendimientos y conversión de HC.

En la Figura 16a se presentan los resultados del rendimiento y la X_{HC} para las tres condiciones estudiadas junto con los datos referentes a la alimentación, correspondientes al valor 0 de tiempo espacial, es decir, a las entrada del reactor. Como podemos observar, tanto para el catalizador fresco como para el estado pseudo-estacionario, las fracciones más pesadas (DM y gasoil) disminuyen mientras que la fracción nafta va en aumento a media que el tiempo espacial crece, obteniéndose un máximo del 96,83 % para $\tau = 0,42 \text{ g}_{cat} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{LCO}^{-1}$. Estas tendencias favorables para el rendimiento de las fracciones más ligeras eran las esperadas, debido a un mayor contacto entre los reactivos y el catalizador, y una tendencia igual ha sido observada por otros autores en el hidrocraqueo de mezclas pesadas (Botchwey y cols., 2003; Gutiérrez y cols., 2012). La conversión de hidrocraqueo sigue la misma tendencia alcanzando un máximo para la tercera situación de 93,06 %.

Cabe destacar que estas tendencias de crecimiento/decrecimiento son más acusadas con el catalizador fresco, es decir, cuando no existe desactivación y que el mayor cambio tanto en los rendimientos como en la conversión se obtiene para tiempos espaciales menores a $0,21 \text{ g}_{cat} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{LCO}^{-1}$.

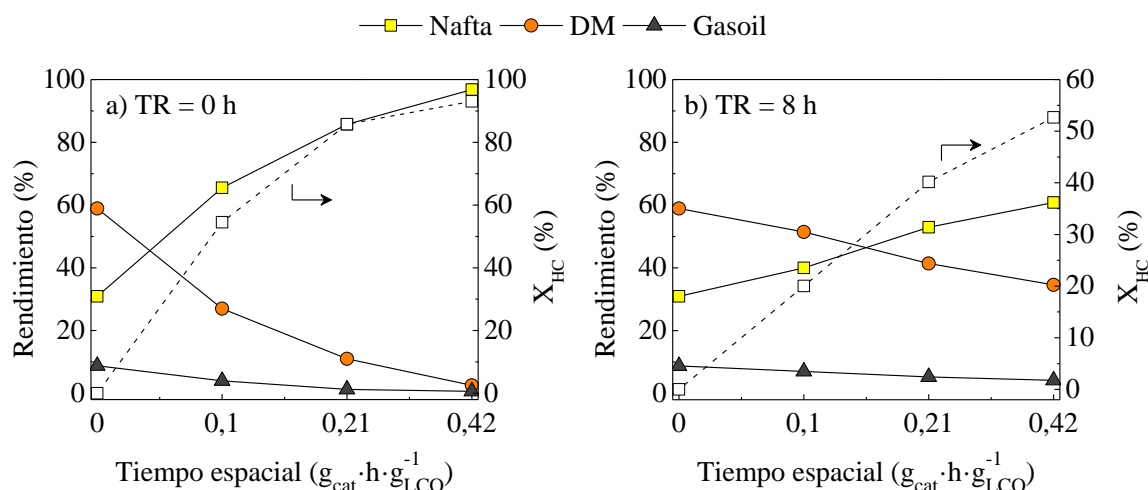


Figura 16.- Evolución con el tiempo espacial de los rendimientos de cada fracción y la X_{HC} para el catalizador fresco (a) y para el estado pseudo-estacionario (b) ($T= 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P= 65\text{ bar}$, $H_2/LCO= 1000\text{ \%vol.}$).

En el estado pseudo-estacionario (Figura 16b), se observa una disminución de hasta el 40 % para el rendimiento de la fracción de nafta, en comparación de la obtenida para el catalizador fresco, en condiciones de $\tau = 0,1\text{ }g_{cat} \cdot h \cdot g_{LCO}^{-1}$. Debido a la desactivación del catalizador, en el estado pseudo-estacionario, por tanto, se obtienen menores rendimientos de la fracción nafta, más ligera y mayores rendimientos de DM y gasoil, para los mismos tiempos espaciales, por lo que también es menor la X_{HC} .

4.3.2. Composición global de los productos y conversión de HDA.

Con respecto a la influencia del tiempo espacial sobre la composición de la corriente de productos con el catalizador fresco (Figura 17a), se observa que a medida que avanzamos en el reactor aumentan las i-Parafinas y cicloalcanos mientras que disminuyen las n-Parafinas y los aromáticos. Para el mayor tiempo espacial estudiado, $\tau = 0,42\text{ }g_{cat} \cdot h \cdot g_{LCO}^{-1}$, se obtiene un elevado contenido en i-P el cual llega a un 66,87 %, un 11,99 % de CicloAlc y un mínimo en la concentración de aromáticos totales de 19,17 %. Estas tendencias sugieren un favorecimiento de las reacciones de saturación de aromáticos, las cuales son predominantes en presencia de catalizadores con Pt, tal y como apuntaron Calemma y cols. (2010).

Con respecto a la X_{HDA} se presentan resultados muy favorables, con tendencia creciente a medida que avanzamos en el reactor, observándose una conversión del 63,21 % para el máximo tiempo espacial estudiado. El efecto favorable del aumento del tiempo espacial sobre las reacciones de HDA es un hecho ya observado con anterioridad en la bibliografía donde se ha demostrado la importancia de este parámetro en la cinética de las reacciones de hidrogenación de aromáticos (Cooper y Donnis, 1996).

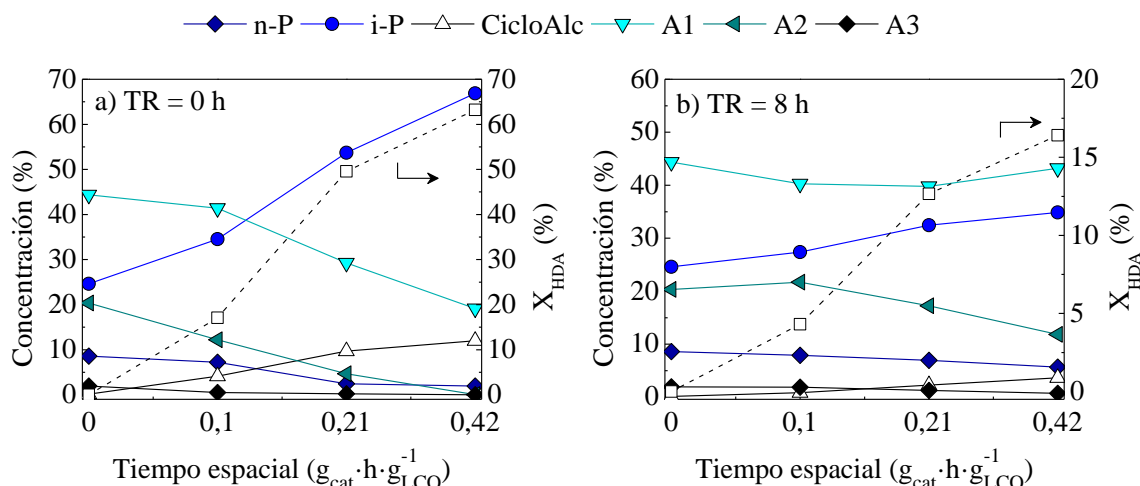


Figura 17.- Evolución con el tiempo espacial de la composición global de los productos y la X_{HDA} para el catalizador fresco (a) y en estado pseudo-estacionario (b) ($T = 450$ °C, $P = 65$ bar, $H_2/LCO = 1000$ % vol.).

En la Figura 17b se observa la influencia del tiempo espacial para el estado de pseudo-equilibrio alcanzado tras las 8 h de reacción. En este caso se presenta una tendencia por parte de las especies igual, pero con un carácter más suavizado, a medida que aumenta la cantidad de catalizador. Sin embargo, para la situación de mayor tiempo espacial se observa que la cantidad de A1 (43,19 %) es superior al del resto y casi iguala al valor presente en la alimentación (44,36 %). En esas mismas condiciones los A2 sufren una mayor disminución llegando a un 11,86 % y lo mismo ocurre con los A3 que alcanzan un valor de 0,73 %. Por lo tanto, para el valor de $\tau = 0,42 g_{cat} \cdot h \cdot g_{LCO}^{-1}$ se obtiene la composición más atractiva, ya que presenta la máxima concentración de i-P (34,88 %) y de CicloAlc (3,65 %).

Con respecto a la X_{HDA} se observa una disminución bastante brusca respecto de las condiciones con el catalizador fresco (Figura 17a), pero la tendencia de esta a medida que se avanza por el reactor, es decir, a medida que aumenta el tiempo espacial, sigue siendo positiva. El valor máximo alcanzado para la X_{HDA} es de 16,42 % y se da para $\tau = 0,42 g_{cat} \cdot h \cdot g_{LCO}^{-1}$.

4.3.3. Composición de las fracciones de nafta y DM.

La distribución de productos en la fracción de nafta para el catalizador fresco (Figura 18a) presenta un aumento en el contenido de i-P a medida que aumenta el tiempo espacial, llegando a un máximo de 54,25 % para $\tau = 0,42 g_{cat} \cdot h \cdot g_{LCO}^{-1}$. Lo mismo ocurre con los CicloAlc y las n-P, que aumentan a medida que aumenta el tiempo espacial, alcanzando un máximo de 12,54 y 16,64 % respectivamente para el mayor tiempo espacial. En lo que respecta a las especies aromáticas, solo los A1 y A2 están presentes y sufren una disminución con el aumento de τ , llegando a un contenido mínimo de 16,79 y 0,34 % respectivamente para este mismo valor de tiempo espacial.

Para el estado pseudo-estacionario (Figura 18b), se observa una tendencia parecida para las especies a medida que aumenta el valor de τ . Sin embargo en este caso, al haber sufrido una desactivación el catalizador, el contenido en aromáticos de un anillo es el que predomina la composición siendo este del 45,42 % en la mejor de las situaciones ($\tau = 0,42 g_{cat} \cdot h \cdot g_{LCO}^{-1}$). Así mismo el contenido máximo en i-P es del 36,55 %, sin embargo este se corresponde con

la situación central con un valor de $\tau = 0,21 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$, siendo la diferencia en contenido de i-P de este respecto del τ más alto solo de un 0,17 %. La mismo ocurre para las n-P, que para $\tau = 0,21 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$ llegan a una concentración de 11,28 %. Para los CicloAlc se presenta una situación similar, ya que su concentración para $\tau = 0,21 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$ (4,63 %), solo dista un 1,37 % respecto de la máxima alcanzada en $\tau = 0,42 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$ (6,0 %).

Todo esto muestra que el aumento del tiempo espacial a partir del valor $\tau = 0,21 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$ no tiene efecto con respecto a la calidad de la fracción de nafta, ya que esta apenas sufre mejoras significativas.

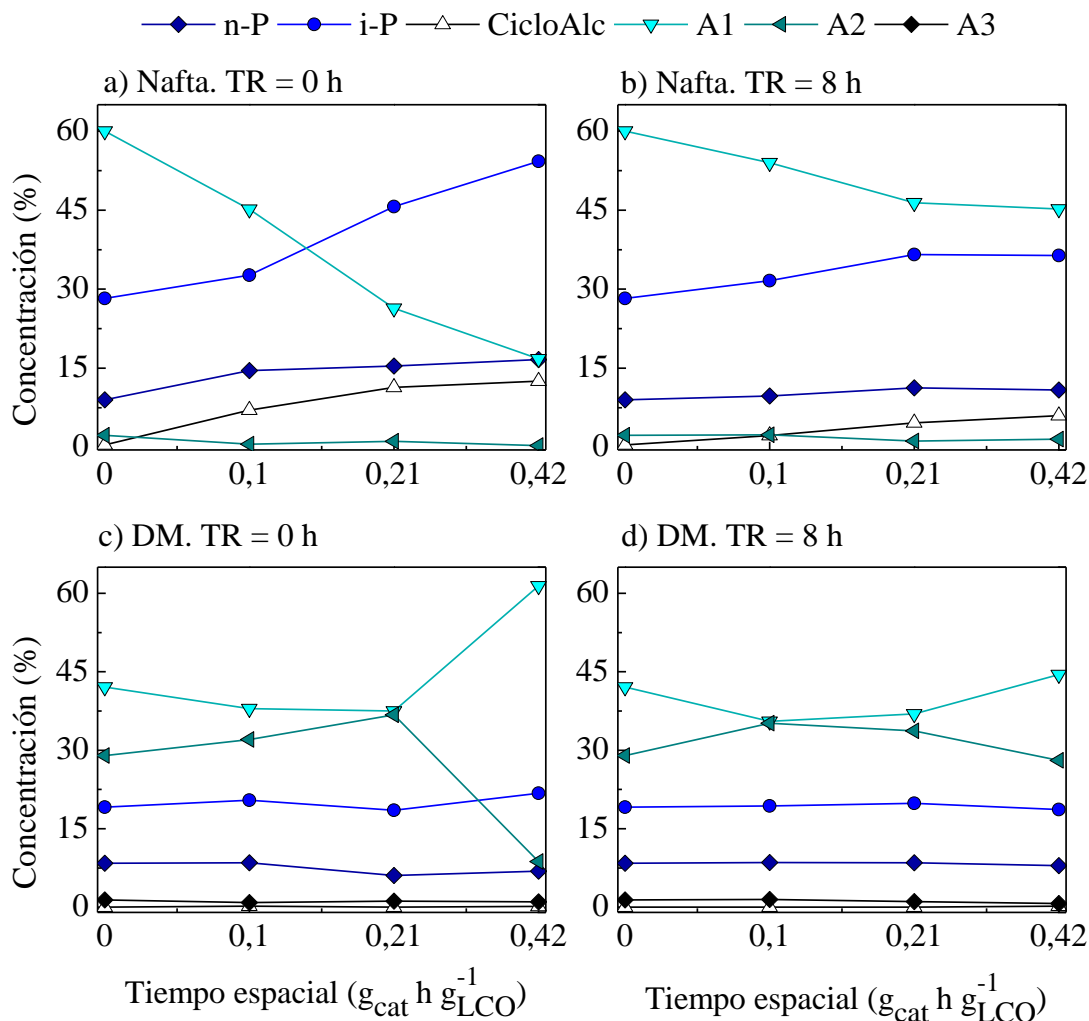


Figura 18.- Evolución con el tiempo espacial de la composición de la fracción de nafta para el catalizador fresco (a) y en el estado pseudo-estacionario (b) y de la composición de la fracción DM para el catalizador fresco (c) y en el estado pseudo-estacionario (d) ($T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 65 \text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{LCO} = 1000 \text{ \% vol.}$).

La fracción de DM para el catalizador fresco (Figura 18c) presenta una evolución en su contenido distinta a la de la nafta. Se observa como las especies que disminuyen hasta la situación central de tiempo espacial (i-P, n-P y A1) invierten su tendencia para $\tau = 0,42 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$. Lo mismo ocurre para las especies que aumentan (A2) alcanzando un máximo de contenido en aromáticos de un anillo del 61,43 %.

Para la situación en la que se ha alcanzado el estado pseudo-estacionario (Figura 18d), se puede observar como a medida que avanza el tiempo espacial la distribución de los productos se acerca a las condiciones originales de la alimentación. Siendo las especies que más varían a medida que aumenta τ , los A1 y los A2, llegando a un máximo de 44,45 % y un mínimo del 28,07 % respectivamente para la situación de mayor cantidad de catalizador. En cuanto a las parafinas, tanto las n-P como las i-P se mantienen prácticamente constantes, pasando por un máximo de 8,51 % y 19,83 % respectivamente. Las n-P alcanzan ese valor para $\tau = 0,10 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$, mientras que las i-P alcanzan su máximo para $\tau = 0,21 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$. Cabe mencionar que no hay contenido en CicloAlc en la fracción DM en ningún punto.

4.4. INFLUENCIA DE LA RELACIÓN VOLUMÉTRICA DE H₂/LCO.

De entre todas las condiciones de operación para el hidro craqueo, la relación volumétrica H₂/LCO es de la que menos se ha estudiado en la bibliografía, si bien su estudio presenta ciertos atractivos, como su relación directa con el consumo de hidrógeno en la reacción. En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos para 3 reacciones con distintas relaciones volumétricas H₂/LCO, manteniendo en todas ellas el resto de las condiciones constantes e iguales a las de la reacción central.

4.4.1. Rendimientos y conversión de HC.

En la Figura 19a se presentan los rendimientos de las fracciones de productos para el catalizador fresco con diferentes relaciones H₂/LCO. En ella se observa como la fracción nafta crece a medida que aumenta la relación de H₂/LCO y, aunque no sea una diferencia de gran magnitud, el máximo rendimiento es de 86,90 % y se obtiene con un 2000 % vol. En lo que respecta a las fracciones de DM y gasoil, ambas disminuyen con el aumento de la relación, alcanzando la primera un máximo del 17 %, para H₂/LCO = 500 % vol., y un mínimo la segunda del 1,09 % para H₂/LCO = 2000 % vol.

En esta representación también se presenta la X_{HC}, que sigue una tendencia creciente a medida que se aumenta la relación volumétrica H₂/LCO, alcanzándose un máximo de 87,60 % en las condiciones de mayor relación volumétrica.

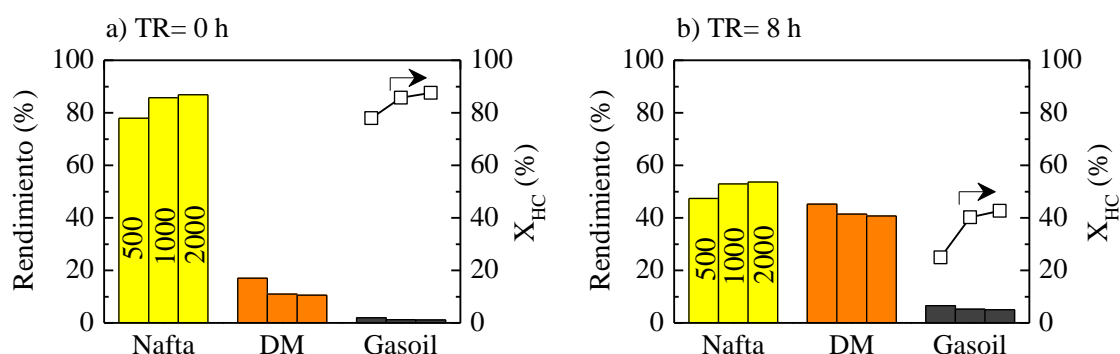


Figura 19.- Variación con la relación H₂/LCO de los rendimientos de cada fracción y la X_{HC} para el catalizador fresco (a) y en el estado pseudo-estacionario (b) (T= 450 °C, P= 65 bar, $\tau= 0,21 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$).

Para el estado pseudo-estacionario (Figura 19b) se presentan las mismas tendencias observadas para tiempo cero, con un rendimiento máximo de la fracción de nafta del 53,61 % y una X_{HC} de 42,66 %, para las condiciones de H₂/LCO=2000 % vol.

4.4.2. Composición global de los productos y conversión de HDA.

Con respecto a la distribución de la composición en los productos de reacción a tiempo cero (Figura 20a), se tiene una tendencia irregular. La situación más favorable se encuentra para la situación intermedia de $H_2/LCO=1000$ % vol, obteniéndose, el máximo contenido en especies saturadas (i.e; i-P y CicloAlc), con valores de 53,71 % y 9,69 % respectivamente y obteniéndose el valor máximo de X_{HDA} , 49,56 %, con un contenido en A1 y A2 de 29,25 y 4,68 % respectivamente. El contenido máximo en aromáticos y por lo tanto la menor X_{HDA} se presenta para la situación de $H_2/LCO=500$ % vol., siendo el contenido para las especies A1 y A2 de 38,77 y 9,99 % respectivamente, no encontrando presencia de A3. Cuando se aumenta la relación volumétrica H_2/LCO hasta el 2000 % vol. la X_{HDA} disminuye y también lo hacen las concentraciones de las especies saturadas, a excepción de las n-P, que alcanzan un máximo de 3,64 %.

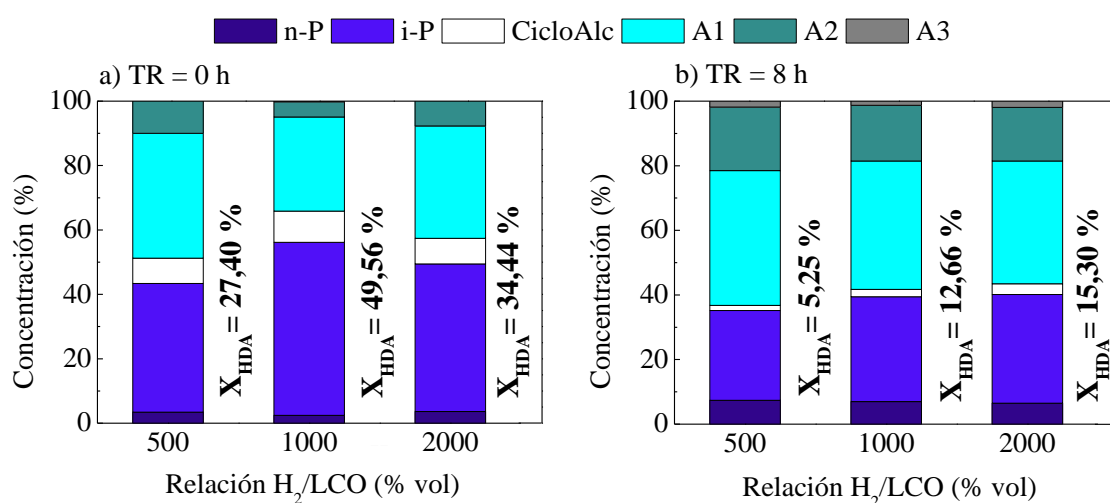


Figura 20.- Variación con la relación H_2/LCO de la composición global de los productos y de la X_{HDA} para el catalizador fresco (a) y en el estado pseudo-estacionario (b) ($T= 450$ °C, $P= 65$ bar, $\tau= 0,21$ $g_{cat} \cdot h \cdot g_{LCO}^{-1}$).

En la Figura 20b se observa la influencia de estas condiciones en la reacción una vez alcanzado el estado pseudo-estable. En esta se observa como la situación de mayor contenido en especies saturadas esta vez es la de $H_2/LCO=2000$ % vol., alcanzando un contenido del 33,67 y 3,31 % para las i-P y los CicloAlc respectivamente, y por lo tanto la mayor X_{HDA} , con un valor máximo de 15,30 %. Sin embargo la mayor concentración de n-P se obtiene para $H_2/LCO=500$ % vol., siendo esta del 7,40 %. El mayor contenido en aromáticos lo sigue teniendo la situación de menor relación volumétrica con una concentración de A1, A2 y A3 de 41,73 %, 19,65 % y 1.86 % respectivamente. Estas tendencias hacia una mayor, aunque discreta mejora de las reacciones de HDA con el aumento de la relación volumétrica H_2/LCO fue observada por otros autores (Nagy y cols., 2009; Gutiérrez, 2010).

4.4.3. Composición de las fracciones de nafta y DM.

La Figura 21a presenta la variación en la composición de la fracción de nafta al inicio y al final de la reacción (estado pseudo-estacionario). Se puede observar como la mayor calidad de la fracción nafta para el catalizador fresco, se obtiene con la situación central, tal y como ocurría con la composición global (Figura 20a). Esta calidad está referida al menor contenido en aromáticos y a la mayor concentración de especies saturadas. Sin embargo, una vez pasado

el periodo de 8 horas de reacción, se observa cómo la concentración de especies saturadas aumenta con el aumento de la relación de H_2/LCO . El contenido en i-P de la nafta con una relación $H_2/LCO=2000$ % vol. es de 37,96 % y su contenido en A1 es de 42,77 %. Esta misma disminución de las especies aromáticas y el aumento de las especies saturadas se ha encontrado en bibliografía (Gutiérrez, 2010). Este comportamiento indica una mayor estabilidad en la actividad del catalizador con el aumento de la relación H_2/LCO , es decir, la desactivación de este afecta en menor medida a la calidad de la nafta cuanto mayor es este ratio. La máxima concentración total de parafinas para el estado pseudo-estacionario es de 49,82 % y se obtiene en la situación más extrema.

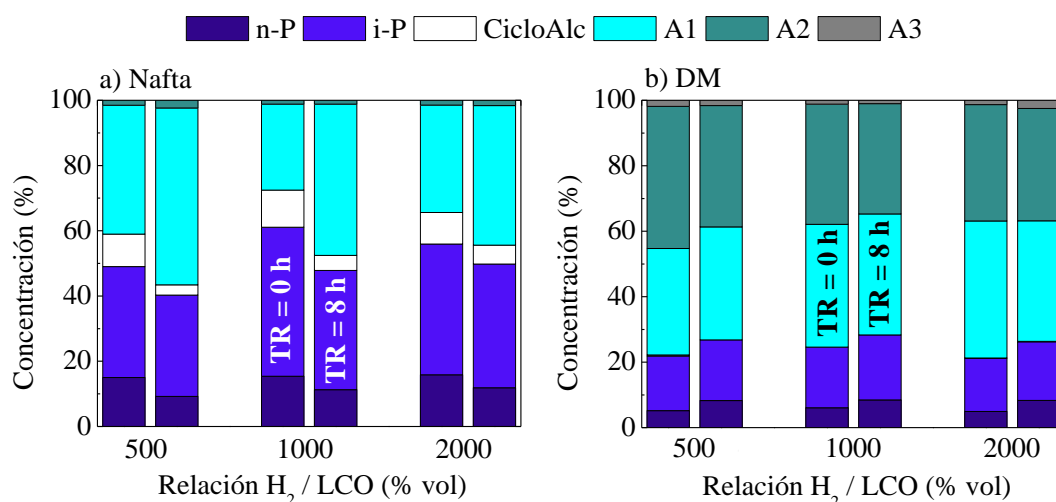


Figura 21.- Influencia de la relación H_2/LCO para el catalizador fresco y para el estado pseudo-estacionario sobre la composición de las fracciones de nafta (a) y DM (b) ($T=450$ °C, $P=65$ bar, $\tau=0,21$ $g_{cat} \cdot h \cdot g_{LCO}^{-1}$).

Los resultados para la fracción de DM (Figura 21b) presentan un comportamiento muy parecido al observado en la fracción de nafta. Esto queda claro al encontrar una disminución de las especies aromáticas, tanto al inicio como al final de la reacción, y observándose el mismo aumento de estabilidad antes comentado. Sin embargo, con respecto al total de parafinas se obtiene el máximo en la situación intermedia para los dos extremos del tiempo de reacción, aunque con unas diferencias menores al 10 % entre las situaciones. Dicho lo cual, la máxima concentración del total de parafinas en el estado pseudo-estacionario es de 28,30 % y se alcanza en la situación intermedia.

4.5. FORMACIÓN DE COQUE.

La formación de coque es una de las causas de desactivación en los catalizadores bifuncionales utilizados en el hidroprocesado de corrientes pesadas, por lo que el estudio para prevenirlo es de elevado interés (Guisnet y Magnoux, 2001). En este apartado se presentarán los resultados de los análisis sobre la cantidad y tipología del coque generado durante los experimentos realizados.

4.5.1. Influencia de la temperatura.

En primer lugar se discutirá el efecto de la temperatura de reacción, con los resultados obtenidos en la TPO para cada una de las reacciones en las que se modificó esta variable. Esta información se presenta a continuación de forma gráfica y numérica en la Figura 22.

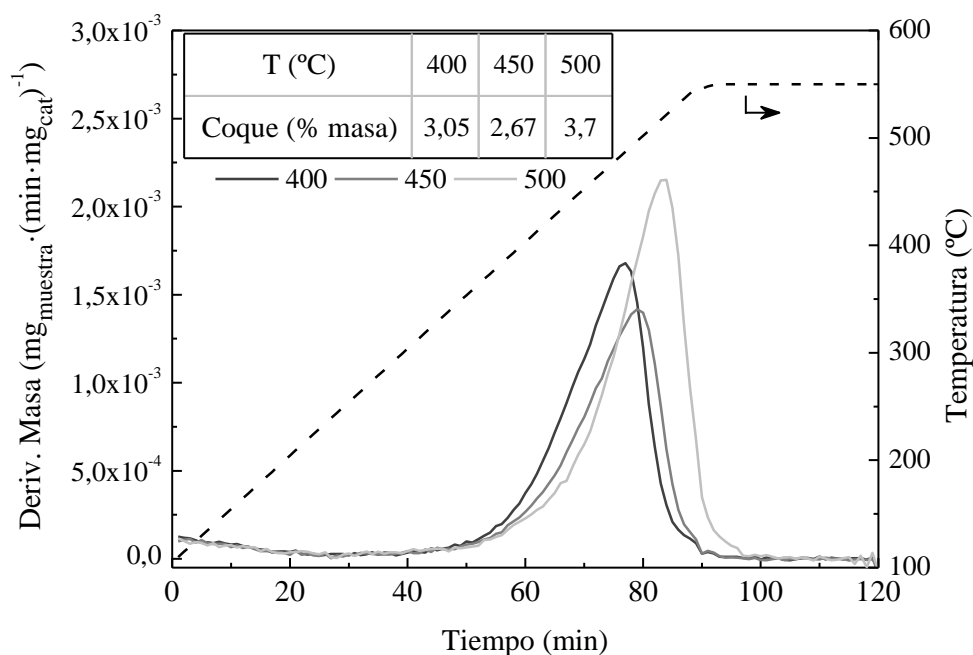


Figura 22.- Comparativa de la cantidad de coque depositada y de los resultados de la TPO para cada situación de temperatura ($P= 65 \text{ bar}$, $\tau= 0,21 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{LCO}= 1000 \text{ \% vol.}$).

Como se puede observar por los valores de la tabla en la Figura 22, el contenido de coque muestra un mínimo del 2,67 % a 450 °C, seguido por la situación a 400 °C con un 3,05 % y alcanzando el máximo de 3,7 % para los 500 °C

El comportamiento referente a la reacción a 400 °C se puede deber a que a menores temperaturas la volatilidad de las especies precursoras del coque disminuye, al mismo tiempo que se reducen las reacciones de craqueo haciendo que se generen compuestos de mayor peso molecular que quedan atrapados más fácilmente en los poros del catalizador. Por otro lado, en las condiciones de mayor temperatura, es decir a 500 °C, este aumento de la cantidad de coque se puede deber a que el paso de las especies a través de los microporos se dificulta, facilitando su deposición por reacciones de condensación (coque térmico). En estas mismas condiciones también se propicia esta formación debido al efecto de la temperatura sobre el equilibrio termodinámico de la reacción de hidrogenación de aromáticos, haciendo que se favorezca la deshidrogenación (coque catalítico) y aumentando la cantidad de especies precursoras (Guisnet y cols., 2009; Guisnet y Magnoux, 2001; Furimsky y Massoth, 1999). A 450 °C hay menos A1, que son los precursores del coque, ya que estos son capaces de entrar en los microporos, obstruyéndolos y dando lugar a posibles reacciones de condensación que en última instancia se traducen en la formación de coque. Cabe mencionar que para este catalizador los A2 no presentan un problema en la formación de coque debido a que no son capaces de acceder a los microporos por su tamaño.

Además de las cantidades de coque es apreciable una pequeña diferencia en las composiciones de estos. Con la información que se tiene, se pueden hacer diferencias en el nivel de condensación del coque, dependiendo de la temperatura a la que se alcanza el máximo de la derivada para cada uno. Está generalmente aceptada la teoría del aumento del nivel de condensación de los coques en función del aumento en la temperatura necesaria para su total combustión. En base a este criterio, se podrían catalogar todos los coques obtenidos

como coques tipo II, debido a que sus combustiones se dan alrededor de los 500 °C (Castaño y cols., 2012). Sin embargo, se pueden hacer ligeras distinciones viendo cómo el coque formado a mayores temperaturas tiene un nivel algo superior de condensación.

4.5.2. Influencia del tiempo espacial.

En segundo lugar se estudia el efecto del tiempo espacial, con los resultados obtenidos en la TPO para cada una de las reacciones en las que se modificó esta variable. Esta información se presenta a continuación de forma gráfica y numérica en la Figura 23.

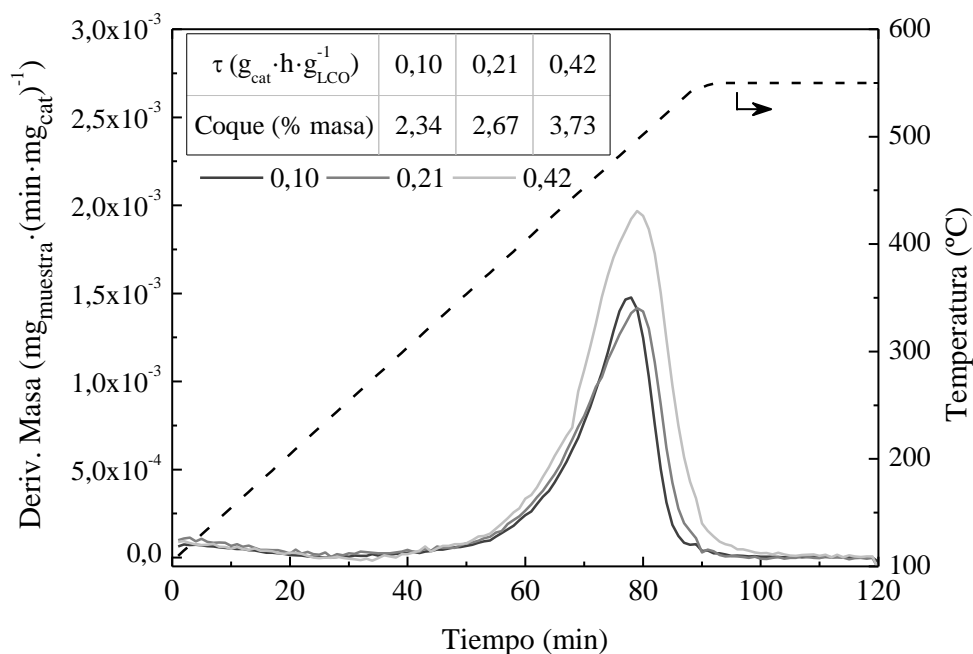


Figura 23.-Comparativa de la cantidad de coque depositada y de los resultados de la TPO para cada situación de tiempo espacial ($T= 450$ °C, $P= 65$ bar, $\text{H}_2/\text{LCO}= 1000$ % vol.).

Fijando la atención en los valores de la tabla en la Figura 23, se intuye una tendencia claramente positiva con el aumento del tiempo espacial. Esto indica que los precursores del coque están en los productos de reacción. Los precursores del coque son los A1 que van en aumento con el tiempo espacial y entran en los microporos del catalizador hasta desarrollar especies condensadas, como ya se ha mencionado anteriormente. Esto explicaría porque al haber una mayor cantidad de catalizador se formaría más coque al existir más cantidad de superficie. Sin embargo, el aumento observado para el salto de 0,1 a 0,21 es muy pequeño, por lo que se puede afirmar que el aumento del tiempo espacial en este caso no es excesivo. Por otro lado en el salto de 0,21 a 0,42 sí se produce un aumento significativo de la cantidad de coque depositada que era de esperar observando el aumento en la concentración de A1 observada en el Apartado 4.3.2 para ese valor de tiempo espacial.

En cuanto a la tipología del coque formado, se observa que es del tipo II, siendo esta vez su nivel de condensación más parecido para las tres situaciones.

4.5.3. Influencia de la relación volumétrica de alimentación H₂/LCO.

Por último, la influencia de la relación volumétrica H₂/LCO sobre la formación de coque se presenta de forma gráfica y numérica en la Figura 24, junto con la información obtenida de la TPO para las tres condiciones de este parámetro estudiadas.

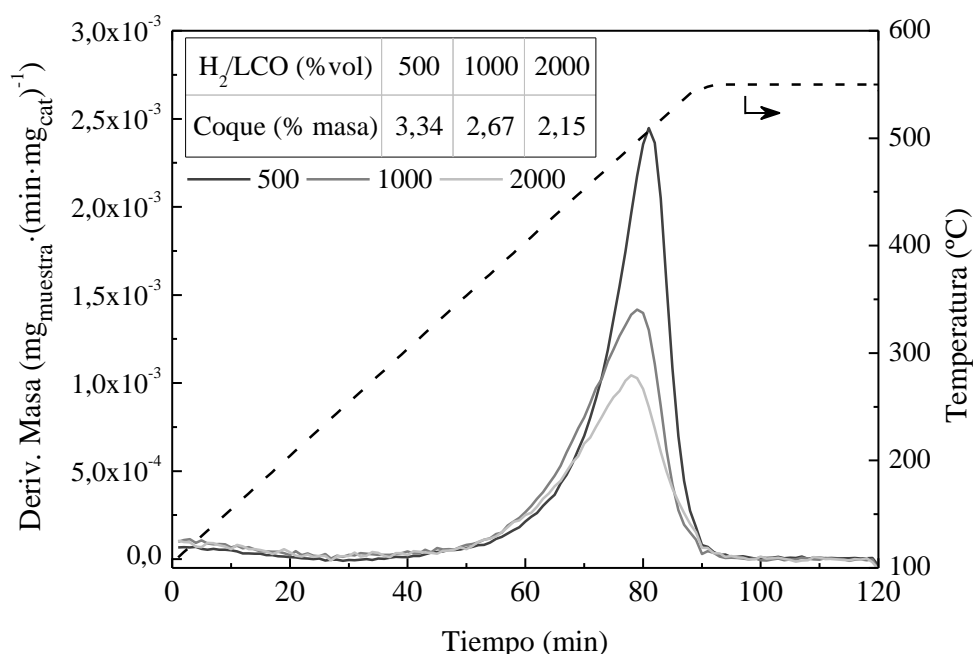


Figura 24.-Comparativa de la cantidad de coque depositada y de los resultados de la TPO para cada situación de relación H₂/LCO (T= 450 °C, P= 65 bar, $\tau= 0,21 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$).

La tendencia observada para la cantidad de coque en función del aumento de la relación de H₂/LCO es de carácter negativo, disminuyendo a medida que aumenta la severidad de las condiciones. Esto puede deberse a que el hidrógeno estabiliza las especies reactivas formadas durante el craqueo, disminuyendo su potencial para recombinarse y formar productos de mayor peso molecular y, por ende, la formación de coque (Speight, 2011), por lo que al alimentar cada vez más hidrógeno este efecto se acentúa. En los resultados obtenidos por De Jong (1994) se pone de manifiesto un aumento de la cantidad de coque con el aumento de este parámetro, sin embargo también se observa en estos mismos resultados una disminución a partir de cierto valor. Esto último, apoyado por el conocido efecto de la presión de hidrógeno del medio en la formación de coque, el cual es desfavorecedor de la formación de este (De Jong, 1994; Furimsky y Massoth, 1999), apoya la idea de que, en el rango de condiciones estudiado en este trabajo, el efecto del aumento de la relación H₂/LCO es el referente al mostrado tras el máximo de los resultados de los estudios antes mencionados. Todo esto era de esperar teniendo en cuenta que las especies precursoras del coque son los A1, los cuales presentaban la mayor concentración en la situación de menor H₂/LCO, como se observó en el Apartado 4.4.2.

El resultado del análisis del tipo de coque formado no sorprende, al encontrarse de nuevo el del tipo II para las tres condiciones y al igual que antes la diferencia en el nivel de condensación es mínima. Las pequeñas diferencias observadas en este aspecto siguen la

misma tendencia que seguía la cantidad de coque, es decir, a mayores valores de H_2/LCO se obtienen coques con menor nivel de condensación.

5. CONCLUSIONES.

En este apartado se presentarán las conclusiones obtenidas a partir de los resultados previamente discutidos.

Al analizar el comportamiento catalítico en base al tiempo de reacción, se ha observado una disminución del rendimiento a la fracción de nafta, así como un aumento del rendimiento a las otras dos fracciones. También se ha observado que a medida que aumenta el tiempo de reacción disminuyen las especies que mejoran la calidad del producto (n-P e i-P), así como la X_{HC} y X_{HDA} . Es importante destacar que el catalizador alcanza un estado de pseudo-estabilidad tras 5 h de reacción, manteniendo una actividad remanente y estable que se mantiene a lo largo del tiempo de reacción lo suficientemente elevada como para alcanzar una transformación apreciable de la alimentación. Por tanto, es posible afirmar que el catalizador sufre una desactivación significativa durante las primeras 5 horas de reacción, pero luego ésta se atenúa durante el resto del tiempo de reacción estudiado.

Con referencia a la influencia de la temperatura, se observa un aumento del rendimiento a la fracción de nafta y de la X_{HC} con el aumento de ésta. Sin embargo, en lo referente a la composición global y la X_{HDA} , un aumento por encima de los 450 °C se presenta como desfavorable debido a que se sobrepasa el equilibrio termodinámico de las reacciones de saturación/hidrogenación de aromáticos. Lo mismo ocurre para las composiciones de la fracción de nafta y DM, las cuales sufren un aumento considerable en la concentración de especies aromáticas cuando se sobrepasan los 450 °C, empeorando la viabilidad de estas fracciones para ser añadidas a los pools de combustibles comerciales. En el caso de la deposición de coque, el aumento de temperatura hasta 500 °C también favorece un aumento en la cantidad de coque formado, así como en el nivel de condensación de este.

Respecto al impacto del tiempo espacial, se ha observado una tendencia creciente del rendimiento a la fracción de nafta y de la X_{HC} , a medida que esta variable aumenta debido a una mayor disponibilidad de centros ácidos del catalizador. Por el contrario, para el caso de la composición global y la X_{HDA} estas no presentan mejoras significativas a partir del valor intermedio de tiempo espacial ($\tau = 0,21 \text{ g}_{cat} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{LCO}^{-1}$) pudiendo concluirse que el aumento no es beneficioso. De igual manera esta misma tendencia se observa para las composiciones de la nafta y los DM. Por último, en el análisis de la formación de coque se ha observado un aumento en la cantidad depositada de este cuanto mayor era el tiempo espacial, sin diferencias significativas en su nivel de condensación.

En relación a la influencia de la relación volumétrica de alimentación de H_2/LCO , se ha observado una mejora en el rendimiento de la fracción de nafta y en la X_{HC} . Por otro lado en lo referente a la composición global y la X_{HDA} , no se presentan mejoras sustanciales por encima del valor intermedio del rango estudiado ($H_2/LCO = 1000 \text{ \% vol.}$). De la misma forma ocurre para las composiciones de las fracciones de interés (nafta y DM). Sin embargo, tras el estudio de la formación de coque se ha observado una disminución de la cantidad formada a medida que la relación aumentaba, sin apenas variación en la naturaleza de la condensación de este.

Por último, se ha observado que la temperatura es la que más favorece el rendimiento de la fracción de nafta. En lo que a calidad de esta nafta se refiere, el menor contenido en aromáticos se ha observado para la mayor relación de H_2/LCO , basando los criterios de calidad en la minimización del contenido de aromáticos para su viabilidad como combustible

comercial. Con esto se puede concluir que para futuros estudios sobre otros catalizadores estos dos parámetros serían los de mayor interés.

6. NOMENCLATURA.

A1	Aromáticos de 1 anillo
A2	Aromáticos de 2 anillos
A3	Aromáticos de 3 anillos
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BF	Bifenilo
BJH	Barret-Joyner-Halenda
C _{Arom}	Concentración de especies aromáticas, % masa
cat	Catalizador
C _{Gasoil}	Concentración de la fracción de gasoil, % masa
CHB	Ciclohexilbenceno
CicloAlc	Cicloalcanos
CN	Número de Cetano (Cetane Number)
DBT	Dibenzotiofeno
DCH	Diciclohexil
DM	Destilados Medios
DS	Desulfuración
EIA	Energy Information Administration
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FID	Detector de ionización de llama (Flame ionization detector)
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy)
G/L	Gas-Líquido
H ₂ /LCO	Relación volumétrica de alimentación, % volumen
HAP	Hydrocarbons Aromatic Polycyclic
HC	Hydrocracking
HCON	Hydroconversion

HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesimalización
HDN	Hidrodeshidrogenación
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HID	Hidrogenación
HP	Hidroprocesado
HT	Hidrotratamiento
HT-LCO	Aceite de ciclo ligero hidrotratado (Hydrotreated Light Cycle Oil)
ICP-OES	Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy)
IFP	Institut Français du Pétrole
i-P	i-Parafinas
LCO	Aceite de ciclo ligero (Light Cycle Oil)
Mbd	Millones de barriles diarios
n-P	n-Parafinas
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries
P	Presión, bar
RA	Residuo Atmosférico
RV	Residuo de Vacío
S_{BET}	Superficie BET, ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
SIOP	Shell International Oil Products
S_{metal}	Superficie metálica del catalizador, ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
T	Temperatura, °C
TH-DBT	Tetrahidro-dibenzotiofeno
TPD	Desorción a temperatura programada (Temperature-Programmed desorption)
TPO	Oxidación a temperatura programada (Temperature-Programmed oxidation)

TR	Tiempo de reacción, horas
$V_{\text{microporo}}$	$(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
vol.	Volumen
V_{poro}	$(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
X_{HC}	Conversión de hidrocraqueo, %
X_{HDA}	Conversión de hidrodesaromatización, %
τ	Tiempo espacial, $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{LCO}}^{-1}$

7. BIBLIOGRAFÍA.

Al-Dughaiter, A.S., De Lasa, H., 2014. Neat dimethyl ether conversion to olefins (DTO) over HZSM-5: Effect of SiO₂ on porosity, surface chemistry, and reactivity. *Fuel* 138, 52-64.

Böhringer, W., Kotsiopoulos, A., De Boer, M., Knottenbelt, C., Fletcher, J.C.Q., 2007. Selective Fischer-Tropsch wax hydrocracking-opportunity for improvement of overall gas-to-liquids processing. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 163, 345-365.

Botchwey, C., Dalai, A.K., Adjaye, J., 2003. Product Selectivity during Hydrotreating and Mild Hydrocracking of Bitumen-Derived Gas Oil. *Energy Fuels* 17, 1372-1381.

Calemma, V., Giardino, R., Ferrari, M., 2010. Upgrading of LCO by partial hydrogenation of aromatics and ring opening of naphtenes over bi-functional catalysts. *Fuel Process. Technol.* 91, 770-776.

Castaño, P., 2006. Hidrocraqueo de Aromáticos Ligeros a n-Alcanos C₂₊. Variables de Proceso y Modelado Cinético. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Leioa.

Castaño, P., Gutiérrez, A., Hita, I., Arandes, J.M., Aguayo, A.T., Bilbao, J., 2012. Deactivating Species Deposited on Pt-Pd Catalysts in the Hydrocracking of Light-Cycle Oil. *Energy Fuels* 26, 3, 1509-1519.

Cooper, B.H., Donnis, B.B.L., 1996. Aromatic saturation of distillates: an overview. *Appl. Catal., A* 137, 203-223.

Cordero-Lanzac, T., Palos, R., Arandes, J.M., Castaño, P., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Bilbao, J., 2017. Stability of an acid activated carbon based bifunctional catalyst for the raw bio-oil hydrodeoxygenation. *Appl. Catal., B* 203, 389-399.

De Jong, K.P., 1994. Effects of Vapor-Liquid Equilibria on Coke Deposition in Trickle-Bed Reactors during Heavy Oil Processing. 1. Experimental Results. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 821-824.

De Lange, M.F., Vlugt, T.J.H., Gascon, J., Kapteijn, F., 2014. Adsorptive characterization of porous solids: Error analysis guides the way. *Microporous Mesoporous Mater.* 200, 199-215.

Decolatti, H.P., Dalla Costa, B.O., Querini, C.A., 2015. Dehydration of glicerol to acrolein using H-ZSM5 zeolite modified by alkali treatment with NaOH. *Microporous Mesoporous Mater.* 204, 180-189.

Dehkissia, S., Larachi, F., Chornet, E., 2004. Catalytic (Mo) upgrading of Athabasca bitumen vacuum bottoms via two-step hydrocracking and enhancement of Mo-heavy oil interaction. *Fuel* 83, 1323-1331.

Embaby, M., 1989. Shuaiba refinery experiences with H-Oil unit, en: Trimm, D.L., Akashah, S., Bishara, A., Absi-Halabi, M., (Eds.). *Catalysts in Petroleum Refining*, Elsevier B.V., Amsterdam, pp. 165-173.

Galadima, A., Muraza, O., 2018. Hydrocracking catalysts based on hierarchical zeolites: A recent progress. *J. Ind. Eng. Chem.* 61, 265-280.

Guisnet, M., Costa, L., Ribeiro, F.R., 2009. Prevention of zeolite deactivation by coking. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 305, 69-83.

Guisnet, M., Magnoux, P., 2001. Organic chemistry of coke formation. *Appl. Catal., A* 212, 83-96.

Gutiérrez, A., 2010. Valorización por hidrocrqueo de corrientes aromáticas en la refinería sostenible. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Leioa.

Gutiérrez, A., Arandes, J.M., Castaño, P., Olazar, M., Barona, A., Bilbao, J., 2012. Effect of space velocity on the hydrocracking of Light Cycle Oil over a Pt-Pd/HY zeolite catalyst. *Fuel Process. Technol.* 95, 8-15.

Hita, I., Cordero-Lanzac, T., Gallardo, A., Arandes, J.M., Rodríguez-Mirasol, J., Bilbao, J., Cordero, T., Castaño, P., 2016. Phosphorus-containing activated carbon as acid support in a bifunctional Pt-Pd catalyst for tire oil hydrocracking. *Catal. Commun.* 78, 48-51.

Kressmann, S., Boyer, C., Colyar, J.J., Schweitzer, J.M., Viguie, J.C., 2000. Improvements of ebullated-bed technology for upgrading heavy oils. *Oil gas sci. technol. Rev. Institut Français du Pétrole* 55, 397-406.

Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S., Zecchina, A., 1997. Catalyst characterization: characterization techniques. *Catal. Today* 34, 307-327.

Marafi, M., Stanislaus, A., Furimsky, E., 2017. Hydroprocessing Technology, en: *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts*, 2nd ed., Elsevier B.V., Amsterdam, pp. 27-66.

Matsumura, A., Kondo, T., Sato, S., Saito, I., Ferraz de Souza, W., 2005. Hydrocracking Brazilian Marlim vacuum residue with natural limonite. Part 1: catalytic activity of natural limonite. *Fuel* 84, 411-416.

Morel, F., Kressmann, S., Harlé, V., Kasztelan, S., 1997. Processes and catalysts for hydrocracking of heavy oil and residues. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 106, 1-16.

Munir, D., Irfan, M.F., Usman, M.R., 2018. Hydrocracking of virgin and waste plastics: A detailed review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 90, 490-515.

Nagy, G., Pölcsmann, G., Kalló, D., Hancsók, J., 2009. Investigation of hydrodearomatization of gas oils on noble metal/support catalysts. *Chem. Eng. J.* 154, 307-314.

Palos, R., Gutiérrez, A., Arandes, J.M., Bilbao, J., 2018. Catalyst used in fluid catalytic cracking (FCC) unit as support of NiMoP catalyst for light cycle oil hydroprocessing. *Fuel* 216, 142-152.

Peng, C., Fang, X., Zeng, R., Guo, R., Hao, W., 2016a. Commercial analysis of catalytic hydroprocessing technologies in producing diesel and gasoline by light cycle oil. *Catal. Today* 276, 11-18.

Peng, C., Huang, X., Duan, X., Cheng, Z., Zeng, R., Guo, R., Fang, X., 2016b. Direct production of high octane gasoline and ULSD blend stocks by LCO hydrocracking. *Catal. Today* 271, 149-153.

- Pérez, P., 2015. Proceso catalítico de transformación de dimetil éter en olefinas (DTO). Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Leioa.
- Rana, M.S., Sámano, V., Ancheyta, J., Díaz, J.A.I., 2007. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel* 86, 1216-1231.
- Rodríguez, A., 1996. Hidroisomerización de n-decano con catalizadores Ni/ZSM-5. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Sahu, R., Song, B.J., Im, J.S., Jeon, Y.P., Lee, C.W., 2015. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. *J. Ind. Eng. Chem.* 27, 12-24.
- Scheffer, B., van Koten, M.A., Röbschläger, K.W., de Boks, F.C., 1998. The shell residue hydroconversion process: development and achievements. *Catal. Today* 43, 217-224.
- Schweitzer, J.M., Kressmann, S., 2004. Ebullated bed reactor modeling for residue conversion. *Chem. Eng. Sci.* 59, 5637-5645.
- Speight, J.G., 2007. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, fourth ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida.
- Speight, J.G., 2011. Hydrocracking, en: *The Refinery of the Future*, first ed., William Andrew Publishing, Boston, pp. 275-313.
- Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M.S., 2010. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal. Today* 153, 1-68.
- Tailleur, R.G., 2008. Low-emission diesel production by upgrading LCO plus SR diesel fractions. *Catal. Today* 130, 492-500.
- Tailleur, R.G., Nascar, J.R., 2008. The effect of aromatics on paraffin mild hydrocracking reactions (WNiPd/CeY-Al₂O₃). *Fuel Process. Technol.* 89, 808-818.
- Thybaut, J.W., Marin, G.B., 2016. Multiscale Aspects in Hydrocracking: From Reaction Mechanism Over Catalysts to Kinetics and Industrial Application. *Adv. Catal.* 59, 109-238.
- Utami, M., Wijaya, K., Trisunaryanti, W., 2018. Pt-promoted sulfated zirconia as catalyst for hydrocracking of LDPE plastic waste into liquid fuels. *Mater. Chem. Phys.* 213, 548-555.
- Van den Broek, A.C.M., van Grondelle, J., van Santen, R.A., 1997. Preparation of Highly Dispersed Platinum Particles in HZSM-5 Zeolite: A Study of the Pretreatment Process of [Pt(NH₃)₄]²⁺. *J. Catal.* 167, 417-424.
- Yoshimura, Y., Toba, M., Matsui, T., Harada, M., Ichihashi, Y., Bando, K.K., Yasuda, H., Ishihara, H., Morita, Y., Kameoka, T., 2007. Active phases and sulfur tolerance of bimetallic Pd-Pt catalysts used for hydrotreatment. *Appl. Catal., A* 322, 152-171.
- Yun, G.N., Lee, Y.K., 2014. Dispersion effects of Ni₂P catalysts on hydrotreating of light cycle oil. *Appl. Catal., B* 150-151, 647-655.

Zepeda, T.A., Pawelec, B., Obeso-Estrella, R., Díaz de León, J.N., Fuentes, S., Alonso-Núñez, G., Fierro, J.L.G., 2016. Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P. *Appl. Catal., B* 180, 569-579.