

**ESCUELA POLITÉCNICA DE INGENIERÍA
DE MINAS Y ENERGÍA**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**OPTIMIZACIÓN DE LA FORMULACIÓN DE
GASOLINAS EN REFINERÍA PARA
SATISFACER ESPECIFICACIONES DE LA
DEMANDA**

**(Optimization of refinery gasoline
formulation in order to fulfil demand
specifications)**

Para acceder al Título de

INGENIERO DE LOS RECURSOS ENERGÉTICOS

Autor: Jose Luis Seco Ríos

Septiembre - 2016



Quisiera agradecer en primer lugar a Aurora Garea por su ayuda durante este largo proyecto, el tiempo dedicado a él, y su paciencia. También agradecer al Raúl Husillos que ha guiado el desarrollo de este proyecto para que todo fuera bien.

A mis compañeros Cristian, Tamayo, Cendón, Lara y Yuliya por su ayuda y ánimo para que finalmente terminara. Especialmente a Yuliya por su apoyo estos últimos días.

Finalmente, a mi familia y amigos que me han animado a continuar.



Índice

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN DEL ESTUDIO.....	6
CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE	10
2.1. Petróleo, la materia prima	11
2.2. Refinería	16
2.2.1. Introducción	16
2.2.2. Productos de la refinería	18
2.2.3. Procesos y unidades de refino	21
2.3. Gasolina.....	29
2.3.1. Introducción	29
2.3.2. Características	31
2.3.3. Contaminación atmosférica	41
2.3.4. Aditivos.....	44
2.3.5. Precio.....	45
2.4. Alternativas en la producción de gasolinas.....	46
2.4.1. Introducción	46
2.4.2. Arenas bituminosas.....	47
2.4.3. Yacimientos no convencionales	50
2.4.4. Proceso de Fisher-Tropsh.....	51
2.4.5. Biorefinería.....	53
2.4.6. Refinerías de licuefacción del carbón	59
2.4.7. Refinerías de gasificación	61
2.4.8. Futuro de las refinerías	62
2.5. Optimización en refinería.....	63
2.5.1. Introducción	63
2.5.2. Artículos científicos	63
2.5.3. Conclusiones.....	71
CAPÍTULO 3. PROCESO DE REFINO.....	72
3.1. Introducción	73



3.2. Unidad de destilación.....	75
3.2.1. Desalado.....	76
3.2.2. Columna de destilación atmosférica.....	82
3.2.3. <i>Columna de destilación de vacío</i>	89
3.2.4. Producción en la unidad de destilación	90
3.3. Unidades de transformación.....	92
3.3.1. Alquilación.....	92
3.3.2. Reformado catalítico	97
3.3.3. Isomerización	99
3.3.4. Cracking catalítico en lecho fluido (FCC)	101
3.4. <i>Pool</i> de gasolinas.....	105
CAPÍTULO 4. ESPECIFICACIONES DE LA DEMANDA.....	107
4.1. Introducción	108
4.2. Legislación aplicada a las gasolinas.....	108
4.3. Características de la demanda en la fabricación y transporte	112
4.4. Características que demandan los consumidores.....	116
4.4.1. Medioambientales y saludables.....	116
4.4.2. Gasolinas Premium.....	116
CAPÍTULO 5. DESCRIPCIÓN DEL MODELO DE OPTIMIZACIÓN	118
5.1. Mezclas en refinería	119
5.2. <i>Presión de Vapor Reid (RVP)</i>	120
5.3. Número de Octano.....	121
5.4. Programación lineal (LP)	124
5.5. Desarrollo del modelo de optimización	126
CAPÍTULO 6. APLICACIÓN INFORMÁTICA DE LA OPTIMIZACIÓN	131
6.1. Introducción al GAMS	132
6.2. Resolvedores (Solvers)	134



6.3. BDMLP	139
6.4. Método simplex	139
6.5. Un problema de transporte	140
CAPÍTULO 7. DESARROLLO DEL MODELO Y FORMULACIÓN	144
7.1. Cálculos previos.....	145
7.2. Hipótesis 1.....	146
7.2.1. Variables.....	147
7.2.2. Restricciones	148
7.2.3. Función objetivo.....	149
7.2.4. Implementación del algoritmo en GAMS.....	149
7.3. Hipótesis 2.....	152
7.3.1. Variables.....	152
7.3.2. Restricciones	153
7.3.3. Función objetivo.....	153
7.3.4. Implementación del algoritmo en GAMS.....	154
7.4. Hipótesis 3.....	157
7.4.1. Variables.....	157
7.4.2. Restricciones	158
7.4.3. Función objetivo.....	159
7.4.4. Implementación del algoritmo en GAMS.....	159
7.5. Hipótesis 4.....	162
7.5.1. Variables.....	163
7.5.2. Restricciones	164
7.5.3. Función objetivo.....	165
7.5.4. Implementación del algoritmo en GAMS.....	165
7.6. Hipótesis 5.....	168



7.6.1. Variables.....	168
7.6.2. Restricciones	169
7.6.3. Función objetivo.....	170
7.6.4. Implementación del algoritmo en GAMS.....	170
CAPÍTULO 8. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	174
8.1. Resumen del proceso.....	175
8.2. Output del programa	175
8.3. Tablas de resultados.....	181
8.4. Discusión de resultados.....	184
8.5. Conclusiones.....	186
CAPÍTULO 9. BIBLIOGRAFÍA.....	189



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN DEL ESTUDIO



En este estudio se presenta la modelización matemática de la salida de gasolinas de una refinería, que permita ofrecer una herramienta de ayuda a la decisión buscando la mayor producción con las especificaciones técnicas demandadas y optimización del proceso de mezcla.

Los procesos de refino por lo general no producen productos comercialmente utilizables, sino productos semiacabados que deben ser mezclados con el fin de cumplir con las especificaciones de los productos demandados.

El principal objetivo de la mezcla, es encontrar la mejor manera de mezclar diferentes productos intermedios disponibles de la refinería y algunos aditivos con el fin de ajustar las especificaciones del producto final. Por ejemplo, la gasolina es producida por la mezcla de un número de componentes que incluyen alquilato, reformado, gasolina de FCC y un aditivo oxigenado tal como metil tert-butil éter (MTBE) para aumentar el número de octano.

La gasolina junto con el gasóleo es el combustible más demandado para los motores de combustión interna. Aunque en los últimos años la demanda de gasóleo ha sido superior a la de la gasolina, sigue siendo altamente demandada. Con un consumo mundial de gasolina de aproximadamente 16 millones de barriles diarios.

La calidad final de los productos acabados siempre se comprueba por el laboratorio de pruebas antes de la distribución al mercado. Las pruebas en las gasolinas son: la prueba de índice de octano, la presión de vapor Reid (RVP). En los Querosenos se pone a prueba la volatilidad. Y para los Gasóleos, se prueba el índice de cetano, punto de inflamación, punto de congelación y viscosidad.

De las propiedades de la gasolina depende el correcto funcionamiento del motor. La gasolina se utiliza en los motores de explosión (ciclo Otto). Es un combustible con un alto contenido energético; las propiedades de las gasolinas han evolucionado de forma muy significativa a lo largo de los años, no solamente para mejorar sus condiciones de



utilización sino también para reducir su impacto medioambiental negativo (contenido en plomo, azufre, etc.).

Las cualidades del producto se predicen a través de correlaciones que dependen de las cantidades y las propiedades de los componentes mezclados. Hay diversas reglas de mezcla junto con correlaciones que se utilizan para estimar en la mezcla las propiedades tales como la gravedad específica, RVP, viscosidad, punto de inflamación, punto de congelación y el punto de anilina. Por ejemplo, el número de octano de la gasolina se correlaciona con relaciones basadas en contenido aromático y olefina.

La regla de mezcla supone que la propiedad dada es aditiva (o lineal). Las propiedades aditivas son: gravedad específica, punto de ebullición y el contenido de azufre. Sin embargo, propiedades como la viscosidad, temperatura del punto de flash, punto congelamiento, punto de anilina, RVP no son aditivos.

El objetivo de este estudio es aplicar la formulación y resolución de modelos de programación matemática en el campo de la formulación de productos de refinería para satisfacer especificaciones de la demanda, consiguiendo el menor uso de aditivos o la mayor producción posible. Siendo su optimización un problema de actualidad debido por un lado al agotamiento y encarecimiento de la principal materia prima y su consumo creciente.

Una gran refinería de petróleo es un claro ejemplo de optimización, en la que los caudales de flujo son muy grandes, y una pequeña mejora por unidad de producto se multiplica por un número muy grande.

Como caso de estudio se ha seleccionado la formulación de gasolina, para lo cual se describirá el proceso productivo de la gasolina dentro de la refinería y como se atiende a las diferentes especificaciones que son requeridas por los que demandan este producto industrial y por la ley, como son el RON (índice de octanos), la presión de vapor de Reid, indicativa de las características de volatilidad y la viscosidad de la gasolina.



Los modelos de optimización en las refinerías pueden llevar beneficios económicos superiores a los modelos de simulación específicos de unidad o avanzadas técnicas de control de procesos. Una vez que se ha configurado todos los datos, el modelo se puede actualizar con los datos variables.

La programación lineal es el método más ampliamente aplicada para la optimización de muchas diversas aplicaciones, incluyendo refinerías y plantas químicas. La aplicación de la programación lineal se ha aplicado con éxito para la selección del mejor conjunto de variables cuando un gran número de opciones relacionadas entre sí existe.

La programación lineal es una técnica matemática para encontrar el valor máximo de alguna ecuación sujeta a limitaciones lineales indicadas. El lineal en la programación lineal representa el aspecto algebraico, lo que significa que todas las restricciones y funciones objetivo son lineales y cumplen dos propiedades fundamentales, proporcionalidad y aditivo. La programación de la programación lineal significa planificación. La aplicación de la programación lineal implica el desarrollo de un modelo de programación lineal integrado en representación de las operaciones de la refinería con todas limitaciones y flexibilidades y luego resolverlo para determinar el óptimo plan.



CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE

2.1. Petróleo, la materia prima	11
2.2. Refinería	16
2.2.1. Introducción	16
2.2.2. Productos de la refinería	18
2.2.3. Procesos y unidades de refino	21
2.3. Gasolina	29
2.3.1. Introducción	29
2.3.2. Características	31
2.3.3. Contaminación atmosférica	41
2.3.4. Aditivos.....	44
2.3.5. Precio.....	45
2.4. Alternativas en la producción de gasolinas.....	46
2.4.1. Introducción	46
2.4.2. Arenas bituminosas	47
2.4.3. Yacimientos no convencionales	50
2.4.4. Proceso de Fisher-Tropsh.....	51
2.4.5. Biorefinería.....	53
2.4.6. Refinerías de licuefacción del carbón	59
2.4.7. Refinerías de gasificación	61
2.4.8. Futuro de las refinerías	62
2.5. Optimización en refinería.....	63
2.5.1. Introducción	63
2.5.2. Artículos científicos	63
2.5.3. Conclusiones.....	71



2.1. Petróleo, la materia prima.

El petróleo crudo es la materia prima principal de la industria de Refinación del petróleo, está constituido por una mezcla compleja de cientos de hidrocarburos entre los que destacan las parafinas (alcanos, C_nH_{2n+2}), las cicloparafinas (naftenos, C_nH_{2n}), y los hidrocarburos aromáticos. Con un pequeño porcentaje de otros elementos conformando hidrocarburos de estructuras más o menos complejas, como compuestos de nitrógeno, oxígeno y azufre, compuestos órgano-metálicos.

La teoría más aceptada plantea su origen orgánico, formado a partir de residuos animales y vegetales sometidos a determinadas condiciones de temperatura y presión, que junto a una acción bacteriana anaeróbica da lugar a los hidrocarburos. Estos fluyen entre varias capas sedimentarias hasta que se almacenan en formaciones geológicas características, permeables y porosas que constituyen lo que se denomina roca almacén o yacimiento dentro de un campo petrolífero.

El yacimiento se encuentra estratificado, en su capa superior aparece gas, en una segunda capa el líquido hidrocarbonado y por último agua salada. Algunos yacimientos solo contienen gas, compuesto fundamentalmente por sulfuro de hidrógeno y metano.

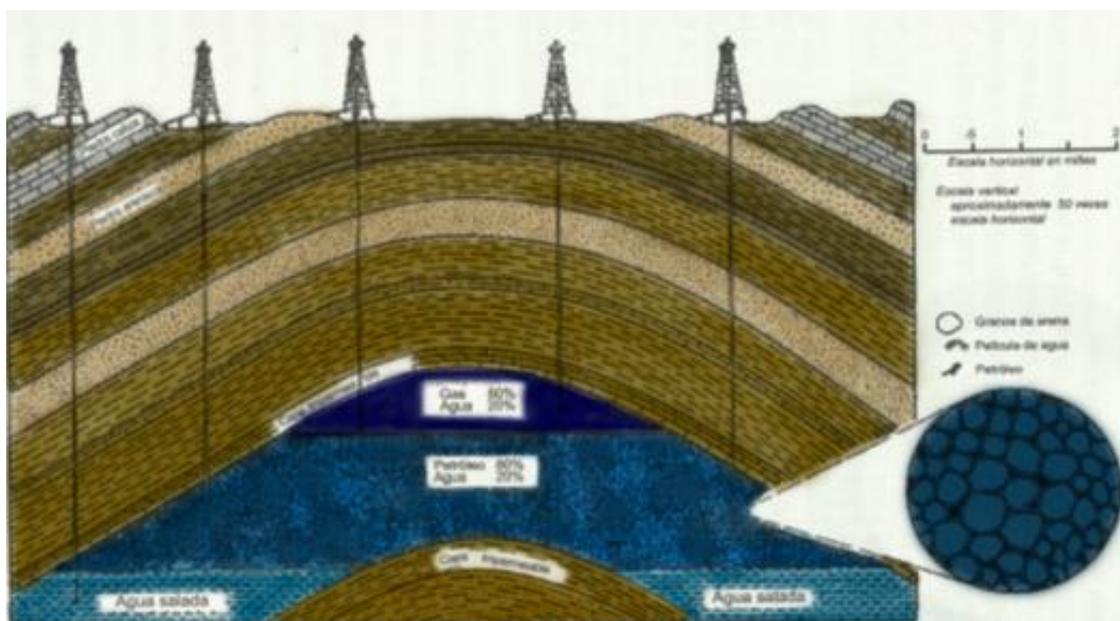


Figura 2.1: Ejemplo de yacimiento petrolífero. Fuente: Petroleum Seminar, Purvia & Gertz Inc

Los procedimientos de extracción varían según el tipo y condiciones del pozo. A pie de pozo el fluido proveniente del yacimiento es necesario decantarlo, separar el crudo del agua que le acompaña y estabilizarlo para eliminar el gas y poder almacenarlo y transportarlo en condiciones adecuadas.

Como consecuencia de su origen, condiciones de evolución y antigüedad, los crudos tienen diferente composición en cuanto al tipo y cantidad de familias químicas hidrocarbonadas de las que están formados. Las características físicas variarán en función de esta composición e inciden en las posibilidades de refinado o aprovechamiento para la obtención de sus productos derivados, principalmente combustibles, lubricantes, asfaltos y materias primas para la industria petroquímica.

El precio del petróleo viene determinado por sus grados API

$$API = \frac{141,5}{SG} - 131,5 \quad (E. 2.1)$$

Donde SG es la gravedad específica o densidad relativa.



Los grados API son una medida de densidad de petróleo, su rango oscila entre los 8,5 para crudos muy pesados a 44 para crudos ligeros.

Además de los hidrocarburos, el petróleo contiene otros compuestos químicos de origen orgánico que se caracterizan por tener en su molécula átomos de azufre, de nitrógeno o de oxígeno, y además contienen sedimentos inorgánicos y agua.

El tipo de hidrocarburo predominante es muy variable, lo que da a lugar a petróleos crudos muy distintos (“ligeros”, “pesados”, de base parafínica, nafténica, aromática), y estas diferencias se han de tener en cuenta en las refinerías donde se fraccionan.

Los petróleos contienen entre 0,04 y 5% de azufre, dependiendo del origen y tipo de petróleo. Los que contienen < 1% se denominan dulces, y los de > 1% agrios. El contenido alto de azufre penaliza el precio del petróleo. En términos generales, el contenido de azufre de un petróleo tiende a aumentar con su densidad, es decir, con la disminución de los grados API. Los compuestos sulfurados están presentes en todas las fracciones destiladas del petróleo y en los residuos. Su contenido debe ser reducido al mínimo debido a que durante la combustión producen anhídrido sulfuroso (SO_2), que con el agua atmosférico puede provocar problemas de lluvia ácida. Los compuestos de azufre, además de ser corrosivos, tienen olor desagradable, son tóxicos y envenenan los catalizadores de los procesos llevados a cabo en la refinería.

El contenido de nitrógeno en los petróleos es reducido y varía entre 0,1 y 0,9%. El nitrógeno contenido aumenta con la disminución de los grados API, como sucede con el azufre. A pesar de este pequeño contenido, los compuestos de nitrógeno son también responsables del envenenamiento de los catalizadores del cracking catalítico y contribuyen a la formación de subproductos en los combustibles pesados como el fueloil. En los aceites lubricantes reducen la estabilidad del color y la resistencia a la oxidación.



El contenido total de oxígeno en los petróleos puede llegar hasta el 2% y su acción perjudicial es similar a la del nitrógeno, reduciendo la estabilidad en algunos productos como los aceites lubricantes.

En general, los compuestos de azufre, de nitrógeno y de oxígeno se reducen en la refinería mediante hidrotratamiento, que es una hidrogenación catalítica selectiva que transforma los compuestos de estos elementos en otros hidrogenados más sencillos y fáciles de eliminar. El azufre se elimina como ácido sulfhídrico (SH_2), el nitrógeno como amoníaco (NH_3), y el oxígeno como agua (H_2O).

En relación con las sales metálicas contenidas en los petróleos, los cloruros resultan corrosivos en los procesos de temperaturas elevadas, y los cationes metálicos de esas sales, como vanadio, hierro, aluminio, magnesio, níquel, afectan al funcionamiento de los catalizadores, en especial los de cracking catalítico, por lo cual han desarrollado diversos procesos de desmetalización para eliminarlos.

El cloruro de sodio que acompaña al petróleo proviene de la salmuera sobre la que éste se encuentra flotando en la naturaleza. Los cloruros en solución se encuentran en el petróleo formando pequeñas gotas en suspensión o más estables en emulsión. Se deben eliminar antes de alimentar el petróleo al proceso de destilación en la refinería para evitar su acción corrosiva (por el ácido clorhídrico al que pueden dar lugar los cloruros).

A continuación, distintos ejemplos de caracterización de crudos:



Tabla 2.1: Caracterización crudo de Castilla. Fuente: Laboratorio de INVIAS

ENSAYO	NORMA	UNIDAD	RESULTADO
Gravedad a 15,6°C	ASTM D 4052	API	11,7
Densidad	ASTM D 5002	Kg/m ³	988,1
Punto de llama		°C	61
Punto de ignición			91
Azufre	ASTM D 4294	% m	2,6
Carbón Conradson	ASTM D 4530	% m	15,0
Punto de fluidez	ASTM D 97	°C	6,0
Insolubles n – C7	UOP 614	% m	14,1
Viscosidad cinemática 37,7°C	ASTM D 445	cSt	3864,0
Viscosidad cinemática 70°C	ASTM D 445	cSt	376,0
Viscosidad dinámica 20°C	Rotovisco	Cp	31540,0
Viscosidad dinámica 25°C	Rotovisco	Cp	19030,0
Viscosidad dinámica 30°C	Rotovisco	Cp	10990,0
Viscosidad dinámica 35°C	Rotovisco	Cp	6720,0
Agua y sedimento	ASTM D 96	% vol	0,6
Cenizas	ASTM D 482	% m	0,1
Punto de inflamación, vaso TAG abierto	ASTM D 1310	°C	15,0
Metales	UOP 800		
Vanadio		mg/Kg	400,0
Niquel		mg/Kg	96,0
Sodio		mg/Kg	21,0
Hierro		mg/Kg	<0,7
Cobre		mg/Kg	<0,2
Magnesio		mg/Kg	<0,4
Calcio		mg/Kg	1,6
Ceras		% peso	3,09
Sal		lb/KB *	3,6
* Libras por cada 1000 barriles			



Tabla 2.2: Pruebas ASTM del petróleo y sus fracciones Fuente: Laboratorio de INVIAS

TBP (°F)	ASTM distillation (D86/D1160)	True boiling point (D2892))	Simulate distillation (D5307)	API/SG (D1298)	Total sulphur (D4294)	Mercaptants (D3227)	H ₂ S (D325)	Total nitrogen D4629	Viscosity (2 Temp) D445 (D446)	Pour point (D97)	Organic chlorides (D4929)	Acid number (D664)	Carbon residue (D189)	Metals (D5708)	Cetane index (D4737)	Aniline point (D611)	Smoke point (D1322)	Octane number (D2700)	Vapour pressure (D323)	Wax and asphaltene	Sediment and water (D473)	Salt content (D6470)	Refractive index (D1218)
Crude	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x					x	x	x	x	x
LPG	x	x	x	x																			
LSR 90–180	x	x	x	x	x	x	x				x							x					
HSR 180–380	x	x	x	x	x	x	x				x					x		x					x
Kero 380–520	x	x	x	x	x	x	x				x	x			x	x	x						x
LGO 520–610	x	x		x	x			x	x	x		x			x	x	x						x
HGO 610–800	x	x		x	x			x	x	x			x	x						x			x
VGO 800–1050				x	x			x	x	x			x		x	x				x			x
VR 1050+				x	x			x	x				x	x						x			

2.2. Refinería.

2.2.1. Introducción

El petróleo crudo no tiene aplicaciones directas, por eso se separa en fracciones de distinta volatilidad, las cuales se aprovechan según sus características. Así, el petróleo, una vez extraído del yacimiento y estabilizado, se somete a un tratamiento de refino, que se lleva a cabo en la refinería de petróleo.

La refinación del petróleo tuvo su origen en el siglo XIX cuando en 1860 W. Barnsdall y W. Abbott construyeron la primera refinería en Titusville, Estados Unidos, con un costo de 15000 US\$, que comenzó produciendo queroseno para iluminación y se ha transformado hasta la actualidad en la que se elaboran todo tipo de combustibles, aceites lubricantes y otros productos.

La tecnología del refino del petróleo ha evolucionado acompañando el desarrollo del transporte, en especial a la industria automotriz y la de aviación. Fue a principios del



año 1900, con la aparición de los primeros automóviles, cuando la nafta comenzó a tener valor y empezaron a desarrollarse nuevos procesos de refinación.

Los nuevos desarrollos de los motores de explosión requirieron combustibles con mayor poder antidetonante (mayor número de octano) y que además no fueran contaminantes. Esta situación volvió a modificar los esquemas y procesos de refinación en la última década del siglo XX.

La demanda de productos petrolíferos en el mercado no coincide con la distribución de los mismos en el crudo del petróleo original, por lo que la separación de fracciones por destilación en la refinería (fraccionamiento) no es suficiente; por lo que en la refinería también se producen las transformaciones químicas necesarias para adaptar sus productos a la demanda, como por ejemplo el cracking térmico para obtener mayor cantidad de productos ligeros de un barril de petróleo.

Por otro lado, algunos de los productos o fracciones obtenidas en la refinería constituyen a su vez la materia prima de otros muchos procesos de transformación que tienen lugar en la industria petroquímica. Las operaciones de la industria petroquímica, por su complejidad y considerable volumen, se realizan en grandes instalaciones petroquímicas, normalmente integradas en las propias refinerías.

El esquema general de las operaciones de una refinería es el siguiente

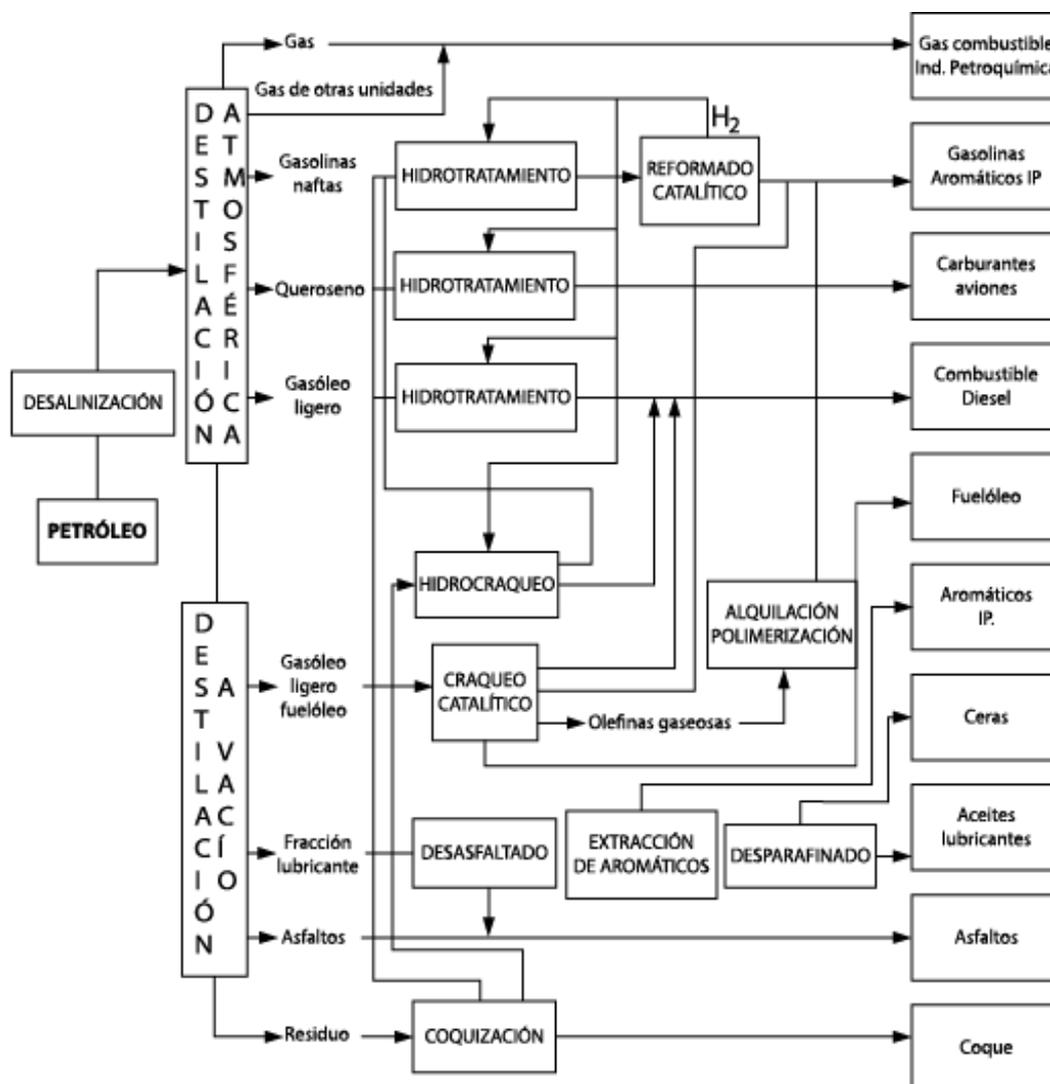


Figura 2.2: Esquema de producción de una refinería

2.2.2. Productos de la refinería

El crudo en sí, podría ser utilizado como combustible ya que tiene un poder calorífico de 10000 kcal/kg, pero si se separan los distintos hidrocarburos son más aprovechables.

La refinería se encarga de proporcionar al mercado una serie de productos acabados para su utilización directa como combustibles de motores de combustión (gasolina, gasóleo, queroseno), producción de energía (metano, gasóleo, fuelóleo, ...), al



mismo tiempo que suministra una parte importante de las materias primas utilizadas por la industria petroquímica (metano, etileno, propileno, BTX, ...).

Gas Licuado de Petróleo (GLP)

Los Gases licuados del petróleo son un grupo de gases basados en hidrocarburos derivados de refinación de petróleo crudo o de fraccionamiento de gas natural. Ellos incluyen etano, etileno, propano, propileno, butano, butileno, isobutano e isobutileno. Para mayor comodidad de transporte, estos gases se licuan a través de presurización.

Gasolina

Las gasolinas son una mezcla compleja de hidrocarburos con un intervalo de ebullición de 50º a 200ºC.

Dentro de la refinería hay distintos tipos de gasolinas:

- Gasolinas de alquilación: Es aquella que se produce del gas de cabeza. El contenido en hidrocarburos es más bajo que la gasolina de destilación
- Gasolinas de destilación directa: Fracción que se obtiene al destilar el crudo de petróleo a presión atmosférica.
- Gasolina de craqueo catalítico fluidizado (FCC): el proceso FCC convierte hidrocarburos pesados en productos más ligeros de valor mayor.
- Gasolinas de reformado catalítico: proceso que consigue el aumento del número de octano gracias a la formación de estructuras aromáticas.

Al final de proceso de refino se comercializan distintas gasolinas clasificada por su número de octano como:

Gasolina de 95 octanos es el mínimo octanaje permitido en Europa.

Gasolina de 98 octanos posee un mayor nivel de refinamiento a nivel químico aportando una ligera diferencia de prestaciones y consumo.

En estados unidos se clasifica de distinta manera:



Gasolina regular: Gasolina tiene un índice antidetonante mayor que o igual a 85 y menor que 88.

Gasolina de grado medio: Gasolina con octanaje, mayor o igual a 88 y menor o igual a 90.

Gasolina Premium: gasolina por encima de un índice de octano 93

Además, la gasolina de aviación, que es una mezcla compleja de hidrocarburos volátiles, mezclados con aditivos para formar combustible adecuados para motores de aviación.

Queroseno

El queroseno es un destilado de petróleo que se utiliza en los calentadores de espacio, cocinar y calentadores de agua y que es adecuado para su uso como una fuente de luz.

Jet Fuel

Esta categoría comprende tanto la gasolina y queroseno que cumple con las especificaciones para su uso en turbinas de aviones.

Combustible Diésel

La calidad de los combustibles diésel se puede expresar como el número de cetano o índice de cetano. El combustible diésel incluye:

Super-diesel, que tiene índice de cetano de 45 y se utiliza en motores de alta velocidad, camiones y autobuses.

Diésel N°2 tiene un índice de cetano N°2. Combustibles diésel de ferrocarril son similares a la más pesada gasóleos de automoción, pero tienen rangos de ebullición más altos

Aceite combustible

Los aceites combustibles se utilizan principalmente en la calefacción y por lo tanto el mercado es bastante alto especialmente en climas fríos.



Aceite Nº 1 de combustible es similar al queroseno

Aceite Nº2 es muy similar a No. 2 de combustible diésel.

También están disponibles grados más pesados de aceite (Nº3 y Nº4).

Aceite residual

Se compone principalmente del residuo de vacío. Las especificaciones esenciales son la viscosidad y el contenido de azufre. Residuos de bajo contenido de azufre están en mayor demanda en el mercado.

Aceite lubricante

Los lubricantes se basan en el índice de viscosidad. Lubricantes parafínicos y nafténicos tienen un índice de viscosidad final de más de 75.

Asfalto

El asfalto es un producto importante en la industria de la construcción y comprende hasta un 20% de los productos de la refinería. Puede ser producido a partir de crudo que contiene material de asfáltico.

Coque de petróleo

Los compuestos de carbono forman a partir de la conversión térmica de petróleo que contiene resinas y asfaltenos denominados coques de petróleo. Coque de calidad combustible contiene aproximadamente 85% de carbono y 4% de hidrógeno. El resto se compone de azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio y níquel.

2.2.3. Procesos y unidades de refino

En una refinería hay gran variedad de procesos, que se pueden agrupar en cuatro grupos:

1. **Procesos de separación:** dividen la carga en fracciones más simples o pequeñas
 - Destilación (atmosférica y a vacío)
 - Extracción con disolventes



- Absorción de los gases de refinería (H_2S con las aminas)
 - Cristalización
 - Adsorción (ejemplos en la purificación del hidrógeno o la desmercurización del gas natural)
 - Separación con membranas
2. **Procesos de transformación:** generan nuevos compuestos, con características apropiadas a la utilización del producto
- Con reordenación molecular
 - Térmicos
 - Con intervención de otros reactivos
 - Catalíticos
3. **Procesos de acabado:** eliminar los compuestos indeseables
- Hidrotratamiento/ hidrogenación
 - Endulzamiento
4. **Procesos para la protección del medio ambiente:** tratan los gases de refinería (para eliminar el azufre), los humos y las aguas residuales.

Las unidades de refinería se pueden clasificar en unas nueve que a menudo coinciden con el proceso que hacen:

Destilación

El objetivo de esta unidad es separar el crudo en fracciones de acuerdo a su punto de ebullición, produciendo productos que a su vez son materias primas que tienen que ser procesados en otras unidades posteriores en la refinería. La unidad de destilación del crudo, también llamada Topping, opera con grandes caudales de



alimentación al estar al inicio del procesado del crudo en refinería. Su tamaño (alrededor de 50 metros de altura) y coste es el mayor en la refinería. Se consiguen las mayores eficacias y los costes más bajos si la separación del crudo tiene lugar en dos etapas: 1º fraccionando la totalidad del crudo a presión atmosférica, y 2º alimentando la fracción de los residuos de punto de ebullición más alto de la 1ª columna a una segunda columna que opera a vacío.

El crudo de petróleo se bombea a la columna de fraccionamiento atmosférico a través de una serie de cambiadores de calor elevando su temperatura hasta alrededor de 550°F por intercambio de calor con las corrientes de producto y de reflujo. Se realiza un calentamiento progresivo hasta 750°F en el que el vapor se enriquece en los compuestos más volátiles. Se separan los componentes incluidos en el crudo por puntos de ebullición, pero sin crear compuestos nuevos. Esta columna de fraccionamiento contiene entre 30 y 50 platos (trays), y varias salidas laterales para los diferentes cortes.

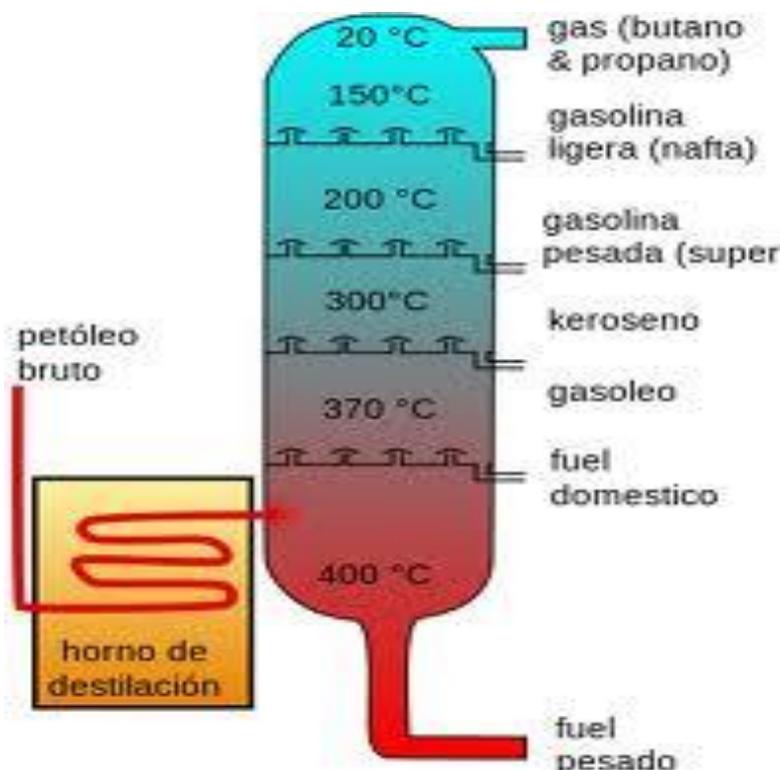


Figura 2.3: Esquema columna de destilación. Fuente Endress+Hauser



Tabla 2.3: Fracciones destiladas en la columna de destilación. Fuente
Endress+Hauser

	Wt (%)	Temperatura de ebullición (°C)
<u>Destilación atmosférica</u>		
Gases de refinería (C1-C2)	0,1	-
Gases licuados del petróleo (GLP)	0,69	-
Naftas ligeras (LSR)	3,47	32-82
Naftas pesadas (HSR)	10,17	82-193
Queroseno (Kero)	15,32	193-271
Gasoil ligero (LGO)	12-21	271-321
Gasoil pesado (HGO)	21,10	321-427
<u>Destilación al vacío</u>		
Gasoil al vacío (VGO)	16,80	427-566
Residuo de vacío (VR)	20,30	+566

Unidad de gas

En esta unidad se separa y se trata la fracción gaseosa del crudo que sale por la cabeza de destilación. Los gases que están presentes en el crudo son el metano, etano, propano y butanos, los denominados GLP.

En las unidades de gas también se separan hidrocarburos líquidos que quedan disueltos en la fase gaseosa.

Una parte de este gas que se separa se comercializa y otra parte se utiliza como combustible para los procesos de refino.

Unidades de isomerización

En estas unidades se tratan corrientes con hidrocarburos entre 5 y 6 átomos de carbono. Un isómero es un compuesto químico con igual fórmula química que otro, pero con distinta distribución de los átomos en la molécula. La isomerización consiste en



cambiar la estructura química de las moléculas de un hidrocarburo, pero no su composición.

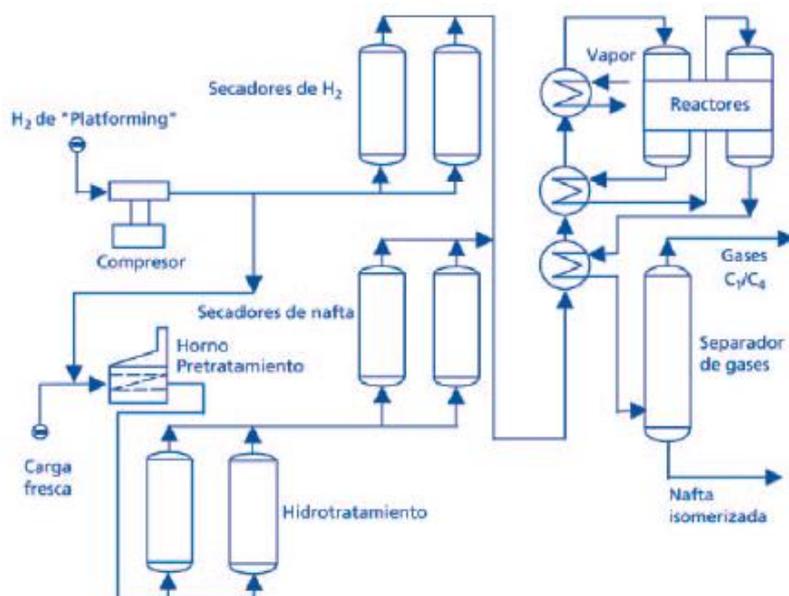


Figura 2.4: Unidad de isomerización. Fuente: Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria (UNCuyo)

Reformado

Consiste en modificar la estructura química de la fracción nafta para mejorar su índice de octano, formando isoparafinas e hidrocarburos aromáticos.

En esta unidad de refinería ya se producen reacciones químicas. El reformado se lleva a cabo en presencia de un catalizador que acelera la cinética de la reacción, que tiene lugar a una temperatura de unos 450°C y altas presiones.

En esta unidad se produce hidrogeno.

Craqueo

Se aplica a fracciones ligeras y pesadas y consiste en la rotura de moléculas con gran peso molecular para formar otras más pequeñas.

Las fracciones pesadas del crudo de petróleo tienen menor valor en el mercado, por lo que hay que mejorar el rendimiento en fracciones ligeras respecto a la destilación.

Todas las reacciones de craqueo a partir de un hidrocarburo saturado dan como producto otro hidrocarburo saturado y una olefina. Las olefinas no están presentes como tales en el crudo de petróleo y aparecen por primera vez en esta unidad de refinería. Posteriormente al craqueo se hace una destilación para separar los compuestos obtenidos.

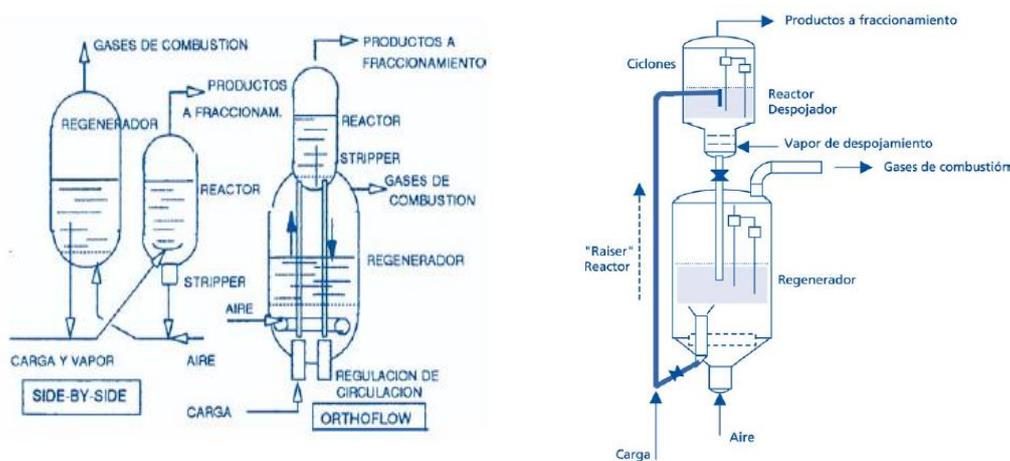


Figura 2.5: Diferentes esquemas de craqueo catalítico. Fuente: Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria (UNCuyo)

Alquilación

Consiste en hacer reaccionar parafinas con olefinas, para dar lugar a isoparafinas. Las olefinas proceden de la unidad de craqueo y los hidrocarburos parafínicos provienen de las fracciones de naftas o también del craqueo.

En la alquilación se obtienen hidrocarburos muy ramificados para las gasolinas, ya que aumentan su número de octano.

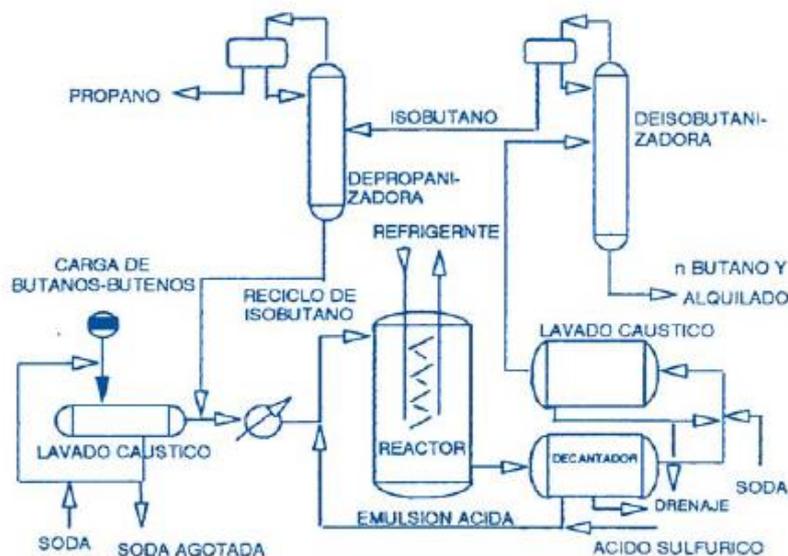


Figura 2.6: Unidad de alquilación. Fuente: Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria (UNCuyo)

Eterificación

Consiste en hacer reaccionar olefinas con alcoholes, para dar lugar a éteres, que pueden ser MTBE, ETBE o TAME.

Todas las refinerías tienen una unidad de eterificación, ya que las gasolinas ya no pueden contener compuestos a base de plomo y se sustituyen por éteres, que se comportan de manera similar.

Las olefinas se obtienen de las unidades de craqueo y los éteres, hoy en día, proceden del bioetanol.

Hidrotratamiento

En esta unidad se consume el hidrógeno producido en la unidad de reformado, haciéndolo reaccionar con olefinas e hidrocarburos saturados para producir hidrocarburos saturados y aromáticos, respectivamente.

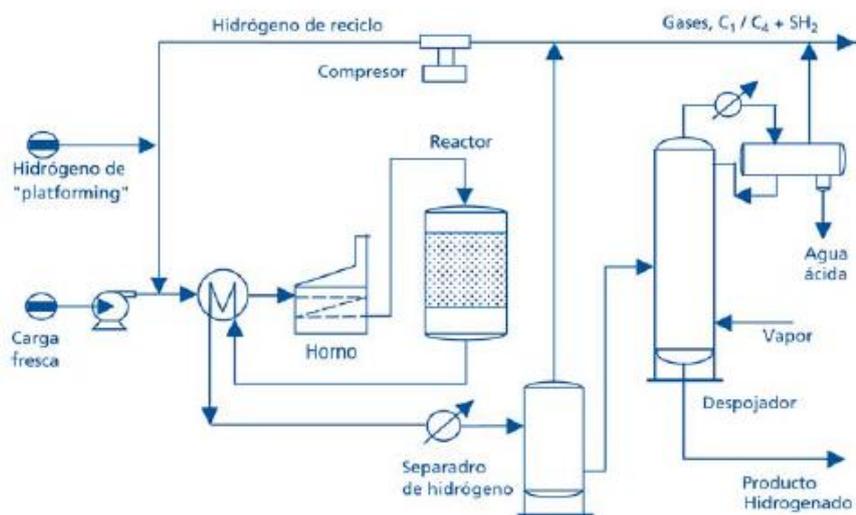


Figura 2.7: Unidad de hidrogenación. Fuente: Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria (UNCuyo)

Pirolisis (coquización)

Es el tratamiento térmico a grandes temperaturas de las fracciones residuales. También se llaman unidades de coquización, ya que en ellas se obtiene un residuo sólido, que es el coque de petróleo y se obtienen otras fracciones líquidas y gaseosas que se incorporan a otras corrientes más ligeras.

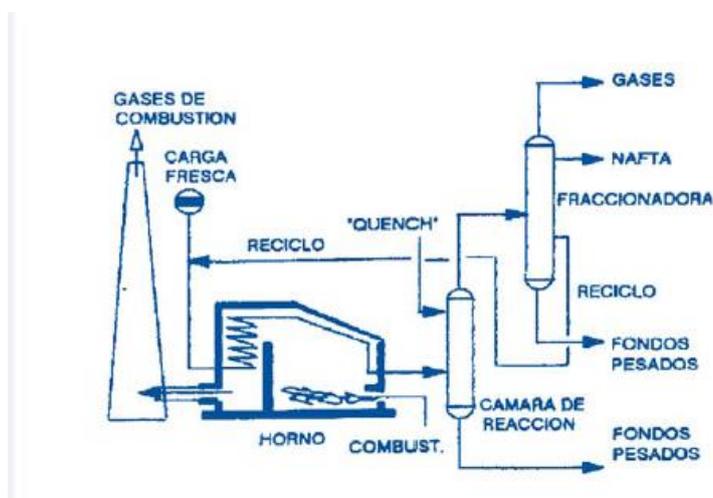


Figura 2.8: Unidad de pirolisis. Fuente: Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria (UNCuyo)



2.3. Gasolina

2.3.1. Introducción

La gasolina es una mezcla de hidrocarburos alifáticos obtenida del petróleo por destilación fraccionada, que se utiliza como combustible en motores de combustión interna con encendido por chispa convencional, así como en estufas, lámparas, limpieza con solventes y otras aplicaciones.

Tiene una densidad de 760 g/dm^3 . Un litro de gasolina proporciona, al arder, una energía de $34,78 \text{ KJ/litro}$.

En general se obtiene a partir de la gasolina de destilación directa, que es la fracción líquida más ligera del petróleo (exceptuando los gases). La nafta también se obtiene a partir de la conversión de fracciones pesadas del petróleo (gasoil de vacío) en unidades de proceso denominadas FCC (craqueo catalítico fluidizado) o hidrocrqueo.

La gasolina es el resultado de una mezcla de distintos componentes obtenidos en diferentes procesos de refino. Las características que debe cumplir esta mezcla están en función de obtener el máximo rendimiento en los motores de explosión y en limitar el nivel de contaminantes que se producen en su combustión.

Estas mezclas están constituidas por moléculas cuyo número de átomos de carbono están entre C4 y C11, que destilan entre los $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y los $220 \text{ }^\circ\text{C}$, en la que se incluye todo tipo de hidrocarburos: n-parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos y hasta un 18 % de olefinas (CE del 2005).



Pueden contener componentes oxigenados como éteres y alcoholes (derivados de metanol y etanol y alcoholes puros como metanol y etanol en proporciones variables), con un contenido muy bajo de azufre y nitrógeno.

La principal característica de las gasolinas es su Número de Octano, que mide su tendencia a la autoignición cuando está sometida a unas determinadas condiciones de presión y temperatura.

La combustión en los motores de encendido provocado se inicia por un agente externo (la chispa de la bujía) en un punto concreto de la cámara de combustión y, en condiciones ideales, se propaga por toda la cámara por el avance del denominado “frente de llama” a velocidad subsónica. Al progresar el frente de llama se va incrementando la presión en la cámara comprimiéndose progresivamente la masa.

Todos los hidrocarburos pueden reaccionar espontáneamente con el oxígeno atmosférico (auto inflamación) si se dan las condiciones de presión y temperatura adecuadas; estas condiciones se pueden producir en la zona de la cámara de combustión no alcanzada aún por el frente de llama originando el fenómeno denominado “combustión detonante”.

Como consecuencia de la combustión detonante, se producen desequilibrios bruscos de presión y aumentos locales de temperatura que provocan un mal funcionamiento del motor y pueden desencadenar averías, además de una baja eficiencia energética.

Entre los factores que afectan la aparición de combustión detonante se encuentran algunos relacionados con las tecnologías de fabricación del motor y otros relacionados con las características del combustible.

El Research Octane Number que se representa como RON o simplemente R y que se determina efectuando una velocidad de 600 revoluciones por minuto (rpm) y a una temperatura de entrada de aire de 51.7°C.



El Motor Octane Number que se representa como MON o simplemente M se obtiene mediante una corrida de prueba en una máquina operada a una velocidad de 900 revoluciones por minuto y con una temperatura de entrada de aire de 149°C.

Para propósitos de comercialización y distribución de las gasolinas, los productores determinan el octanaje comercial (Índice de Octano), como el promedio de los números de octano de investigación (RON) y el octano del motor (MON), de la siguiente forma:

$$\text{Número de octano comercial} = \frac{RON + MON}{2} \quad (E.2.2)$$

El rendimiento de los motores aumenta al aumentar la relación de compresión (aumenta la temperatura), pero este aumento está limitado por el aumento paralelo de la tendencia a la detonación, luego el diseño de cada vehículo debe realizarse con una relación de compresión adecuada al combustible que va a utilizar, manteniendo controlada la detonación para que se obtenga el máximo rendimiento.

2.3.2. Características

Las gasolinas, como cualquier otro combustible, deben tener una serie de características que la adecuen a su manipulación, almacenamiento y utilización.

El componente principal de las gasolinas es la denominada Nafta Reformada obtenida en el proceso de reformación de la nafta pesada de destilación directa de crudo. Este proceso incrementa el número de octano de la alimentación desde valores inferiores a 50 hasta valores entre 97 y 100 RON como consecuencia de la transformación de los hidrocarburos parafínicos y nafténicos en aromáticos de mayor número de octano. Esta transformación lleva aparejado un incremento en la densidad del producto.



La Nafta proveniente del proceso FCC (Fluid Catalytic Cracking), con un índice de octano muy alto aumenta la densidad de la gasolina. El resto de los componentes a añadir a la mezcla tienen un significado distinto:

-**Correctores de densidad.** Con diluyentes aromáticos como el Isopentano.

-**Mejoradores de Octano.** Con los compuestos oxigenados: alcoholes y éteres (Metanol, Etanol, Isopropanol y Terbutanol).

-**Correctores de Presión de vapor.** Con GLP, tanto parafínicos como olefínicos.

Características relacionadas con las prestaciones del motor:

- Número de Octano
- Volatilidad
- Densidad
- Contenidos oxigenados
- Estabilidad

Características relacionadas con el motor:

- Azufre
- Corrosión

Características relacionadas con la emisión de contaminantes

- Composición hidrocarbonada
- Contenido en Oxigenados
- Benceno
- Azufre



- Curva de Destilación
- Volatilidad

Características relacionadas con la estabilidad al almacenamiento

- Contenido en Gomas
- Período de Inducción. Ensayo que mide la propiedad de los productos derivados del petróleo de ser estables a las reacciones de oxidación durante su almacenamiento.

La especificación de densidad se sitúa entre un mínimo de $0,720 \text{ kg/m}^3$ y un máximo de $0,775 \text{ kg/m}^3$. El componente principal de la formulación de una gasolina es la Nafta Reformada, cuya densidad es del orden de $0,790$ a $0,820 \text{ kg/m}^3$. Para ajustar la densidad de la mezcla es necesaria su dilución con componentes más ligeros como Nafta Ligera $\sim 0,67 \sim 0,70 \text{ kg/m}^3$.

Presión de Vapor Reid (RVP): Es la presión de vapor obtenida por medio de un ensayo que mide la presión de una muestra en el interior de un cilindro a una temperatura de $37,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ($100 \text{ }^\circ\text{F}$). Esta propiedad mide la tendencia a la vaporización de un líquido.

Octano

El comportamiento antidetonante de las gasolinas no es una magnitud física y por lo tanto fue preciso poner a punto un método de medida del mismo. El método se basa en la cuantificación de la tendencia a la detonación del combustible en un motor monocilíndrico en condiciones determinadas y la comparación de dicha tendencia con compuestos de comportamiento antidetonante establecidos como referencia.

El comportamiento antidetonante se define con el término “número de octano” y los compuestos de referencia son:



Heptano: número de octano 0

Isooctano: número de octano 100

Mezclas heptano/isooctano: número de octano igual al porcentaje en volumen de isooctano. Dado que la tendencia a la detonación depende de las condiciones de funcionamiento se definen dos números de octano:

MON (Motor Octane Number)

RON (Research Octane Number)

Las condiciones de funcionamiento en el caso del MON son de mayor velocidad y temperatura de admisión, junto a un avance variable, que intenta reproducir el comportamiento de los combustibles en circunstancias de conducción en carretera, mientras que el RON intenta reproducir las condiciones de circulación en ciudad. En determinadas condiciones y mercados suele evaluarse o especificarse la media de los dos valores anteriores.

La determinación del número de octano se realiza en unos motores específicos contruidos por una sola compañía: Waukesha Company según las directrices dictadas por una organización, la Cooperative Fuel Research Committee. A estos motores se les suele conocer como motores CFR

Las Normas ASTM D 2699 y la ASTM D 2700 se utilizan para la determinación del Número de octanos en gasolinas y sus componentes. Las condiciones de ensayo varían en cada caso.

El índice antidetonante se define como AKI (Índice Antidetonante) = $(RON + MON) / 2$.

La sensibilidad se define como la diferencia entre los valores del RON y del MON tanto para una gasolina o para un componente de ella. Existen en el mercado diferentes



tipos de gasolina en función de su número de octano, la de mayor consumo debe cumplir con un valor mínimo de octano Research de 95 y un número Motor de 85.

Existe una gasolina con un número de octano superior, de 98 RON, y que exige una limitación en el valor del AKI de 93 mínimos.

El octano de la Nafta Reformada suele estar entre 97 y 100 RON, dependiendo de la severidad a la que se opere en la unidad de Reformación. Este octano se obtiene por el alto porcentaje de hidrocarburos aromáticos, del orden del 67 % en volumen, que tiene este componente, los aromáticos tienen densidades altas, de ahí la alta densidad de la Nafta reformada, según vimos en el punto anterior, se rebaja la densidad por dilución con componentes más ligeros y por lo tanto con menor número de octano.

El contenido en aromáticos en una gasolina se ha venido reduciendo en las especificaciones a lo largo de los últimos años, en la actualidad se permite un máximo de 35 % volumen.

Los mismos componentes utilizados para reducir la densidad reducen también el contenido en aromáticos ya que individualmente cada uno de ellos está exento de este tipo de hidrocarburo.

Poder Calorífico

Se define como Poder Calorífico de un combustible a la cantidad de calor que se obtiene de la oxidación completa, a presión atmosférica, de los componentes de una unidad de masa (o volumen) de dicho combustible. Se definen dos tipos de poderes caloríficos dependiendo del estado en que aparezca el agua en los gases productos de la combustión (humos).

Se denomina **poder calorífico inferior** a la cantidad de calor que puede obtenerse en la combustión completa de la unidad de combustible si en los productos de la combustión el agua está en forma de vapor. En este caso una parte del calor



generado en las oxidaciones se utiliza para evaporar el agua, por tanto, esta parte del calor no se aprovecha.

Se denomina **poder calorífico superior** si en los productos de la combustión el agua aparece en forma líquida, por lo que se aprovecha todo el calor de oxidación de los componentes del combustible. Habitualmente el agua se evacua con los humos en fase vapor, por lo que el poder calórico comúnmente utilizado es el inferior.

Para una gasolina se mide mediante la combustión de la misma en una bomba calorimétrica y se determina mediante el incremento de la temperatura en el interior de la bomba. La energía liberada depende del agua que se desprende en la combustión de los átomos de hidrógeno.

Si toda el agua se condensara a la temperatura inicial del combustible el calor de vaporización de la misma se podría recuperar energéticamente. Si el agua permanece en fase vapor esto no es así y la energía desprendida se denomina poder calórico inferior, en el caso contrario estaríamos hablando del poder calorífico superior.

El valor del poder calórico inferior sería la máxima energía que puede ser obtenida por la combustión del combustible, la realidad indica que incluso en los modernos motores de explosión la eficiencia térmica se encuentra entre el 20 y el 40%.

Es importante recalcar que el Número de Octano no está relacionado con el poder calórico, aunque sí en cuanto a la eficiencia energética de la combustión.

Hay que indicar también que los compuestos oxigenados, al contener oxígeno que no puede oxidarse y por lo tanto no suministra energía, tendrán un poder calórico significativamente inferior al hidrocarburo homólogo de igual número de átomos de carbono. Los oxigenados mejoran el comportamiento antidetonante de las gasolinas, pero no su eficiencia energética

Oxigenados



Son compuestos, alcoholes y éteres, que se utilizan como componentes del blending de gasolinas, en primer lugar, para mejorar el octano de la mezcla y aparecen en la formulación de las gasolinas sustituyendo a los aditivos mejoradores del número de octano.

Por su composición, tienen entre 1 y 6 átomos de carbono, no son aromáticos ni olefínicos y por lo tanto tienen también un efecto reductor, vía dilución, sobre estas características en el producto final, ya que sus densidades son inferiores al límite máximo exigido en el producto final.

Todos ellos tienen valores de RON superior a 100,

Hay otras características de los oxigenados que tienen especial importancia en su utilización como componentes de gasolina, incrementan la volatilidad de las gasolinas con sus componentes más volátiles, además al ser compuestos polares disuelven el agua muy fácilmente pudiéndose formar una fase acuosa separadamente de la orgánica hidrocarbonada.

La norma ASTM D 4815 (Método por cromatografía gaseosa) se utiliza para la determinación de MTBE, ETBE, TAME, DIPE y otros alcoholes.

El contenido en oxigenados en gasolinas está limitado en dos formas diferentes:

- En forma de alcohol no pueden contener más del 5% en peso.
- En forma de éteres de manera que el contenido en oxígeno total no sobrepase el 2,7 % en peso.

Los oxigenados tienen un efecto determinante en las emisiones de gases contaminantes que se verá con posterioridad.

Volatilidad



Las gasolinas deben cumplir una serie relativamente amplia de requisitos entre los que podemos citar una buena respuesta en arranque en frío, un adecuado comportamiento en diferentes regímenes de conducción, la ausencia de hielo en el carburador, un poder calórico adecuado, mínima dilución del aceite lubricante.

La gasolina a través de los inyectores de combustible y mezclada con aire es atomizada antes de ser inyectada en la cámara de combustión, por lo que es muy importante la tendencia de los diferentes componentes presentes en el combustible a pasar de fase líquida a fase vapor, propiedad definida de forma general como “volatilidad” del combustible

Si la gasolina no es suficientemente volátil significa que en la mezcla fuel/aire no esté en forma gaseosa y haya dificultades en el encendido y en el comportamiento del motor en régimen frío. Las dificultades de arranque pueden dar lugar a la formación de depósitos tanto en la cámara como en la bujía.

Si la gasolina es demasiado volátil, puede vaporizar en el propio tanque de almacenamiento o en las conducciones a los inyectores.

Si la cantidad de vapor formada es muy elevada el régimen de inyección no es el adecuado y no se suministra la cantidad adecuada de combustible, es el fenómeno del vapor lock.

Como consecuencia del mismo la combustión es incompleta y el consumo se eleva. Como la cantidad de vapores desprendidos dependerá de la temperatura medioambiente, ha sido necesario definir unas condiciones de volatilidad para el verano y otras para el invierno en aquellas regiones con grandes cambios climáticos en temperatura.

Los efectos de la volatilidad en el comportamiento de un motor se muestran en la tabla siguiente.



El fenómeno “vapor lock” suele causar la detención del motor cuando la burbuja de vapor impide que la bomba de la gasolina se cebe. En los motores con alimentación por inyección, la presencia de burbujas de vapor perjudica la correcta circulación y la exacta dosificación del combustible en la bomba de inyección.

La volatilidad tampoco es una magnitud física que pueda medirse directamente, por lo que es también necesario definir métodos de evaluación de la misma, existiendo tres especificados: Destilación, Relación vapor /líquido, Índice de Volatilidad y Presión de Vapor.

Presión de Vapor.

La presión de vapor de una gasolina debe ser la necesaria para proporcionar un buen arranque en frío del motor, pero no demasiado alta para que no pueda darse el efecto de vapor lock o unas excesivas emisiones por evaporación.

En el caso de los combustibles se determina la denominada presión de vapor Reid (PVR), que es la presión de vapor de un líquido contenido en una cámara, con una relación volumen/gas de 1/4 y sumergida en un baño a 100 °F. En estas condiciones los hidrocarburos más volátiles evaporarán más fácilmente y darán una mayor presión de vapor.

La Norma ASTM D 323, permite la determinación de esta característica.

El valor de la especificación depende de la zona geográfica de utilización de la gasolina. Existen valores diferentes para invierno y verano, en España estos límites son en verano entre un mínimo de 45 kPa y un máximo de 60 kPa mientras que en invierno los valores exigidos son superiores, un mínimo de 50 kPa y un máximo de 80 kPa, con el objetivo de favorecer la vaporización.



Estabilidad

Las gasolinas deben ser productos estables durante su almacenamiento ya que deben mantener sus propiedades desde el momento de la fabricación al momento de consumo.

La propiedad del combustible que está relacionada con este aspecto del comportamiento es su tendencia a sufrir reacciones de oxidación.

Corrosión

La manipulación, distribución, almacenamiento y uso del producto no debe deteriorar las instalaciones o equipos donde dichas operaciones se realizan. Su carácter corrosivo está vinculado a este requisito de comportamiento y las propiedades del producto relacionadas al mismo son:

Corrosión a la lámina de cobre

Mide el ataque producido por el combustible a una lámina normalizada de cobre. Se sumerge la lámina de cobre en un volumen de combustible y se coloca a una temperatura dada durante un intervalo de tiempo, evaluándose visualmente el ataque sufrido por la lámina. Es una indicación de la tendencia del combustible a atacar los metales con los que entra en contacto.

Los mercaptanos son los que más influyen en este análisis. La única opción posible para evitar la corrosión es la eliminación de estos compuestos corrosivos. Uno de los métodos más utilizados es el tratamiento cáustico.

El contenido de azufre total (expresado normalmente como porcentaje en peso) es indicativo de la posibilidad de formación de óxidos de azufre durante la combustión y a partir de los mismos de ácido sulfúrico, que ataca u oxida a los elementos con los que entra en contacto.



La especificación de la CE del 2005 restringe su contenido hasta 50 ppm, pero en muchos países debe coexistir en el mercado producto con 10 ppm. A medio plazo, este último valor parece que será el único aceptado.

2.3.3. Contaminación atmosférica

La utilización de los combustibles produce la emisión a la atmósfera de una serie de productos considerados como contaminantes por la incidencia que sobre la salud humana, animal y el medioambiente pueden tener.

La introducción de limitaciones en el contenido en contaminantes en los gases de escape de los automóviles es una consecuencia de la legislación sobre los objetivos de calidad de aire.

Los contaminantes que la legislación ha considerado susceptibles de limitación son los siguientes:

- CO (Monóxido de carbono)
- HC (Hidrocarburos)
- PM (Partículas sólidas)
- NO_x (Óxidos de nitrógeno)

Además de estos contaminantes regulados existen también otros:

- CO₂ (Anhídrido carbónico)
- Pb (Plomo)
- SO_x (Óxidos de azufre)



El origen primario de estos contaminantes es la composición química del combustible y del nitrógeno del aire que se utiliza para la combustión.

La cantidad de emisión de cada uno de los contaminantes depende de la composición del combustible y de otros factores externos, tales como:

- El grado de combustión obtenido en el motor.
- El tipo de tecnología del motor.
- El grado de mantenimiento y estado general del vehículo.
- El tipo de conducción.

La medición de los niveles de emisión en los gases de escape se realiza utilizando unos ciclos de funcionamiento determinados.

La combustión completa de la gasolina daría lugar únicamente a CO_2 y H_2O además de SO_x y NO_x , pero cuando es incompleta además aparecerán en los gases de escape hidrocarburos, CO y partículas.

Los catalizadores utilizados son de metales nobles, generalmente Rhodio y Paladio, sensibles a envenenarse por azufre, razón por la que su utilización exige un muy bajo contenido en este elemento en el combustible.

Los catalizadores de oxidación convierten al CO y a los HC a CO_2 y H_2O .

Otras tecnologías disponibles para la reducción de óxidos de nitrógeno son:

- Los catalizadores de NO_x que reducen los NO_x a Nitrógeno;

Al nivel de emisiones de CO_2 , cabe decir que, puesto que constituye el producto final de la combustión, su reducción debe implicar un menor consumo específico del combustible, es decir exige una mayor eficiencia energética del motor.



El monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂) son los únicos óxidos de nitrógeno en la atmósfera e introducidos por el hombre.

En primer lugar, las altas temperaturas alcanzadas en las combustiones provocan la combinación directa del oxígeno y el nitrógeno del aire para dar (NO), y éste luego se oxida a NO₂.

Los motores diésel emiten óxidos de nitrógeno con proporciones variables de NO₂ y NO. Posteriormente, el NO introducido en la atmósfera por las fuentes emisoras se oxida a NO₂.

El Real decreto 102/2011 y la directiva europea 50/2008/CE establecen los valores límite de protección de la salud para el dióxido de nitrógeno, vigentes desde enero de 2010: 200 µg/m³ de NO₂ en una hora.

La emisión de contaminantes, en función de los parámetros físicos y químicos de las gasolinas, ha sido objeto de estudio en diferentes programas a lo largo de estos últimos años, en especial en el denominado EPEFE (European Program of Emissions), para obtener cómo variaban para diferentes tecnologías de motor. Los resultados de este tipo de estudios han servido de base para la introducción de las nuevas especificaciones de las gasolinas.

Las especificaciones a cumplir por las gasolinas han sufrido importantes variaciones en determinados parámetros, haciéndose cada vez más restrictivas en términos de Azufre, Aromáticos, Benceno y Volatilidad

Para la industria de refinación ajustar las características de las gasolinas a las nuevas especificaciones implica un costo en inversiones en nuevas unidades, más aún si se tiene en cuenta la restricción en el contenido de aromáticos, lo que limita la incorporación de gasolina reformada y la tendencia es a que pueda seguir disminuyendo en un futuro.



2.3.4. Aditivos

Existen multitud de compuestos que se añaden o pueden ser añadidos en pequeñas proporciones a las gasolinas con objeto de mejorar algún aspecto del comportamiento de las mismas. Entre ellos podemos citar:

- Antioxidantes, que disminuyen la tendencia a reaccionar con oxígeno.
- Estabilizadores, que mejoran la estabilidad del combustible.
- Anticorrosivos, inhibidores de corrosión.
- Desemulsionantes, que favorecen la decantación del agua emulsionada.
- Antihielo, evitan los efectos de formación de hielo.
- Mejoradores de combustión, aumentan el octano.
- Odorizantes, que enmascaran el olor del producto
- Trazadores, que sirven para identificar los productos.
- Detergentes, que evitan la formación de depósitos en el motor
- Dispersantes, que mantienen en suspensión los causantes de los depósitos



2.3.5. Precio

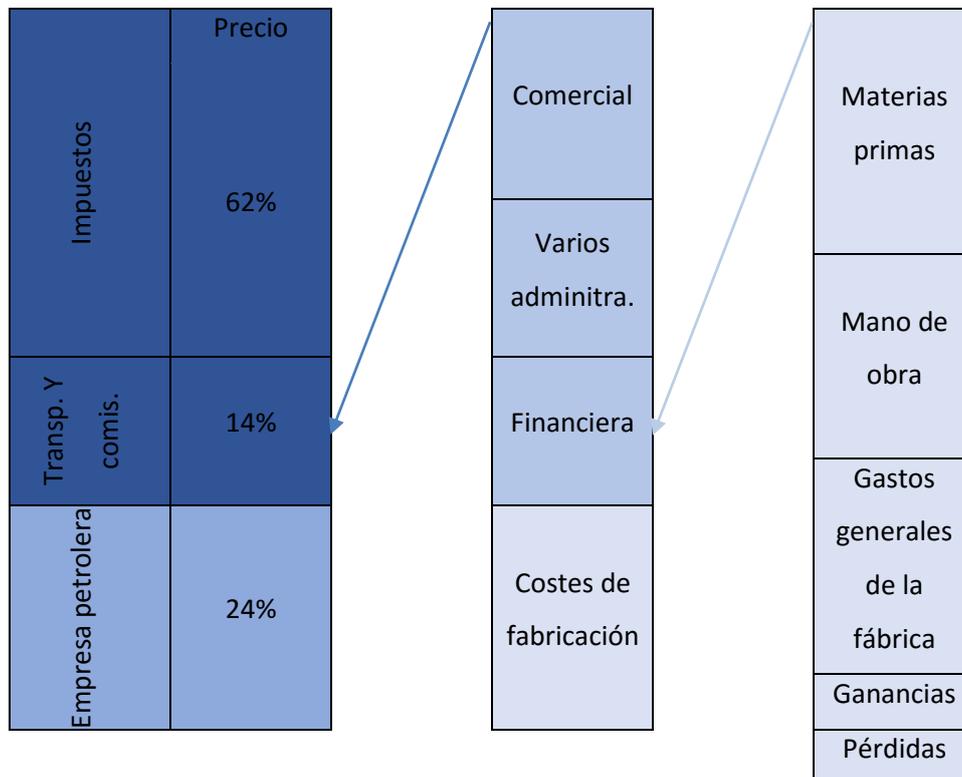


Figura 2.9: Precio de la gasolina. Fuente: Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria (UNCuyo)

El precio de los combustibles se desglosa en tres. En primer lugar, se ve afectado por los impuestos especiales, es decir los propios de los hidrocarburos. A los impuestos propios del producto, se añade el Impuesto de Valor Añadido (IVA), y los impuestos de venta del mercado minorista.

Las obligaciones tributarias a las que están sujetos la gasolina y el gasóleo no son lo único que determina su precio final. Asimismo, hay que añadir costes de logística como el almacenamiento, transporte y comercialización, los gastos financieros, la remuneración de cada canal minorista y los márgenes de cambio entre dólar y euro. El penúltimo, referido al minorista, es uno de los motivos por los que el precio de los



combustibles varía según la gasolinera donde repostemos. Cada una tiene sus gastos propios que afectan directamente al coste del carburante.

Finalmente, el coste del barril y su refinación dentro de la propia empresa petrolera es el último factor que hace variar su precio.

2.4. Alternativas en la producción de gasolinas

2.4.1. Introducción

Una refinería o destilería de petróleo es una plataforma industrial destinada a la refinación del petróleo, por medio de la cual, mediante un proceso adecuado, se obtienen diversos combustibles fósiles gasoil, nafta, jet fuel y también aceites minerales, asfaltos y otros productos.

Para la fabricación de gasolinas se necesitan principalmente parafinas: hidrocarburos lineales y cíclicos. Estas están diluidas con otros componentes en el petróleo crudo.

Los crudos tienen un máximo de 25-30% de gasolina natural con índices de octano de 40 a 60, los cuales son demasiado bajos para usarse en los motores modernos de combustión interna. La cantidad de gasolina primaria o natural contenida en los crudos es insuficiente para satisfacer la gran demanda provocada por los cientos de millones de vehículos que circulan diariamente por las carreteras y calles del mundo entero haciendo necesaria una refinería donde maximizar la producción de gasolina a partir del petróleo crudo y mejorar sus propiedades.

En los últimos años, la calidad media de petróleo crudo se ha deteriorado, y continúa haciéndolo, ahora crudo más pesado. La disminución de las reservas de más ligero de petróleo crudo se ha traducido en una necesidad de desarrollar opciones para quitar el azufre y aprovechar las materias primas pesadas.



Los cambios en las características del crudo convencional pueden desencadenar cambios en los de las refinerías. Se espera en el futuro fracciones más grandes de crudos más pesados, más agrio e insumos extra-ligeros, como líquidos de gas natural. También habrá un cambio hacia betún, como las arenas petrolíferas de Canadá. Estos cambios requerirán invertir en la mejora, ya sea a nivel de campo para procesar arenas bituminosas (bitumen) y petróleo de esquisto bituminoso en la pizarra de aceite crudo o a nivel de refinería.

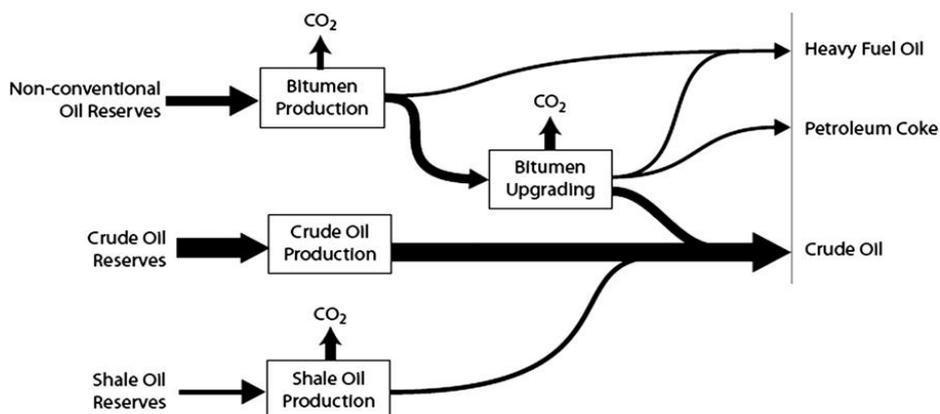


Figura 2.10: Esquema de yacimientos no convencionales. Fuente: Canadian association of petroleum producers

La tendencia general en toda refinería ha sido producir más productos de cada barril de petróleo, y procesar estos productos en diferentes formas para satisfacer las especificaciones para su uso en motores modernos. En general, la demanda de gasolina, gas, aceites y combustibles para calefacción central doméstica, aceite combustible para la generación de energía, ha aumentado. Todos éstos se derivan de petróleo crudo.

2.4.2. Arenas bituminosas

Arenas bituminosas, son un tipo de depósito de petróleo no convencional. Las arenas bituminosas son arena suelta o piedra arenisca parcialmente consolidada que contiene mezclas de origen natural de arena, arcilla, y el agua, se saturó con una forma



densa y extremadamente viscoso de petróleo técnicamente denominado betún. Depósitos de betún naturales se presentan en muchos países, el total de reservas de bitumen natural se estiman en 249670 millones de barriles a nivel mundial.

Las reservas de petróleo en arenas se han considerado como parte de las reservas de petróleo del mundo recientemente, ya que los precios del petróleo y las nuevas tecnologías permiten la extracción y el procesamiento rentable. Aceite producido a partir de betún de arenas se refiere a menudo como el petróleo no convencional o betún crudo, para distinguirlo de los hidrocarburos líquidos producidos a partir de los pozos de petróleo tradicionales.

Betún es una forma espesa, pegajosa de hidrocarburos, tan pesada y viscosa que no fluiría a menos que se calientan o se diluye con hidrocarburos más ligeros. El Consejo Mundial de la Energía define betún natural como "aceite que tiene una viscosidad mayor de 10.000 centipoises bajo condiciones de yacimiento y una densidad de menos de 10 API. Betún natural y petróleo extrapesado difieren en el grado en el que han sido degradados por la acción bacteriana.

Hacer combustibles líquidos a partir de arenas bituminosas requiere energía para la inyección de vapor y de refinación. Este proceso genera 12 por ciento más de gases de efecto invernadero por barril de producto final que la extracción de petróleo convencional.

Las Arenas bituminosas son una fuente importante de petróleo no convencional, aunque sólo Canadá tiene una gran industria de arenas petrolíferas comercial. En 2006, la producción de bitumen en Canadá promedió 1,25 millones de barriles por día a través de 81 proyectos de arenas petrolíferas. 44% de la producción canadiense de petróleo en 2007 fue de las arenas petrolíferas. Se espera que esta proporción aumente en las próximas décadas a medida que crece la producción de asfalto, mientras que disminuye la producción de petróleo convencional, aunque debido a la recesión económica de 2008 el trabajo en los nuevos proyectos se ha aplazado. Petróleo no se produce a partir de arenas de aceite en un nivel significativo en otros países.



El bitumen, crudo extraído de las arenas bituminosas es una forma sólida o semisólida viscosa que no fluye fácilmente a temperaturas de oleoductos normales, por lo que es difícil de transportar al mercado y caros de procesar en gasolina, combustible diésel, y otros productos. El bitumen necesita tratamiento previo antes de que se ajuste a las refinerías convencionales. Este pre-procesamiento se llama 'actualizar'. Todos estos procesos requieren una gran cantidad de energía y agua, mientras que emite más dióxido de carbono que el petróleo convencional.

Los procesos para la producción de líquidos de esquisto bituminoso implican el calentamiento para convertir el kerógeno orgánico a un aceite en bruto.

El tratamiento esencialmente se basa en la destilación destructiva (pirólisis) de esquisto bituminoso en ausencia de oxígeno. Pirólisis (temperaturas superiores a 900°F) térmicamente se rompe el kerógeno para liberar los hidrocarburos, los cuales están agrupados en partes más pequeñas, moléculas.

Aceite de esquisto contiene una gran variedad de compuestos de hidrocarburos y también tiene alto contenido de nitrógeno en comparación con la de un petróleo convencional. Adicionalmente, también tiene un alto contenido de olefina y de diolefina. Shale oil crudo también contiene cantidades apreciables de arsénico, hierro y níquel que interfieren con la refinación. A veces, el alto contenido de nitrógeno es beneficioso si el petróleo se utiliza como un modificador para asfalto, donde estas especies pueden mejorar la unión con el agregado inorgánico.

La nafta de petróleo bituminoso por lo general contiene un alto porcentaje de aromático y compuestos nafténicos que no son afectados por los diversos procesos de tratamiento. El contenido de olefinas, aunque reducido en la mayoría de los casos por los procesos de refinación, aún seguirá siendo significativo. Diolefinas y los constituyentes insaturados superiores tendrán que ser eliminado



Extracción de arenas bituminosas puede afectar a la tierra, primero cuando el asfalto se extrae, y después las necesidades de los recursos hídricos durante la separación del aceite y de la arena, y el aire debido a la liberación de dióxido de carbono y otras emisiones. Los metales pesados tales como vanadio, níquel, plomo, cobalto, mercurio, cromo, cadmio, arsénico, selenio, cobre, manganeso, hierro y zinc están presentes naturalmente en arenas bituminosas y pueden ser concentradas por el proceso de extracción. El impacto ambiental causado por la extracción de arenas bituminosas es criticado con frecuencia por grupos ambientalistas como Greenpeace. La Unión Europea ha etiquetado el aceite de arenas bituminosas como "altamente contaminante".

Desde 1995, el control de la región de arenas bituminosas no muestra ningún cambio en la calidad del aire a largo plazo de los cinco principales contaminantes del aire de calidad. El monitoreo del aire ha demostrado un aumento significativo del sulfuro de hidrógeno.

La producción de bitumen y petróleo crudo sintético emite más gases de efecto invernadero que la producción de crudo convencional. Un estudio realizado en 2009 por la firma consultora IHS CERA estima que la producción de las arenas petrolíferas de Canadá emite "un 5% y un 15% más de dióxido de carbono, que el petróleo crudo promedio." Un estudio de la Universidad de Stanford encargado por la UE en 2011 encontró que el crudo de arenas bituminosas es hasta un 22% más rico en carbono que otros combustibles.

2.4.3. Yacimientos no convencionales

Los yacimientos no convencionales son hidrocarburos que presentan características similares a los convencionales por ser recursos no renovables. Sin embargo, su extracción no responde a un sistema petrolero tradicional, pues necesitan de una estimulación adicional para su extracción, y por la manera como están distribuidos en el subsuelo.



Este tipo de hidrocarburos no presentan un movimiento fluido, pues la mayoría de veces se encuentran en rocas poco permeables, lo que significa que requieren de una tecnología mucho más avanzada en los procesos de extracción. Se encuentran en grandes cantidades, incluso más que los de tipo convencional, y su explotación es difícil.

Estos recursos se encuentran incrustados en una roca madre, a la que se debe inyectar gas o agua en grandes cantidades para su extracción. Con relación al petróleo no convencional, existen varios métodos de extracción, entre los que se destaca la minería a cielo abierto, los pozos verticales e inyección de polímeros y los pozos horizontales.

A diferencia de los convencionales que requieren una fuerte inversión inicial y una menor durante el resto de la vida útil del yacimiento, los HYNC requieren de una inversión constante durante todo su proceso de producción. El hecho de que estos yacimientos tengan baja permeabilidad implica mayor incertidumbre en el recobro, bajo retorno por pozo, mayor complejidad en el manejo del yacimiento, mayores inversiones de capital y tecnologías de última generación, pozos más costosos (perforación horizontal y direccional, y estimulación), con lo cual, este tipo de proyectos presentan menor rentabilidad y mayor periodo de retorno de la inversión que los proyectos de exploración y producción en yacimientos convencionales.

2.4.4. Proceso de Fisher-Tropsch

El proceso Fischer-Tropsch es un proceso químico para la producción de hidrocarburos líquidos (gasolina, keroseno, gasoil y lubricantes) a partir de gas de síntesis (CO y H_2). El proceso Fischer-Tropsch fue patentado por los alemanes Franz Fischer y Hans Tropsch en 1925, llevado a escala piloto por vez primera por Ruhrchemie AG en 1934 e industrializado en 1936. Experimentó gran auge en la Alemania nazi porque el estallido de la Segunda Guerra Mundial volvió difícil el acceso a fuentes exteriores de petróleo mientras que el país producía mucho carbón, convertible en gas

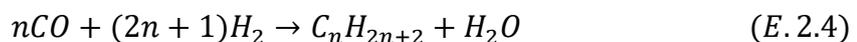


de síntesis mediante el proceso de gasificación. A principios de 1944 el Reich producía a partir del proceso Fischer-Tropsch unos 14.000 barriles/día de combustibles. En la actualidad se usa para la producción de gasolina de fuentes no convencionales, como por ejemplo de materia vegetal.

En la práctica, la reacción de Fischer-Tropsch se lleva a cabo a temperaturas de 200º a 350ºC y a presiones de 0,5 a 4,1 MPa. La relación de monóxido de carbono / hidrógeno es generalmente 2,2: 1 o 2,5: 1. Dado que hasta tres volúmenes de hidrógeno pueden ser requeridos para alcanzar la siguiente etapa de la producción de líquidos, el gas de síntesis debe ser convertido por medio de la siguiente reacción:



Después de esto, la mezcla gaseosa se purifica y se convierte en una amplia variedad de hidrocarburos:



Estas reacciones dan principalmente en compuestos alifáticos de bajo punto de ebullición y adecuado para la gasolina y el diesel. El gas de síntesis también se puede convertir en metanol, que puede ser utilizado como combustible.

La reacción de síntesis depende de un catalizador, que es generalmente de hierro o cobalto. Los reactores son multi-tubular de lecho fijo, en suspensión o en lecho fluidizado (ya sea fijo o cama) tipos circulantes. El reactor de lecho fijo se compone de miles de pequeños tubos con el catalizador presente como un agente de superficie activo en los tubos. El agua rodea los tubos y regula la temperatura

Actualmente la síntesis de Fischer-Tropsch es la tecnología predominante para la producción comercial de combustibles sintéticos.

Bajo la mayoría de circunstancias, la producción de gas de síntesis será el método más económico para la gasificación del carbón. Hay grandes reservas de carbón en todo el mundo, que pueden ser utilizadas como una fuente de combustible durante el



agotamiento del petróleo. La tecnología descrita aquí podría utilizarse para proporcionar combustible para el transporte barato si el petróleo convencional se convirtiera prohibitivamente caro. Además, la combinación de la gasificación de biomasa y síntesis Fischer-Tropsch es una ruta muy prometedora para producir combustibles para el transporte de renovables o combustibles verdes.

2.4.5. Biorefineria

El uso de los recursos fósiles puede tener consecuencias graves en el clima global. Las reservas de petróleo crudo, que es la materia prima básica para las refinerías y para la industria petroquímica, son finitas. Esta situación será mitigada en cierta medida por la explotación de reservas técnicamente difíciles de extraer y el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de combustibles.

Existe un interés renovado en la utilización de la materia a base de plantas (biomasa) como materia prima para la industria química. La biomasa es una fuente de energía renovable, a diferencia de los recursos de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural). Las plantas acumulan el carbono de la atmósfera a través de la fotosíntesis. La biomasa no sólo proporciona alternativas para la generación de combustible y productos químicos, sino que también actúa como un agente atenuante a gases de efecto invernadero (GEI), por su la ingesta de CO₂ de la atmósfera durante el cultivo. Por lo tanto, los beneficios combinados de aumentar la independencia energética y mejorar el desempeño ambiental en el sector energético.

El biocombustible es cualquier combustible que se deriva de la biomasa, es decir, organismos vivos o sus desechos. También ha sido definido como cualquier combustible con un contenido de 80% como mínimo (por volumen) de materiales derivados de la vida. Una ventaja del biocombustible, en comparación con los convencionales, es que es biodegradable, y por lo tanto relativamente inocuo para el medio ambiente en caso de derrame.



En la producción de combustibles y productos químicos de materias primas de origen vegetal renovable se utilizan técnicas de conversión con tecnología de última generación pueden ser competitivas en el futuro.

El bioprocesamiento tiene una serie de ventajas convincentes sobre producción petroquímica convencional. Sin embargo, sólo en la última década ha habido suficiente progreso en la biotecnología como para incorporar procesos químicos a base de plantas a nivel comercial.

Las plantas ofrecen una materia prima única y diversa para la fabricación de productos químicos. La biomasa se puede gasificar para producir gas de síntesis; una materia prima química básica y también una fuente de hidrógeno para una posible economía de hidrógeno futura. Además, los componentes específicos de plantas, tales como hidratos de carbono, aceites vegetales, fibra vegetal, metabolitos primarios y secundarios pueden ser utilizados para producir una gama de monómeros valiosos, productos químicos intermedios, o productos farmacéuticos.

En general, las materias primas de biomasa se definen por el contenido específico de la planta primigenia o la manera en que la materia prima se produce.

El método más simple, más barato y más común de obtención de energía a partir de la biomasa es la combustión directa. Cualquier material orgánico, con un bajo contenido de agua, puede ser quemado para producir energía. El calor de combustión se puede utilizar para proporcionar calor dentro de proceso, calentamiento de agua o, mediante el uso de una turbina de vapor, la electricidad. En el mundo en desarrollo, muchos tipos de biomasa, como el estiércol y los residuos agrícolas son quemados para cocinar y calefacción.

Una biorrefinería es un centro que integra los procesos de conversión de biomasa y equipo para producir combustibles, energía y productos químicos a partir de biomasa. El concepto de biorrefinería es análogo a la refinería de petróleo, pero hay una



diferencia significativa en cuanto al carácter y propiedades de sus respectivas materias primas.

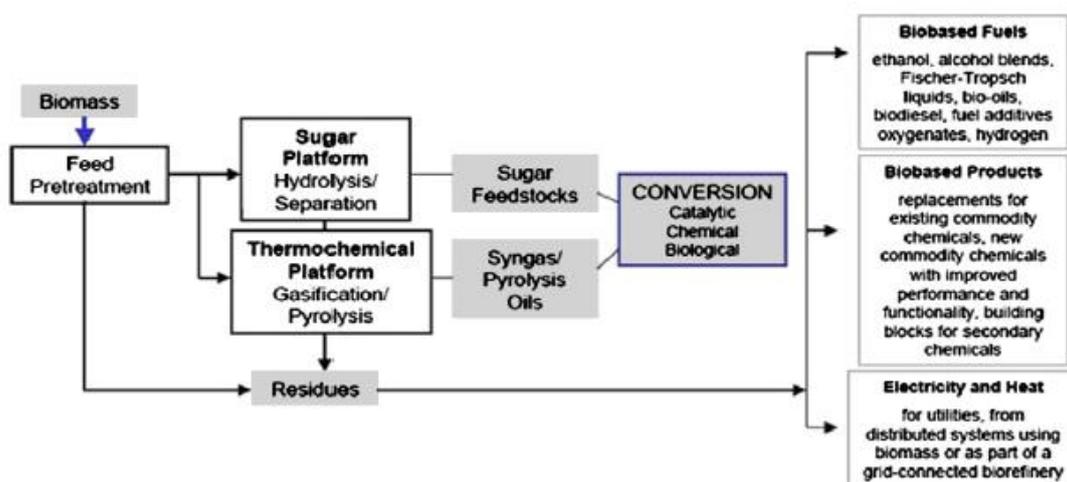


Figura 2.11: Esquema de producción de una biorrefinería. Fuente

La función principal de una biorrefinería es hacer que los biocombustibles, refinando los diversos tipos de biomasa y los subproductos de la producción de biocombustibles. En el lugar de los hidrocarburos intermedios, los bloques de construcción de los biocombustibles son los azúcares, almidones, las grasas y las proteínas de las plantas.

En la síntesis de productos químicos se utilizan enzimas o microorganismos genéticamente modificados, así como los catalizadores inorgánicos utilizados en los procesos químicos tradicionales.

La biomasa de origen puede ser de cualquier cosa, por ejemplo, maíz, caña de azúcar, pastos, madera, soja o algas. Las relativamente modestas cantidades de biomasa que son requeridas para satisfacer esta demanda significan que los cultivos de alimentos de maíz u otros podrían utilizarse para el alimento sin crear competencia.



De una manera similar a la refinería de petróleo, una biorrefinería integraría una variedad de procesos de conversión para producir múltiples flujos de productos, tales como combustibles para motores, otros productos químicos a partir de biomasa. En resumen, una biorrefinería combinaría tecnologías esenciales para transformar materias primas biológicas en una gama de productos intermedios industrialmente útiles.

Además, hay una variedad de técnicas que pueden emplearse para obtener los diferentes productos como productos químicos a granel, combustibles (Speight, 2008).

- Biotechnologybased es un proceso de conversión en el que se fermenta el contenido de carbohidratos de la biomasa en azúcares, que son tratados posteriormente.
- Procesos termoquímicos son procesos de conversión; que utilizan la pirolisis o la gasificación de la biomasa para producir un gas de síntesis rico en hidrógeno, que se puede utilizar en una amplia gama de procesos químicos (Speight, 2008).

Una biorrefinería que utilizase lignina como materia prima produciría una gama de valiosa productos químicos orgánicos y combustibles líquidos que, en el momento actual, podrían complementar o incluso reemplazar productos que en la actualidad se obtienen a partir de petróleo crudo, carbón o gas.

Mediante la producción de varios productos, una biorrefinería puede obtener más beneficios de entre los componentes de la biomasa y productos intermedios- Se puede, por ejemplo, producir una o varias unidades de bajo volumen, pero de alto valor; productos químicos con bajo valor, pero de gran volumen (combustibles); mientras que al mismo tiempo se genera electricidad y calor para su propio uso, y tal vez sea capaz de vender el excedente. Los productos de alto valor mejoran la rentabilidad, el combustible de alto volumen ayuda a cumplir necesidades de energía y el poder reducir los costos de producción y evita las emisiones de gases de efecto invernadero.



Como una materia prima, la biomasa se puede convertir mediante rutas térmica o biológica para muchas formas útiles de energía, incluyendo el calor para procesos, el vapor, la electricidad, así como líquido combustible, químicos y de gas de síntesis. Como materia prima, la biomasa es un casi universal debido a su versatilidad, disponibilidad interna, y el carácter renovable, pero hay limitaciones. Por ejemplo, la densidad de energía de la biomasa es baja en comparación a la de carbón, petróleo líquido, o combustibles derivados del petróleo. El contenido de calor de la biomasa es, en el mejor comparable con la de un carbón de bajo rango, y es sustancialmente (50 a 100%) menor que la de antracita, la mayoría carbones bituminosos y petróleo.

La mayor parte de la biomasa, en estado natural, tiene una alta carga de la humedad adsorbida (hasta 50% en peso), y sin un sustancial secado, el contenido de energía de una alimentación de biomasa por unidad de masa es menor.

Estas características y limitaciones inherentes han puesto en foco el desarrollo de métodos eficientes para la transformación de la biomasa. Aunque se han comercializado nuevos bioprocesos, está claro que todavía existen barreras económicas y técnicas para la plena realización de esta área potencial. Un concepto que está ganando impulso considerable es la producción de sustancias químicas de origen vegetal, y su sustitución en los mercados existentes.

Por analogía con el petróleo crudo, cada elemento de la materia prima de la planta se utilizaría incluyendo los componentes de lignina de bajo valor. Sin embargo, la composición de la biomasa materia prima requeriría la aplicación de una variedad más amplia de herramientas de procesamiento que en la refinería de petróleo equivalente. El procesamiento de los componentes individuales utilizará operaciones termoquímicas convencionales y técnicas de bioprocesamiento.

La producción de biocombustibles en una biorrefinería dará servicio a mercados existentes de alto volumen.



A diferencia de los combustibles fósiles a base de carbono, tales como el carbón y gas natural gas que se produce de una manera centralizada, la producción de biomasa se puede en escalas más pequeñas y de una forma mucho más dispersa. Esta característica significa que la gestión de la cadena de suministro de biomasa jugará un papel importante. La instalación tiene que ser capaz de recibir una constante corriente de biomasa para un horizonte temporal de largo que vendrá de varios cultivos y bosques. Además, la colocación de la instalación tiene que ser estratégica con respecto a la distribución de sus productos en el mercado y a las limitaciones ambientales, tales como la disponibilidad de agua dulce.

La construcción de grandes plantas de producción de biocombustibles, junto con el ritmo al que se está desarrollando y aplicando la biociencia, demuestra que la utilización de cultivos no alimentarios será más significativa en el futuro próximo. El concepto de biorrefinería proporciona un medio de reducir significativamente los costes de producción de tal manera que una cantidad sustancial de los productos petroquímicos pasen a ser de origen renovable. Aunque en la actualidad, sus altos costes de inversión (infraestructuras y procesos) hace que el combustible por biomasa tenga un precio similar o mayor al producido en la refinería de petróleo convencional.

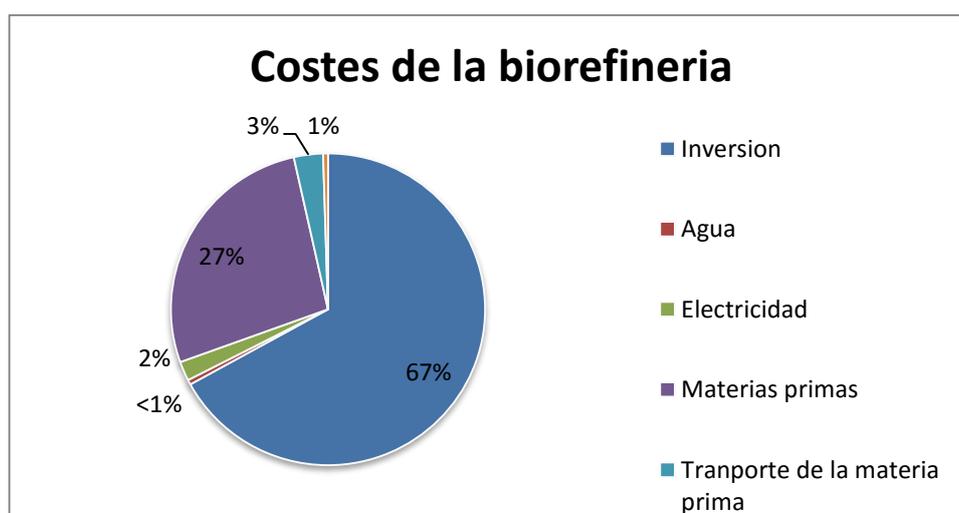
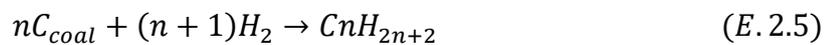


Figura 2.12: Costes biorrefinería. Realizado por Jose Luis Seco



2.4.6. Refinerías de licuefacción del carbón

El proceso Bergius fue uno de los primeros procesos para la producción de líquidos combustibles a partir de carbón. En el proceso, lignito o carbón sub-bituminoso se muele finamente y se mezcla con aceite pesado. Un catalizador se añade a la mezcla y esta se bombea a un reactor. La reacción se produce a entre 400° a 500°C y 20 a 70 MPa presión de hidrógeno, y produce petróleo pesado, aceite medio, gasolina y gas:



En los últimos años se han desarrollado un gran número de catalizadores que contienen generalmente de tungsteno, molibdeno, estaño o níquel.

Las diferentes fracciones pueden ser enviadas a una refinería para su posterior procesamiento en combustible sintético de la calidad deseada. Hay estudios de que hasta el 97% del carbono del carbón se puede convertir en combustible sintético, pero esto depende del tipo de carbón, la configuración del reactor, y los parámetros del proceso.

Los productos líquidos a partir de carbón son generalmente diferentes de los producidos a partir de petróleo, ya que pueden contener cantidades sustanciales de fenoles. Por lo tanto, hay algunas dudas sobre el lugar de los líquidos de carbón en las operaciones de refinación. Por esta razón, ha habido algunas investigaciones de la caracterización y nextstep procesamiento de líquidos de carbón.

La composición de los líquidos que se producen depende mucho de tipo del carbón original, las condiciones del proceso y, en particular, del grado de la adición de hidrógeno.

Las investigaciones actuales para el perfeccionamiento de los productos de procesos de licuefacción de carbón tienen como fin, en su mayor parte, abastecer las refinerías de petróleo ya existentes, aunque se debe tener en cuenta la acidez (es decir,



contenido en fenol) de los líquidos de carbón y su potencial incompatibilidad con el petróleo convencional (incluyendo petróleo pesado), esto puede plantear problemas dentro del sistema de la refinería convencional.

Otros procesos de licuefacción de carbón tienen en cuenta el concepto de la licuefacción indirecta de carbón. Estos procesos implican dos etapas de conversión, en las cuales el carbón se convierte primero en una mezcla gaseosa, por reacción con vapor de agua y oxígeno, principalmente de monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis). Posteriormente se purifica, para eliminar el azufre, nitrógeno, y cualquier partícula, después de lo cual es convertido catalíticamente a una mezcla de productos de hidrocarburos líquidos.

La síntesis de hidrocarburos a partir de monóxido de carbono e hidrógeno (síntesis gas o síntesis de Fischer-Tropsch) es un procedimiento para la licuefacción indirecta de carbón. En la cual, el carbón se convierte en productos gaseosos produciendo gas de síntesis:



La gasificación se puede alcanzar por medio de uno cualquiera de varios procesos o incluso por gasificación de carbón in situ. Y En términos de líquidos a partir de carbón que se pueden refinar en una refinería, los obtenidos por gasificación representan la opción más atractiva, ya que no amenazan con provocar problemas de incompatibilidad como puede ocurrir cuando los fenoles están presentes en otros métodos de licuefacción de carbón.

Los problemas de contaminación del aire y los riesgos mineros presentan grandes problemas para el refinado de carbón, pero el concepto es interesante debido a la abundancia y bajo precio (y relativamente estable) del carbón.

La Gasificación podría ser la clave para el desarrollo de un proceso ambientalmente aceptable, y la producción de combustibles sintéticos a partir del



carbón mediante gasificación podría ser una vía más limpia de producción de combustibles que los combustibles que se producen partir del petróleo. Tal esquema no reemplazaría a otros sistemas de producción de combustible, pero podría en una refinería convencional, donde la gasificación ya se utiliza para producir hidrógeno.

2.4.7. Refinerías de gasificación

Este tipo de refinería tendría la tecnología de gasificación como su pieza central, como por ejemplo la refinería de Sasol en Sudáfrica. La refinería produce gas de síntesis (a partir de una materia prima carbonosa) para posteriormente fabricar los combustibles líquidos utilizando la síntesis de Fischer-Tropsch.

El gas de síntesis (syngas) es el nombre dado a una mezcla gaseosa que contiene variando cantidades de monóxido de carbono e hidrógeno generados por la gasificación de un carbono. Los ejemplos incluyen la gasificación de carbón o petróleo residual. El gas de síntesis se utiliza como una fuente de hidrógeno, o como un intermedio en la producción de hidrocarburos a través de la síntesis de Fischer-Tropsch. El gas de síntesis puede producirse a partir de cualquier material carbonoso, incluyendo la biomasa.

Los componentes inorgánicos de la materia prima, como los metales y minerales, se encuentran atrapados en una forma inerte y ambientalmente seguro como char, que puede tener uso como un fertilizante.

Por lo tanto, la gasificación de biomasa es una de las técnicas más económicamente y energéticamente convincente.

Como los suministros de petróleo disminuyen, la conveniencia de la producción de gas de síntesis a partir de otras materias primas aumentará, especialmente en aquellas áreas donde el gas natural es escaso. También se prevé que los costos de gas natural aumentarán, lo que permite que la gasificación del carbón pueda competir como un proceso económicamente viable. Investigaciones en curso a escala de laboratorio y



planta piloto debe conducir al desarrollo de nuevos procesos para el final del siglo, acelerando así el uso industrial de carbón gasificación.

2.4.8. Futuro de las refinerías

Durante las últimas tres décadas, la industria de refinación ha sido cuestionada por los cambios en las materias primas y de productos de pizarra. En un futuro cercano, la industria del refinado se convertirá cada vez más flexible con la mejora de las tecnologías y la mejora de los catalizadores.

El principal avance tecnológico estará dirigida a la mejora de procesamiento de crudo pesado, producción más limpia de combustible para el transporte.

Durante el siglo pasado, la industria de refinación ha sido innovadora y capaz de desarrollar nuevos procesos. Esta tendencia va a continuar, y en 2030 y 2050 las refinerías será más tecnológicamente avanzadas y sus productos serán más ambientalmente aceptable.

Sin embargo, la evolución de la refinería del futuro no se limita estrictamente a procesos derivados del petróleo. La solución podría ser una mezcla de materias primas podría ser refinadas en una refinería de gasificación. Este tipo de refinería es capaz de suministrar los productos refinados tradicionales, que puede cumplir con las especificaciones mucho más severas. También puede producir productos petroquímicos intermedios tales como olefinas, compuestos aromáticos, hidrógeno y metanol.

Sin embargo, la eficiencia energética seguirá siendo una preocupación primordial, porque las refinerías buscan combatir el creciente costo inevitable de los gastos de explotación de petróleo crudo.



2.5. Optimización en refinería.

2.5.1. Introducción

En una refinería de petróleo el objetivo principal es convertir la mayor parte del petróleo crudo en productos con valor, por ejemplo, gasolina, jet fuel. Sin embargo, no solo se trata de conseguir el mayor beneficio económico, también es importante la calidad del producto o un uso efectivo de las materias primas.

Para ello se utilizan diversas técnicas de optimización, y desde distintos puntos de vista. A lo largo del tiempo se han desarrollado técnicas de optimización para la planificación a largo plazo de la refinería, y también técnicas para la optimización de las operaciones de refino individuales a corto plazo, usando para ello una gran variedad de técnicas matemáticas.

Para estas optimizaciones se usan herramientas computacionales basadas, tanto en modelos de programación lineal, como en modelos no lineales, añadiendo en ambos casos variables binarias o de tomas de decisión.

La disponibilidad de software comercial basado en LP para planificación de la producción de la refinería, como RPMS (Refinería y Petroquímica Modeling System - Bonner y Moore, 1979) y PIMS (Modelado Industria de Procesos de Sistemas - Bechtel, 1993) ha permitido el desarrollo de planes de producción generales de toda refinería. En cambio, las herramientas comerciales para la producción con modelos no lineales de programación son escasas y éstos no permiten una rigurosa representación de las particularidades de las refinerías individuales.

2.5.2. Artículos científicos

Buscando en la base de datos Scopus con las keywords: Refinery, gasoline, linear optimization se encuentran los siguientes artículos con una relación alta y media respecto al tema del proyecto.

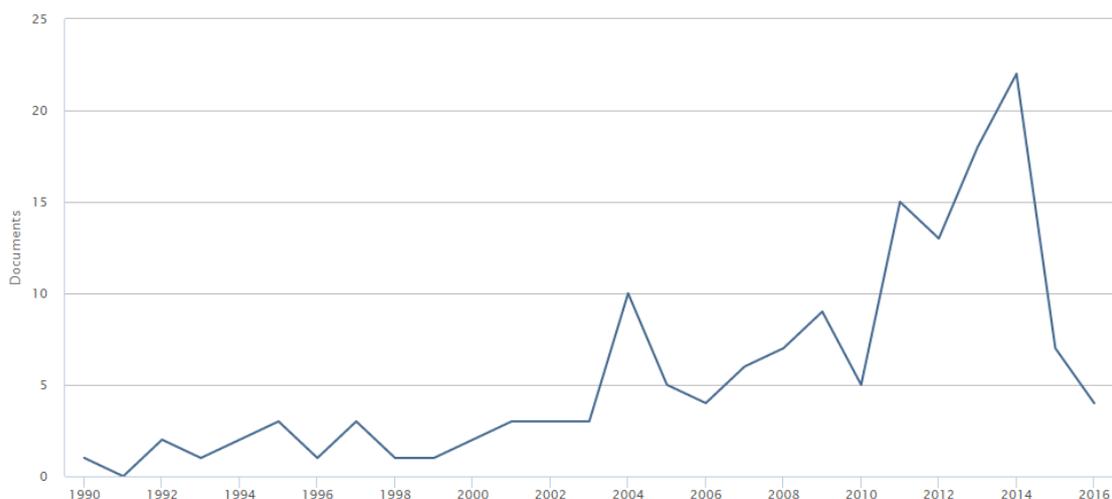


Imagen sobre la producción de artículos con las keywords Gasoline y linear optimization.

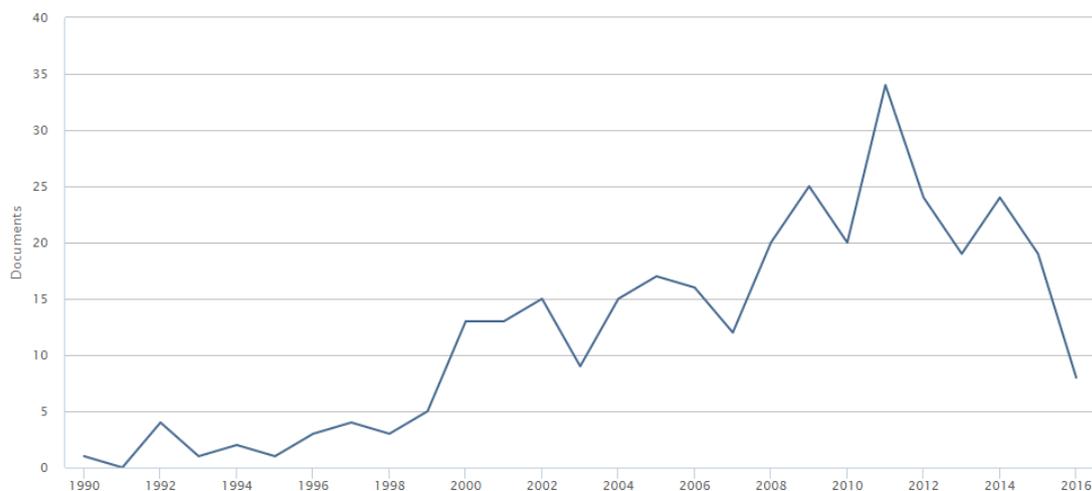


Imagen sobre la producción de artículos con las keywords refinery y linear optimization.

Comparando ambos gráficos vemos una punta de interés en torno al 2010- 2015 coincidiendo con el momento en el que el precio del barril de petróleo era más caro y justo hay un bajón en los documentos en el 2015 coincidiendo con la drástica bajada del precio del barril que hubo en dicho año.



Relación alta:

- A simultaneous optimization approach for off-line blending and scheduling of oil-refinery operations **Carlos A. Méndez, Ignacio E. Grossmann, Iiro Harjunkoski, Pousga Kaboré**, en el que se mencionan trabajos anteriores de **Moro, Zanin, Pinto, Wenkai y Kelly**.
- A Simultaneous Optimization Strategy for Overall Integration in Refinery Planning **J. Zhang, X. X. Zhu and G. P. Towler**.
- Effective MILP model for oil refinery-wide production planning and better energy utilization. **B.J. Zhan, B. Hua**

Relación media:

- Scheduling of a multiproduct pipeline system **R. Rejowski, Jr., J.M. Pinto**
- Optimization of a large scale industrial reactor by genetic algorithms **Mylene C.A.F. Rezende*, Caliane B.B. Costa, Aline C. Costa, M.R. Wolf Maciel, Rubens Maciel Filho**.
- Novel model reduction techniques for refinery-wide energy optimization **Taoufiq Gueddar, Vivek Dua**
- Real Time Optimization of the Gasoline Blending Process with Unscented Kalman Filter **Hui Cheng, Weimin Zhong and Feng Qian**

La optimización en las refinerías no es un problema nuevo y se han ido estudiando, desarrollando y perfeccionando nuevos modelos de optimización a lo largo del tiempo, a continuación, se enumerarán varios modelos encontrados en los artículos científicos.

En 1998 Moro, Zanin y Pinto desarrollan modelos en los que la función objetivo es la minimización de costes y el uso eficiente del tiempo. Siendo este un modelo no lineal con variables enteras (MINLP), estos modelos asumen que por lo general la



refinería se compone de unidades de proceso con diferentes flujos de entrada y de salida con distintas propiedades con las que se pueden obtener las especificaciones finales de la mezcla. Cada unidad de refino es definida como un proceso continuo de transformación de flujos de entrada en varios productos, siendo representadas por unos conjuntos de flujos de entrada, propiedades de la alimentación, flujo de salida y propiedades de salida.

Wenkai (2002) propone una solución algorítmica que soluciona iterativamente un modelo de programación de variables enteras (MIP) y un modelo no lineal de programación (NLP) conjunto, resultando de mayor estabilidad, calidad y eficiencia que los modelos no lineales con variables enteras (MINLP) usados directamente.

El modelo de Kelly and Mann (2003) usa la programación lineal sucesiva (SLP). En los modelos lineales con variables enteras (MILP) el principal problema es la no linealidad de los valores de entrada y de los límites. Teniendo en cuenta esas debilidades matemáticas se desarrolla un modelo matemático de MILP con iteraciones.

La complejidad viene de la gran demanda y de las especificaciones de calidad del producto final. Las propiedades no lineales son tratadas por un proceso lineal iterativo que permite alcanzar soluciones óptimas o casi óptimas con un esfuerzo computacional modesto.

En general los modelos MILP con iteraciones conducen a soluciones similares a los NLP, pero de una manera más rápida. Con estos modelos se da una mayor importancia a la optimización de las corrientes de entrada y el uso eficiente de los depósitos de almacenamiento.

Posteriormente Kelly (2004) utiliza modelos de formulación no lineal en etapas semi-continuas donde la correcta operación de cada etapa por separado permite el correcto funcionamiento de la refinería en conjunto.



Esta forma de optimización trata de descomponer la refinería en diferentes sub-sistemas:

- La descarga y mezcla del crudo.
- Las unidades de producción.
- La planificación

El primer sub-sistema incluye la descarga desde los barcos del crudo y su posterior almacenamiento en los tanques, y la planificación de la carga de cada crudo en la unidad de destilación.

El segundo sub-sistema, las unidades de producción, incluye los procesos del fraccionamiento y reacción. Las reacciones alteran la estructura molecular del hidrocarbano, por ejemplo, incrementando su número de octano, mientras que, el fraccionamiento separa los productos del reactor en diferentes flujos con distintas propiedades.

Finalmente, el último sub-sistema incluye la planificación del almacenamiento y salida del producto final.

Para solucionar cada uno de los sub-sistemas de la forma más eficiente, se desarrollan modelos de programación lineal con variables enteras (MILPs), que tiene distintas dificultades para cada caso. La formulación de los modelos se basa en una representación del tiempo continua con diferentes puntos de evento. La formulación matemática presupone para solucionar cada sub-sistema un balance de material constante, capacidad constante, secuencia contante, demanda constante, y una función objetivo específica.

Las variables continuas representan los flujos, así como el comienzo y final de cada tarea. Las variables enteras representan tomas de decisión en los puntos de evento, en algún aspecto específico.



Sin embargo, para reducir la dificultad de la programación matemática se asumen cosas que pueden llevar a una solución poco eficiente e irreal, como por ejemplo se asume:

- a) Una formulación predefinida fija para diferentes productos de entrada
- b) Flujos de productos constantes y conocidos
- c) Propiedades lineales de los productos

Por otro lado, una programación no lineal con variables enteras (MINLP) puede considerar la mayoría de los distintos rasgos, sin embargo, cuantificar los distintos aspectos en un problema a gran escala hace que esta solución no pueda llevarse a cabo con la técnica de optimización por MINLP en un tiempo razonable.

Otro modelo MILP es el RECAP refinery (2007) desarrollado para la refinería de Capauva en Sao Paulo, donde el MILP está sincronizado con la base de datos de la planta y se utiliza para la planificación de la refinería. El MILP es capaz de representar con precisión el funcionamiento del sistema en el mundo real bajo diferentes demandas de servicios y situaciones anormales en escenarios individuales y entre distintos períodos, logrando hasta la reducción de costes del 10%. El problema se formula como una programación (MILP) donde los balances de materia y energía, el estado de funcionamiento de cada unidad, y la satisfacción de la demanda se definen en varios períodos de tiempo. El modelo determina la configuración de funcionamiento de la planta, reduciendo al mínimo los costos, e identifica las pérdidas de vapor, así como las unidades ineficientes mediante la comparación de las soluciones óptimas con la operación actual.

Estos planteamientos reales representan una dificultad adicional en la tarea de modelado, ya que varias características de la planta están estrechamente relacionadas con el proceso.



También hay modelos de optimización en tiempo real (RTO). Los RTO han sido aplicaciones populares para el proceso de mezclas con el propósito de optimización. Sin embargo, la dependencia de los RTO de las mediciones de los componentes afecta su aplicabilidad en las refinerías.

Los RTO se implementan normalmente con un programa lineal (LP). Recientemente, debido a la naturaleza de la no linealidad mezcla, métodos de programación no lineal comenzaron a ser aplicados en los RTO. Sin embargo, el método LP sigue siendo el principal método debido a su simplicidad y robustez.

Una estrategia típica llamado horizonte temporal RTO (THRTO) se propone en calcular las propiedades en cada instante de tiempo para el resto de los períodos de mezcla basado en la predicción de las futuras propiedades de los componentes.

Recientemente se han aplicado algoritmos genéticos (GA). Sin embargo, se observa que la convergencia local del GA es lenta especialmente para problemas de optimización con restricciones.

Los algoritmos genéticos tienen su base filosófica en la teoría de la evolución natural de Darwin, de la supervivencia de los mejores. Estos algoritmos codifican una posible solución en una cadena de cromosomas sencillos como estructura de datos y aplicar operadores especificados a estas estructuras con el fin de preservar la información importante y para producir un nuevo conjunto de la población con el fin de generar cadenas que tienen un alto valor en la función.

El GA trabaja de acuerdo a las reglas de la selección definidas por las leyes de la genética evolutiva. El modelo busca el 'modelo' 'apto' a los valores observados

Una forma de mejorar la convergencia local del GA es formar un algoritmo genético híbrido mediante la inclusión de métodos de búsqueda local, como método de SQP (Secuencia de programación cuadrática). En los algoritmos híbridos, GA se utiliza para encontrar la región factible y proporciona el punto de partida prometedor para el método SQP.



En los últimos años, se ha estudiado el GA basado en la estructura ADN. Con método de codificación específica y operadores genéticos, el GA basado en el ADN (ADN-GA) puede mejorar la velocidad de busca del GA y se presenta para resolver problemas de optimización no lineal restringida. Los ADN-GA se utilizan para explorar el espacio de búsqueda y localizar la región factible. Luego, el método SQP se utiliza para encontrar solución más precisa basada en el punto inicial proporcionada por ADN-GA. En el problema de mezcla de gasolina se refleja que el ADN-GA puede mejorar el beneficio consiguiendo la calidad más satisfactoria.

Otro software para la optimización de refinerías son los simuladores de proceso riguroso, que son más exacto y se basan en modelos no lineales cinéticos. Dentro de la industria petroquímica, hay diferentes paquetes disponibles. Estos programas son capaces de simular unidades de producción de la refinería con exactitud. Sin embargo, estos paquetes se utilizan principalmente para el diseño de procesos, monitoreo de la unidad, y la gestión de la energía. Los intentos para lograr la optimización de toda la refinería con simuladores rigurosos no han tenido mucho éxito.

En un intento de mejorar la integración de simuladores, se investiga en redes neuronales artificiales, modelos (ANN), pueden capturar características no lineales de un proceso, y son mucho más sencillos que un simulador de proceso riguroso modelo.

Los modelos de ANN se redujeron aún más mediante el uso de la técnica de programación entera mixta (MIPANN) optimizando la arquitectura de la estructura ANN en términos de número de nodos e interconexiones. Esto condujo a una reducción adicional en el tiempo de cálculo sin comprometer la exactitud de la red. Sin embargo, como el número de puntos de datos de entrada-salida se hace muy grande, la obtención de modelos ANN, pueden ser un recurso altamente exigente. En este trabajo se presentan técnicas de desagregación-agregación para abordar este problema y reducir el esfuerzo computacional requerido para obtener los modelos ANN. La agregación es el proceso con el que se generan datos globales mediante la totalización, copia o cálculo de la media de valores de un nivel más detallado. La desagregación, por el contrario, es



el proceso con el que se generan datos a nivel detallado mediante la distribución de valores de desde un nivel global. En el caso de la refinería los datos se dividen (desagregación) en subconjuntos más pequeños y reduciendo así la red neuronal artificial obteniendo modelos (ANN) para cada uno de los subconjuntos. Estos modelos de ANN se combinan entonces (agregación) para obtener un modelo ANN que representa todos los datos generados.

Hay otros Software de optimización, como el HEN, que, aunque no ayudan a incrementar la producción, se utilizan dentro de la refinería para optimizar procesos y mejorar el balance energético de la refinería, hay estudios en los que el HEN se utiliza para la búsqueda de los diseños de modernización más beneficiosos energéticamente, reduciendo el consumo tanto energético como calórico.

La naturaleza dinámica de la industria petroquímica requiere un trabajo continuo con el fin de permitir aplicar mejoras necesarias en relación a las nuevas demandas con ayuda de los avances en herramientas de programación y nuevas tecnologías.

2.5.3. Conclusiones

A la vista de los artículos anteriormente expuestos se observa que, aunque se intenta optimizar las refinerías de diferentes formas y con diferentes programaciones (NLP, MILP, etc.) y algoritmos (algoritmos genéticos), la programación lineal es el método predominante y de referencia. En base a los trabajos realizados por Grossman se puede indicar que la programación lineal ofrece buenos resultados, además de ser un método robusto y de relativa sencillez comparado con otros.

A la vista de lo anterior en el presente documento se desarrollará la optimización lineal de la salida de gasolinas de una refinería. Para lo cual se utilizará un software de optimización, el GAMS, esta herramienta permite la optimización objetivo, además de presentar una novedad ya que ninguno de los artículos consultados la utiliza.



CAPÍTULO 3. PROCESO DE REFINO

Contenido

3.1. Introducción	73
3.2. Unidad de destilación.....	75
3.2.1. Desalado.....	76
3.2.2. Columna de destilación atmosférica.....	82
3.2.3. <i>Columna de destilación de vacío</i>	89
3.2.4. Producción en la unidad de destilación	90
3.3. Unidades de transformación.....	92
3.3.1. Alquilación.....	92
Producción de la unidad de alquilación	95
3.3.2. Reformado catalítico	97
Producción de la unidad de reformado	99
3.3.3. Isomerización	99
3.3.4. Cracking catalítico en lecho fluido (FCC)	101
Producción de la unidad FCC.....	103
3.4. <i>Pool</i> de gasolinas.....	105

3.1. Introducción

El petróleo extraído de la tierra no tiene un uso directo, requiere una serie de transformaciones en las que se dividen sus diferentes componentes, logrando un aumento de la calidad y también un mayor beneficio económico. Esta serie de procesos y operaciones es lo que se denomina refino del petróleo.

Toda esta serie de operaciones se lleva a cabo en la refinería de petróleo. Cuyo esquema general es el siguiente:

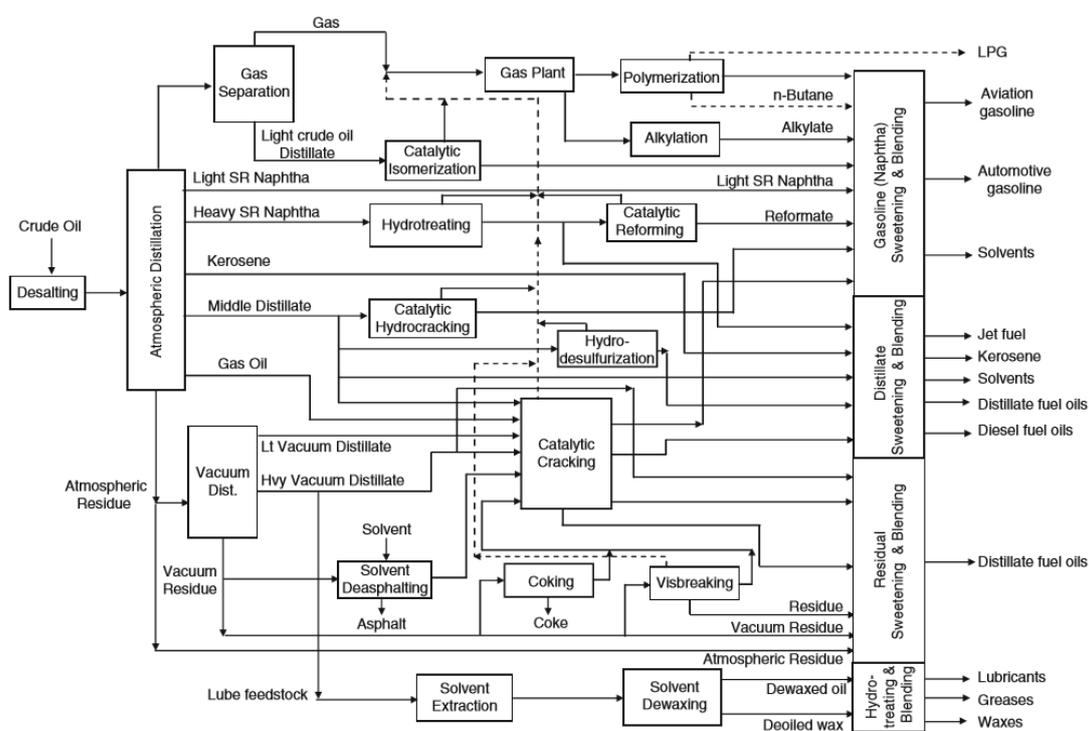


Figura 3.1 Esquema de una refinería. Fuente: Fundamentals of Petroleum Refining, Mohamed Fahim, Taher Al-Sahhaf, Amal Elkilani.

Sin embargo, el siguiente estudio se centra solo en la obtención de gasolina por lo tanto el esquema de la refinería de estudio refinería se simplifica.

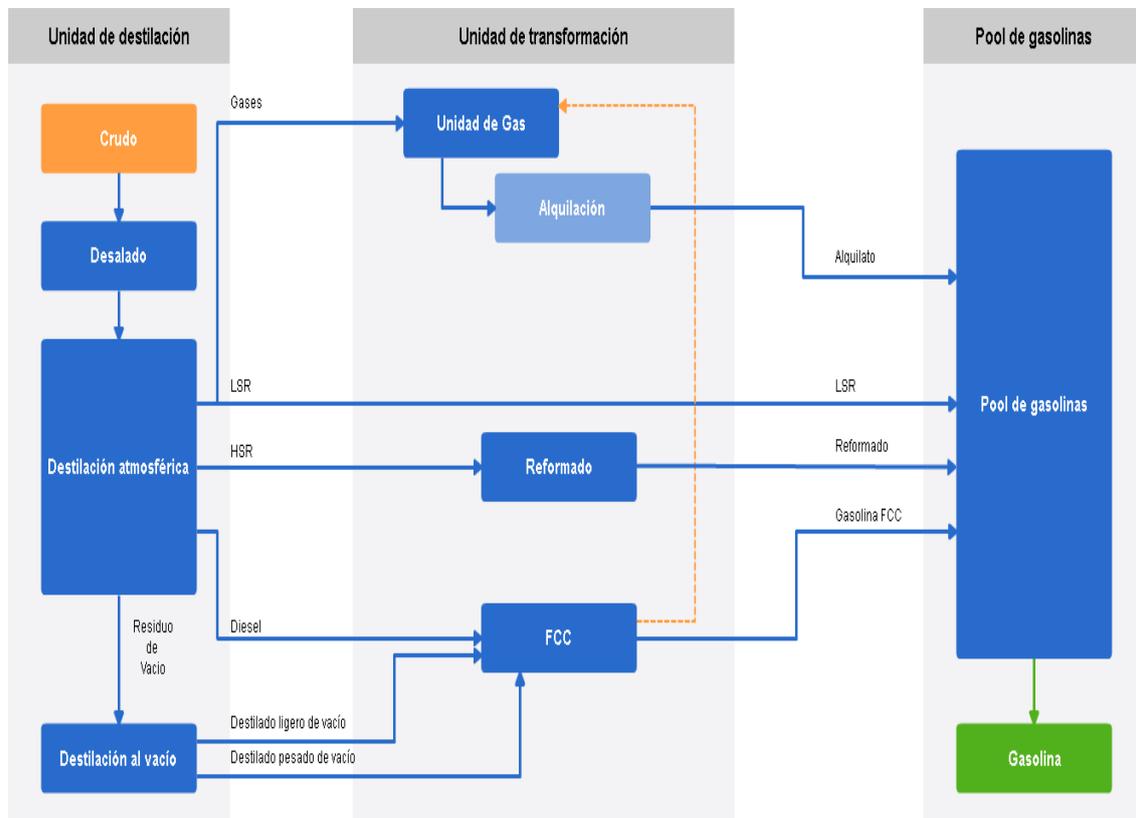


Figura 3.2 Esquema simplificado de una refinería para la obtención de gasolina. Realizado por Jose Luis Seco

En este esquema se pueden observar tres partes distintas:

La primera, la unidad de destilación, donde el petróleo crudo es recibido y almacenado para posteriormente ser desalado y destilado, consiguiendo así el fraccionamiento del crudo en diferentes subproductos

Unidades de transformación, en la que los distintos son tratados, ya sea mejorando su calidad o transformando su cadena de hidrocarburos

Por último, el *pool* de gasolinas, donde se realizará la mezcla de gasolinas, esta tercera unidad es la que se optimizará con el modelo de programación lineal desarrollado en este proyecto.



3.2. Unidad de destilación

El proceso de refino del petróleo crudo para transformarlo en gasolina comienza en la unidad de destilación de crudo de la refinería. Esta es la unidad de la refinería de mayor tamaño ya que recibe altos flujos de entrada. También el coste de operación es el mayor de toda la refinería. Normalmente las unidades de destilación de crudo están diseñadas para admitir una gran variedad de tipos de petróleo crudo. Para el diseño de la unidad se tienen en cuenta dos escenarios opuestos, un escenario de crudo ligero y un escenario de crudo pesado. La unidad debe funcionar satisfactoriamente con aproximadamente un 60% del flujo de alimentación de diseño. También se debe tener en cuenta a la hora del diseño la variación estacional de la temperatura debido a los cambios en el punto de corte de la gasolina puede variar 20°C entre verano e invierno.

La capacidad de la unidad de destilación varía de 10.000 barriles por día (BPD) o 1.400 toneladas métricas por día a 400.000 BPD (56.000 tpd), consiguiendo menores costes de producción en las unidades más grandes. La unidad produce productos crudos que han de ser procesados en las diferentes unidades aguas abajo para producir productos de ciertas especificaciones. Esto implica la eliminación de componentes indeseables como azufre, nitrógeno y compuestos de metal, y la limitación de los contenidos aromáticos.

Los productos típicos de esta unidad son:

- Gases
- Gasolina ligera o nafta ligera
- Gasolina pesada (combustible de aviación militar)
- Queroseno (combustible para aviones)
- Destilados medios, diésel o gasóleo ligero (LGO)
- Destilados pesados o gasóleo pesado (HGO)
- Residuo atmosférico



3.2.1. Desalado

El petróleo crudo se bombea desde los tanques de almacenamiento donde se eliminan sedimentos y agua por gravedad. Se pasa por una serie de intercambiadores de calor donde se calienta con los productos calientes que salen de la columna de destilación. La temperatura de la alimentación de crudo puede alcanzar de 120 a 150°C.

El petróleo crudo contiene sal en forma de sal disuelta en la pequeña gota de agua que forma una emulsión de agua en aceite. Esta agua no se puede separar por gravedad o por medios mecánicos. Esta agua es separada a través de la separación de agua electrostática. Este proceso se llama desalado.

Cuando el petróleo crudo entra en la unidad, lleva consigo un poco de salmuera en forma de gotitas de agua muy finas emulsionadas en el crudo. El contenido de sal del crudo es medido en libras por cada mil barriles (PTB). La desalinización del petróleo crudo es una parte esencial de la operación de refinería. El contenido de sal debe reducirse a entre 5,7 y 14,3 kg /1000m³ (2 y 5 PTB).

La sal tiene los siguientes efectos:

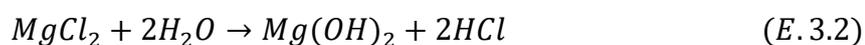
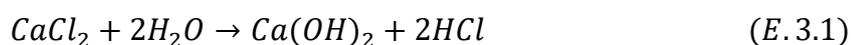
- Depósitos de sales dentro de los tubos de los hornos y en los haces de tubos de intercambiadores de calor que crean ensuciamiento, lo que reduce la eficiencia de transferencia de calor.
- La corrosión de los equipos aéreos
- Las sales disueltas en los productos actúan como venenos del catalizador en unidades de craqueo catalítico.

Las sales en el crudo están en su mayoría en forma de sales disueltas en las gotitas de agua finas emulsionadas en el aceite crudo. Esto se llama una emulsión de agua-en-aceite, donde la fase continua es el aceite y la fase dispersa es el agua.



Las gotas de agua son tan pequeñas que no se depositan por la gravedad. Por otra parte, estas finas gotitas tienen en sus superficies las grandes moléculas de asfáltenos con las partículas sólidas finas procedentes de los sedimentos, arenas o productos de corrosión. La presencia de estas moléculas en la superficie de las gotitas actúa como un escudo que impide que las gotitas se unan entre sí en lo que se denomina coalescencia. Las sales también pueden estar presentes en forma de cristales de sal en suspensión en el petróleo crudo. La eliminación de la sal requiere que estas sales se ionicen en el agua. Por lo tanto, se añade agua de lavado al crudo para facilitar el proceso de desalinización, como se explicará más adelante.

Los tipos de sal, se trata principalmente de magnesio, cloruros de calcio y sodio, siendo el cloruro de sodio el tipo abundantes. Estos cloruros, a excepción de NaCl, se hidrolizan a altas temperaturas formando cloruros de hidrógeno:



Por otro lado, NaCl no se hidroliza. El cloruro de hidrógeno se disuelve en el agua del sistema de arriba, la producción de ácido clorhídrico, un ácido muy corrosivo.

Proceso de desalación

Para eliminar las sales del petróleo crudo, la emulsión de agua en aceite tiene que ser rota, lo que produce una fase de agua continua que se puede separar fácilmente con un proceso de decantación simple. El proceso se lleva a cabo a través de los siguientes pasos:

- El lavado con agua: El agua se mezcla con el crudo entrante a través de una válvula de mezcla. El agua disuelve los cristales de sal y la mezcla distribuye las sales en el agua, produciendo pequeñas gotas. Se añaden agentes desemulsionante en esta etapa para ayudar a romper la emulsión mediante la eliminación de los asfáltenos de la superficie de las gotitas.



- Calefacción: La temperatura del aceite crudo debería estar en el intervalo de 48,9 a 54,4 °C dado que la separación de agua-aceite se ve afectada por la viscosidad y la densidad del aceite.
- La coalescencia: Las gotas de agua son tan finas de diámetro en el intervalo de 1-10 mm que no se sedimentan por gravedad. La coalescencia produce gotas más grandes que pueden ser separadas por la gravedad. Esto se logra a través de un campo eléctrico entre dos electrodos. El campo eléctrico ioniza las gotas de agua y los orienta para que se sienten atraídos el uno al otro. También se ayuda a la coalescencia con la agitación del crudo. La fuerza de atracción entre las gotitas de agua viene dada por:

$$F = KE^2d^2 \left(\frac{d}{s}\right)^4 \quad (E.3.3)$$

Donde E es el campo eléctrico, d es el diámetro de la gota y s es la distancia entre los centros de gotas y K es una constante.

- Sedimentación: Según la ley de la velocidad de sedimentación de las gotas de agua después de coalescencia está dada por:

$$ratio\ de\ sedimentación = \frac{k(\rho_{H_2O} - \rho_{oil})d^2}{\mu_{oil}} \quad (E.3.4)$$

Donde r es la densidad m es la viscosidad, d es el diámetro de gota y k es una constante.

Descripción de desaladora

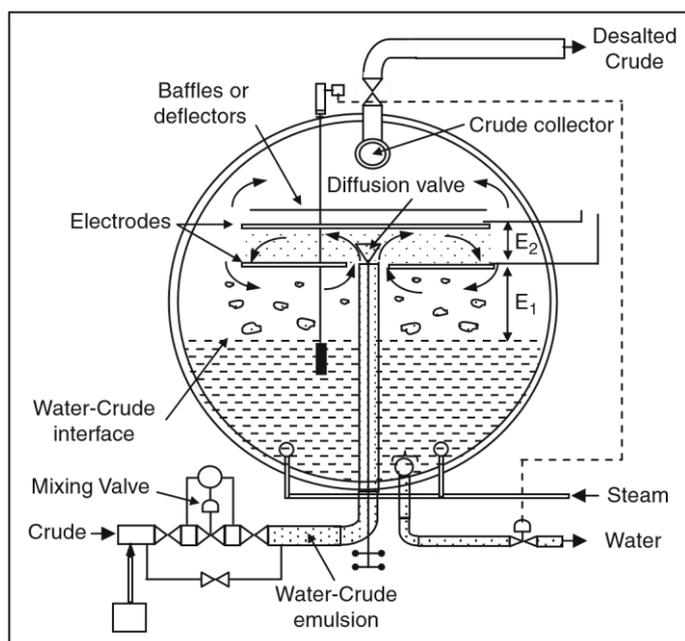


Figura 3.3 Diagrama de una desaladora típica. Fuente: Fundamentals of Petroleum Refining, Mohamed Fahim, Taher Al-Sahhaf, Amal Elkilani.

La desaladora típica contiene dos electrodos de metal como se muestra en la **Figura 3.3**. Se aplica una alta tensión entre estos dos electrodos. Para el desalado los campos eléctricos eficaces se aplican de la siguiente manera: Un campo de alto voltaje llamado " campo secundario " de alrededor de 1.000 V / cm entre los dos electrodos. Consiguiendo así la ionización de las gotas de agua y la coalescencia en esta fase.

Segunda etapa, un campo primario de aproximadamente 600 V / cm que se aplica entre la interfaz de crudo de agua y el electrodo inferior. Este campo ayuda a que las gotitas se depositen más rápido.

Una desaladora de este diseño se consigue la eliminación de sal del 90%. Sin embargo, una eliminación de sal 99% es posible con desaladoras de dos etapas como se muestra en la **Figura 3.4**. Una segunda etapa también es esencial

ya que el mantenimiento de desalado requiere un largo período de tiempo para eliminar la suciedad y los sedimentos que se depositan en la parte inferior. Por lo tanto, la unidad de crudo puede estar en una etapa de la desaladora mientras la otra etapa es limpiada.

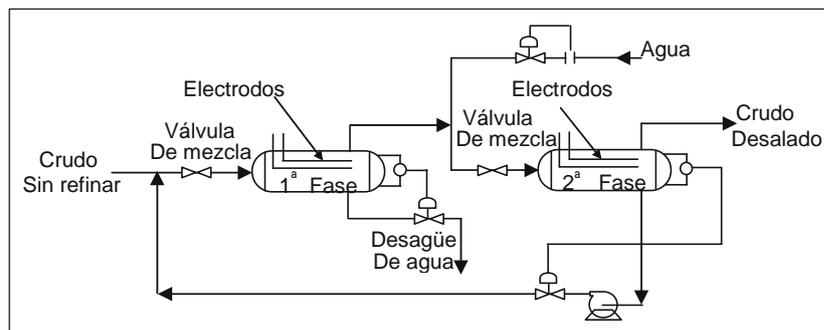


Figura 3.4 Esquema de desaladora de dos etapas. Fuente: Fundamentals of Petroleum Refining, Mohamed Fahim, Taher Al-Sahhaf, Amal Elkilani.

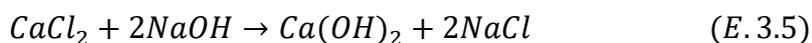
La eficiencia de la desaladora depende de las siguientes variables:

- Temperatura de desalación: La velocidad de sedimentación depende de la densidad y la viscosidad del crudo. Dado que el aumento de la temperatura disminuye la densidad y la viscosidad, la velocidad de sedimentación se incrementa con la temperatura crudo, la temperatura típica de desalación puede variar entre los 50 y 150°C.
- Relación de agua de lavado: La adición de agua al aceite crudo ayuda en la eliminación de la sal. Por lo tanto, el aumento de la tasa de agua de lavado aumenta la tasa de coalescencia. Dependiendo de la temperatura de desalado, se debe añadir una cantidad mínima de agua.
- Punto de inyección de agua de lavado: Por lo general, se inyecta el agua de lavado en la válvula mezcladora. Sin embargo, si se teme que la deposición de sal se pueda producir en los intercambiadores de precalentamiento, parte o la totalidad del agua de lavado se inyecta después de la bomba de alimentación crudo.



- Velocidad de inyección de los desemulsionante: los desemulsionantes son copolímeros con un extremo hidrófilo (es atraído por el agua y se une a la superficie de la gotita de agua), y estando el otro extremo hidrófobo (es atraído por el aceite). Cuando estos compuestos son adsorbidos en la superficie de las gotas, se estabilizan las gotas. El desemulsionante se añade al crudo después de la bomba de alimentación o antes de la válvula de mezcla a niveles entre 3 y 10 ppm del crudo.
- Tipo de agua de lavado: El agua de proceso, además de agua dulce se utiliza para el desalado. El agua debe ser relativamente suave con un pH en torno a 6. Debe estar libre de sulfuro de hidrógeno y amoníaco a fin de no crear más problemas de corrosión.
- La caída de presión en la válvula de mezcla: Mezclar el agua de lavado con el petróleo crudo es necesario con el fin de distribuir el agua y disolver cualquier cristal de sales en suspensión. La caída de presión a través de la válvula de mezcla determina la eficiencia del mezclado. Por otro lado, el proceso de mezcla produce las gotitas más finas (de diámetro más pequeño) que tienden a estabilizar la emulsión y hacer que la separación del agua sea más difícil. Por lo tanto, existe una “precaución” en la selección de la caída de presión adecuada a través de la válvula de mezcla. Se utiliza una caída de presión entre 0,5 y 1,5 bar (7,4 y 22 psi).

Una de las variables que no se menciona más arriba es la presión de la desaladora. El funcionamiento de la desaladora requiere que el crudo este en fase líquida durante el desalado. La presión típica de una desaladora es de 12 bares. Cuando las variables de control de procesos se ajustan adecuadamente, se puede lograr una eliminación de sal del 90% (2-5 PTB de sales en el relativo bruto desalado de crudo sin procesar). Con una operación de dos etapas el rechazo de sal puede alcanzar 99%. Cualquier sal restante se neutraliza por la inyección de hidróxido de sodio que reacciona con el cloruro de calcio y de magnesio para producir cloruro de sodio.



El NaCl no se hidroliza en el cloruro de hidrógeno corrosivo.

3.2.2. Columna de destilación atmosférica

A continuación, el crudo se calienta adicionalmente en intercambiadores de calor. El precalentamiento del crudo usando los productos obtenidos posteriormente calientes enfría dichos productos a la temperatura deseada para bombear a los tanques de almacenamiento. Esto es esencial para la economía de la unidad en términos de conservación y utilización de la energía. Por supuesto, el precalentamiento no es suficiente, ya que el crudo tiene que ser vaporizado parcialmente en la medida en que todos los productos, excepto el residuo atmosférico tienen que estar en la fase de vapor cuando el crudo entra en la columna de la destilación atmosférica. Por lo tanto, se requiere un horno para aumentar la temperatura hasta los 330°C y 385°C en función de la composición del crudo.

El crudo parcialmente vaporizado se transfiere a la zona de vaporización instantánea de la columna situada en un punto más abajo en la columna y por encima de lo que se llama la sección de agotamiento. La columna principal es típicamente de 50 de altura y está equipado con unos 30-50 platos de válvula. El vapor sube en enormes cantidades y en un alto caudal, lo que exige una columna de gran diámetro por encima de la zona de vaporización instantánea. En la parte inferior de la sección de agotamiento, el vapor se inyecta en la columna para despojar el residuo atmosférico de cualquier hidrocarburo ligero y para bajar la presión parcial de los vapores de hidrocarburos en la zona de flash. Esto tiene el efecto de bajar el punto de ebullición de los hidrocarburos y causa que más hidrocarburos alcancen el punto de ebullición y suban por la columna para ser finalmente condensado y retirado como corrientes laterales. Los vapores calientes suben a través de las bandejas por la columna, que se ponen en contacto con



el reflujo más frío hacia abajo de la columna. En el condensador de cabeza, los vapores se condensan y parte de la nafta ligera se devuelve a la columna como reflujo.

En la torre de destilación, el calor requerido para la separación es proporcionado por la entalpía de la alimentación. Pero el calor de separación tiene que ser eliminado de la torre, en este caso, por el condensador de cabeza y varias bombas a lo largo de la longitud de la torre. Las bombas de reflujo mueven un líquido desde un punto por debajo de un plato de corriente lateral que se enfría por la alimentación de crudo frío como parte del tren de intercambiadores de precalentamiento. Se devuelve entonces a la columna un par de platos por encima de los platos de drenaje. Este enfriamiento de reflujo circulante lleva a cabo una serie de tareas. En primer lugar, el líquido frío condensa más los vapores ascendentes proporcionando así más de reflujo para compensar la retirada de los productos de la columna. En segundo lugar, el calor se elimina de la columna a mayor temperatura. En tercer lugar, por el bombeo de corrientes se reduce la tasa de flujo de vapor a lo largo de la columna. Por lo tanto, la columna requerida es menor de la que sería necesaria sin bombeo. El inconveniente de utilizar más corrientes de recirculación por bombeo es que tienden a reducir el fraccionamiento.

El vapor superior se condensa en la parte superior de la torre por intercambio de calor con el crudo fresco que entra en la unidad y por el aire y agua de refrigeración. El producto líquido se llama nafta ligera de destilación directa. Parte de este producto se devuelve a la columna como un reflujo externo. En la parte inferior de la columna se retiran otros productos, tales como naftas pesadas, queroseno o combustible para aviones, LGO y HGO. Todos estos productos son retirados por encima de la bandeja de alimentación. El residuo atmosférico se retira de la parte inferior de la columna.

La unidad de destilación atmosférica puede ser vista desde el punto de vista ingenieril como una columna de destilación de múltiples componentes. De hecho, los programas de simulación comerciales para la unidad de destilación atmosférica lo tratan como un caso de destilación de múltiples componentes con pseudo-componentes sin



identificar, en lugar de los componentes definidos que se encuentran normalmente. Sin embargo, debido a que se trata de una mezcla de miles de compuestos y debido a la limitación de cualquier columna de destilación en términos de su capacidad para fraccionar estos componentes, hay aspectos operativos específicos que caracterizan el funcionamiento de la unidad de destilación atmosférica, como el cumplimiento de las especificaciones.

El grado de fraccionamiento en una unidad de crudo se determina por la distancia entre dos productos corrientes laterales adyacentes. Por lo tanto, podemos hablar de la brecha en el rango de punto de ebullición entre queroseno y LGO, por ejemplo. En el caso ideal, no habría solapamiento entre estos productos y el punto de ebullición del queroseno final sería el punto de ebullición inicial de la LGO. Sin embargo, si comparamos la destilación ASTM puntos de ebullición no da fraccionamiento perfecto, el punto final ASTM de queroseno es mayor que el punto de ebullición inicial de ASTM LGO. Esto se denomina solapamiento de fraccionamiento.

La determinación del punto inicial y final en el ensayo de laboratorio no siempre es posible o exacta, la brecha de fraccionamiento se define como la diferencia entre el punto de ebullición del producto y el punto de que el que el 95% del producto más ligero se ha evaporado. Cuando esta diferencia es positiva, tenemos una brecha que indica un buen fraccionamiento. Cuando la diferencia es negativa es una indicación de solapamiento de algunos de los productos. La figura 3.10 muestra el concepto de brecha y el solapamiento.

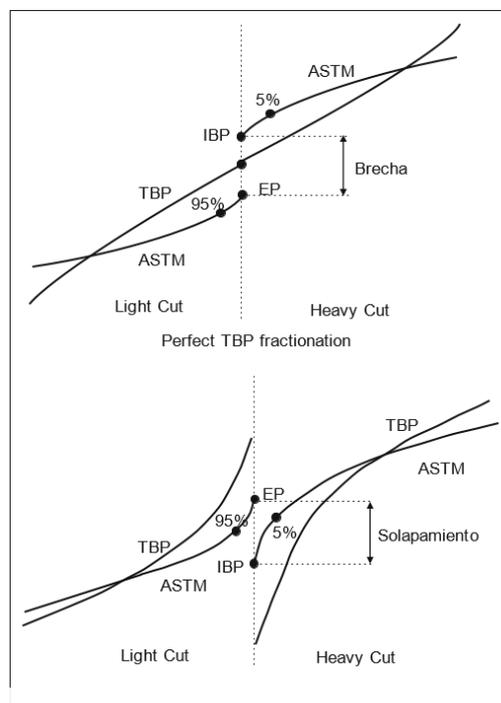


Figura 3.5 Descripción de brecha y solapamiento Fuente: Fundamentals of Petroleum Refining, Mohamed Fahim, Taher Al-Sahhaf, Amal Elkilani.

La calidad de fraccionamiento entre dos corrientes consecutivas se ve afectada por varios factores tales como el vapor y las tasas de flujo de líquido en la zona de la columna entre estas dos corrientes, el número de platos, y el calor extraído por la bomba de reflujo. La calidad del fraccionamiento se formula en términos de brecha o superposición de los productos. Para un perfecto fraccionamiento, se requiere una brecha cero. Esto significa que el punto final de ebullición de la fracción ligera será el punto inicial de ebullición de la fracción pesada y así sucesivamente.

Los puntos de corte en la unidad de destilación son controlados por la temperatura del vapor en la cabeza que determina la cantidad de vapor que pasa a los condensadores para producir nafta ligera y por la velocidad de flujo de los diversos productos directamente de la columna o las válvulas de corriente lateral. El control del



nivel de residuo atmosférico dentro de la columna determina su tasa de flujo y por lo tanto su punto de corte inicial.

La cantidad de nafta ligera está determinada por el punto de condensación de la nafta y su presión parcial, que está cerca de la temperatura de cabeza. Cambios en la velocidad de flujo de cualquier producto afecta a los puntos de corte del producto más pesado por debajo de ella. Por ejemplo, la reducción de la velocidad de flujo de queroseno, modificara los puntos de corte iniciales del LGO y HGO y el punto de corte inicial del residuo atmosférico. La velocidad de flujo de residuos, las tasas de reflujo interno también se ven afectados.

Por lo tanto, si el punto de corte de una corriente se cambia a través de un cambio en la tasa de extracción de cierto componente, la velocidad de flujo del producto más pesado junto a ella se debe cambiar en la parte posterior y en la misma cantidad con el fin de hacer los cambios en la corriente deseada solamente. Por ejemplo, si el punto final de queroseno se reduce por la disminución de la velocidad de flujo de queroseno por una cierta cantidad, la velocidad de flujo de LGO tiene que aumentarse en la misma cantidad.

La tasa de corriente lateral también afecta a la temperatura a la bandeja retirada y reduce el reflujo interno que sale de esa bandeja. La tasa de reflujo interno afecta el grado de fraccionamiento. Se puede incrementar aumentando la temperatura de salida del calentador, y mediante la reducción de la obligación de reflujo circulante en la sección inferior de la columna. Cuando menos calor es eliminado por el reflujo circulante inferior, más vapores estarán disponibles en la columna y más se produce reflujo interno que condensa los vapores.

Sobrecalentamiento

Con el fin de fraccionar el petróleo crudo en los diferentes productos, tiene que ser calentado a una temperatura entre 330 y 385 °C, dependiendo de la composición del crudo. El crudo parcialmente vaporizado se transfiere a la zona de vaporización



instantánea de la columna situada en un punto más abajo en la columna. La temperatura de salida del horno debe ser suficiente para vaporizar todos los productos retirados por encima de la zona de vaporización instantánea, además alrededor del 3-5% en volumen del producto de fondo. Este sobrecalentamiento tiene la función de proporcionar un lavado líquido a los vapores que suben la columna desde la zona de vaporización instantánea, y la mejora de fraccionamiento en las bandejas por encima de la zona de vaporización instantánea, mejorando así la calidad de la HGO y reducir el solapamiento con los productos de fondo debajo de la zona de calentamiento. Esto hace necesario que debe haber pocas bandejas en la región entre la zona de vaporización instantánea y la zona de extracción de HGO. El sobrecalentamiento proporciona la entrada de calor a la columna en exceso que es necesaria para separar por destilación los productos de cabeza. También evita la deposición de coque sobre las bandejas en la zona de lavado.

La temperatura de salida del horno se controla para mantener de coque dentro de los tubos del horno. Sin embargo, la composición del crudo juega un papel en la determinación de la temperatura máxima permitida. Petróleos parafínicos se fracciona más fácilmente que un crudo aromático o con base de asfalto. Por lo tanto, la temperatura de salida del horno para aceites crudos parafínicos es inferior a la de otros tipos de crudo.

Presión de la columna

La presión dentro de la columna de la unidad de destilación es controlada por la presión posterior del tambor de reflujo de cabeza a aproximadamente tiene una sobrepresión de 0,2-0,34 bar. La sobrepresión de la bandeja superior es 0,4-0,7 bar más alto que el tambor de reflujo. La sobrepresión de la zona de evaporación es generalmente 0,34 a 0,54 bares por encima de la bandeja superior.

Temperatura de cabeza

La temperatura de cabeza debe ser controlada para que sea 14 a 17 °C más alta que la temperatura del punto de condensación del agua a la presión cabeza de la



columna de modo que el agua no se condensa líquido en la columna. Esto es para evitar la corrosión debido al cloruro de hidrógeno disuelto en agua líquida (ácido clorhídrico).

Las columnas precalentamiento y Capacidad de la Columna

La velocidad del flujo de crudo en la unidad de destilación determina la capacidad de toda la refinería. Una columna de destilación está diseñada típicamente para 80% de carga, lo que significa que la unidad puede funcionar a un 20% rendimiento más que el valor de diseño. La capacidad de la columna está limitada por la velocidad de flujo de vapor con una velocidad entre 0,76 y 1,07 m/s. La velocidad del flujo de vapor aumenta a medida que los vapores se levantan de la zona de vaporización instantánea a la parte alta de la columna. Para mantener la velocidad del vapor dentro de los límites mencionados anteriormente, se instalan una serie de bombas en varios puntos a lo largo de la columna para extraer el calor de la columna. Como resultado se condensa el vapor ascendente y se reduce la velocidad del vapor.

Para ampliar la capacidad de crudo, la técnica más utilizada es la introducción de una columna calentamiento previo antes del calentador de crudo. El crudo después del precalentamiento por los productos calientes e intercambiadores de calor de reflujo circulante se destilan en una pequeña columna previa en la que se eliminan los productos más ligeros. Los fondos de la columna de precalentamiento se introducen en el calentador de crudo y luego a la columna de destilación. Las cantidades de los productos finales ligeros en el crudo son ahora menos, y esto reduce la carga de vapor de la columna. Aunque se aumenta el rendimiento de la unidad, el rendimiento del horno no se incrementa, ya que la tasa bruta que va al horno no se ve afectada debido a la eliminación de los extremos de ligeros. También se introducen columnas de precalentamiento en el diseño original de la unidad de destilación cuando el petróleo crudo es ligero.

3.2.3. Columna de destilación de vacío

Para extraer más destilados a partir del residuo atmosférico, la parte inferior de la columna de destilación atmosférica se envía a la columna de destilación al vacío. Los destilados de la unidad de vacío se clasifican como gasóleo ligero obtenido a vacío (VGO), gasóleo de vacío medio (MVGGO), y el gasóleo pesado de vacío (HVGO). Además, se produce un residuo de vacío. Si los destilados se alimentan al proceso de conversión de corriente abajo, el azufre, el metal y el contenido de asfaltenos se debe reducir por hidrotratamiento. En algunas refinerías todo el residuo atmosférico es hidroprocesado antes de la destilación al vacío. La unidad de vacío se puede utilizar también para producir materiales de alimentación como aceite de lubricación. Esto depende de la calidad de la alimentación de crudo.

- Descripción del proceso

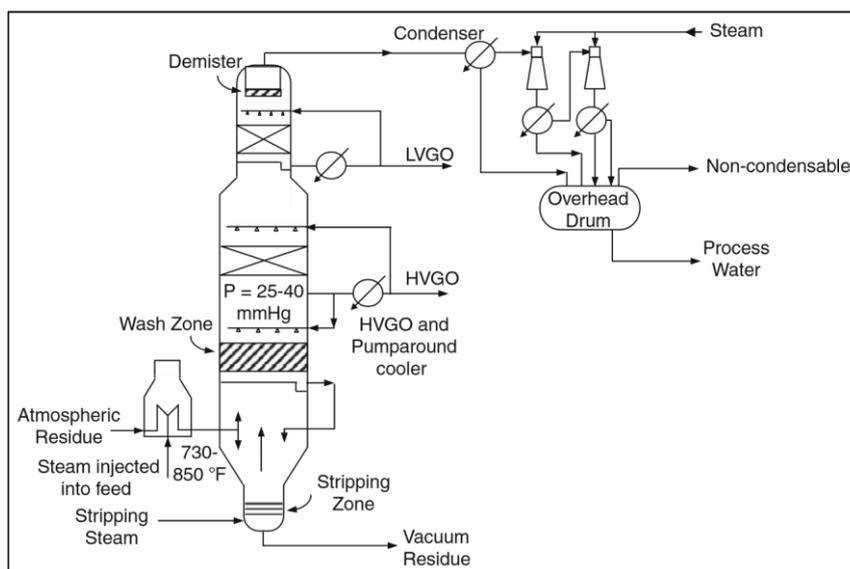


Figura 3.6 Diagrama de flujo de la unidad de destilación al vacío. Fuente: Fundamentals of Petroleum Refining, Mohamed Fahim, Taher Al-Sahhaf, Amal Elkilani.

El residuo atmosférico se envía directamente a la unidad de vacío después de la extracción de calor en el tren de intercambiadores de precalentamiento. La temperatura no debe estar por debajo de 150 °C para controlar la viscosidad necesaria para el flujo adecuado. A continuación, se calienta en varios intercambiadores de los productos



calientes. La temperatura final es de 380-415 °C. Para minimizar el craqueo térmico y coque, se inyecta vapor. El residuo atmosférico entra en la torre de vacío en la parte inferior de la columna. Las columnas de destilación de vacío están equipadas con zonas de intercambio de calor y de fraccionamiento. Esto es con el fin de reducir la caída de presión en la columna, que es necesario para crear un vacío en la sección inferior de la columna. La zona inferior está equipada con platos de válvula. Los vapores de la zona de vaporización instantánea pasan por una zona de lavado y de fraccionamiento donde los extremos pesados se condensan con HVGO. Más arriba, las secciones de columna (que consisten en una zona de intercambio de calor y fraccionamiento) están separados por corrientes de líquido de la recirculación por bombeo o el reflujo interno.

La columna de destilación al vacío tiene un sistema para crear el vacío utilizando cualquier combinación de eyectores y bombas. Los eyectores vuelven a comprimir los gases a través de una boquilla donde los vapores de la columna son aspirados de una sección de Venturi. La fase de vapor a la salida del eyector se condensa parcialmente en un intercambiador con agua de refrigeración. La fase líquida se envía a continuación al tambor de cabeza. La fase de vapor sale del condensador a otra etapa de expulsión-condensador.

Las bombas son similares al rotor de compresores de gas. Una bomba puede sustituir dos o tres etapas de eyectores en la destilación de vacío de tipo seco o húmedo. No utilizan vapor y pueden reducir significativamente los condensados acuosos ricos en hidrocarburos en un sistema que utiliza eyectores. Los sistemas con eyectores son mucho más flexible y rápido para poner en funcionamiento. Las mayores inversiones requeridas para la instalación de bombas se ven compensados por la reducción del consumo de vapor y menores costos utilización.

3.2.4. Producción en la unidad de destilación

A continuación, se calculará la producción de la unidad de destilación de una refinería ejemplo con una alimentación de 100000 barriles diarios. A través de las curvas



TBP se conocerá e porcentaje de volumen destilado del petróleo de alimentación y se podrán calcular los volúmenes de los distintos subproductos.

Tabla 3.1: Productos de la destilación. Realizado por Jose Luis Seco

Producto	% en volumen	temperatura True boiling (°C)	BPD	Peso especifico
Alimentación	100		100000	0,8685
Destilación atmosférica				
Gases de la refinería (C₁-C₂)	1,33		1330	0,635
Gases licuados del petróleo (GLP)	7,27	70	7270	0,680
Nafta ligera	7,93	130	7930	0,724
Nafta pesada	16,56	180	16560	0,754
Queroseno	8,05	240	8050	0,803
Diésel ligero (LGO)	6,83	290	6830	0,831



Diésel pesado (HGO)	6,99	340	6990	0,854
Destilación de vacío				
Gasoil de vacío	18,34	390	18340	0.910
Residuo de vacío	26,7	550	26700	0.960

3.3. Unidades de transformación

3.3.1. Alquilación

La alquilación es el proceso de producción de material de intervalo de la gasolina (alquilatos) a partir de olefinas tales como propileno (C_3), butilenos (C_4) y amileno (C_5), y el isobutano. El butileno es la olefina más ampliamente utilizado debido a la calidad del alquilato que produce. La tendencia actual hacia la eliminación del metil tert-butil éter (MTBE) ha resultado en una mayor atención a la tecnología de alquilación.

Los gases de refinería producidos a partir de diferentes unidades se recogen y se envían a la planta de gas. Las olefinas y el isobutano se separan y se usan como alimentación a la planta de alquilación (**Figura 3.7**).

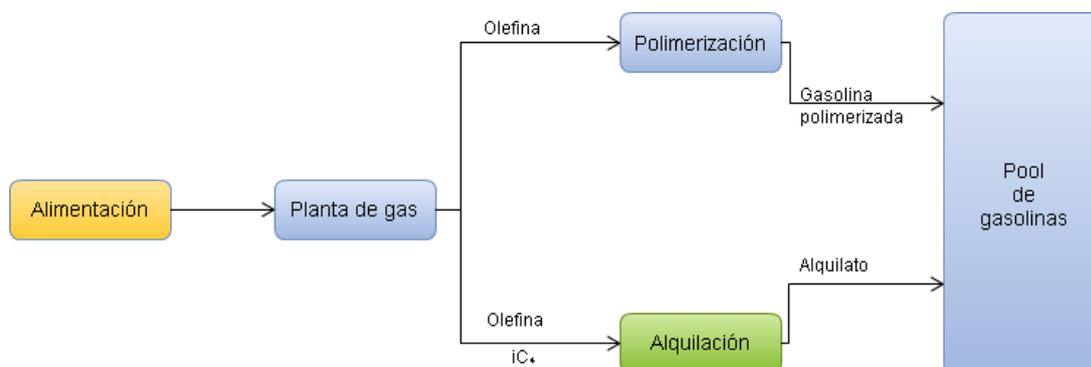


Figura 3.7 Diagrama del rol de la alquilación y la polimerización en la refinería. Fuente: Fundamentals of Petroleum Refining, Mohamed Fahim, Taher Al-Sahhaf, Amal Elkilani.

Un procedimiento alternativo es el procedimiento de polimerización en el que polímero se forma a partir de olefinas que no han reaccionado. Ambas unidades de alquilación y polimerización producir gasolina que pueden ser enviadas al *pool* de gasolinas. La gasolina reformulada requiere un bajo contenido de olefina. Esto hace que la gasolina de polímero no sea un producto deseado para la mezcla. El número de octano de una gasolina de polímero es mucho menor que los valores correspondientes obtenidos a partir de alquilación. Por este motivo las unidades de alquilación se han impuesto a las de polimerización.

- **Procedimiento de alquilación**

La alquilación es catalizada por un ácido fuerte, ya sea sulfúrico (H_2SO_4) o fluorhídrico (HF). En la ausencia de catalizadores, alquilación entre el isobutano y la olefina debe ejecutarse bajo condiciones severas, tales como $T=500\text{ }^{\circ}C$ y $P = 200-400$ bares. En presencia de un catalizador ácido, la temperatura de reacción será menor de $50\text{ }^{\circ}C$, y la presión será inferior a 30 bares. La principal diferencia en el uso del ácido es que el isobutano que es bastante insoluble en H_2SO_4 pero razonablemente soluble en HF. Esto requiere el uso de altas proporciones de isobutano / olefina para compensar la baja solubilidad en H_2SO_4 . Además, la reacción debe ocurrir a baja temperatura.

El proceso de alquilación consiste en la reacción de los hidrocarburos (olefinas tales como C_4) en forma líquida y a baja temperatura y con una alta proporción de isobutano (iC_4). Los productos de la reacción son enviados a un sedimentador de ácido para que el ácido sea reciclado de nuevo en el reactor. A continuación, se separan los productos, en propano GLP y n-butano y el alquilato.

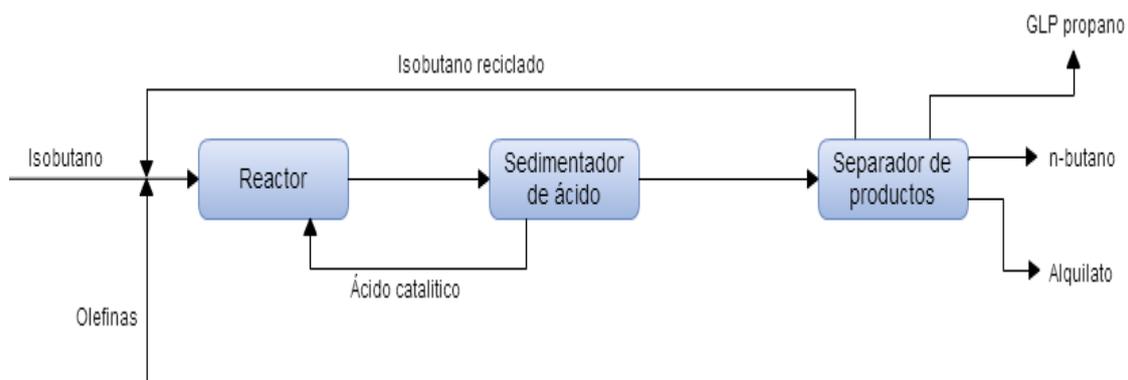


Figura 3.8 Diagrama de bloques del proceso de alquilación. Fuente: Fundamentals of Petroleum Refining, Mohamed Fahim, Taher Al-Sahhaf, Amal Elkilani.

Hay dos procesos de alquilación con ácido sulfúrico disponibles industrialmente. Estos son el proceso de auto-refrigeración con licencia de Exxon y la refrigeración efluente proceso de licencia de Stratford. La principal diferencia entre los dos procesos está en el diseño del reactor. En el proceso de auto-refrigeración, la evaporación de iC_4 y C_4 induce el enfriamiento de la emulsión en el reactor. En el proceso de refrigeración efluente, una unidad de refrigeración proporciona refrigeración al reactor.

La unidad de auto-refrigeración. La olefina se alimenta al primer reactor de cascadas, junto con el ácido reciclado y del refrigerante. Los gases evaporados se comprimen y se alimentan de nuevo al reactor junto con la nueva alimentación de olefina que también se enfría por esta corriente. El reactor funciona a una presión de 90 kPa y a una temperatura de $5^{\circ}C$ durante un máximo de 40 minutos.



En el proceso Stratco, el reactor opera a una presión mayor de 420 kPa, para evitar la evaporación de los hidrocarburos, y a una temperatura de 10 °C. Una sección de tratamiento de efluente se utiliza para eliminar el ácido libre y azufre para evitar la corrosión y el ensuciamiento. Posteriormente se purga y se neutraliza el ácido gastado. Un impulsor emulsiona la mezcla de hidrocarburos-ácido alrededor de 20 a 35 min.

La concentración de la relación isobutano iC_4/C_4 tiene un papel importante en la calidad del alquilato producido y la cantidad de consumo de ácido sulfúrico. A continuación, se explican las razones:

La alta concentración de isobutano (iC_4) impide la polimerización de olefinas lo que se traduce en baja calidad de alquilato y alto consumo de ácido.

La solubilidad del isobutano es mucho menor que la del butano. Por lo tanto, se requiere una alta concentración de isobutano en los hidrocarburos mixtos para compensar su solubilidad.

La velocidad de formación de alquilato aumenta mientras que la tasa de formación de alquilato pesado indeseable disminuye a medida que aumenta iC_4

A medida que aumenta isobutano, el alquilato aumenta MON y el consumo de ácido sulfúrico disminuye.

Por todas estas razones, la proporción de iC_4/C_4 se mantiene en operaciones industriales entre 5: 1 y 15: 1. Dentro de un reactor con alta circulación, esta relación se convierte 100-1000: 1.

Producción de la unidad de alquilación

Los cálculos de balance de materia detallada usando factores de rendimiento es difícil de realizar para los procesos de alquilación industriales. Se producen un gran número de reacciones secundarias, y es difícil determinar el volumen con precisión.



Hidrocarburos tales como C_3 , C_4 y C_5 , pueden producirse a partir de la reacción del iC_4 con la olefina correspondiente. Por ejemplo, C_3 se produce a partir de la siguiente reacción:



Como alternativa a los balances de materia, para los procesos de alquilación se llevan a cabo utilizando factores empíricos (Gary y Handwerk, 1994).

Tabla 3.2: Factores empíricos de producción de alquilato. Fuente: Fundamentals of Petroleum Refining, Mohamed Fahim, Taher Al-Sahhaf, Amal Elkilani.

	C_3^-	C_4^-	C_5^-
$\frac{V \text{ alimentación}}{V \text{ producción}}$	1,234	1,200	1,158
Producto	vol%	vol%	vol%
C_3	14,15	–	–
nC_4	–	6,93	–
nC_5	3,40	3,71	21,80
Alquilato	75,66	82,36	70,23
Alquilato pesado	5,98	6,48	6,95
Residuo	0,811	0,52	1,02

La producción de GLP directa de la torre de destilación de la refinería ejemplo, con una alimentación de 100000 BPD, es de 7280 barriles, además también se produce GLP en la unidad FCC por lo que a la unidad de destilación llegan 8000 barriles con una proporción del 80% en olefinas. La composición del GLP es de 66,25% propeno; 30,62% buteno y un 2 % penteno.



Tabla 3.3: Producción de alquilatos. Realizado por Jose Luis Seco

	C_3^- (BPD)	C_4^- (BPD)	C_5^- (BPD)
V Alimentación	4240	1960	128
V Producción	3436	1633	111
Propano	486		
Butano		113	
Alquilato	2805	1450	85

3.3.2. Reformado catalítico

El reformado catalítico de la nafta pesada constituye una fuente muy importante de productos con un número de alto octanaje que son componentes clave en la producción de gasolina.

El reformado catalítico es el proceso de transformación de hidrocarburos C_7-C_{10} con un bajo número de octano a compuestos aromáticos y iso-parafinas que tienen números de alto octanaje. Es un proceso altamente endotérmico que requiere grandes cantidades de energía. El proceso se puede operar en dos modos: un modo de alta severidad para producir principalmente compuestos aromáticos (80 a 90 % en volumen) y un modo de severidad media para producir gasolina de octanaje alto (70% de contenido de compuestos aromáticos).

La alimentación se caracteriza por el factor de caracterización de Watson (K), naftenos (N) % en volumen de compuestos aromáticos y (A) % en volumen. Además, los puntos de ebullición inicial (IBP) y final (EP). La alimentación puede ser también



caracterizada por la familia de hidrocarburos y su número de átomos de carbono. Alimentaciones nafténicas dan un rendimiento mucho más alto que los alimentos parafínicos. La alimentación principal proviene de la nafta pesada tratada con hidrógeno, y un poco de alimentación proviene de la nafta de coquización tratada con hidrógeno.

- **Papel del reformado en la refinería**

El reformado catalítico es una de las principales unidades para la producción de gasolina en las refinerías. Puede producir 37% en peso del conjunto total de gasolina. Otras unidades tales como la unidad de craqueo catalítico de lecho fluido (FCC), unidad de alquilación, también contribuyen a este *pool*.

La nafta de destilación directa de la unidad de destilación de crudo se hidrotratado para eliminar el azufre, nitrógeno y oxígeno que todos pueden desactivar el catalizador de reformado. La nafta hidrotratada (HTN) se fracciona en nafta ligera (LN), que es principalmente C₅-C₆, y nafta pesada (HN), que es principalmente hidrocarburos C₇-C₁₀. Es importante eliminar C₆ de la alimentación del reformador porque va a formar benceno que es cancerígeno en la combustión. Nafta ligera (LN) se isomeriza en la unidad de isomerización (I). El hidrógeno, producido en el reformador se puede reciclar en el hidrotratamiento de nafta, y el resto se envía a otras unidades exigentes hidrógeno.

- **Termodinámica de reacciones de reformado poner viñeta**

Las reacciones de deshidrogenación son la principal fuente de producto de reformado y se considera que son las reacciones más importantes de la reforma. Estos son altamente reacciones endotérmicas y requieren una gran cantidad de calor para mantener la reacción en marcha. Por esta razón tres reactores se utilizan por lo general en el proceso de reformado con el calentamiento del producto de cada reactor antes de entrar en la otra



Las reacciones de deshidrogenación son reversibles y equilibrio se establece en base a la temperatura y la presión. Por lo general es importante para calcular la conversión de equilibrio para cada reacción. En la reforma, se requiere una alta temperatura de alrededor de 500 °C (932F) y una presión de hidrógeno de baja. La presión parcial mínima de hidrógeno se determina por la cantidad de la conversión de compuestos aromáticos deseado

Producción de la unidad de reformado

Los balances de materia del reformado se desarrollan experimentalmente, obteniendo factores de correlación en un rango de 0,990 -0,999.

En la siguiente tabla de producción se partirá de los destilados de la refinería ejemplo con una alimentación de 100000BPD

Tabla 3.4: Producción en la unidad de reformado. Realizado por Jose Luis Seco

Alimentación	BPD
LSR	3995
HSR	16560
TOTAL	20555
Salida	
Gasolina reformada	20320
HSR	205

3.3.3. Isomerización

La isomerización es un caso particular de reformación, donde los hidrocarburos parafínicos isomerizan a los ramificados. La isomerización es el proceso en el cual las parafinas de cadena lineal de bajo RON (C₆, C₅ y C₄) se transforman, con un catalizador



adecuado, en cadenas ramificadas con el mismo número de carbono y alto octanaje. La nafta hidrotratada (HTN) se fracciona en nafta pesada entre los 90 y 190 °C y se utiliza como alimentación a la unidad de reformado. La Nafta ligera C₅ se utiliza como una alimentación a la unidad de isomerización. Hay dos razones para esto fraccionamiento: la primera es que los hidrocarburos ligeros tienden a hidrocraquear en el reformador. La segunda es que los hidrocarburos C₆ tienden a formar benceno en el reformador. Las especificaciones de gasolina requieren un valor muy bajo de benceno debido a su efecto cancerígeno

Las reacciones de isomerización son ligeramente exotérmicas por lo que el reactor funciona en modo de equilibrio. No hay ningún cambio en el número de moles y por lo tanto la reacción no se ve afectada por el cambio de presión. El funcionamiento del reactor es a 130 °C. La isomerización es una reacción reversible y ligeramente exotérmica:



La conversión a iso-parafina no es completa ya que la reacción es de conversión en equilibrio limitado. No depende de la presión, pero se puede aumentar al disminuir la temperatura. Sin embargo, operando a bajas temperaturas se reducirá la velocidad de reacción. Por este motivo, debe utilizarse un catalizador muy activo.

Hay dos tipos de catalizadores de isomerización: el estándar Pt/clorado de alúmina con alto contenido de cloro, que se considera muy activo, y el catalizador Pt/zeolita.

Con el catalizador estándar (Pt/clorado de alúmina) tiene una naturaleza bifuncional que consiste en alúmina altamente clorada (8-15 w% Cl₂) responsable de la función ácida del catalizador y el platino (0,3-0,5% en peso) que se deposita en la matriz de alúmina. El platino en presencia de hidrógeno evitará que se deposite el coque, lo que garantiza una alta actividad del catalizador. La reacción se realiza a baja temperatura a alrededor de 130 °C para mejorar el rendimiento de equilibrio.



El catalizador de isomerización estándar es sensible a las impurezas tales como agua y azufre lo que va a envenenar el catalizador y reducir su actividad. Por esta razón, la alimentación debe ser hidrotratada antes de la isomerización. Además, el tetracloruro de carbono se debe inyectar en la alimentación para activar el catalizador. La presión del hidrógeno en el reactor tendrá como resultado la elución de cloro del catalizador como el cloruro de hidrógeno.

El rendimiento de la isomerización de reformado de naftas ligeras suele ser muy alta (> 97% en peso).

3.3.4. Cracking catalítico en lecho fluido (FCC)

La unidad de cracking catalítico en lecho fluido (FCC) es el corazón de la refinería y es donde corrientes pesada de petróleo de bajo valor tales como gasóleo de vacío (VGO) se actualiza en productos de mayor valor, principalmente gasolina y olefinas C3 / C4, que pueden ser utilizadas en la unidad de alquilación para la producción de gasolina. El proceso FCC ha estado en funcionamiento durante más de 60 años durante los cuales se ha producido una gran cantidad de desarrollos. Principales novedades se han producido en dos áreas: nuevos catalizadores y nuevos diseños de reactor y regenerador. El FCC original también ha sido desarrollado para mejorar el rendimiento, control de emisiones y la capacidad de adaptación para diferentes crudos. La unidad de FCC depende principalmente de la circulación de un catalizador de zeolita de la alimentación en reactor durante unos segundos. Los productos craqueados se desacoplan de los sólidos y son llevados a una columna de destilación para la separación de los productos deseados. El catalizador se hace circular de nuevo en el regenerador donde se quema el coque y el catalizador es regenerado. La combustión del coque genera el calor necesario para llevar a cabo la reacción generalmente endotérmica.

En una refinería típica, el FCC se instala principalmente para producir gasolina. La FCC también produce olefinas y GLP. Las olefinas se pueden utilizar para la alquilación y producción de MTBE. Algunas unidades de FCC pueden ser dedicados a la producción de productos petroquímicos.



- **Materia prima y los productos de FCC**

La principal materia prima utilizada en una unidad de FCC es el gasóleo de ebullición entre 316 °C y 566 °C. Este gasóleo se puede considerar mezcla de aromáticos, nafténicos y parafínicos. También hay cantidades variables de contaminantes tales como azufre, nitrógeno y metales en particular en las fracciones de mayor punto de ebullición. Estas diferencias en la composición de la alimentación y en contaminantes afectan a las condiciones de funcionamiento requeridas para obtener rendimientos deseados. Para proteger el catalizador, es necesario un tratamiento previo por hidrotratamiento con el fin de eliminar los contaminantes y mejorar los rendimientos.

El residuo atmosférico, es desulfurado primero, el residuo de vacío también debe ser desulfurado y puede ser desasfaltados antes de ser utilizado en la FCC. También existen FCC especiales (RFCCs) que están diseñados para manejar este tipo de alimentaciones pesadas.

La reacción principal en el FCC es el craqueo catalítico de parafinas, olefinas, naftenos y cadenas de compuestos aromáticos. Una red de reacciones que se producen en el FCC se ilustra en la Figura 3.9. El VGO se somete al 'cracking primario' "produciendo gasolina y LCO. Una reacción secundaria se produce también, que debe ser limitada, esta última reacción da lugar a la formación de coque (necesario para proporcionar calor para la regeneración del catalizador).

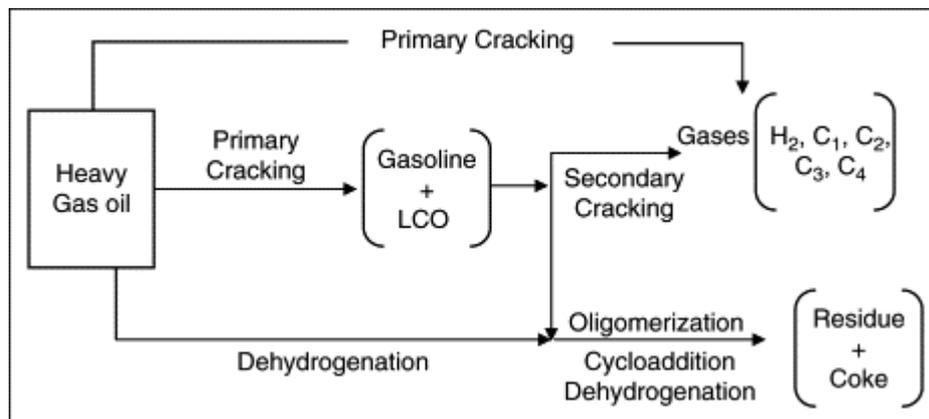


Figura 3.9 Diagrama de bloques de las reacciones del FCC. Fuente: Fundamentals of Petroleum Refining, Mohamed Fahim, Taher Al-Sahhaf, Amal Elkilani.

Producción de la unidad FCC

El balance de materia alrededor del reactor es la ecuación:

$$m_f + s_{in} + m_{cat} = \sum_{i=1}^p m_i + s_{out} + m_{scat} \quad (E.3.7)$$

Donde:

p es el número total de productos de vapor

Reactor de entrada:

Alimentación de gasóleo (VGO) m_f (BPD)

Inyección de vapor: s_{in} (BPD)

El catalizador regenerado: m_{cat} (BPD)

Reactor de salida:

Las masas de los productos m_i , se calcula a partir de correlaciones de rendimiento de la FCC. Estas correlaciones requieren algunas propiedades de la alimentación, tales como: API, contenido de azufre y el grado de severidad expresan como la conversión. (BPD)



Circulación del catalizador gastado m_{scat} (BPD)

El vapor presente en los productos craqueados, S_{out} (BPD)

Y suponiendo S_{in} no se condensa y está presente en los productos de vapor que sale a la misma velocidad ($S_{in} = S_{out}$). M_i es la masa de cada producto que se puede calcular utilizando las correlaciones de FCC. El coque producido es debido al catalizador agotado. Así

$$m_{coque} = m_{scat} - m_{cat} \quad (E.3.8)$$

Debido a lo anterior se puede reescribir la ecuación como sigue:

$$m_f = \sum_{i=1}^p m_i + m_{coke} \quad (E.3.9)$$

En nuestro caso de estudio, para una refinería con una alimentación de 100000 BPD:

Tabla 3.5: alimentación de la unidad FCC. Realizado por Jose Luis Seco.

	BPD
Gasoil atmosférico	6990
Gasoil ligero de vacío	18340
Gasoil pesado de vacío	26700
Total	52030

Experimentalmente con una ratio de catalizador/gasoil =4 obtenemos los siguientes valores de conversión



Tabla 3.6: Factores empíricos de conversión de gasolina FCC. Fuente: Fundamentals of Petroleum Refining, Mohamed Fahim, Taher Al-Sahhaf, Amal Elkilani.

Tiempo en el reactor(min)	Conversión (%)
6	82,38
3	71,18
1,5	62,04

En la refinería del modelo se optará por un tiempo en el reactor de tres min, por lo que la producción final de:

$$52030 \times 71,18\% = 37035 \text{ BPD}$$

3.4. *Pool de gasolinas*

Esta es la parte final de la refinería, aquí llegan todas las gasolinas que vienen desde las distintas operaciones de la refinería y se añaden los aditivos finales que permitan su comercialización de acuerdo con la demanda y la legislación.

En esta unidad se desarrolla el modelo de optimización de este proyecto

Al *pool* llegan como se ha visto anteriormente cuatro tipos de gasolinas, además se añadirán aditivos para tratar las características deseadas



Tabla 3.7: Caudales de entrada al *pool* de gasolinas. Realizado por Jose Luis Seco.

Entrada de gasolinas		Cantidad(BPD)
Gasolina de destilación	LSR	3965
	HSR	205
Gasolina de alquilación	AC3	2805
	AC4	1450
	AC5	88
Gasolina de reformado	GR	20320
Gasolina FCC	FCC	37035

Tabla 3.8: Aditivos que se añaden a la gasolina. Realizado por Jose Luis Seco.

Entrada de aditivos		Característica
MTBE		Numero de octano
N-butano	nC4	RVP



CAPÍTULO 4. ESPECIFICACIONES DE LA DEMANDA

Contenido

4.1	Introducción	108
4.2	Legislación aplicada a las gasolinas	108
4.3	Características de la demanda en la fabricación y transporte	112
4.4	Característica que demandan los consumidores	116
4.4.1	Medioambientales y saludables	116
4.4.2	Gasolinas Premium	116



4.1. Introducción

La gasolina es una mezcla de hidrocarburos que se utiliza en los motores de combustión interna. Para el funcionamiento adecuado del motor, la gasolina debe cumplir unas especificaciones determinadas que vienen demandadas por tres agentes distintos:

- La normativa específica, normativa Europea o española o la que se rija en el país en cuestión.
- Las características que permiten su propia fabricación, transporte y venta de manera segura.
- Las características demandadas por los consumidores.

Estos puntos se desarrollarán posteriormente.

4.2. Legislación aplicada a las gasolinas

Tabla 4.1: Legislación aplicable a la gasolina. Fuente: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente.

Acto	Entrada en vigor	Plazo de transposición en los Estados miembros	Diario Oficial de la Unión Europea
Directiva 98/70/CE	28.12.1998	1.7.1999	DO L 350 de 28.12.1998, pp. 58-68
Acto(s) modificativo(s)	Entrada en vigor	Plazo de transposición en los Estados miembros	Diario Oficial de la Unión Europea
Directiva 2000/71/CE	4.12.2000	1.1.2001	DO L 287 de 14.11.2000, pp. 46-50
Directiva 2003/17/CE	22.3.2003	30.6.2003	DO L 76 de 22.3.2003, pp. 10-19



Reglamento (CE) no 1882/2003	20.11.2003	—	DO L 284 de 31.10.2003, pp. 1-53
Directiva 2009/30/CE	25.6.2009	31.12.2010	DO L 140 de 5.6.2009, pp. 88-113

Las especificaciones vigentes en España de los productos petrolíferos estaban recogidas en múltiples Reales Decretos (1485/1987, 398/1996, 1728/1999, 287/2001, 785/2001, etc.).

Todos ellos han sido derogados por el Real Decreto 1700/2003, de 15 de diciembre, por el que se fijan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo, y el uso de biocarburantes (BOE 24-12-2003).

Éste ha sido a su vez modificado por el Real Decreto 942/2005 para prohibir la venta de gasolina sustitutiva a partir del 1 de enero de 2009 (BOE 03-08-2003).

Todos estos Reales Decretos son transcripciones de la correspondiente normativa europea.

La Unión Europea (UE) introduce especificaciones ambientales que prohíben la comercialización de gasolina con plomo y que limitan la cantidad de azufre presente en los combustibles diésel con el fin de mejorar la calidad del aire y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI).

Junto con los actos modificativos, establece las especificaciones técnicas que se aplicarán a la gasolina, el gasóleo y los biocarburantes empleados en el transporte por carretera, así como los gasóleos empleados por maquinaria móvil no viaria.

Los países de la UE únicamente pueden comercializar gasolina que cumpla con las especificaciones aplicables a la comercialización de combustibles en la UE (indicadas en el anexo I de esta directiva).



Los países de la UE únicamente pueden seguir comercializando gasolina con un contenido muy reducido de plomo para su uso en vehículos antiguos. El contenido en plomo no debe superar los 0,15 g/l y su comercialización no puede representar más del 0,03 % del total de ventas.

Determinados países de la UE tienen la opción de comercializar gasolina con una presión de vapor superior en el período estival si la temperatura es baja o si la gasolina presenta contenidos más altos de etanol (lo que ocasiona una menor presión de vapor). La Comisión Europea debe evaluar la pertinencia y la duración de estas excepciones.



Tabla 4.2: Características legales gasolina 95. Fuente: Directiva 2009/30/CE. Anexo 1

ESPECIFICACIONES MEDIOAMBIENTALES DE LOS COMBUSTIBLES COMERCIALIZADOS PARA SU USO EN VEHÍCULOS EQUIPADOS CON MOTOR DE ENCENDIDO POR CHISPA

Tipo: **gasolina**

Parámetro ⁽¹⁾	Unidad	Límites ⁽²⁾	
		Mínimo	Máximo
Índice de octanos-research		95 ⁽³⁾	—
Índice de octanos motor		85	—
Presión de vapor durante el período estival ⁽⁴⁾	kPa	—	60,0 ⁽⁵⁾
Destilación:			
— evaporado a 100 °C	% v/v	46,0	—
— evaporado a 150 °C	% v/v	75,0	—
Análisis de los hidrocarburos:			
— olefinas	% v/v	—	18,0 ⁽⁶⁾
— aromáticos	% v/v	—	42,0
— benceno	% v/v	—	1,0
Contenido de oxígeno	% m/m	—	2,7
Compuestos oxigenados:			
— metanol (deberán añadirse agentes estabilizadores)	% v/v	—	3
— etanol (podrían ser necesarios agentes estabilizadores)	% v/v	—	5
— alcohol isopropílico	% v/v	—	10
— alcohol terc-butílico	% v/v	—	7
— alcohol isobutílico	% v/v	—	10
— éteres que contengan 5 átomos o más de carbono por molécula	% v/v	—	15
— otros compuestos oxigenados ⁽⁷⁾	% v/v	—	10
Contenido de azufre	mg/kg	—	150
Contenido de plomo	g/l	—	0,005

⁽¹⁾ Los métodos de prueba serán los especificados en la norma EN 228:1999. Los Estados miembros podrán adoptar métodos analíticos especificados en sustitución de la norma EN 228:1999, siempre que pueda demostrarse que ofrecen al menos la misma exactitud y el mismo nivel de precisión que los métodos analíticos a los que sustituyen.

⁽²⁾ Los valores indicados en la especificación son "valores reales". Para establecer los valores límite se ha recurrido a la norma ISO 4259 "Petroleum products — Determination and application of precision data in relation to methods of test", y para determinar un valor mínimo se ha tenido en cuenta una diferencia mínima de 2 R por encima de cero (R = reproductibilidad). Los resultados de las mediciones individuales deben interpretarse con arreglo a los criterios descritos en la norma ISO 4259 (publicada en 1995).

⁽³⁾ Podrá comercializarse gasolina normal sin plomo con un índice de octanos motor mínimo de 81 y un índice de octanos-research mínimo de 91.

⁽⁴⁾ El período estival comenzará no más tarde del 1 de mayo y no terminará antes del 30 de septiembre. Para los Estados miembros que tengan condiciones árticas o inviernos rigurosos, el período estival comenzará no más tarde del 1 de junio y no terminará antes del 31 de agosto.

⁽⁵⁾ En los Estados miembros que tengan condiciones árticas o inviernos rigurosos, la presión de vapor no excederá de 70 kPa en la temporada estival.

⁽⁶⁾ Podrá comercializarse gasolina normal sin plomo con un contenido máximo de olefina del 21 % v/v.

⁽⁷⁾ Otros monoalcoholes y éteres con punto de ebullición final no superior al establecido en EN 228:1999.



A la vista de lo anterior se expone que la normativa europea solo limita dos características técnicas, el número de octano y la presión de vapor, el resto de características limita las sustancias que forman la gasolina, controlando así los gases que salgan de su combustión.

4.3. Características de la demanda en la fabricación y transporte.

La calidad del petróleo que entra en la refinería es un agente clave en todo el proceso de refino. Un petróleo ligero, grados API altos, producirá mayor cantidad de gasolina, además de que contiene compuesto más ligeros aprovechando una mayor cantidad del petróleo. Por el contrario, con un crudo pesado la cantidad de gasolina producida será más limitada y el residuo será mayor. El proceso de refino será más complejo, se deberá eliminar un mayor contenido en azufre y la gasolina tendrá más contenido de partes metálicas, aunque esto rara vez llega a tener una concentración tan alta como para dar problemas.

Por otro lado, cada unidad de la refinería ha sido diseñada para un caudal de trabajo, pero los caudales de entrada dependen también del crudo de entrada, esto hace que, dependiendo del crudo de entrada, las unidades deberán trabajar con un mayor o menor caudal. En la mezcla final estos desequilibrios en las etapas harán que se dé prioridad a una entrada u otra, aunque esto influya en la cantidad de aditivo final a añadir.

En cuanto al transporte, en España, la Compañía Logística de Hidrocarburos, CLH S.A., y su compañía filial, CLH Aviación S.A., es la única empresa española habilitada al transporte y almacenamiento de productos petrolíferos. La compañía tiene 85 años de historia, ya que procede de la antigua CAMPSA (Compañía Arrendataria del Monopolio de Petróleos).



El Grupo CLH actúa de intermediario entre las refinerías y los consumidores, acercando los diferentes productos petrolíferos a los usuarios.

En cada una de las fases del proceso de almacenamiento y transporte, la compañía toma muestras del combustible y las analiza, para garantizar que cumplen las más estrictas especificaciones de calidad. Que son observadas en las siguientes tablas.

Tabla 4.3: Características de transporte gasolina 95. Fuente: CLH

CARACTERÍSTICAS GASOLINA 95	UNIDADES	LÍMITES
Densidad a 15°C	kg/m ³	720 a 775
Índice de octano Research (RON)	RON	95,0 a 97,9
Índice de octano Motor (MON)	MON	mínimo 85,0
Presión de vapor (VP) Verano Invierno	kPa	45 a 60 50 a 74
Destilación: Evaporado a 70 °C (E70) Verano Invierno Evaporado a 100 °C Verano Invierno Evaporado a 150 °C Punto final Residuo	% V/V % V/V % V/V % V/V % V/V % V/V % V/V % V/V	20 a 45 22 a 47 46 a 69 46 a 69 mínimo 75 máximo 210 máximo 2
VLI (10VP + 7E70)	-	máximo 980
Tipos de hidrocarburos: Olefinas Aromáticos	% V/V % V/V	máximo 18,0 máximo 35,0
Contenido de benceno	% V/V	máximo 1,0
Contenido de oxígeno: Verano Invierno	% m/m	máximo 2,10 máximo 2,10



Contenido de oxigenados:		
Metanol	% V/V	máximo (11)
Etanol	% V/V	máximo (11)
Alcohol iso-propílico	% V/V	máximo (11)
Alcohol iso-butílico	% V/V	máximo (11)
Alcohol ter-butílico	% V/V	máximo (11)
Éteres con 5 o más átomos de carbono	% V/V	máximo (11)
Otros oxigenados	% V/V	máximo (11)
Contenido de azufre	mg/kg	máximo 10
Contenido de plomo	g/l	máximo 0,005
Corrosión al cobre (3h a 50°C)	escala ASTM	máximo 1b
Estabilidad a la oxidación	minutos	mínimo 360
Contenido de gomas actuales (lavadas)	mg/100 ml	máximo 5
Contenido de fósforo		
Contenido de manganeso	mg/l	máximo 2
Aspecto		claro y brillante

Tabla 4.4: Características de transporte gasolina 98. Fuente: CLH

CARACTERÍSTICAS GASOLINA 98	UNIDADES	LÍMITES
Densidad a 15°C	kg/m ³	720 a 775
Índice de octano Research (RON)	RON	mínimo 98,0
Índice de octano Motor (MON)	MON	-
Índice de octano ponderado [(RON + MON) / 2]	(RON+MON) / 2	mínimo 93,0
Presión de vapor (VP)	kPa	
Verano		45 a 60
Invierno		50 a 80
Destilación:		
Evaporado a 70 °C (E70)		
Verano		
Invierno		
Evaporado a 100 °C	% V/V	20 a 48
Evaporado a 150 °C	% V/V	22 a 50
Punto final	% V/V	46 a 71
Residuo	% V/V	mínimo 75,0
	°C	máximo 210
	% V/V	máximo 2
VLI (10VP + 7E70)	-	máximo 1050



Tipos de hidrocarburos:		
Olefinas	% V/V	máximo 18,0
Aromáticos	% V/V	máximo 35,0
Contenido de benceno	% V/V	máximo 1,0
Contenido de oxígeno:	% m/m	máximo 2,7
Contenido de oxigenados:		
Metanol	% V/V	máximo (10)
Etanol	% V/V	máximo (10)
Alcohol iso-propílico	% V/V	máximo (10)
Alcohol iso-butílico	% V/V	máximo (10)
Alcohol ter-butílico	% V/V	máximo (10)
Éteres con 5 o más átomos de carbono	% V/V	máximo (10)
Otros oxigenados	% V/V	máximo (10)
Contenido de azufre	mg/kg	máximo 10
Contenido de plomo	g/l	máximo 0,005
Corrosión al cobre (3h a 50°C)	escala ASTM	máximo 1b
Estabilidad a la oxidación	minutos	mínimo 360
Contenido de gomas actuales (lavadas)	mg/100 ml	máximo 5
Contenido de fósforo		
Contenido de manganeso	mg/l	máximo 2
Aspecto		claro y brillante

En las anteriores tablas se aprecia que son más restrictivas con el RVP que en la legislación. Esto es debido a que el RVP es la caracteriza más importante para el transporte y almacenamiento, y evita, por un lado, la pérdida de material y por el otro la creación de una atmosfera explosiva por los gases que se evaporan del combustible. Además, se observa la variación del RVP dependiendo de la temporada del año, para que el trasporte no se vea afectado por las temperaturas exteriores dependiendo de las estaciones.



4.4. Características que demandan los consumidores

Los consumidores a la hora de comprar la gasolina demandan otras características además de las puramente técnicas.

4.4.1. Medioambientales y saludables

Cada vez hay una conciencia ecológica mayor, por lo que por ejemplo se valoran gasolinas con un contenido de azufre mucho menor que el máximo que marca la normativa, o gasolinas con combustiones más limpias, con menor producción de CO.

Los contaminantes también afectan a la salud, por ello muchos de ellos ya están limitados por la normativa, por ejemplo, el plomo, de antes se añadían pequeñas cantidades de plomo a la gasolina por el efecto antidetonante del plomo. Pero el plomo es un metal pesado contaminante, nocivo para los organismos vivos (saturnismo). Además, de que le plomo envenena los catalizadores para reducir los contaminantes. Por ello la Unión Europea los prohibió a través de la Directiva 98/70/CE.

Otro contaminante presente en el petróleo es el hexano, con propiedades tóxicas para las personas, especialmente por la inhalación de estos compuestos, pueden salir por el tubo de escape después de la combustión, pero en la combustión puede reaccionar y convertirse en benceno, que puede afectar a la médula ósea o durante el embarazo, además de ser cancerígeno. Por este motivo el hexano se trata de eliminar en las refinerías.

4.4.2. Gasolinas Premium

También se han desarrollado gasolinas que añadiendo ciertos aditivos consiguen diferentes propiedades de interés para los consumidores.

Por ejemplo, se añaden detergentes que evitan que se deposite la suciedad sobre las partes metálicas de los motores o en la inyección. Inhibidores de herrumbre que evitan la corrosión del motor. Consiguiendo así evitar averías y alargar la vida útil del motor



También hay aditivos que permiten un mayor control de la combustión, con un mayor aprovechamiento del combustible, consiguiendo así un consumo menor. También con un mayor control se consigue un menor ruido, traqueteo y vibraciones del motor, proporcionando una conducción más suave y segura al conductor.

Por último hay que aclarar que los aditivos que se añaden en estas gasolinas Premium, se añaden con posterioridad a que salgan de la refinería y que no tienen influencia en las características básicas de la gasolina, número de octano y RVP.



CAPÍTULO 5. DESCRIPCIÓN DEL MODELO DE OPTIMIZACIÓN

Contenido

5.1 Mezclas en refinería	119
5.2 Presión de Vapor Reid (RVP)	120
5.3 Número de Octano	121
5.4 Programación lineal (LP)	124
5.5 Desarrollo del modelo de optimización	126



5.1. Mezclas en refinería

Los procesos de refinación por lo general no producen productos comercialmente utilizables, sino que los productos semiacabados deben ser mezclados con el fin de cumplir con las especificaciones de los productos demandados.

El propósito principal de la mezcla de productos es encontrar la mejor manera de mezclar diferentes productos intermedios disponibles de la refinería y algunos aditivos con el fin de ajustar las especificaciones del producto. Por ejemplo, la gasolina es producida por la mezcla de un número de componentes que incluyen alquilato, reformado, gasolina de FCC y un aditivo oxigenado tal como metil tert-butil éter (MTBE) para aumentar el número de octano.

Las cualidades del producto se predicen a través de correlaciones que dependen de las cantidades y las propiedades de los componentes mezclados. La propiedad de la mezcla P_{Blend} propiedad deseada del producto mezclado se puede determinar utilizando la siguiente regla de mezcla de mezcla:

$$P_{\text{Blend}} = \frac{\sum_{i=1}^n q_i P_i}{\sum_{i=1}^n q_i} \quad (\text{E.5.1})$$

Donde P_i es el valor de la propiedad del componente i y q_i es la masa, volumen o velocidad de flujo molar del componente i que contribuye a la cantidad total del producto acabado.

La regla de mezcla expresada por la ecuación (5.1) supone que la propiedad dada es aditiva (o lineal). Las propiedades aditivas son por ejemplo la gravedad específica, el punto de ebullición y el contenido de azufre. Sin embargo, propiedades como la viscosidad, temperatura del punto flash, punto de fluidez, punto de anilina, RVP no son aditivos.



En la optimización de la gasolina las propiedades que se persiguen son la presión de vapor (RVP) y el octanaje que como se ha visto anteriormente no son lineales. Por ello se utilizan índices empíricos de esas propiedades que si pueden ser tratados como propiedades lineales.

5.2. Presión de Vapor Reíd (RVP)

RVP es la presión de vapor a 100 °F de un producto determinado con un volumen de aire de cuatro veces el volumen de líquido. RVP no es una propiedad aditiva. Por lo tanto, se utilizan índices de mezcla de RVP. Un índice comúnmente utilizado Índice de RVP se basa en un método empírico desarrollado por Chevron Oil Trading Company (1971).

$$BI_{RVPi} = RVP_i^{1.25} \quad (E. 5.2)$$

Donde BI_{RVPi} es el índice de mezcla de RVP para el componente i y RVP_i es el RVP de componente i en psi.

Utilizando el índice, el PVR de una mezcla se estima como

$$BI_{RVP,Blend} = \sum_{i=1}^n x_{vi} BI_{RVPi} \quad (E. 5.3)$$

Donde X_{vi} es la fracción de volumen del componente i.

Aditivos, tales como propano, i-butano y n-butano se pueden añadir a la mezcla de gasolina para ajustar los requisitos de RVP.



Tabla 5.1 Índices RVP de la mezcla del modelo. Realizada por Jose Luis Seco

<i>Componente</i>	<i>RVP(psi)</i>	<i>BI_{RVP}</i>
<i>Alquilato C3</i>	5,7	8,81
<i>Alquilato C4</i>	4,6	6,74
<i>Alquilato C5</i>	1	1,00
<i>Gasolina destilada ligera (LSR)</i>	11,1	20,26
<i>Gasolina destilada pesada (HSR)</i>	1	1,00
<i>Gasolina reformada</i>	2,8	3,62
<i>Gasolina FCC</i>	1,4	1,52
<i>n-butano</i>	51,6	138,30
<i>MTBE</i>	9	15,59
<i>Gasolina</i>	7,97	13,41

5.3. Número de Octano

El número de octanos es una característica de los combustibles de motores de chispa tales como la gasolina. Índice de octano es una medida de la tendencia de un combustible para explotar en una prueba en un motor en comparación con otros combustibles patrón. El octanaje público (PON), que se utiliza comercialmente para la gasolina (referido como el índice de octano de carretera), es el promedio de su índice de octanos RON y MON. La diferencia entre RON y MON es conocida como la sensibilidad de combustible (S).



Hay un número de aditivos, tales como éteres o alcoholes oxigenados, que puede mejorar un índice de octano de la gasolina. Plomo Tetra-acetato (TEL), que se utilizó para aumentar el número de octanos, ahora se ha eliminado y sustituidos por los compuestos oxigenados que figuran en el siguiente, con sus números de octano.

Tabla 5.2: Compuestos oxigenados usados actualmente. Realizada por Jose Luis Seco

Componente	ROM
Metanol	125-135
Etanol	120-130
Metil tert-butil éter (MTBE)	113-117
Etil tert-butil éter (ETBE)	118-122
Terbutanol (TBA)	105-110
Ter-amil-metil-eter (TAME)	110-114

Se han propuesto muchos métodos para estimar el índice de octano de mezclas de gasolina ya que la regla simple de mezcla necesita correcciones. Uno de los métodos de corrección que utiliza el índice de octanaje ha sido publicado por Riazi (2005). Las siguientes correlaciones del índice de octano dependerán de la gama de número de octano de la siguiente manera:



Para $11 \leq RON \leq 76$

$$BI_{ONi} = 36,01 + 38,33 \left(\frac{RON}{100}\right) - 99,8 \left(\frac{RON}{100}\right)^2 + 341,3 \left(\frac{RON}{100}\right)^3 - 507,02 \left(\frac{RON}{100}\right)^4 + 268,64 \left(\frac{RON}{100}\right)^5$$

(E.5.4)

Para $76 \leq RON \leq 103$

$$BI_{ONi} = -299,5 + 1272 \left(\frac{RON}{100}\right) - 1552,9 \left(\frac{RON}{100}\right)^2 + 651 \left(\frac{RON}{100}\right)^3$$

(E.5.5)

Para $103 \leq RON$

$$BI_{ONi} = 2206,3 - 4313,64 \left(\frac{RON}{100}\right) + 2178,57 \left(\frac{RON}{100}\right)^2$$

(E.5.6)

El índice de octanaje de una mezcla se puede determinar utilizando la siguiente ecuación:

$$BI_{RON,Blend} = \sum_{i=1}^n x_{vi} BI_{RONi}$$

(E.5.7)



Donde x_{vi} es la fracción de volumen del componente i , y Bi_{ONi} es el índice de número de octano del componente i que se puede determinar a partir de las ecuaciones (5.4, 5.5 y 5.6).

Tabla 5.3: Índices de octano de la mezcla del modelo. Realizada por Jose Luis Seco

<i>Componente</i>	<i>ROM</i>	<i>BIROM</i>
<i>Alquilato C3</i>	90,8	62,51
<i>Alquilato C4</i>	97,3	67,66
<i>Alquilato C5</i>	89,7	61,86
<i>Gasolina destilada ligera (LSR)</i>	66,4	53,49
<i>Gasolina destilada pesada (HSR)</i>	62,3	52,51
<i>Gasolina reformada</i>	94	64,75
<i>Gasolina FCC</i>	92,1	63,36
<i>n-butano</i>	93	63,99
<i>MTBE</i>	115	126,77
<i>ETBE</i>	120	167,07
<i>Gasolina 95</i>	95	65,56
<i>Gasolina 98</i>	98	68,37

5.4. Programación lineal (LP)

La programación lineal es el método más ampliamente aplicada para la optimización de muchas diversas aplicaciones, incluyendo refinerías y plantas químicas. La programación lineal se ha aplicado con éxito para la selección del mejor conjunto de variables cuando existe un gran número de opciones relacionadas. Un ejemplo típico es



en una gran refinería de petróleo en la que los caudales de flujo son muy grandes, y una pequeña mejora por unidad de producto se multiplica por un número muy grande.

La programación lineal es una técnica matemática para encontrar el valor máximo de alguna ecuación sujeta a limitaciones lineales indicadas. En la programación lineal todas las restricciones y funciones objetivo son lineales y cumplen dos propiedades fundamentales, proporcionalidad y aditividad. La programación en LP significa planificación. La aplicación de LP implica el desarrollo de un modelo de programación lineal integrado en representación de las operaciones de la refinería con todas limitaciones y flexibilidades y luego resolverlo para determinar el plan óptimo.

La optimización de refinerías usando un modelo de LP ha demostrado que lleva beneficios económicos superiores a los modelos de simulación específicos de unidad o avanzadas técnicas de control de procesos. Una vez que se ha configurado todos los datos, el modelo es actualizado con los datos variables

La siguiente metodología describe cómo se aplica LP para la mezcla problema. Para n variables independientes, la función objetivo (P) que debe maximizarse es

$$P = a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_NX_N \quad (E.5.8)$$

La función objetivo se somete a ecuaciones de restricción primaria tal como

$$X_1 \geq 0, X_2 \geq 0, \dots, X_N \geq 0 \quad (E.5.9)$$

Y

$$\begin{aligned} a_{i1}X_1 + a_{i2}X_2 + \dots + a_{iN}X_N &\leq b_i \\ a_{j1}X_1 + a_{j2}X_2 + \dots + a_{jN}X_N &\leq b_j \\ a_{k1}X_1 + a_{k2}X_2 + \dots + a_{kN}X_N &\leq b_k \end{aligned} \quad (E.5.10)$$



5.5. Desarrollo del modelo de optimización

En el modelo de optimización siguiente se optimizará la salida de gasolinas del *pool* de gasolinas, donde se mezclan todas las gasolinas provenientes de distintas operaciones de la refinería y se añaden los aditivos necesarios para su correcta comercialización. En este caso las variables son los caudales de entrada de las distintas gasolinas, estando limitados por la producción de estas dentro de la refinería y el caudal de aditivo necesario para corregir la mezcla, en este caso solo limitado por el stock. Además, también está limitado el caudal de salida por razones constructivas de la refinería. Finalmente, la función objetivo será que la cantidad de aditivo sea mínima, consiguiendo así una mezcla más pura de gasolinas y además una disminución del coste, al añadir menor cantidad de material externo al propio crudo de entrada en la refinería

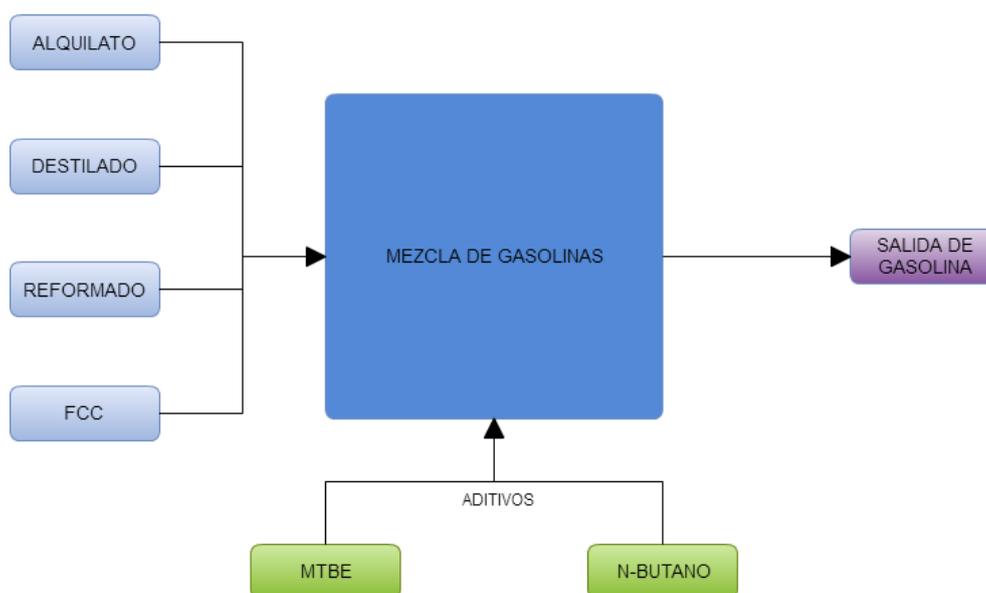


Figura 1. Diagrama de bloques del modelo de optimización. Realizada por Jose Luis Seco

En este caso de mezcla, se agregan oxigenantes para mejorar el número de octanos de la gasolina y el n-butano es añadido para ajustar el RVP. La determinación de las cantidades de los aditivos es más difícil en casos de propiedad no lineales. La



determinación de las cantidades de estas mezclas se basa en la resolución de dos (o más) ecuaciones con dos (o más) incógnitas en función de las ecuaciones de propiedad.

Lo primero es establecer las variables del modelo, en este caso todas las entradas, los alquilatos, la gasolina de destilación, el reformado y la gasolina FCC. Todas estas tienen unos límites de cantidad, tanto un límite inferior para evitar la acumulación como un límite superior establecido por la producción propia de la refinería.

Tabla 5.4: Caudales máximos y mínimos en la mezcla. Realizada por Jose Luis Seco

Componente		Cantidad mínima (BPD)	Cantidad máxima (BPD)
Alquilato	C3	2244	2805
	C4	1160	1450
	C5	70,4	88
LSR		3172	3965
HSR		164	205
GASOLINA REFORMADA (GR)		16256	20320
GASOLINA FCC		29628	37035

Además, también hay otras dos variables, los aditivos, en este caso ETBE y n-butano para compensar el RVP y el número de octano.

Las dos propiedades que se van conseguir no son aditivas, por lo tanto, se van a utilizar índices como se ha desarrollado anteriormente.



Hay dos ecuaciones de propiedades:

$$BI_{RON,Blend} = \sum_{i=1}^n x_{vi} BI_{RONi} \quad (E. 5.11)$$

$$BI_{RVP,Blend} = \sum_{i=1}^n x_{vi} BI_{RVPi} \quad (E. 5.12)$$

Donde x es la fracción en volumen del componente de la mezcla, para simplificar las operaciones, despejaremos el volumen total de la x, quedando las ecuaciones de la siguiente manera:

$$BI_{RON,Blend \times X_t} = \sum_{i=1}^n X_{vi} BI_{RONi} \quad (E. 5.13)$$

$$BI_{RVP,Blend \times X_t} = \sum_{i=1}^n X_{vi} BI_{RVPi} \quad (E. 5.14)$$

Donde X_t es el volumen total de salida de la gasolina y X_{vi} es el volumen de cada uno de los componentes en la mezcla.

También hay una limitación en el caudal de salida de gasolina, debido a razones constructivas de la refinería, en este caso es límite es de 50000 barriles.

Por último, la función objetivo es que el aditivo sea mínimo, considerando aditivo a la suma del ETBE y el n-butano.

Para comprobar el buen funcionamiento y la versatilidad del modelo se simularán cuatro supuestos distintos.



1. Hipótesis 1: salida de gasolina de 95 octanos.

En este supuesto al *pool* de gasolina entran los tres alquilatos (C_3^- , C_4^- , C_5^-), la gasolina directa de destilación (LSR), la gasolina pesada de destilación (HSR) el reformado, y la gasolina FCC. Además, se añade n-butano para compensar la presión de vapor y MTBE para el número de octano. Y se quiere obtener gasolina comercial de 95 octanos.

2. Hipótesis 2: salida de gasolina de 98 octanos.

En este supuesto al *pool* de gasolina entran los tres alquilatos (C_3^- , C_4^- , C_5^-), la gasolina directa de destilación (LSR), la gasolina pesada de destilación (HSR) el reformado, y la gasolina FCC. Además, se añade n-butano para compensar la presión de vapor y MTBE para el número de octano. Y se quiere obtener gasolina comercial de 98 octanos.

3. Hipótesis 3: avería en una de las unidades de operación.

En este caso se simula una avería en la unidad de gas de la refinería, por lo tanto, al *pool* de gasolina entran, la gasolina directa de destilación (LSR), la gasolina pesada de destilación (HSR), el reformado y la gasolina FCC. Además, se añade n-butano para compensar la presión de vapor y MTBE para el número de octano. Y se quiere obtener gasolina comercial de 95 octanos y también de 98 octanos.



4. Hipótesis 4: falta de stock de uno de los aditivos.

En este caso se limita el uso de un aditivo debido a una falta de stock del mismo, por lo tanto, al *pool* de gasolina entran los tres alquilatos (C_3^- , C_4^- , C_5^-), la gasolina directa de destilación (LSR), la gasolina pesada de destilación (HSR) el reformado, la gasolina FCC. Y se quiere obtener gasolina comercial de 95 octanos. Se añade MTBE para compensar el número de octano, pero limitado a 3000 BPD y n-butano para compensar la presión de vapor.

5. Hipótesis 5: sustitución del MTBE por ETBE.

En este caso se simula una avería en la unidad de gas de la refinería, por lo tanto, al *pool* de gasolina entran los tres alquilatos (C_3^- , C_4^- , C_5^-), la gasolina directa de destilación (LSR), la gasolina pesada de destilación (HSR), el reformado y la gasolina FCC. Además, se añade n-butano para compensar la presión de vapor y ETBE para el número de octano. Se quiere obtener gasolina comercial de 95 y 98 octanos con la cantidad mínima de aditivo.



CAPÍTULO 6. APLICACIÓN INFORMATICA DE LA OPTIMIZACIÓN

Contenido

6.1	Introducción al GAMS	132
6.2	Resolvedores (Solvers)	134
6.3	BDMLP	139
6.4	Método simplex	139
6.5	Un problema de transporte	140



6.1. Introducción al GAMS

Las iniciales de GAMS corresponden a General Algebraic Modelling System (sistema general de modelado algebraico), que como su propio nombre indica es un lenguaje de modelización, más que un programa para resolver problemas de optimización. La ventaja que presenta este programa GAMS, es que junto al módulo de modelización (base) incorpora diferentes solver (algoritmos de resolución de problemas) tanto de programación no lineal, como lineal y entera.

El lenguaje GAMS posee diferentes versiones (estudiante, profesional, workstation, mainframe, etc.) que se diferencian básicamente en las posibilidades de resolución de problemas de diferente tamaño, así, por ejemplo, en la versión básica de estudiante existen una serie de limitaciones en cuanto al tamaño del problema que admite un máximo de 1000 elementos distintos de cero en los problemas lineales y no lineales, y de 20 variables enteras. Estas limitaciones no son importantes para problema propuesto en el presente estudio.

Quizás uno de los inconvenientes de GAMS de cara a su aplicación práctica es lo poco amigable que resulta su uso las primeras veces, pero este inconveniente se ve superado, con creces, por la potencia y flexibilidad de este programa. Para poder resolver un problema con GAMS, es necesario generar un fichero de datos que debe contener todas las instrucciones básicas y planteamiento del modelo que se desea resolver. Una vez generado el fichero, se ejecuta GAMS y el resultado se genera de forma automática en un fichero distinto (fichero LST). El fichero se divide en varios bloques y cada bloque representa una parte del problema. La Tabla siguiente muestra la estructura de un modelo de optimización en GAMS y el propósito de cada bloque o definición.



<i>Definición</i>	<i>Propósito</i>
Set (s)	Se declara el nombre de los índices y se definen sus posibles valores
Scalar (s)	Se declara el nombre de los escalares y se asignan sus valores
Parameter (s)	Se declara el nombre de los vectores y se les asignan valores
Table (s)	Se declara el nombre de las matrices y se les asignan valores
Variable (s)	Se declaran las variables y se les asigna tipo
Equation (s)	Se define la función objetivo y las restricciones
Model	Se le asigna nombre al modelo y se asigna a la lista de restricciones
Solve	Se indica a GAMS el optimizador (solver) a utilizar
Display	Se indican los elementos a mostrar en la lista de resultados

Si se compara este procedimiento con la resolución de problemas de optimización con programas, como por ejemplo, EXCEL2, LINDO, etc, se puede observar que resulta un poco más complicado, pero no se trata de un grave inconveniente ya que por el contrario, presenta una serie de ventajas como son el hecho de que con GAMS se puede usar un fichero de datos que contenga todas las instrucciones y datos necesario del problema, o bien se puede recurrir a leer ficheros de datos externos, tanto ficheros ASCII como ficheros de hojas de cálculo (Lotus, Excel, etc.). El fichero de resultados, también puede ser redireccionado a otros ficheros con diferentes formatos. También es posible introducir condicionales IFELSE, realizar bucles para resolver diferentes problemas de forma simultánea, etc.

Una de las grandes ventajas de GAMS es la facilidad de migrar a versiones superiores ya que el formato general es idéntico tanto en un PC como en un supercomputador en paralelo, otra de las ventajas es también la capacidad de resolver diferentes versiones de un mismo modelo, tanto como problema no lineal, lineal y entero, y el poder usar diferentes resolvers (solver).



6.2. Resolvedores (Solvers)

Tabla N°1: Resumen de solvers para los distintos programas. Fuente Universidad de Valencia

Problemas	Solver
LP	OSL, CPLEX, MINOS, BDMLP, XA
NLP	CONOPT, MINOS
MIP	OSL, ZOOM, CPLEX, XA
MINLP	DICOPT

Glosario:

MIP= Mixed Integer Programming (Programación entera mixta)

LP= Linear Programming (Programación Lineal)

NLP = Nonlinear Programming (Programación no lineal)

MCP=Mixed Complementary Problem (Problemas de complementariedad mixta)

MINLP=Mixed-Integer Nonlinear Optimization (Programación no lineal con variables enteras)

MPEC=Mathematical Programming with Equilibrium Constraints (Problemas de programación matemática con restricciones de equilibrio)

DNLP=Nonlinear Programming with Discontinuous Derivatives (Programación no lineal con derivadas no continuas)

Estos son los solver para modelos de programación matemática, acompañados de una pequeña información:

AlphaECP: Solver MINLP basado en el método de plano de corte extendido (ECP).



ANTIGONE: Optimización determinista global para MINLP por la universidad de Princeton.

AMPL: Un enlace para resolver modelos de GAMS utilizando solvers dentro de los sistemas de modelado AMPL.

BARON: Solver desarrollado por la compañía *The Optimization Firm*.

BDMLP: Solver LP que lleva cualquier sistema GAMS.

BENCH: Utilidad para facilitar la evaluación comparativa de solvers de GAMS y verificación de soluciones.

BONMIN: Solver MINLP que implementa varios algoritmos de aproximación.

CBC: Solver LP/MIP de alto rendimiento de la *Coin-Or*.

CONOPT: Solver NLP a gran escala de la empresa *ARKI Consulting and Development*.

CONVERT: Framework para traducir modelos en modelos escalares de otros lenguajes.

COUENNE: Optimización global determinista para (MI)NLP de *Coin-Or*.

CPLEX: Solver LP/MIP de gran rendimiento de *IBM*.

DE: Genera y resuelve el equivalente determinista de un programa estocástico, incluido en EMP/SP.

DECIS: Solver de programación estocástica a gran escala de la *Stanford University*.

DICOPT: Framework para resolver modelos MINLP. Por la *Carnegie Mellon University*.

EMP: Framework para Programación Matemática Extendida.

EMP/SP: Programación estocástica (SP) con EMP.

EXAMINER: Herramienta para examinar puntos solución y evaluar su bondad.



GAMS/LINGO: Herramienta para resolver modelos de GAMS dentro del sistema de modelado de LINGO.

GAMSCHK: Sistema para examinar la estructura y las propiedades de las soluciones de problemas de programación lineal resueltos utilizando GAMS.

GUROBI: Solver LP/MIP de gran rendimiento de la optimización *Gurobi*.

GUSS: Framework para resolver algunas instancias de modelos relacionados eficientemente (*Gather-Update-Aolver-Scattler*).

IPOPT: Optimizador de punto interior a gran escala para programación lineal.

KESTREL: Framework para utilizar Solvers remotos NEOS con un sistema local GAMS.

KNITRO: Solver NLP a gran escala de la *Ziena Optimization Inc.*

LGO: Solver de optimización de globales/locales no lineales de la *Printer Consulting Services*.

LINDO: Solver estocástico de *Lindo Systems*. Incluye una versión no restringida de LINDOGLOBAL.

LINDOGLOBAL: Solver MINLP para probar soluciones globales, de *Lindo Systems Inc.*

MILES: Solver MCP de la *University of Colorado* que viene con cualquier sistema GAMS.

MINOS: Solver NLP de *Stanford University*.

MOSEK: Sistema LP/MIP a gran escala con programación no lineal cónica y convexa de la *MOSEK Aps*.

MPSGE: Ambiente de modelado para modelos CGE de la *University of Colorado*.

MSNLP: Método Multi-inicio para optimización global de la *Optimal Methods Inc.*

NLPEC: Traductor de MPEC a NLP que usa otros solvers NLP de GAMS.



OQNLP: Método multi-inicio para optimización global de *Optimal Methods Inc.*

OS: Resuelve a distancia vía solver de optimización *Coin-Or* con un sistema local GAMS.

PATH: Solver MCP a gran escala de la *University of Winsconsin* en Madison.

PATHNLP: Solver NLP a gran escala para resolver problemas convexos de la *University of Winsconsin* en Madison.

SBB: Algoritmo de *ARKI* para resolver modelos MINLP.

SCIP: Solver de alto rendimiento de restricción de programación entera del *Zuse Institute Berlin, TU Darmstadt, y el Uni Erlangen.*

SNOPT: Solver NLP basado en SQP a gran escala de la *Stanford University.*

SOPLEX: Solver LP de alto rendimiento del *Zuse Institute Berlin.*

SULUM: Solver LP/MIP a gran escala de *Sulum Optimization.*

XA: Sistema LP/MIP de *Sunset Software.*

Glosario:

MIP= Mixed Integer Programming (Programación entera mixta)

LP= Linear Programming (Programación Lineal)

NLP = Nonlinear Programming (Programación no lineal)

MCP=Mixed Complementary Problem (Problemas de complementariedad mixta)

MINLP=Mixed-Integer Nonlinear Optimization (Programación no lineal con variables enteras)

MPEC=Mathematical Programming with Equilibrium Constraints (Problemas de programación matemática con restricciones de equilibrio)



DNLP=Nonlinear Programming with Discontinuous Derivatives (Programación no lineal con derivadas no continuas)

Para establecer una relación entre los principales solver y los tipos de programas que es capaz de resolver, se propone la siguiente tabla:

Solver/Model type availability - 23.3 November 1, 2009												
	LP	MIP	NLP	MCP	MPEC	CNS	DNLP	MINLP	QCP	MIQCP	Stoch.	Global
ALPHAECF								✓		✓		
BARON 9.0	✓	✓	✓				✓	✓	✓	✓		✓
BDMLP	✓	✓										
COIN	✓	✓										
CONOPT 3	✓		✓			✓	✓		✓			
CPLEX 12.1	✓	✓							✓	✓		
DECIS	✓										✓	
DICOPT								✓		✓		
GUROBI 2.0	✓	✓										
KNITRO 6.0	✓		✓				✓	✓	✓	✓		
LINDOGLOBAL 6.0	✓	✓	✓				✓	✓	✓	✓		✓
LGO	✓		✓				✓		✓			✓
MILES				✓								
MINOS	✓		✓				✓		✓			
MOSEK 6	✓	✓	✓				✓		✓	✓		
MPSGE												
MSNLP			✓				✓		✓			✓
NLPEC				✓	✓							
OQNLP			✓				✓	✓	✓	✓		✓
OSL V3	✓	✓										
OSLSE	✓										✓	
PATH				✓		✓						
SBB								✓		✓		
SNOPT	✓		✓				✓		✓			
XA	✓	✓										
XPRESS 20.00	✓	✓							✓			
Contributed Plug&Play solvers												
AMPLwrap	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
DEA	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Kestrel	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Además, dentro de cada uno de estos solver, se pueden elegir diferentes opciones. Por ejemplo, para resolver los problemas lineales con la librería OSL, podemos elegir los siguientes algoritmos:

Primal Simplex

Dual Simplex

Network

Interior Point



Todo ello solamente con definir una línea dentro del fichero de datos, con lo cual no será necesario tener un conocimiento exhaustivo de cada uno de los diferentes resolvidores (solvers).

6.3. BDMLP

GAMS / BDMLP es un solucionador de LP y MIP que viene de forma gratuita con cualquier sistema de GAMS. Está destinado a modelos de tamaño pequeño a mediano. BDMLP fue desarrollado originalmente en el Banco Mundial por T. Brooke, A. Drud, y A. Meeraus y es ahora mantenida por GAMS Development Corp. La parte MIP se añadió por M. Bussieck y A. Drud. BDMLP se ejecuta en todas las plataformas para las que está disponible GAMS.

BDMLP pueden resolver modelos LP de tamaño razonable, siempre que los esten bien escalados.

El algoritmo Branch-and-Bound para resolver MIP no está en el mismo lenguaje que otros códigos MIP comerciales que están conectados al GAMS. Sin embargo, la parte del MIP del BDMLP ofrece acceso gratuito a un solucionador de MIP que soporta todos los tipos de variables discretas soportadas por GAMS: binarios, enteros, semicontinuas.

6.4. Método simplex

El Método Simplex es un método analítico de solución de problemas de programación lineal capaz de resolver modelos más complejos que los resueltos mediante el método sin restricción en el número de variables.

El Método Simplex es un método iterativo que permite ir mejorando la solución en cada paso. La razón matemática de esta mejora radica en que el método consiste en caminar del vértice de un poliedro a un vértice vecino de manera que aumente o disminuya (según el contexto de la función objetivo, sea maximizar o minimizar), dado que el número de vértices que presenta un poliedro solución es finito siempre se hallará solución.



El Método Simplex trabaja basándose en ecuaciones y las restricciones iniciales que se modelan mediante programación lineal no lo son, para ello hay que convertir estas inecuaciones en ecuaciones utilizando unas variables denominadas de holgura y exceso relacionadas con el recurso al cual hace referencia la restricción y que en el tabulado final representa el "*Slack or surplus*" al que hacen referencia los famosos programas de resolución de investigación de operaciones, estas variables adquieren un gran valor en el análisis de sensibilidad y juegan un rol fundamental en la creación de la matriz identidad base del Simplex.

6.5. Un problema de transporte

Consideremos un problema clásico de transporte con 3 fábricas y 4 destinos. En la siguiente tabla están los costos unitarios de transporte (en miles de euros), las capacidades máximas de producción de cada fábrica y los pedidos o demandas de cada destino.

	1	2	3	4	cap. max. (KG)
Macondo	23	29	19	31	200
Cali	12	16	20	10	180
Faca	11	13	17	19	100
demanda	105	80	99	135	

Usualmente el planteamiento de este problema se hace con las variables x_{ij} , $i = 1, \dots, 3$, $j = 1, \dots, 4$ que indican en número de unidades que van de la fábrica i al destino j . Denotemos por c_{ij} los costos unitarios de transporte, d_j las demandas en los destinos y p_i las capacidades máximas de producción en las fábricas. El modelo matemático es:

$$\min z = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^4 c_{ij} x_{ij}$$



$$\sum_{j=1}^4 x_{ij} \leq p_i, \quad i = 1, \dots, 3$$
$$\sum_{i=1}^3 x_{ij} = d_j, \quad j = 1, \dots, 4$$
$$x_{ij} \geq 0 \quad \forall i, j.$$

A continuación, están dos formulaciones del problema en Gams. La primera formulación es más explícita y no es estructurada.

\$ONTEXT

Problema de transporte, formulación NO estructurada.

\$OFFTEXT

VARIABLES x11, x12, x13, x14, x21, x22, x23, x24, x31, x32, x33, x44, z;

POSITIVE VARIABLES x11, x12, x13, x14, x21, x22, x23, x24, x31, x32, x33, x34;

EQUATIONS obj, f1, f2, f3, d1, d2, d3, d4;

obj.. z =e= 1000*(23*x11 + 29*x12 + 19*x13 + 31*x14 +2*x21 + 16*x22 + 20*x23 + 10*x24 + 11*x31 + 13*x32 + 17*x33 + 19*x34);

f1.. x11 + x12 + x13 + x14 =l= 200;

f2.. x21 + x22 + x23 + x24 =l= 180;

f3.. x31 + x32 + x33 + x34 =l= 100;

d1.. x11 + x21 + x31 =e= 105;

d2.. x12 + x22 + x32 =e= 80;

d3.. x13 + x23 + x33 =e= 99;

d4.. x14 + x24 + x34 =e= 135;



MODEL transporte0 /ALL/;

SOLVE transporte0 USING LP MINIMIZING z;

Esta segunda formulación aprovecha las facilidades algebraicas de Gams.

\$ONTEXT

Problema de transporte, formulación estructurada.

\$OFFTEXT

SETS

fabricas u orígenes /Macondo, Cali, Faca/

destinos /1*4/;

PARAMETERS

p(i) capacidad de producción de las fabricas

/ Macondo 200

Cali 180

Faca 100 /

d(j) demanda en los destinos

/ 1 105 2 80 99 135 /;

TABLE

c(i,j) costo unitario entre una fábrica y un destino

	1	2	3	4
Macondo	23	29	19	31



Cali	12	16	20	10
Faca	11	13	17	19 ;

SCALAR k coeficiente para costos unitarios /1000/;

VARIABLES

$x(i,j)$ número de unidades de una fábrica a un destino z costo total de transporte;

POSITIVE VARIABLES x;

EQUATIONS

Costo total de transporte capacidad (i) capacidad en cada fabrica demanda (j)
demanda en cada destino;

Costo.. z =e= k*sum ((i, j), c (i, j) *x (i, j));

Capacidad (i).. Sum (j, x (i, j)) =l= p(i);

Demanda (j).. Sum (i, x (i, j)) =e= d(j);

MODEL transporte /ALL/;

SOLVE transporte USING LP MINIMIZING z;

DISPLAY x.l, x.m;



CAPÍTULO 7. DESARROLLO DEL MODELO Y FORMULACIÓN

Contenido

7.1. Cálculos previos.....	145
7.2. Hipótesis 1.....	146
7.2.1. Variables.....	147
7.2.2. Restricciones	148
7.2.3. Función objetivo.....	149
7.2.4. Implementación del algoritmo en GAMS.....	149
7.3. Hipótesis 2.....	152
7.3.1. Variables.....	152
7.3.2. Restricciones	153
7.3.3. Función objetivo.....	153
7.3.4. Implementación del algoritmo en GAMS.....	154
7.4. Hipótesis 3.....	157
7.4.1. Variables.....	157
7.4.2. Restricciones	158
7.4.3. Función objetivo.....	159
7.4.4. Implementación del algoritmo en GAMS.....	159
7.5. Hipótesis 4.....	162
7.5.1. Variables.....	163
7.5.2. Restricciones	164
7.5.3. Función objetivo.....	165
7.5.4. Implementación del algoritmo en GAMS.....	165
7.6. Hipótesis 5.....	168
7.6.1. Variables.....	168
7.6.2. Restricciones	169
7.6.3. Función objetivo.....	170
7.6.4. Implementación del algoritmo en GAMS.....	170



7.1. Cálculos previos

Como se ha observado anteriormente las propiedades que se van a seguir en el modelo, número de octano y RVP, no son lineales. Por ello se van a transformar en índices de esas propiedades que si serán lineales (BI), pudiendo operar con ellos posteriormente en el modelo.

Tabla 7.1: Índices RVP de la mezcla del modelo. Realizada por Jose Luis Seco

<i>Componente</i>	<i>Nomenclatura en el modelo</i>	<i>RVP(psi)</i>	<i>BI_{RVP}</i>
<i>Alquilato C3</i>	AC3	5,7	8,81
<i>Alquilato C4</i>	AC3	4,6	6,74
<i>Alquilato C5</i>	AC5	1	1,00
<i>Gasolina destilada ligera</i>	LSR	11,1	20,26
<i>Gasolina destilada pesada</i>	HSR	1	1,00
<i>Gasolina reformada</i>	GR	2,8	3,62
<i>Gasolina FCC</i>	FCC	1,4	1,52
<i>n-butano</i>	nC4	51,6	138,30
<i>MTBE</i>	MTBE	9	15,59
<i>ETBE</i>	ETBE	4,06	10,43
<i>Gasolina 95 límite inferior</i>		6,52	10,47
<i>Gasolina 95 límite superior</i>		8,7	14,94
<i>Gasolina 98 límite inferior</i>		7,25	11,90
<i>Gasolina 98 límite superior</i>		11,60	21,41

**Tabla 7.2:** Índices de octano de la mezcla del modelo. Realizada por Jose Luis Seco

<i>Componente</i>	<i>Nomenclatura en el modelo</i>	<i>ROM</i>	<i>BIROM</i>
<i>Alquilato C3</i>	AC3	90,8	62,51
<i>Alquilato C4</i>	AC3	97,3	67,66
<i>Alquilato C5</i>	AC5	89,7	61,86
<i>Gasolina destilada ligera</i>	LSR	66,4	53,49
<i>Gasolina destilada pesada</i>	HSR	62,3	52,51
<i>Gasolina reformada</i>	GR	94	64,75
<i>Gasolina FCC</i>	FCC	92,1	63,36
<i>n-butano</i>	nC4	93	63,99
<i>MTBE</i>	MTBE	115	126,77
<i>ETBE</i>	ETBE	120	160,07
<i>Gasolina 95</i>		95	65,56
<i>Gasolina 98</i>		98	68,37

7.2. Hipótesis 1

Producción de gasolina de 95 octanos cumpliendo las especificaciones exigidas en los índices RVP y octano, calculando la cantidad mínima de aditivo

En este supuesto al *pool* de gasolina entran los tres alquilatos (C_3^- , C_4^- , C_5^-), la gasolina directa de destilación (LSR), el reformado, y la gasolina FCC. Además, se añade



n-butano para compensar la presión de vapor y MTBE para el número de octano. Y se quiere obtener gasolina comercial de 95 octanos.

7.2.1. Variables

Tabla 7.3: Variables del modelo 1. Realizada por Jose Luis Seco

<i>Componente</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Tipo</i>	<i>Unidades</i>
<i>Alquilato C3</i>	AC3	Positiva	BPD
<i>Alquilato C4</i>	AC3	Positiva	BPD
<i>Alquilato C5</i>	AC5	Positiva	BPD
<i>Gasolina destilada ligera</i>	LSR	Positiva	BPD
<i>Gasolina destilada pesada</i>	HSR	Positiva	BPD
<i>Gasolina reformada</i>	GR	Positiva	BPD
<i>Gasolina FCC</i>	FCC	Positiva	BPD
<i>n-butano</i>	nC4	Positiva	BPD
<i>MTBE</i>	MTBE	Positiva	BPD



7.2.2. Restricciones

Tabla 7.4: Restricciones del modelo 1. Realizada por Jose Luis Seco

COMPONENTE CAUDAL MÍNIMO CAUDAL MÁXIMO UNIDADES

C3	2244	2805	BPD
C4	1160	1450	BPD
C5	70,4	88	BPD
LSR	3172	3965	BPD
HSR	164	205	BPD
GR	16256	20320	BPD
FCC	29628	37035	BPD

Tabla 7.5: Restricciones del modelo 1. Realizada por Jose Luis Seco

RESTRICCIONES	VALOR	UNIDADES
CAUDAL DE SALIDA	68000	BPD
ÍNDICE DE RON INFERIOR	65,560	Adimensional
ÍNDICE DE RON SUPERIOR	68,370	Adimensional
ÍNDICE RVP INFERIOR	10,47	Adimensional
ÍNDICE RVP SUPERIOR	14,92	Adimensional



7.2.3. Función objetivo

El objetivo final de la refinería es la producción de gasolina por lo tanto se tendrá la siguiente función:

$$\text{Gasolina de entrada} + \text{aditivo} = \text{Gasolina salida} \quad (E.7.1)$$

En el siguiente modelo se quiere la producción de gasolina con la utilización mínima de aditivo, por lo que la función objetivo del modelo es:

$$\text{minimizar: Aditivo} = \text{Gasolina salida} - \text{Gasolina de entrada} \quad (E.7.2)$$

7.2.4. Implementación del algoritmo en GAMS

La programación se inicia declarando las variables:

Variables

```
AC3
AC4      Alquilatatos
AC5
LSR      Gasolina ligera de destilacion
HSR      Gasolina pesada de destilacion
GR       Gasolina de reformado
FCC      Gasolina FCC
GE       Entrada de gasolinas
nC4      Aditivo
MTBE     Aditivo
Br       Indice rom
Bp       Indice RVP
A        Total aditivo ;
```

```
Positive Variable AC3,AC4,AC5,LSR,HSR,GR,FCC,MTBE,nC4,GE,Br,Bp;
```

Además, todas estas variables son positivas.

Posteriormente se declaran las ecuaciones:



Equations QT Funcion objetivo Caudal de salida
ROM Numero de octano
RVP RVP Limite inferior
AD Aditivo
GAE Gasolinas de entrada ;

Y se desarrollan

```
QT..      GE+A=e=68000      ;  
  
ROM..     Br=E= (AC3*62.51+AC4*67.66+AC5*61.86+  
           LSR*53.49+HSR*52.51+GR*64.75+FCC*63.36+  
           nC4*63.99+MTBE*126.77) / 68000;  
  
RVP..     Bp=E= (AC3*8.81+AC4*6.74+AC5*1+LSR*20.26+  
           HSR*1+GR*3.62+FCC*1.52+nC4*138.30+  
           MTBE*15.59) / 68000;  
  
AD..      A =e= MTBE+nC4;  
  
GAE..     AC3+AC4+AC5+LSR+HSR+GR+FCC=e=GE      ;
```

Y todas las restricciones:



```
Br.LO=65.56;
```

```
Br.UP=68.37;
```

```
Bp.LO=10.47;
```

```
Bp.UP=14.92;
```

```
AC3.LO=2244;
```

```
AC3.UP=2805;
```

```
AC4.LO=1160;
```

```
AC4.UP=1450;
```

```
AC5.LO=70.4;
```

```
AC5.UP=88;
```

```
LSR.LO=3172;
```

```
LSR.UP=3965;
```

```
HSR.LO=164;
```

```
HSR.UP=205;
```

```
GR.LO=16256;
```

```
GR.UP=20320;
```

```
FCC.LO=29628;
```

```
FCC.UP=37035;
```

Finalmente se declara el modelo y se ejecuta minimizando el aditivo usando el solver LP asignado, en este caso el BDMLP, el solver LP por defecto del GAMS.

```
Models G95 / ALL /
```

```
Solve G95 minimizing A using lp;
```



7.3. Hipótesis 2

Producción de gasolina de 98 octanos cumpliendo las especificaciones exigidas en los índices RVP y octano, calculando la cantidad mínima de aditivo.

En este supuesto al *pool* de gasolina entran los tres alquilatos (C_3^- , C_4^- , C_5^-), la gasolina directa de destilación (LSR), el reformado, y la gasolina FCC. Además, se añade n-butano para compensar la presión de vapor y MTBE para el número de octano. El objetivo es producir gasolina comercial de 98 octanos con la cantidad mínima de aditivo.

7.3.1. Variables

Tabla 7.6: Variables del modelo 2. Realizada por Jose Luis Seco

<i>Componente</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Tipo</i>	<i>Unidades</i>
<i>Alquilato C3</i>	AC3	Positiva	BPD
<i>Alquilato C4</i>	AC3	Positiva	BPD
<i>Alquilato C5</i>	AC5	Positiva	BPD
<i>Gasolina destilada ligera</i>	LSR	Positiva	BPD
<i>Gasolina destilada pesada</i>	HSR	Positiva	BPD
<i>Gasolina reformada</i>	GR	Positiva	BPD
<i>Gasolina FCC</i>	FCC	Positiva	BPD
<i>n-butano</i>	nC4	Positiva	BPD
<i>MTBE</i>	MTBE	Positiva	BPD



7.3.2. Restricciones

Tabla 7.7: Restricciones del modelo 2. Realizada por Jose Luis Seco

COMPONENTE	CAUDAL MÍNIMO	CAUDAL MÁXIMO	UNIDADES
C3	2244	2805	BPD
C4	1160	1450	BPD
C5	70,4	88	BPD
LSR	3172	3965	BPD
HSR	164	205	BPD
GR	16256	20320	BPD
FCC	29628	37035	BPD

Tabla 7.8: Restricciones del modelo 2. Realizada por Jose Luis Seco

RESTRICCIONES	VALOR	UNIDADES
CAUDAL DE SALIDA	68000	BPD
ÍNDICE DE RON INFERIOR	68,370	Adimensional
ÍNDICE RVP INFERIOR	11,90	Adimensional
ÍNDICE RVP SUPERIOR	21,40	Adimensional

7.3.3. Función objetivo

El objetivo final de la refinería es la producción de gasolina por lo tanto se tendrá la siguiente función:



$$\text{Gasolina de entrada} + \text{aditivo} = \text{Gasolina salida} \quad (E.7.1)$$

En el siguiente modelo se quiere la producción de gasolina con la utilización mínima de aditivo, por lo que la función objetivo del modelo es:

$$\text{minimizar: Aditivo} = \text{Gasolina salida} - \text{Gasolina de entrada} \quad (E.7.2)$$

7.3.4. Implementación del algoritmo en GAMS

La programación se inicia declarando las variables:

Variables

```
AC3
AC4      Alquilatatos
AC5
LSR      Gasolina ligera de destilacion
HSR      Gasolina pesada de destilacion
GR       Gasolina de reformado
FCC      Gasolina FCC
GE       Entrada de gasolinas
nC4      Aditivo
MTBE     Aditivo
Br       Indice rom
Bp       Indice RVP
A        Total aditivo ;
Positive Variable AC3,AC4,AC5,LSR,HSR,GR,FCC,MTBE,nC4,GE,Br,Bp;
```

Además, todas estas variables son positivas.

Posteriormente se declaran las ecuaciones:



Equations QT Funcion objetivo Caudal de salida
ROM Numero de octano
RVP RVP Limite inferior
AD Aditivo
GAE Gasolinas de entrada ;

Y se desarrollan

```
QT..      GE+A=e=68000      ;

ROM..     Br=E= (AC3*62.51+AC4*67.66+AC5*61.86+
            LSR*53.49+HSR*52.51+GR*64.75+FCC*63.36+
            nC4*63.99+MTBE*126.77) / 68000;

RVP..     Bp=E= (AC3*8.81+AC4*6.74+AC5*1+LSR*20.26+
            HSR*1+GR*3.62+FCC*1.52+nC4*138.30+
            MTBE*15.59) / 68000;

AD..     A =e= MTBE+nC4;

GAE..     AC3+AC4+AC5+LSR+HSR+GR+FCC=e=GE      ;
```

Y todas las restricciones:



Br.LO=68.37;

Bp.LO=11.90;

Bp.UP=21.40;

AC3.LO=2244;

AC3.UP=2805;

AC4.LO=1160;

AC4.UP=1450;

AC5.LO=70.4;

AC5.UP=88;

LSR.LO=3172;

LSR.UP=3965;

HSR.LO=164;

HSR.UP=205;

GR.LO=16256;

GR.UP=20320;

FCC.LO=29628;

FCC.UP=37035;

Finalmente se declara el modelo y se ejecuta minimizando el aditivo usando el solver LP asignado, en este caso el BDMLP, el solver LP por defecto del GAMS.



```
Models G98 / ALL /
```

```
Solve G98 minimizing A using lp;
```

7.4. Hipótesis 3

Se plantea la situación de una avería o parada de mantenimiento de una de las unidades de refinería que producen gasolina.

En este caso se simula una avería en la unidad de gas de la refinería, por lo tanto, al *pool* de gasolina entran, la gasolina directa de destilación (LSR), la gasolina pesada de destilación (HSR), el reformado y la gasolina FCC. Además, se añade n-butano para compensar la presión de vapor y MTBE para el número de octano. Se quiere obtener gasolina comercial de 95 y 98 octanos con la cantidad mínima de aditivo.

7.4.1. Variables

Tabla 7.9: Variables del modelo 3. Realizada por Jose Luis Seco

<i>Componente</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Tipo</i>	<i>Unidades</i>
<i>Gasolina destilada ligera</i>	LSR	Positiva	BPD
<i>Gasolina destilada pesada</i>	HSR	Positiva	BPD
<i>Gasolina reformada</i>	GR	Positiva	BPD
<i>Gasolina FCC</i>	FCC	Positiva	BPD
<i>n-butano</i>	nC4	Positiva	BPD
<i>MTBE</i>	MTBE	Positiva	BPD



7.4.2. Restricciones

Tabla 7.10: Restricciones del modelo 3. Realizada por Jose Luis Seco

COMPONENTE	CAUDAL MÍNIMO	CAUDAL MÁXIMO	UNIDADES
LSR	3172	3965	BPD
HSR	164	205	BPD
GR	16256	20320	BPD
FCC	29628	37035	BPD

Tabla 7.11: Restricciones del modelo 3 para gasolina 95. Realizada por Jose Luis Seco

RESTRICCIONES	VALOR	UNIDADES
CAUDAL DE SALIDA	68000	BPD
ÍNDICE RON INFERIOR	65,560	Adimensional
ÍNDICE RON SUPERIOR	68,370	Adimensional
ÍNDICE RVP INFERIOR	10,47	Adimensional
ÍNDICE RVP SUPERIOR	14,92	Adimensional



Tabla 7.12: Restricciones del modelo 3 para gasolina 98. Realizada por Jose Luis Seco

RESTRICCIONES	VALOR	UNIDADES
CAUDAL DE SALIDA	68000	BPD
ÍNDICE RON INFERIOR	68,370	Adimensional
ÍNDICE RVP INFERIOR	10,47	Adimensional
ÍNDICE RVP SUPERIOR	14,92	Adimensional

7.4.3. Función objetivo

El objetivo final de la refinería es la producción de gasolina por lo tanto se tendrá la siguiente función:

$$\text{Gasolina de entrada} + \text{aditivo} = \text{Gasolina salida} \quad (E.7.1)$$

En el siguiente modelo se quiere la producción de gasolina con la utilización mínima de aditivo, por lo que la función objetivo del modelo es:

$$\text{minimizar: Aditivo} = \text{Gasolina salida} - \text{Gasolina de entrada} \quad (E.7.2)$$

7.4.4. Implementación del algoritmo en GAMS

La programación se inicia declarando las variables:



Variables

LSR	Gasolina ligera de destilacion
HSR	Gasolina pesada de destilacion
GR	Gasolina de reformado
FCC	Gasolina FCC
GE	Entrada de gasolinas
nC4	Aditivo
MTBE	Aditivo
Br	Indice rom
Bp	Indice RVP
A	Total aditivo ;

Positive Variable LSR, HSR, GR, FCC, MTBE, nC4, GE, Br, Bp;

Además, todas estas variables son positivas.

Posteriormente se declaran las ecuaciones:

Equations	QT	Funcion objetivo	Caudal de salida
	ROM	Numero de octano	
	RVP	RVP	Limite inferior
	AD	Aditivo	
	GAE	Gasolinas de entrada	;

Y se desarrollan



```
QT..      GE+A=e=68000      ;

ROM..      Br=E= (LSR*53.49+HSR*52.51+GR*64.75+FCC*63.36+
              nC4*63.99+MTBE*126.77) / 68000;

RVP..      Bp=E= (LSR*20.26+HSR*1+GR*3.62+FCC*1.52+
              nC4*138.30+MTBE*15.59) / 68000;

AD..      A =e= MTBE+nC4;

GAE..      LSR+HSR+GR+FCC=e=GE      ;
```

Y todas las restricciones:

```
Br.LO=65.56;
Br.UP=68.37;

Bp.LO=10.47;
Bp.UP=14.92;

LSR.LO=3172;
LSR.UP=3965;

HSR.LO=164;
HSR.UP=205;

GR.LO=16256;
GR.UP=20320;

FCC.LO=29628;
FCC.UP=37035;
```

Finalmente se declara el modelo y se ejecuta minimizando el aditivo usando el solver LP asignado, en este caso el BDMLP, el solver LP por defecto del GAMS.



```
Models G95F / ALL /
```

```
Solve G95F minimizing A using lp;
```

7.5. Hipótesis 4

Se plantea la situación de una falta de stock de uno de los aditivos necesarios para la producción de gasolina en la refinería.

En este caso se simula una avería en la unidad de gas de la refinería, por lo tanto, al *pool* de gasolina entran los tres alquilatos ($C_3^=$, $C_4^=$, $C_5^=$), la gasolina directa de destilación (LSR), la gasolina pesada de destilación (HSR), el reformado y la gasolina FCC. Además, se añade n-butano para compensar la presión de vapor y MTBE para el número de octano, pero en este caso solo se cuentan con 2000 barriles de MTBE. Se quiere obtener la mayor producción posible de gasolina comercial de 95 octanos.



7.5.1. Variables

Tabla 7.13: Variables del modelo 4. Realizada por Jose Luis Seco

<i>Componente</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Tipo</i>	<i>Unidades</i>
<i>Alquilato C3</i>	AC3	Positiva	BPD
<i>Alquilato C4</i>	AC3	Positiva	BPD
<i>Alquilato C5</i>	AC5	Positiva	BPD
<i>Gasolina destilada ligera</i>	LSR	Positiva	BPD
<i>Gasolina destilada pesada</i>	HSR	Positiva	BPD
<i>Gasolina reformada</i>	GR	Positiva	BPD
<i>Gasolina FCC</i>	FCC	Positiva	BPD
<i>n-butano</i>	nC4	Positiva	BPD
<i>MTBE</i>	MTBE	Positiva	BPD



7.5.2. Restricciones

Tabla 7.14: Restricciones del modelo 4. Realizada por Jose Luis Seco

COMPONENTE	CAUDAL MÍNIMO	CAUDAL MÁXIMO	UNIDADES
C3	2244	2805	BPD
C4	1160	1450	BPD
C5	70,4	88	BPD
LSR	3172	3965	BPD
HSR	164	205	BPD
GR	16256	20320	BPD
FCC	29628	37035	BPD

Tabla 7.15: Restricciones del modelo 4.a con limitación de MTBE. Realizada por Jose Luis Seco

RESTRICCIONES	VALOR	UNIDADES
CAUDAL DE SALIDA	<68000	BPD
ÍNDICE RON INFERIOR	65,560	Adimensional
ÍNDICE RON SUPERIOR	68,370	Adimensional
ÍNDICE RVP INFERIOR	10,47	Adimensional
ÍNDICE RVP SUPERIOR	14,92	Adimensional
MTBE	<2000	BPD



7.5.3. Función objetivo

El objetivo final de la refinería es la producción de gasolina por lo tanto se tendrá la siguiente función:

$$\text{Gasolina de entrada} + \text{aditivo} = \text{Gasolina salida} \quad (E.7.1)$$

En el siguiente modelo se quiere la producción de gasolina con la utilización mínima de aditivo, por lo que la función objetivo del modelo es:

$$\text{maximizar: Gasolina salida} = \text{Gasolina de entrada} + \text{Aditivo} \quad (E.7.3)$$

7.5.4. Implementación del algoritmo en GAMS

La programación se inicia declarando las variables:

Variables

```
AC3
AC4      Alquileratos
AC5
LSR      Gasolina ligera de destilacion
HSR      Gasolina pesada de destilacion
GR       Gasolina de reformado
FCC      Gasolina FCC
GE       Entrada de gasolinas
nC4      Aditivo
MTBE     Aditivo
QS       Caudal de salida
A        Total aditivo ;
```

```
Positive Variable AC3,AC4,AC5,LSR,HSR,GR,FCC,MTBE,nC4,A;
```

Además, todas estas variables son positivas.



Posteriormente se declaran las ecuaciones:

Equations

RVP rvp Limite inferior
RVP1 rvp Limite superior
ROM ron Limite inferior
ROM1 ron Limite superior
QT1 Caudal de salida
AD aditivo ;

Y se desarrollan

```
ROM..      68.37*Qs=G= ( AC3*62.51 + AC4*67.66 + AC5*61.86+
LSR*53.49+HSR*52.51+GR*64.75+FCC*63.36+nC4*63.99+
MTBE*126.77) ;
ROM1..     65.56*Qs=L= ( AC3*62.51 + AC4*67.66 + AC5*61.86+
LSR*53.49+HSR*52.51+GR*64.75+FCC*63.36+nC4*63.99+
MTBE*126.77) ;

RVP..      10.47*QS=L= (AC3*8.81 + AC4*6.74 + AC5*1 +
LSR*20.26 + HSR*1 + GR*3.62 + FCC*1.52 +
nC4*138.30 + MTBE*15.59) ;
RVP1..     14.92*QS=G= ( AC3*8.81 + AC4*6.74 + AC5*1 +
LSR*20.26 + HSR*1 + GR*3.62 + FCC*1.52 +
nC4*138.30 + MTBE*15.59) ;

QT1..      AC3+AC4+AC5+LSR+HSR+GR+FCC+MTBE+nC4=e=QS ;

AD..       A =e= MTBE+nC4;
```

Y todas las restricciones:



```
AC3.LO=2244;  
AC3.UP=2805;  
  
AC4.LO=1160;  
AC4.UP=1450;  
  
AC5.LO=70.4;  
AC5.UP=88;  
  
LSR.LO=3172;  
LSR.UP=3965;  
  
HSR.LO=164;  
HSR.UP=205;  
  
GR.LO=16256;  
GR.UP=20320;  
  
FCC.LO=19628;  
FCC.UP=37035;  
  
MTBE.UP=2000 ;  
QS.up=68000;
```

Finalmente se declara el modelo y se ejecuta minimizando el aditivo usando el solver LP asignado, en este caso el BDMLP, el solver LP por defecto del GAMS.

```
Models G95A / ALL /  
  
Solve G95A MAXIMIZING QS using lp;
```



7.6. Hipótesis 5

En los últimos años se ha consensado la sustitución del MTBE por el ETBE, por lo que se plantea la sustitución en el modelo del aditivo para la producción de gasolina.

En este caso se simula una avería en la unidad de gas de la refinería, por lo tanto, al *pool* de gasolina entran los tres alquilatos ($C_3^=$, $C_4^=$, $C_5^=$), la gasolina directa de destilación (LSR), la gasolina pesada de destilación (HSR), el reformado y la gasolina FCC. Además, se añade n-butano para compensar la presión de vapor y ETBE para el número de octano. Se quiere obtener gasolina comercial de 95 y 98 octanos con la cantidad mínima de aditivo.

7.6.1. Variables

Tabla 7.16: Variables del modelo 5. Realizada por Jose Luis Seco

<i>Componente</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Tipo</i>	<i>Unidades</i>
<i>Alquilato C3</i>	AC3	Positiva	BPD
<i>Alquilato C4</i>	AC3	Positiva	BPD
<i>Alquilato C5</i>	AC5	Positiva	BPD
<i>Gasolina destilada ligera</i>	LSR	Positiva	BPD
<i>Gasolina destilada pesada</i>	HSR	Positiva	BPD
<i>Gasolina reformada</i>	GR	Positiva	BPD
<i>Gasolina FCC</i>	FCC	Positiva	BPD
<i>n-butano</i>	nC4	Positiva	BPD
<i>ETBE</i>	ETBE	Positiva	BPD



7.6.2. Restricciones

Tabla 7.17: Restricciones del modelo 5. Realizada por Jose Luis Seco

COMPONENTE	CAUDAL MÍNIMO	CAUDAL MÁXIMO	UNIDADES
C3	2244	2805	BPD
C4	1160	1450	BPD
C5	70,4	88	BPD
LSR	3172	3965	BPD
HSR	164	205	BPD
GR	16256	20320	BPD
FCC	29628	37035	BPD

Tabla 7.18: Restricciones del modelo 5 para gasolina de 95 octanos. Realizada por Jose Luis Seco

RESTRICCIONES	VALOR	UNIDADES
CAUDAL DE SALIDA	<68000	BPD
ÍNDICE RON INFERIOR	65,560	Adimensional
ÍNDICE RON SUPERIOR	68,370	Adimensional
ÍNDICE RVP INFERIOR	10,47	Adimensional
ÍNDICE RVP SUPERIOR	14,92	Adimensional



Tabla 7.19: Restricciones del modelo 5 para gasolina de 98 octanos. Realizada por
Jose Luis Seco

RESTRICCIONES	VALOR	UNIDADES
CAUDAL DE SALIDA	<i><68000</i>	BPD
ÍNDICE RON INFERIOR	<i>68,370</i>	Adimensional
ÍNDICE RVP INFERIOR	<i>10,47</i>	Adimensional
ÍNDICE RVP SUPERIOR	<i>14,92</i>	Adimensional

7.6.3. Función objetivo

El objetivo final de la refinería es la producción de gasolina por lo tanto se tendrá la siguiente función:

$$\textit{Gasolina de entrada} + \textit{aditivo} = \textit{Gasolina salida} \quad (E.7.1)$$

En el siguiente modelo se quiere la producción de gasolina con la utilización mínima de aditivo, por lo que la función objetivo del modelo es:

$$\textit{maximizar: Gasolina salida} = \textit{Gasolina de entrada} + \textit{Aditivo} \quad (E.7.2)$$

7.6.4. Implementación del algoritmo en GAMS

La programación se inicia declarando las variables:



Variables

AC3
AC4 Alquilatos
AC5
LSR Gasolina ligera de destilacion
HSR Gasolina pesada de destilacion
GR Gasolina de reformado
FCC Gasolina FCC
GE Entrada de gasolinas
nC4 Aditivo
ETBE Aditivo
Br Indice rom
Bp Indice RVP
A Total aditivo ;

Positive Variable AC3,AC4,AC5,LSR,HSR,GR,FCC,ETBE,nC4,GE,Br,Bp;

Además, todas estas variables son positivas.

Posteriormente se declaran las ecuaciones:

Equations QT Funcion objetivo Caudal de salida
ROM Numero de octano
RVP RVP Limite inferior
AD Aditivo
GAE Gasolinas de entrada ;

Y se desarrollan



QT.. GE+A=e=68000 ;

ROM.. Br=E= (AC3*62.51+AC4*67.66+AC5*61.86+
LSR*53.49+HSR*52.51+GR*64.75+FCC*63.36+
nC4*63.99+ETBE*160.07) / 68000;

RVP.. Bp=E= (AC3*8.81+AC4*6.74+AC5*1+LSR*20.26+
HSR*1+GR*3.62+FCC*1.52+nC4*138.30+
ETBE*10.43) / 68000;

AD.. A =e= ETBE+nC4;

GAE.. AC3+AC4+AC5+LSR+HSR+GR+FCC=e=GE ;

Y todas las restricciones:



```
Br.LO=65.56;  
Br.UP=68.37;  
  
Bp.LO=10.47;  
Bp.UP=14.92;  
  
AC3.LO=2244;  
AC3.UP=2805;  
  
AC4.LO=1160;  
AC4.UP=1450;  
  
AC5.LO=70.4;  
AC5.UP=88;  
  
LSR.LO=3172;  
LSR.UP=3965;  
  
HSR.LO=164;  
HSR.UP=205;  
  
GR.LO=16256;  
GR.UP=20320;  
  
FCC.LO=29628;  
FCC.UP=37035;
```

Finalmente se declara el modelo y se ejecuta minimizando el aditivo usando el solver LP asignado, en este caso el BDMLP, el solver LP por defecto del GAMS.

```
Models G95ETBE / ALL /
```

```
Solve G95ETBE minimizing A using lp;
```



CAPÍTULO 8. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Contenido

8.1. Resumen del proceso	175
8.2. Output del programa	175
8.3. Tablas de resultados.....	181
8.4. Discusión de resultados.....	184
8.5. Conclusiones.....	186



8.1. Resumen del proceso

Una vez se ejecuta el modelo, se puede observar una ventana del programa que resume del proceso.

```
BDMLP 1.3          Aug 18, 2010 23.5.2 WIN 19143.19383 VS8 x86/MS Windows
```

```
Work space requested by solver --      0.03 Mb
```

Iter	Sinf/Objective	Status	Num	Freq
1	2.92717107E+05	infeas	3	1
15	5.86874206E+04	nopt	0	

```
SOLVER STATUS: 1 NORMAL COMPLETION
```

```
MODEL STATUS : 1 OPTIMAL
```

```
OBJECTIVE VALUE      58687.421
```

```
--- Restarting execution
```

```
--- hipotesis.gms(78) 0 Mb
```

```
--- Reading solution for model G95A
```

```
*** Status: Normal completion
```

```
--- Job hipotesis.gms Stop 06/15/16 17:59:19 elapsed 0:00:00.452
```

Las primeras líneas identifican la versión de BDMLP que se está utilizando, la fecha de la versión y la memoria requerida para solucionar el modelo.

En las siguientes líneas se muestra el número de iteraciones, además de si se llega a una solución y si esta es óptima, y el valor de la función objetivo. También añade la fecha y el tiempo necesario para solucionar el modelo.

8.2. Output del programa

Los resultados numéricos del programa se muestran en una ventana que está dividida: la parte izquierda contiene de forma esquemática el contenido de la ventana derecha como se observa a continuación:



```
Compilation
Equation Listing SOLVE G95A Using LP Fr
Equation
Column Listing SOLVE G95A Using LP Fr
Column
Model Statistics SOLVE G95A Using LP Fr
Solution Report SOLVE G95A Using LP Fr
SolEQU
SolVAR

GAMS Rev 235 WEX-VS8 23.5.2 x86/MS Windows 06/15/16 17:59:19 Page 1
Blending Problem IV
Compilation
2
3
4 Variables
5 AC3
6 AC4 Alquileratos
7 AC5
8 LSR Gasolina ligera de destilacion
9 HSR Gasolina pesada de destilacion
10 GR Gasolina de reformado
11 FCC Gasolina FCC
12 GE Entrada de gasolinas
13 nC4 Aditivo
14 MTBE Aditivo
15 QS Caudal de salida
16 A Total aditivo ;
17
18 |
19 Positive Variable AC3,AC4,AC5,LSR,HSR,GR,FCC,MTBE,nC4,A;
20
21 Equations
22 RVP rvp Limite inferior
23 RVP1 rvp Limite superior
24 ROM ron Limite inferior
25 ROM1 ron Limite superior
26 QT1 Caudal de salida
27 AD aditivo ;
28
29
30 ROM.. 68.37*Qs=G= ( AC3*62.51 + AC4*67.66 + AC5*61.86+
31 LSR*53.49+HSR*52.51+GR*64.75+FCC*63.36+nC4*63.99+
32 MTBE*126.77);
33 ROM1.. 65.56*Qs=L= ( AC3*62.51 + AC4*67.66 + AC5*61.86+
34 LSR*53.49+HSR*52.51+GR*64.75+FCC*63.36+nC4*63.99+
35 MTBE*126.77);
36
37 RVP.. 10.47*QS=L= (AC3*8.81 + AC4*6.74 + AC5*1 +
38 LSR*20.26 + HSR*1 + GR*3.62 + FCC*1.52 +
39 nC4*138.30 + MTBE*15.59);
40 RVP1.. 14.92*QS=G= ( AC3*8.81 + AC4*6.74 + AC5*1 +
41 LSR*20.26 + HSR*1 + GR*3.62 + FCC*1.52 +
42 nC4*138.30 + MTBE*15.59);
43
```

En el apartado “Compilation” aparece el código escrito en el programa de la misma forma, aunque cada línea aparece numerada para posteriormente poder ser referenciada en el caso de que exista algún error de compilación, este pueda ser fácilmente localizable.

En el apartado “Equation Listing” aparecen todas las ecuaciones del apartado “ecuaciones” quedando todas las ecuaciones en función exclusivamente de las variables. En el desplegable “Equation” se tiene acceso a todas y cada una de las ecuaciones que forman parte de “Equation Listing”.



“Column Listing” es una lista de los coeficientes individuales clasificados por columnas en vez de por filas. Se muestran tres valores que corresponden con los límites superior e inferior (. UP y. LO) y con el valor inicial (. L) así como los coeficientes.

El apartado “Model Statistics” muestra una información final generada mientras el modelo está siendo preparado para la solución.

```
GAMS Rev 235 WEX-VS8 23.5.2 x86/MS Windows 06/15/16 17:59:19 Page 4
Blending Problem IV
Model Statistics SOLVE G95A Using LP From line 78

MODEL STATISTICS

BLOCKS OF EQUATIONS          6    SINGLE EQUATIONS          6
BLOCKS OF VARIABLES         11    SINGLE VARIABLES         11 7 projected
NON ZERO ELEMENTS           53

GENERATION TIME              =      0.000 SECONDS      3 Mb WIN235-235 Aug 17, 2010

EXECUTION TIME               =      0.000 SECONDS      3 Mb WIN235-235 Aug 17, 2010
GAMS Rev 235 WEX-VS8 23.5.2 x86/MS Windows 06/15/16 17:59:19 Page 5
Blending Problem IV
```

El contador “BLOCK” se refiere a ecuaciones y variables en GAMS, el contador “SINGLE” se refiere a filas y columnas individuales en el problema generado. La entrada de “NON ZERO ELEMENTS” se refiere al número de coeficientes distintos de cero en el matriz problema.

“GENERATION TIME” es el tiempo empleado desde que la comprobación de la sintaxis ha finalizado. Esto incluye el tiempo gastado en generar el modelo. Las unidades de medida son proporcionadas y tomadas con el reloj del ordenador personal o la CPU.

“Solution Report” es el punto donde el modelo es resuelto y el consiguiente output contiene detalles sobre el proceso de solución. Es dividido en dos partes, la primera es común a cualquier solver, y la segunda específica a uno en particular. La primera parte es mostrada a continuación:



Solution Report SOLVE G95A Using LP From line 78

```

                S O L V E      S U M M A R Y

MODEL   G95A                OBJECTIVE   QS
TYPE    LP                  DIRECTION MAXIMIZE
SOLVER  BDMLP              FROM LINE  78

**** SOLVER STATUS      1 Normal Completion
**** MODEL STATUS      1 Optimal
**** OBJECTIVE VALUE          58687.4206

RESOURCE USAGE, LIMIT      0.015      1000.000
ITERATION COUNT, LIMIT    15      2000000000
```

Aquí aparece el nombre del modelo (G95A), el tipo de problema (LP), también aparece el nombre del solver para resolver el modelo (BDMLP), la función objetivo (QS), la dirección de la optimización llevada a cabo (MAXIMIZAR), el estado del solver y del modelo para el problema (Normal completion). Aparece el valor objetivo del caso de estudio correspondiente **58687,4206 BPD**. También muestra el tiempo de uso de la CPU requerida por el solver en segundos, así como el tiempo máximo permitido por el solver (RESOURCE USAGE, LIMIT). El solver parará tan pronto como el límite de tiempo sea alcanzado. El tiempo por defecto es de 1000s. Esto puede ser cambiado mediante el código *reslim=xx*.

El número de iteraciones empleado (15) por el solver, así como el límite máximo de iteraciones (ITERATION COUNT, LIMIT) también es mostrado. El solver se detendrá cuando el número máximo de iteraciones es alcanzado. El límite es prácticamente infinito ($2e9$) y puede ser cambiado mediante el código *iterlim=nn*.

Por último, se puede chequear el número de errores numéricos encontrados por el solver, así como el límite de errores permitidos por este (EVALUATION ERRORS).

La segunda parte del "Solution Report" es distinta para cada solver, para BDMLP es la siguiente:



BDMLP 1.3 Aug 18, 2010 23.5.2 WIN 19143.19383 VS8 x86/MS Windows

Originally developed by
A. Brooke, A. Drud, and A. Meeraus,
World Bank, Washington, D.C., U.S.A.
MIP part added by
A. Drud, ARKI Consult, Denmark
M. Bussieck, GAMS Dev. Corp. U.S.A.
Work space requested by solver -- 0.03 Mb
EXIT -- OPTIMAL SOLUTION FOUND.

Se extrae información del solver, sus desarrolladores y la memoria necesaria para que funcione el modelo.

Por último, aparecen dos desplegados denominados SolEQU y SolVAR, los valores solución de las ecuaciones y la solución de las variables respectivamente.

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
---- EQU RVP	-INF	-2.612E+5	.	.
---- EQU RVP1	.	.	+INF	-0.002
---- EQU ROM	.	1.6491E+5	+INF	.
---- EQU ROM1	-INF	.	.	0.468
---- EQU QT1	.	.	.	29.628
---- EQU AD	.	.	.	EPS

RVP	rvp	Limite inferior
RVP1	rvp	Limite superior
ROM	ron	Limite inferior
ROM1	ron	Limite superior
QT1		Caudal de salida
AD		aditivo

Esta sección es una lista de fila por fila y columna por columna de las soluciones obtenidas por GAMS mediante el solver. Cada ecuación individual y variable es representada con cuatro, así como cuatro apartados que definen su información.

Las cuatro columnas que definen estos cuatro apartados son las siguientes:

LOWER: límite inferior (lower bound) (.lo)



LEVEL: valor de nivel o inicial (level value)(.l)

UPPER: límite superior (upper bound)(.up)

MARGINAL: marginal (.m)

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
---- VAR AC3	2244.000	2244.000	2805.000	-0.413
---- VAR AC4	1160.000	1450.000	1450.000	2.000
---- VAR AC5	70.400	70.400	88.000	-0.700
---- VAR LSR	3172.000	3172.000	3965.000	-4.656
---- VAR HSR	164.000	164.000	205.000	-5.073
---- VAR GR	16256.000	20320.000	20320.000	0.646
---- VAR FCC	19628.000	24643.901	37035.000	.
---- VAR nC4	.	4623.119	+INF	.
---- VAR MTBE	.	2000.000	2000.000	29.624
---- VAR QS	-INF	58687.421	68000.000	.
---- VAR A	.	6623.119	+INF	.

AC4 Alquilatos
 LSR Gasolina ligera de destilacion
 HSR Gasolina pesada de destilacion
 GR Gasolina de reformado
 FCC Gasolina FCC
 nC4 Aditivo
 MTBE Aditivo
 QS Caudal de salida
 A Total aditivo

Para las variables, los valores en las columnas UPPER y LOWER se refiere a los límites superior e inferior. Para las ecuaciones estos son obtenidos del lado derecho de las ecuaciones (las constantes) y del tipo de ecuación. Los valores LEVEL y MARGINAL son determinados por el solver, y los valores mostrados son empleados para actualizar los valores de GAMS. EPS es el valor que GAMS utiliza como próximo a cero. Es normal que los marginales muestren este valor ya que GAMS usa el convenio de que el marginal es cero para variables básicas y no cero para otras.

El último apartado que muestra el programa se llama "Report Summary".. Muestra el número de filas o columnas que han sido etiquetadas como *unbounded* (causan el problema de no tener un límite), *infeasible* (su valor no está entre los límite superior e inferior), *nonopt* (cuando cualquier entrada no básica para la cual el signo



marginal es incorrecto, o entradas básicas para las cuales el valor marginal es demasiado grande). También es importante del análisis del tiempo de ejecución (*Execution Time*) que, en este caso de 0.000 segundos, porque el programa ha llegado a la solución de forma rápida y eficiente.

```
**** REPORT SUMMARY :          0      NONOPT
                               0 INFEASIBLE
                               0 UNBOUNDED

EXECUTION TIME      =          0.000 SECONDS      2 Mb  WIN235-235 Aug 17, 2010
```

8.3. Tablas de resultados

La salida del GAMS es similar en las 4 hipótesis que se ha modelado en el este proyecto, de modo que los resultados se mostraran en una tabla resumen:

Tabla 8.1: Leyenda de las tablas de resultados. Realizado por Jose Luis Seco

Variable	Abreviatura
Unidad de alquilación	AC3
	AC4
	AC5
Gasolina ligera	LSR
Gasolina pesada	HSR
Gasolina de la unidad de reformado	GR
Gasolina de la unidad FCC	FCC
Gasolina que entra al pool de gasolina	GE
	nC4
Aditivo MTBE	MTBE
Aditivo total	A
Índice de numero de octano	Br
Índice RVP	Bp



Caudal de salida	QS
-------------------------	-----------

Tabla 8.2: Resultados del modelo: hipótesis 1 (gasolina 95), hipótesis 2 (gasolina 98).

Realizado por Jose Luis Seco

<i>Variable</i>	<i>Hipótesis 1</i>	<i>Hipótesis 2</i>
	(bpd)	(bpd)
<i>AC3</i>	2805	2805
<i>AC4</i>	1450	1450
<i>AC5</i>	70,4	70,4
<i>LSR</i>	3172	3172
<i>HSR</i>	164	164
<i>GR</i>	20320	20320
<i>FCC</i>	34416	31005,81
<i>GE</i>	62397,983	58987,21
<i>nC4</i>	3257,834	3659,19
<i>MTBE</i>	2344,183	5353,6
<i>A</i>	5602,017	9012,79
<i>Br</i>	65,56	68,37
<i>Bp</i>	10,47	11,9

Tabla 8.3: Resultados del modelo en la hipótesis 3 (avería). Realizado por Jose Luis

Seco

<i>Variable</i>	<i>Gasolina 95</i>	<i>Gasolina 98</i>
	(bpd)	(bpd)
<i>AC3</i>	0	0
<i>AC4</i>	0	0
<i>AC5</i>	0	0



<i>LSR</i>	3965	3172
<i>HSR</i>	205	164
<i>GR</i>	20320	20320
<i>FCC</i>	37035	35075
<i>GE</i>	61525	58731
<i>nC4</i>	3948,164	3857,886
<i>MTBE</i>	2526,836	5410,689
<i>A</i>	6475	9268
<i>Br</i>	65,56	68,370
<i>Bp</i>	11,7	11,9

En la hipótesis 4 la producción también se debe tener en cuenta al optimizar

Tabla 8.4: Resultados del modelo hipótesis 4 (aditivo limitado). Realizado por Jose Luis

Seco

<i>Variable</i>	<i>Hipótesis 4</i> (bpd)
<i>AC3</i>	2244
<i>AC4</i>	1450
<i>AC5</i>	70,4
<i>LSR</i>	3172
<i>HSR</i>	164
<i>GR</i>	20320
<i>FCC</i>	24643,901
<i>GE</i>	52064,301
<i>nC4</i>	4623,119
<i>MTBE</i>	2000
<i>A</i>	6623,119



QS	58687,421
-----------	------------------

Tabla 8.5: Resultados del modelo hipótesis 5 (sustitución del MTBE por ETBE).

Realizado por Jose Luis Seco

<i>Variable</i>	<i>Gasolina 95</i>	<i>Gasolina 98</i>
	(bpd)	(bpd)
<i>AC3</i>	2805	2805
<i>AC4</i>	1450	1450
<i>AC5</i>	70,4	70,4
<i>LSR</i>	3965	3965
<i>HSR</i>	164	164
<i>GR</i>	20320	20320
<i>FCC</i>	34323	31768,418
<i>GE</i>	63097,291	60542,818
<i>nC4</i>	3284,939	3867,403
<i>ETBE</i>	1617,769	3589,779
<i>A</i>	4902,47	7457,182
<i>Br</i>	65,56	68,37
<i>Bp</i>	10,47	11,9

8.4. Discusión de resultados

El trabajo propuesto tiene como fin resolver diferentes casos de estudio que abordan la producción de gasolina de acuerdo a determinadas especificaciones a través de un modelo de optimización por programación lineal para describir la mezcla de las diferentes corrientes que se envían al "pool" de gasolinas de una refinería.

Se ha partido de un balance global de operación de una refinería para una capacidad de operación de 100000 BPD de crudo, y se han calculado los caudales de las distintas



corrientes procesadas que se envían a la unidad de mezcla de gasolinas que provienen de las distintas operaciones de la refinería con el objeto de producir gasolina de determinadas especificaciones en función de la demanda del mercado. Para ello, se ha calculado a través de la optimización lineal, la cantidad MINIMA de aditivo necesario para la mezcla.

El objetivo del estudio es el desarrollo de un modelo capaz de adecuarse a las distintas situaciones que pueden darse en la refinería y optimizar su producción, para ello se han supuesto cuatro hipótesis, dos simulando distintas características en la producción, otro supuesto que simula una avería en una de las unidades de operación de la refinería y una cuarta que simula una falta de aditivo.

Pero el modelo no solamente es útil en el funcionamiento de la refinería, también puede ser útil en su diseño y en el dimensionamiento de cada unidad de la refinería, y también para organizar la producción a corto plazo.

En las tablas 8.1 y 8.2 se observan los caudales necesarios en la mezcla. Se puede observar que el aditivo necesario para la gasolina de 98 octanos es muy superior a la de la gasolina de 95 octanos.

¿Qué variables pueden afectar a la cantidad de aditivo?

Realmente los caudales de entrada vienen limitados ya por la calidad del crudo que entra a la refinería, por lo que gracias a las curvas TBP y el modelo, se puede tener una idea de lo adecuado del crudo para las dimensiones de la refinería.

También comparando las hipótesis 1 y 3 vemos la importancia de la unidad de alquilación, a pesar de tener una producción pequeña, por sus características es importante y reduce el consumo de aditivos.

Y en la hipótesis 4 vemos que la producción no solo está limitada por la capacidad del pool sino también por el aditivo.



¿Se puede sacar algún beneficio económico del modelo?

A pesar de que el modelo no incluye en sí mismo costes ni precios de venta, al ser la materia prima la misma en todas las hipótesis, se puede apreciar que el aumento del precio final de la gasolina ira ligado al consumo necesario de aditivo.

¿Influencia de la sustitución de MTBE por ETBE?

En los últimos años se ha consensado la sustitución del MTBE por el ETBE. El ETBE es un componente de gasolinas de alto octanaje de origen vegetal y que también contribuye a reducir las emisiones contaminantes de los vehículos, hidrocarburos y monóxido de carbono. Comparando los resultados de las hipótesis 1 y 2 con la hipótesis 5 vemos que el uso del ETBE reduce el uso de aditivo ente un 10 y un 20 % debido a su mayor octanaje en comparación con el MTBE. También hay que tener en cuenta que le precio del ETBE es entre 2 y 3 veces mayor que el del MTBE, pero cada vez la diferencia de precios es menor. Además, con la bajada del precio de los combustibles sus aditivos también han sufrido una brusca bajada.

8.5. Conclusiones

Los resultados obtenidos de la optimización son para una mezcla en el *pool* de gasolinas de una refinería con una capacidad de entrada de 100000 bpd dicha refinería esta estará orientada a la producción de gasolina, históricamente el producto de la refinería con mayor demanda, por lo que cuenta con una capacidad de producción de 68000 bpd de gasolina.

Los resultados en la producción de gasolina se convierten en críticos debido a ser la mayor unidad de producción de la refinería.



La optimización lineal con la que se soluciona el problema proporciona una estabilidad en la calidad final de la gasolina y la reducción de uso de aditivos en la mezcla final. El uso de aditivos en la gasolina ronda el 10 % con lo que una buena optimización permite un ahorro significativo de aditivo al ser los caudales en la refinería tan grandes. Además, la programación lineal permite la fácil adecuación tanto a las características como al caudal de la demanda. También ofrece un control por separado de los caudales de entrada.

La utilización de los índices experimentales para la linealización de las características, permite el uso de la programación lineal, lo que facilita la programación, y permite la adecuación del modelo a distintas producciones o incidencias.

No solo se han investigado índices para las características de la gasolina, sino que otras muchas características importantes en otros subproductos cuentan con sus propios índices. Esto permite el uso de un modelo similar para otras unidades de producción.

A su vez, estos modelos se pueden conectar y permitir una optimización global de la refinería

Se comprueba que hay tres factores limitantes en la producción de gasolina, por una parte, el crudo de entrada a la refinería del cual dependerán los caudales de entrada al pool, también las dimensiones de la refinería y por último la cantidad de aditivo requerida para que la gasolina alcance las especificaciones deseadas por el mercado.

En cuanto a los datos arrojados por el programa acerca del comportamiento del proceso se observa que el problema llega a una solución óptima, cero *infeasibles*, cero *unbounded* y cero errores en un tiempo de ejecución que nunca es superior a los 0,005 segundos (Intel i7-4700MQ 2.4GHz 16GB RAM). Un tiempo de ejecución realmente pequeño que muestra que el programa converge rápidamente.



Para concluir, la optimización por programación lineal supone un buen resultado final, tanto en precisión como en tiempo empleado además de una gran estabilidad debida a la simplicidad del programa. El uso del GAMS para la resolución de modelos matemáticos de optimización supone un entorno de trabajo cómodo y sencillo, aunque dicho programa tiene una interfaz poco agradable y ciertas peculiaridades que hacen necesaria una preparación y familiarización previa con él.



CAPÍTULO 9. BIBLIOGRAFÍA



1. Mohamed Fahim & Taher Al-Sahhaf & Amal Elkilani. *Fundamentals of Petroleum Refining*. 2009
2. Virgil B. Guthrie. *Petroleum Products Handbook*. 1960
3. Speight J. G. *Handbook of Petroleum Product Analysis*. Wiley-Interscience. Nueva Jersey. 2002.
4. Chaudhuri, Uttam Ray. *Fundamentals of petroleum and petrochemical engineering*. 2011
5. James H. Gary, Glenn E. Handwerk, Mark J. Kaiser. *Petroleum refining: technology and economics*. 2007
6. Robert E. Maples. *Petroleum refinery process economics*. 1993
7. Emilio Menéndez Pérez. *Las energías renovables: un enfoque político-ecológico*. 1997
8. Winston, W. L. *Introduction to Mathematical Programming: Applications & Algorithms* James. 1991
9. K. Strayer. *Linear Programming and Applications*. 1989
10. Hector Manuel Mora Escobar. *GAMS, ejemplos introductorios*. 2009
11. Ramos A, Sanchez P, Ferrer JM, Barquín J, Linares P. *Modelos matemáticos de optimización*. Universidad Pontificia de Comillas. 2010
12. Castillo E, Conejo AJ, Pedregal P, García R, Alguacil N. *Formulación y resolución de modelos de programación matemática en ingeniería y ciencia*. 2002.
13. Systematic methods of chemical process design, L.T. Biegler, I.E. Grossmann, A. W. Westerberg, Prentice Hall, 1997.
14. Casassus T, Mocholi M, Sanchis V, Sala R. *Optimización económica con GAMS*. Universidad de Valencia. 1996
15. *GAMS Solvers*. [en línea]. Washington DC, USA, GAMS Development Corporation, 2015. [Consulta: 23 diciembre 2014]. Disponible en: <http://www.gams.com/solvers/>
16. Sánchez I, López A. *Optimización con Solver*. Departamento de Economía Cuantitativa. Universidad de Oviedo



17. *GAMS GDX facilities and tools*. GAMS Development Corporation. 2014
18. Tarapuez JC, Stella G. *GAMS Aplicado a Las Ciencias económicas*. Facultad de ciencias económicas. Universidad de Colombia. 2010
19. *GAMS - The Solver Manuals*. GAMS Development Corporation, Washington DC, USA. 2014
20. *GAMS – A User’s Guide*. GAMS Development Corporation, Washington DC, USA. 2014