



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA
DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

Simulación y Evaluación del Proceso de Reformación Catalítica
de Naftas para la Mejora Operativa en la Producción de
Combustibles Limpios

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

M. en C. Fabiola Velázquez Alonso

DIRECTOR:

Dr. César Abelardo González Ramírez

COMITÉ DE TESIS:

Dr. Fernando Pérez Villaseñor

Dr. José Roberto Villagómez Ibarra

Dr. Ángel Castro Agüero

Dr. Martín Hernández Juárez

Dra. Elena María Otazo Sánchez

Dra. Teresa de Jesús Vargas Vega

Mineral de la Reforma, Hidalgo, Febrero 2026



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Director

Mineral de la Reforma, Hgo., a 27 de febrero de 2026

Número de control: ICBI-D/328/2026

Asunto: Autorización de impresión de tesis.

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado a la **M.C. Fabiola Velázquez Alonso**, alumna del Doctorado en Ciencias Ambientales (Tradicional) con número de cuenta **145167**, autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado **"Simulación y Evaluación del Proceso de Reformación Catalítica de Naftas para la Mejora Operativa en la Producción de Combustibles Limpios"**, en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dr. Fernando Pérez Villaseñor
SECRETARIO	Dr. José Roberto Villagómez Ibarra
1º VOCAL	Dr. César Abelardo González Ramírez
2º VOCAL	Dr. Ángel Castro Agüero
3º VOCAL	Dr. Martín Hernández Juárez
1º SUPLENTE	Dra. Elena María Otazo Sánchez
2º SUPLENTE	Dra. Teresa de Jesús Vargas Vega

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Dirección del ICBI

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo
Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergara@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



uaeh.edu.mx

Dedicatoria

“A mis padres, por su amor incondicional y por haberme dado las bases para llegar hasta aquí”

“A mi hermana y a mis sobrinos por siempre confiar en mi y por estar en los momentos más difíciles”

“A César por ser mi compañero de camino, por su amor, su paciencia y por el apoyo constante en cada etapa de este proyecto”

“Y de manera muy especial a mi hija Ilse Fabiola, quien es mi mayor motivación y la razón por la cual busco ser mejor cada día”

Agradecimientos

Expreso mi más sincero agradecimiento a mi asesor de tesis, el Dr. César A. González Ramírez, cuya guía académica y profesional fue fundamental para el desarrollo de esta investigación. Asimismo, extiendo mi reconocimiento y gratitud a los integrantes de mi comité tutorial: Dr. Fernando Pérez Villaseñor, Dr. José Roberto Villagómez Ibarra, Dr. Ángel Castro Agüero, Dr. Martín Hernández Juárez, Dra. Elena María Otazo Sánchez y Dra. Teresa de Jesús Vargas Vega; por sus valiosas observaciones y por el tiempo dedicado lo que permitió perfeccionar cada capítulo de este trabajo.

Culminar esta tesis ha sido un ejercicio de resistencia. Este camino estuvo marcado por desafíos que pusieron a prueba mi determinación: desde la complejidad metodológica y la incertidumbre en los resultados, hasta el sacrificio de innumerables horas personales. Sin embargo, fueron precisamente esos obstáculos los que dotaron de propósito a cada página escrita, convirtiendo esta investigación en un testimonio de crecimiento y aprendizaje continuo. A quienes me acompañaron en los momentos de duda y celebraron cada pequeño avance, gracias por ser parte del rigor y de la alegría de este logro.

“El conocimiento se construye en comunidad; en estas páginas se refleja la suma de los obstáculos transformados en aprendizaje”

Tabla de contenido

Índice de Figuras	vii
Índice de Tablas	ix
Resumen	xi
Capítulo 1 Generalidades	12
1.1 Introducción	12
1.2 Planteamiento del problema	13
1.3 Justificación	14
1.4 Objetivos	15
1.4.1 Objetivo general.....	16
1.4.2 Objetivos específicos.....	16
1.5 Hipótesis	16
Capítulo 2 Marco teórico y antecedentes	18
2.1 Marco teórico	18
2.1.1 Definición y tipos de nafta.....	18
2.1.2 Reacciones químicas.....	18
2.1.3 Termodinámica.....	20
2.1.4 Modelos cinéticos.....	20
2.1.5 Catalizadores.....	22
2.1.6 Normatividad y aspectos ambientales.....	25
2.2 Antecedentes	26
2.2.1 Descripción y Tipos de Proceso.....	26
2.2.2 Proceso semi-regenerativo (SR).....	26
2.2.3 Proceso de Regeneración Continua de Catalizador (CCR).....	27
2.2.4 Proceso de regeneración cíclica.....	28
2.2.5 Variables del proceso.....	28
2.2.6 Estudios de modelación, simulación y optimización del proceso.....	29
2.2.7 Modelación.....	30
2.2.8 Simulación y optimización.....	32
2.2.9 Estudios en Planta Piloto.....	37
2.2.10 Producción y recuperación de hidrógeno.....	37
2.2.11 Formación de coque en la reformación de naftas.....	37

Capítulo 3 Metodología	40
3.1 Procedimientos para la obtención de datos y variables	42
3.2 Diseño de experimentos para simulación	43
3.2.1 Simulación de una planta a escala industrial.....	45
3.2.2 Software empleado en la simulación.....	46
3.3 Métodos de Optimización	48
3.3.1. Metodología de Superficie de Respuesta (MSR).....	48
3.3.2. Optimización multi-objetivo.....	49
3.4. Procedimiento para la identificación de RTO	50
3.5 Métodos experimentales	51
3.6. Métodos analíticos	55
Capítulo 4 Resultados	58
4.1 Modelo de Emisiones de benceno por uso de gasolinas	58
4.1.1 Importancia ambiental de la mejora operativa en la reformación catalítica de naftas61	
4.2 Simulación y Análisis de Rutas de Transición Operativa (RTO)	62
4.2.1 Simulación y análisis de RTO para el proceso SR de Reformación de Naftas.....	62
4.2.2 Simulación y análisis de RTO para el proceso de Regeneración Continua (CCR) de Reformación de Naftas.....	67
4.2.3 Simulación y análisis de RTO para el proceso de Regeneración Continua (CCR) de Reformación de Naftas a escala industrial.....	80
4.2.4 Optimización multi-objetivo.....	114
4.2.5. Análisis comparativo con datos a escala industrial.....	116
4.2.6. Análisis comparativo entre los datos de la planta piloto y los de la escala industrial.	118
Conclusiones	121
Aportaciones	125
Trabajo futuro	126
Referencias Bibliográficas	128
Anexo 1 Participación en eventos académicos	133
Anexo 2 Publicaciones	152

Índice de Figuras

Figura 1. 1. Esquema general de una refinería (Oyekan, 2019).	12
Figura 2. 1. Rutas de Reacción del Proceso.	19
Figura 2. 2. Modelo Cinético de Smith (Rahimpour et al., 2013).....	21
Figura 2. 3. Secuencia de reacción propuesta por Hu. (Rahimpour et al., 2013).....	22
Figura 2. 4. Evolución de catalizadores de reformación (Rahimpour et al., 2013)	23
Figura 2. 5. Celda unitaria cúbica experimental de γ -Al ₂ O ₃ tipo espinela (Trueba & Trasatti, 2005).....	23
Figura 2. 6. Estructura de la interfase Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (Oware Sarfo et al., 2021)	23
Figura 2. 7. Microscopía de transmisión electrónica, representando la superficie de un catalizador de Pt (3 % en peso)/ γ -Al ₂ O ₃ (Said-Aizpuru et al., 2020).....	24
Figura 2. 8. Diagrama del proceso SR de Reformación de Naftas (Yusuf et al., 2020).	27
Figura 2. 9. Diagrama del proceso CCR de Reformación de Naftas (Weifeng et al., 2007)	28
Figura 3. 1. Esquema metodológico.....	41
Figura 3. 2. Metodología para una optimización multiobjetivo (Al-Jamimi et al., 2021).	48
Figura 3. 3. Procedimiento general de optimización multi-objetivo.	49
Figura 3. 4. Procedimiento para definir y seleccionar Rutas de Transición Operativa (RTO)	51
Figura 3. 5. Planta piloto de reformación de naftas	51
Figura 3. 6. Procedimiento general de operación de la planta piloto de reformación de naftas.....	52
Figura 3. 7. Empacado de Reactores.	53
Figura 3. 8. Sistema de muestreo en línea con la planta piloto	55
Figura 3. 9. Diagrama de flujo del cromatógrafo multidimensional (ASTM, 2007).	57
Figura 4. 1. Balance de benceno en la producción y distribución de gasolinas.....	59
Figura 4. 2. Balance de benceno en la producción y distribución de gasolinas (Continuación).....	60
Figura 4. 3. Superficie de respuesta para el RON	65
Figura 4. 4. Superficie de respuesta para: a) % de aromáticos y b) % Pureza de hidrógeno producido.	65
Figura 4. 5. Rutas de transición para la mejora operativa	67
Figura 4. 6. Superficies de respuesta para a) RON, b) Concentración de compuestos aromáticos, c) Tolueno, d) Etilbenceno, e) Xileno y f) parafinas en nafta reformada.	71
Figura 4. 7. Superficie de respuesta para Naftenos	72
Figura 4. 8. Superficies de respuesta para: a) Porcentaje de pureza de hidrógeno, b) Contenido de benceno e iso-parafinas.	72
Figura 4. 9. Rutas de transición operativa.....	74
Figura 4. 10. Rutas de transición para alcanzar los objetivos en la concentración de benceno y pureza de hidrógeno.....	77
Figura 4. 11. RTO para formación de i-parafinas.....	79

Figura 4. 12. Superficies de respuesta para a) RON, b) Concentración de compuestos aromáticos, c) Tolueno, d) Etilbenceno, e) Xikeno y f) parafinas en nafta reformada.	85
Figura 4. 13. Superficie de respuesta para concentración de Naftenos en nafta reformada	86
Figura 4. 14. Superficies de respuesta para: a) Contenido de benceno b) Concentración de olefinas y c) Porcentaje de pureza de hidrógeno en nafta reformada.....	86
Figura 4. 15. Superficie de respuesta para concentración de i-Parafinas en el producto reformado.....	87
Figura 4. 16. Rutas de transición operativa para el caso 1.	88
Figura 4. 17. Rutas de transición operativa para el caso 2	90
Figura 4. 18. Rutas de transición operativa para la formación de i-parafinas	93
Figura 4. 19. Porcentaje de coque en el catalizador para un flujo de 120, 075 Kg/h para a diferentes valores de relación H ₂ /HC.	94
Figura 4. 20. Porcentaje de coque en el catalizador para un flujo de 135, 000 Kg/h para a diferentes valores de relación H ₂ /HC.	95
Figura 4. 21. Porcentaje de coque en el catalizador para un flujo de 149, 015 Kg/h para a diferentes valores de relación H ₂ /HC.	96
Figura 4. 22. Formación de coque en los reactores de reformación de naftas.	97
Figura 4. 23. Gráficas de contorno para el número de octano y porcentaje de coque en el proceso de reformación de naftas	97
Figura 4. 24. Número de octano en función de la temperatura.	98
Figura 4. 25. Contenido de compuestos aromáticos	98
Figura 4. 26. Porcentaje de coque producido para temperaturas de.....	99
Figura 4. 27. Zona Operativa para el número de octano	100
Figura 4. 28. Zona Operativa para contenido de compuestos aromáticos.....	101
Figura 4. 29. Zona Operativa para contenido de benceno	101
Figura 4. 30. Zona operativa para porcentaje de coque	102
Figura 4. 31. Zona operativa para pureza de hidrógeno recirculado.	103
Figura 4. 32. Áreas de coincidencia para valores de RON, aromáticos y contenido de benceno	104
Figura 4. 33. Intersección de zonas para RON y % de coque.	105
Figura 4. 34. Zona de intersección entre RON y pureza de hidrógeno	106
Figura 4. 35. Zona operativa para RON, % de coque, contenido de aromáticos, benceno y pureza de hidrógeno recirculado.	107
Figura 4. 36. Rutas1 y 2 de transición operativa en la zona de superposición	111
Figura 4. 37. Rutas de transición operativa en la zona de superposición	112
Figura 4. 38. Resultados de optimización	115
Figura 4. 39. Superposición de contorno.....	116
Figura 4. 40. Zonas operativas real y óptima.....	117
Figura 4. 41. Estados operativos óptimo y real para en número de octano.....	117
Figura 4. 42. Comparación entre el RON experimental y el obtenido por simulación.....	119
Figura 4. 43. Representación gráfica de los estados operativos óptimo y real para contenido de benceno, aromáticos, coque y pureza de hidrógeno recirculado.	120

Índice de Tablas

Tabla 2. 1. Principales tipos de reacciones de reformación (Ciapetta & Wallace, 1972). ..	19
Tabla 2. 2. Propiedades termodinámicas de hidrocarburos (Elizalde & Ancheyta, 2015)..	20
Tabla 2. 3. Avances en el desarrollo de modelos cinéticos (Samimi et al., 2020).....	21
Tabla 2. 4. Velocidades de reacción(Iranshahi et al., 2014).	22
Tabla 2. 5. Especificaciones de gasolinas (Energía, 2016).....	25
Tabla 2. 6. Especificaciones de gasolina por región (Energía, 2016).....	26
Tabla 2. 7. Influencia de las variables operativas en el proceso de RCN (Yusuf, Aderemi, et al., 2019).....	29
Tabla 2. 8 Principales variables operativas (Shakor et al., 2020).....	29
Tabla 2. 9. Principales aportaciones en el modelado de reformación de naftas.....	31
Tabla 2. 10. Principales aportaciones en simulación y optimización reformación de naftas.	33
Tabla 2. 11. Resultados de optimización (Jiang et al., 2022).....	34
Tabla 3. 1 Condiciones de operación para el proceso CCR	42
Tabla 3. 2. Variables dependientes identificadas	42
Tabla 3. 3. Variables independientes para diseño de experimentos	43
Tabla 3. 4. Diseño de experimentos de simulación	43
Tabla 3. 5. Diseño de experimentos de simulación (continuación).	44
Tabla 3. 6. Diseño de experimentos de simulación (continuación).	45
Tabla 3. 7. Condiciones operativas del proceso.....	45
Tabla 3. 8. Diseño experimental	46
Tabla 3. 9. Reacciones de reformación fundamentales (Aspen Tech, 2017).....	47
Tabla 3. 10. Expresiones cinéticas para las velocidades de reacción del modelo de Reformado Catalítico de Aspen Hysys Petroleum Refining. (Aspen Tech, 2017).....	47
Tabla 3. 11. Impactos de los parámetros del proceso de reformación de naftas.	50
Tabla 3. 12. Volumen de Catalizador y de Material Inerte para cada Reactor	53
Tabla 3. 13 Números de octano para cada grupo de hidrocarburos (Cherepitsa et. al., 2001).	56
Tabla 4. 1. Consideraciones para elaboración de balance de benceno en gasolinas	58
Tabla 4. 2. Análisis de escenarios para determinar emisiones de benceno	58
Tabla 4. 3. Número de octano y composiciones de nafta reformada.....	62
Tabla 4. 4. Concentración de diferentes compuestos aromáticos.....	63
Tabla 4. 5. Coeficientes de análisis de regresión.....	64
Tabla 4. 6. Condiciones de estados operativos.....	64
Tabla 4. 7. Promedio de resultados de las variables objetivos	66
Tabla 4. 8 Resultados de simulación.	68
Tabla 4. 9. Concentración de diferentes compuestos aromáticos.....	69
Tabla 4. 10. Condiciones de estados operativos.....	69
Tabla 4. 11. Coeficientes de análisis de regresión.	70
Tabla 4. 12. Promedio de resultados de las variables objetivo.....	75
Tabla 4. 13. Evaluación de RTO.....	75

Tabla 4. 14. Promedio de resultados de las variables objetivo (Benceno y pureza de hidrógeno).....	78
Tabla 4. 15. Evaluación de RTO para disminución en el contenido de benceno.....	78
Tabla 4. 16. Promedio de resultados en la formación de i-parafinas.....	80
Tabla 4. 17. Resultados de Simulación	80
<i>Tabla 4. 18. Resultados de Simulación</i>	<i>81</i>
Tabla 4. 19. Concentración de compuestos aromáticos	81
Tabla 4. 20. Concentración de compuestos aromáticos (continuación).....	82
Tabla 4. 21. Porcentaje de coque en el catalizador.....	82
Tabla 4. 22. Porcentaje de coque en el catalizador (continuación).....	83
Tabla 4. 23. Coeficientes de análisis de regresión.	83
Tabla 4. 24. Condiciones de estados operativos.....	84
Tabla 4. 25. Promedio de resultados de las variables objetivo.....	89
Tabla 4. 26. Evaluación de RTO.....	89
Tabla 4. 27. Promedio de resultados de las variables objetivo.....	91
Tabla 4. 28. Evaluación de RTO para disminución en el contenido de benceno.....	92
Tabla 4. 29. Promedio de resultados en la formación de i-parafinas.....	94
Tabla 4. 30. Valores para el número de octano dentro de la zona operativa	108
Tabla 4. 31. Valores para el contenido de aromáticos dentro de la zona operativa.....	109
Tabla 4. 32. Valores para el contenido de benceno dentro de la zona operativa	109
Tabla 4. 33. Valores para el contenido de coque dentro de la zona operativa	110
Tabla 4. 34. Valores para la pureza de hidrógeno recirculado dentro de la zona operativa	110
Tabla 4. 35. Evaluación de Rutas de Transición Operativa.....	114
Tabla 4. 36. Jerarquización de rutas	114
Tabla 4. 37. Valores para las variables de respuesta utilizadas para optimización.	115
Tabla 4. 38. Comparación de condiciones operativas.....	116
Tabla 4. 39. Resultados cromatográficos de la alimentación.....	118
Tabla 4. 40. Comparación entre resultados experimentales y los obtenidos por simulación.	118
Tabla 4. 41. Comparación de condiciones operativas, escala industrial, planta piloto y simulación.....	119

Resumen

La industria de la refinación del petróleo juega un papel importante, dado que la mayoría de sus productos constituyen el mercado energético, generando impactos en la economía mundial. Uno de los objetivos primordiales de este tipo de industria es la transformación de productos petrolíferos para la obtención de combustibles.

La presente tesis aborda el análisis, simulación y optimización del proceso de Reformación Catalítica de Naftas, una etapa clave en la refinación del petróleo para la producción de gasolinas de alto octanaje. El estudio se centró en la mejora operativa del proceso enfatizando la producción de combustibles de mayor calidad y con menor impacto ambiental, con menor contenido de benceno y la optimización de la producción de hidrógeno.

Se desarrollaron simulaciones del proceso de regeneración continua (CCR) empleando Aspen Hysys®, teniendo como herramienta el diseño de experimentos y el análisis multivariable para evaluar la influencia de variables operativas como temperatura, presión, relación hidrógeno/hidrocarburo (H_2/HC) y flujo de alimentación. Se aplicó la metodología de superficie de respuesta y optimización multiobjetivo para identificar condiciones óptimas y zonas operativas.

Los resultados de simulación permitieron identificar condiciones que incrementan el número de octano y el contenido de aromáticos, con disminución simultánea de benceno y formación de coque. Se generaron superficies de respuesta y mapas de zonas óptimas de operación, así como rutas de transición que mejoran el desempeño del proceso. Los resultados fueron comparados con datos de escala industrial y verificados mediante pruebas en planta piloto, mostrando buena concordancia. La investigación aporta una metodología integral de optimización orientada a la producción de combustibles más limpios y a la mejora de la eficiencia operativa.

Capítulo 1 | Generalidades

1.1 Introducción

La industria de la refinación del petróleo juega un papel importante, dado que la mayoría de sus productos constituyen el mercado energético, generando impactos en la economía mundial. Uno de los objetivos primordiales de este tipo de industria es la transformación de productos petrolíferos para la obtención de combustibles, en la Figura 1 se muestra el esquema simplificado de una refinería, para los objetivos del estudio, profundizaremos en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas (RCN).

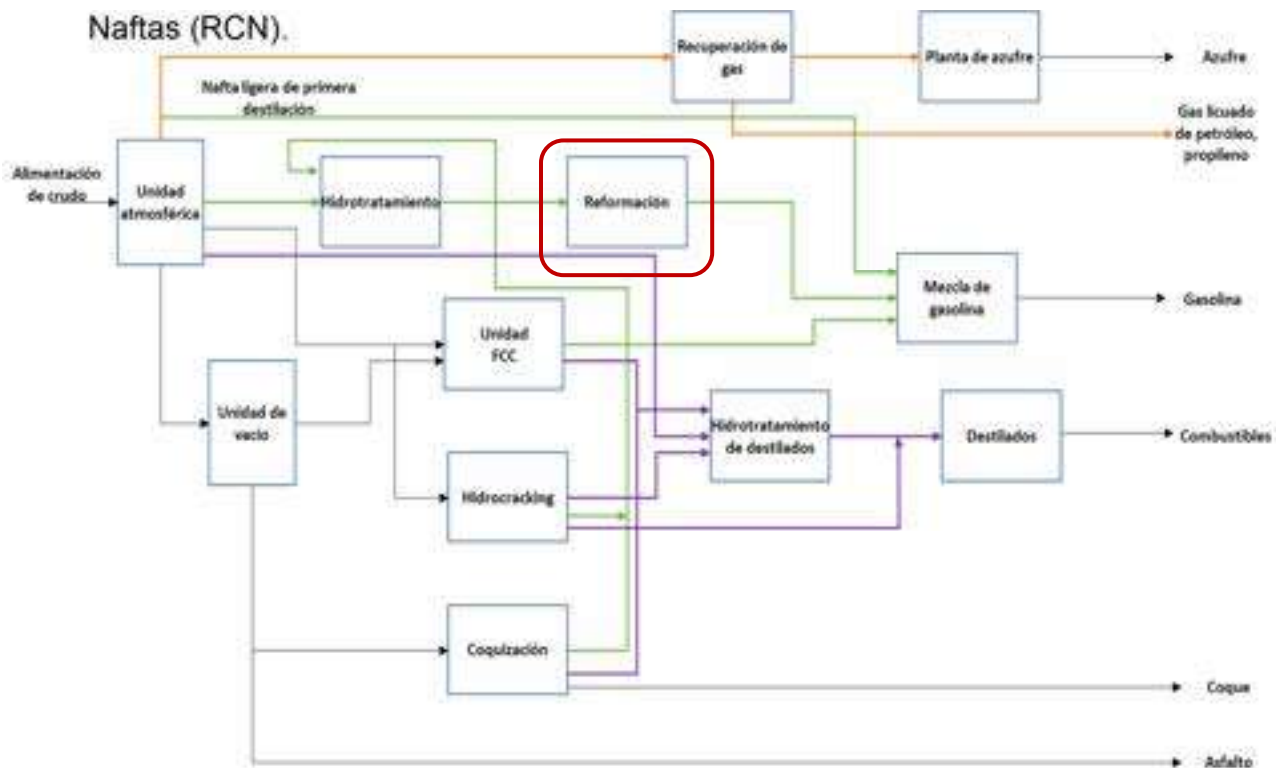


Figura 1. 1. Esquema general de una refinería (Oyekan, 2019).

La RCN, es uno de los procesos principales de una refinería, pues consiste en tratar naftas (mezclas de hidrocarburos de bajo octanaje), en presencia de un catalizador para obtener gasolinas con mayor octanaje. Con base en las regulaciones de producción de combustibles limpios, las empresas del sector se ven en la necesidad de mejorar y optimizar sus procesos para incrementar la calidad en sus productos y disminuir el impacto ambiental generado.

1.2 Planteamiento del problema

Las emisiones generadas por la producción y uso de combustibles fósiles han provocado impactos negativos en el medio ambiente y en la salud pública, especialmente en las áreas metropolitanas donde la concentración vehicular es alta.

Se estima que las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) generadas por el sector energético aumenten entre un 20 y 30% antes de 2040, con ello, surgen nuevas regulaciones que especifican las propiedades y características de los productos petrolíferos (Hienuki, 2017).

Para dar cumplimiento a la normativa vigente (NOM-016-CRE-2016) de calidad de combustibles, la industria de la refinación en México tiene la necesidad de mejorar sus procesos ya existentes para aumentar la calidad de combustibles (Romo, 2016), siendo la producción de gasolinas reformuladas con bajo contenido de benceno y alto octanaje el reto principal en la producción de combustibles.

Investigaciones orientadas a la modelación, simulación y optimización del proceso (Atarianshandiz et al., 2023);(Zapf & Wallek, 2022); (Pishnamazi et al., 2020); (Boukezoula et al., 2020); (Yusuf et al., 2019), se han enfocado, en el análisis y mejora operativa desde el punto de vista técnico, dejando de lado el aspecto ambiental.

Una disminución en la generación de emisiones contaminantes por el uso y manejo de combustibles se puede determinar mediante la implementación de nuevas técnicas de optimización operativa para aumentar la calidad en la gasolina. Las mejoras logradas se pueden aplicar para una operación sustentable del proceso.

Una alternativa integral para minimizar emisiones de GEI se centra en el estudio e implementación de nuevas alternativas tecnológicas para la recuperación de hidrógeno como una fuente de energía alternativa. Finalmente, no se ha logrado estudiar la relación entre el análisis técnico del proceso y la excelencia operativa para la mejora de los procesos que permitan disminuir emisiones contaminantes, estableciendo metodologías que puedan ser comprobadas a escala piloto.

1.3 Justificación

La Reformación Catalítica de Naftas es un proceso estratégico dentro del sistema de refinación debido a su impacto directo en la calidad, valor comercial e impacto ambiental de las gasolinas. En un contexto de regulaciones ambientales más estrictas, creciente presión por reducir compuestos tóxicos y necesidad de maximizar eficiencia operativa, resulta indispensable desarrollar herramientas metodológicas que permitan optimizar el proceso bajo criterios simultáneos de calidad, sostenibilidad y rentabilidad.

La gasolina es una mezcla compleja de hidrocarburos, tales como, benceno, tolueno, etilbenceno y xileno, que por sus características se clasifican dentro del grupo de hidrocarburos aromáticos volátiles, que son liberados desde el proceso de producción, hasta la quema de combustibles en los motores de combustión interna (Shearston & Hilpert, 2020).

Estudios han demostrado que el benceno es un carcinógeno conocido y es asociado con múltiples problemas de salud, que incluyen problemas respiratorios, afectaciones en el sistema nervioso e inmunológico, entre otros (ATSDR, 2007).

Con base en análisis de calidad del aire se han identificado los siguientes contaminantes; ozono (O₃), óxidos de azufre y de nitrógeno (SO_x y NO_x, respectivamente), así como compuestos orgánicos volátiles (Alcántar González et al., 2020).

Con base en que el 85 % de las emisiones totales de benceno son atribuidas al uso de combustibles surge la necesidad de mejorar la calidad de gasolinas ,dando cumplimiento a lo estipulado en la norma NOM-016-CRE-2016, en donde se enfatiza en la concentración máxima de benceno, ya que al ser un compuesto volátil, se pone en contacto con la atmósfera y consecuentemente con la población (Alcántar González et al., 2020).

El presente estudio se realiza con el propósito de abordar de manera integral la problemática técnica de incrementar el número de octano sin generar impactos ambientales asociadas al aumento de benceno, formación de coque o pérdida de estabilidad catalítica. Tradicionalmente, la mejora del RON se ha vinculado con incrementos en severidad de operación que implican compromisos operativos y ambientales. Esta investigación propone superar ese enfoque mediante una estrategia de simulación y optimización multiobjetivo que permita identificar estrategias operativas técnicamente viables y ambientalmente responsables.

Desde el punto de vista ambiental, la reducción de compuestos regulados como el benceno debe gestionarse desde la etapa de generación del reformado y no únicamente mediante ajustes posteriores de mezcla. Controlar la composición del combustible desde su origen impacta directamente en su perfil toxicológico y en el potencial de emisiones asociadas a su uso. En consecuencia, optimizar el proceso contribuye de manera tangible a la producción de combustibles más limpios.

En términos económicos, una mejora en el número de octano incrementa el valor comercial del producto y la flexibilidad de formulación de gasolinas, mientras que la disminución de la formación de coque y la optimización del balance de hidrógeno reducen costos operativos, extienden ciclos catalíticos y fortalecen la integración energética en la refinería. Por ello, la investigación no solo tiene relevancia técnica y ambiental, sino también un impacto directo en la competitividad industrial.

En síntesis, este estudio se justifica por la necesidad de desarrollar una estrategia metodológica que permita optimizar el proceso de Reformación Catalítica de Naftas bajo un enfoque integral que considere simultáneamente calidad del combustible, desempeño ambiental y eficiencia operativa.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Evaluar el proceso de reformación de naftas mediante la simulación en el software Aspen Reformer y su validación en planta piloto, con el fin de mejorar la calidad de gasolinas y reducir el impacto ambiental de sus emisiones.

1.4.2 Objetivos específicos

- Modelar el proceso de reformación catalítica en el software Aspen Reformer®, considerando la correlación de variables operativas críticas (temperatura, presión, relación H₂/HC y flujo de alimentación) con el fin de identificar las condiciones de operación que minimicen el contenido de benceno en el producto final.
- Desarrollar un modelo de optimización multiobjetivo para establecer rutas de transición operativa que permitan elevar la calidad de la gasolina reformada, asegurando simultáneamente la reducción de emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV).
- Validar los resultados de la simulación mediante pruebas en planta piloto, y con datos a escala industrial analizando la formación de compuestos intermedios para asegurar la precisión de la simulación y de los modelos desarrollados.

1.5 Hipótesis

- General

La implementación de una metodología integral de simulación y optimización multiobjetivo en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas validado mediante pruebas experimentales permite incrementar el número de octano y la calidad del reformado, reduciendo simultáneamente la formación de coque, el contenido de benceno y la generación potencial de COV, sin comprometer la estabilidad operativa ni la viabilidad industrial del proceso.

- Específicas

La modelación del proceso de reformación catalítica en Aspen Reformer® permite predecir con precisión las condiciones de operación bajo las cuales es posible minimizar el contenido de benceno en el producto final sin afectar negativamente el número de octano ni el rendimiento global del proceso.

La aplicación de un modelo de optimización multiobjetivo permite identificar zonas operativas en las que se maximiza simultáneamente el número de octano, la pureza de hidrógeno y el contenido de aromáticos, mientras se reduce la formación de coque y la concentración de compuestos no deseados, demostrando que es posible mejorar la calidad del combustible sin comprometer estabilidad ni desempeño ambiental.

Los datos experimentales de la planta piloto presentarán una desviación menor al 5% respecto al modelo del proceso de Aspen, validando su capacidad predictiva.

Capítulo 2 | Marco teórico y antecedentes

2.1 Marco teórico

2.1.1 Definición y tipos de nafta

La Reformación Catalítica de Naftas, es uno de los procesos principales de una refinería, pues consiste en tratar naftas (mezclas de hidrocarburos de bajo octanaje), en presencia de un catalizador para obtener gasolinas con mayor octanaje.

Una nafta se define es una fracción del petróleo, con puntos de ebullición entre 30 °C y 200 °C, formada por una mezcla de hidrocarburos de 5 a 12 átomos de carbono, clasificados en Parafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos (PONA) (Rahimpour et al., 2013).

Puede clasificarse con base en su punto de ebullición, estas pueden ser (Speight & Baki, 2002):

- Ligeras, con punto de ebullición entre 30 y 90 °C
- Medianas, con punto de ebullición entre 90 y 150 °C
- Pesadas, con punto de ebullición entre 150 y 205 °C

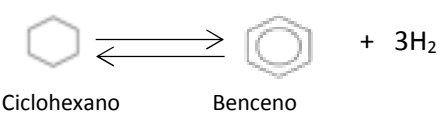
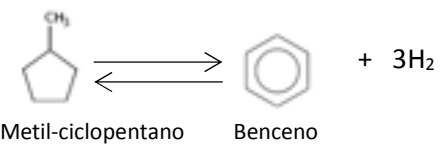
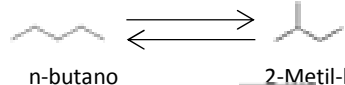
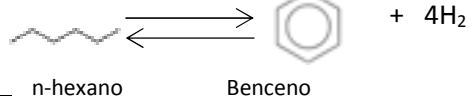
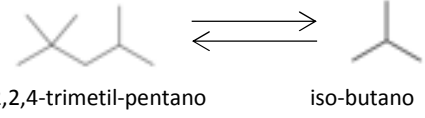
2.1.2 Reacciones químicas

Con base en que el proceso de reformación de naftas tiene como objetivo principal la producción de gasolinas con alto octanaje, mediante la transformación de naftas por procesos catalíticos, dando lugar a diferentes tipos de reacciones, las cuales, conducen a la formación de aromáticos en las siguientes etapas (Antos et al., 2004):

1. Isomerización de parafinas para convertirse en naftenos y posteriormente en aromáticos.
2. Las olefinas se saturan para formar parafinas.
3. Los naftenos presentes son transformados en compuestos aromáticos.

Algunos ejemplos de reacciones de reformación se enlistan en la Tabla 2.1.

Tabla 2. 1. Principales tipos de reacciones de reformación (Ciapetta & Wallace, 1972).

Nombre	Reacción
Deshidrogenación de ciclohexano a benceno	 Ciclohexano Benceno
Deshidroisomerización de alquilociclopentanos en aromáticos	 Metil-ciclopentano Benceno
Isomerización de parafinas	 n-butano 2-Metil-butano
Deshidrociclación de parafinas en aromáticos	 n-hexano Benceno
Hidro cracking de hidrocarburos	 2,2,4-trimetil-pentano iso-butano

Las reacciones de deshidrogenación presentes se consideran las más rápidas del proceso, es endotérmica y aumenta la formación de compuestos aromáticos, dando como resultado un incremento significativo en el número de octano. Por otro lado, las reacciones de isomerización de parafinas en un poco rápida y exotérmica. Las reacciones deseables que dan lugar a naftenos a través de la deshidrociclación de parafinas son difíciles de promover y se ven favorecidas a condiciones de alta temperatura y presiones bajas (Arani et al., 2009).

Las principales rutas de reacción que intervienen en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas se representan en la Figura 2.1.



Figura 2. 1. Rutas de Reacción del Proceso.

2.1.3 Termodinámica

La constante de equilibrio en una reacción química (K), entre dos componentes (A y B), puede calcularse mediante la siguiente ecuación termodinámica (Arani et al., 2011). En la Tabla 2.2 se dan algunas propiedades termodinámicas de hidrocarburos.

$$K_{A \leftrightarrow B} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{A-B}^0}{RT}\right)$$

Donde:

ΔG es el cambio en la energía libre de Gibbs

R es la constante de gas ideal

T es la temperatura

Tabla 2. 2. Propiedades termodinámicas de hidrocarburos (Elizalde & Ancheyta, 2015).

Componente	Cp [J/gmol-K]					ΔH [J/gmol]	Tc [K]	Pc [Bar]
	A	B	C	D	E			
A10	6.49	1.91E-02	1.57E-04	-2.21E-07	8.89E-11	-2.03E+04	6.50E+02	3.05E+01
A9	5.10	1.74E-02	1.36E-04	-1.93E-07	7.82E-11	-2.05E+03	6.40E+02	3.22E+01
A6	3.55	-6.18E-03	1.44E-04	-1.98E-07	8.23E-11	8.29E+04	5.62E+02	4.90E+01
N10	-7.26	1.28E-01	-7.07E-05	1.35E-08	0	-2.13E+05	6.67E+02	3.15E+01
N8	-7.23	1.04E-01	-5.58E-05	9.99E-09	0	-1.72E+05	6.47E+02	3.57E+01
P10	13.5	4.14E-03	2.31E-04	-3.05E-07	1.20E-10	-2.50E+05	6.18E+02	2.11E+01
P5	7.55	-3.68E-03	1.18E-04	-1.49E-07	5.75E-11	-1.47E+05	4.70E+02	3.37E+01

Cp: capacidad calorífica, ΔH : entalpía, Tc: temperatura crítica, Pc: presión crítica, Ai: aromático, Ni: nafteno, Pi: parafina

2.1.4 Modelos cinéticos

La cinética que describe las reacciones de reformación y que tienen lugar de forma simultánea tiene alta complejidad, en la Tabla 2.3 se enlistan algunos avances en el desarrollo de modelos cinéticos de reformación.

Tabla 2. 3. Avances en el desarrollo de modelos cinéticos (Samimi et al., 2020)

Año	Autor	Aportación
1947	Vladimir Hansel	Invencción del primer proceso de conversión de nafta catalítica, en presencia de un catalizador de platino
1949	Vladimir Hansel	Construcción de la primera planta. Platforming UOP
1959	Smith	Primer modelo cinético
1960	Crown	Modelo cinético con 20 componentes de crudo y 53 reacciones
1972	Kemak	Modelo cinético de Langmuir para procesos catalíticos
1997	Froment	Optimización del modelo de Marin (modelo de 25 elementos), con 35 elementos y 36 reacciones
2000	Sharikov	Modelo de 12 elementos para procesos catalíticos de gasolina
2006	Hu VI Feng	Modelo de 18 nuevas ecuaciones cinéticas para reformación de naftas
2007	Hu VI Feng	Modelo de 20 reacciones químicas para optimizar el proceso, seleccionando las principales variables en el proceso catalítico.
2010	Gyngazova	Modelo catalítico para lecho fluidizado, considerando actividad catalítica y formación de coque con recirculaciones

Con base en que la modelación de un proceso de reformación catalítica considera aspectos como el número de especies reactivas y el tipo de modelo cinético empleado, la presencia de una gran cantidad de componentes como reactivos provoca que el modelado sea altamente complejo.

Con la finalidad de disminuir este tipo de complicaciones, en muchas investigaciones se ha optado por ordenar los componentes en grupos denominados pseudo-componentes o lumps (Mohaddecy & Sadighi, 2014). El primer modelo cinético desarrollado en 1956 por Smith consta de tres reacciones, la red de reacción propuesta se muestra en la Figura 2.2.

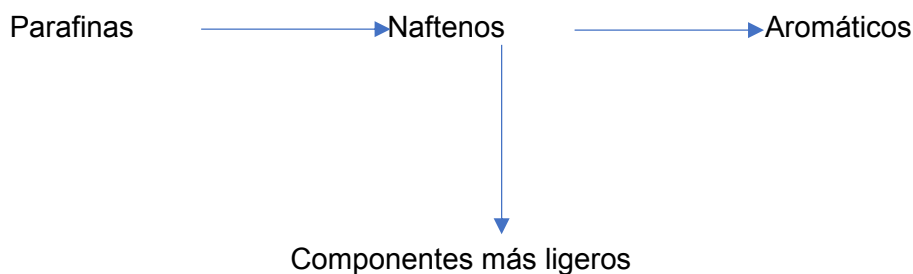


Figura 2. 2. Modelo Cinético de Smith (Rahimpour et al., 2013)

El modelo propuesto por Hu et al. (2004), considera 17 reacciones de reformación representadas en la secuencia de reacción de la Figura 2.3.

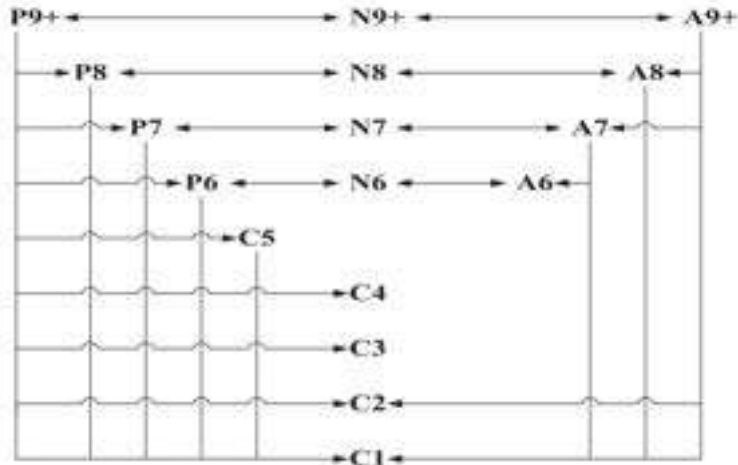


Figura 2. 3. Secuencia de reacción propuesta por Hu. (Rahimpour et al., 2013)

En la Tabla 2.4, se enlistan algunas ecuaciones de velocidad propuestas para reacciones de reformación.

Tabla 2. 4. Velocidades de reacción(Iranshahi et al., 2014).

Reacción	Velocidad de reacción [$kmolkg_{cat}^{-1}h^{-1}$]	Constante de velocidad [$kmolkg_{cat}^{-1}h^{-1}kPa^{-1}$]
Deshidrogenación	$r_1 = k_1 \left(P_{ACH_n} - \frac{P_{A_n} P_{H_2}^3}{k_1} \right)$	$k_1 = \exp \left(a - \frac{E}{RT} \right)$
Deshidrociclación de parafinas en naftenos	$r_2 = k_2 \left(P_{ACH_n} P_{H_2} - \frac{P_{NP}}{k_2} \right)$	$k_2 = \exp \left(a - \frac{E}{RT} \right)$
Deshidrociclación de parafinas en aromáticos	$r_3 = k_3 \left(P_{NP_n} - \frac{P_{A_n} P_{H_2}^4}{k_3} \right)$	$k_3 = \exp \left(a - \frac{E}{RT} \right)$
Isomerización de naftenos y parafinas	$r_4 = k_4 \left(P_{ACP_n} - \frac{P_{ACP_n}}{k_4} \right)$	$k_4 = \exp \left(a - \frac{E}{RT} \right)$

P_{ACH_n} = presión parcial de alquil-ciclohexano, P_{A_n} = presión parcial de aromáticos P_{H_2} = presión parcial de hidrógeno, P_{NP} = presión parcial de n-parafinas,

R= constante de gas ideal en J/mol K

2.1.5 Catalizadores

La reformación catalítica además de ser un proceso en el que se producen gasolinas de alto octanaje, se obtienen productos aromáticos para la industria petroquímica, también es importante mencionar que se obtiene hidrógeno como subproducto. Este proceso requiere catalizadores constituidos por metales tales como platino, renio, estaño o germanio, soportados en un medio ácido. En la Figura 2.4 se enlistan cronológicamente los principales catalizadores empleados.

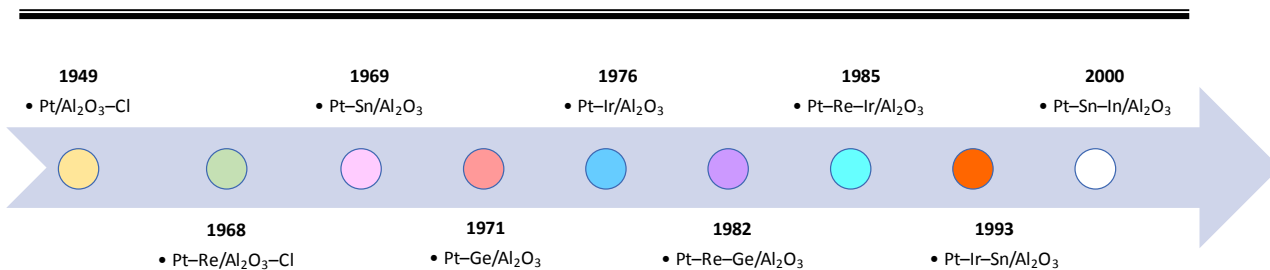


Figura 2. 4. Evolución de catalizadores de reformación (Rahimpour et al., 2013)

Generalmente, los catalizadores usados en reformación de naftas son del tipo mono-metálicos, bimetálicos y trimetálicos, con soporte de alúmina, en la Figura 2.5 se representa una estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tipo espinela. En la Figura 2.6 se esquematiza la interface interfase Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en la que se observa el platino adherido a los átomos de aluminio y oxígeno, de igual forma, en la Figura 2.7 se observa una representación la superficie de un catalizador de Pt (3 % en peso)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

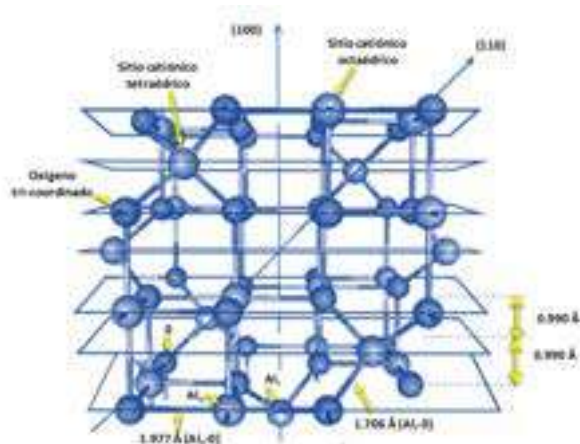


Figura 2. 5. Celda unitaria cúbica experimental de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tipo espinela (Trueba & Trasatti, 2005)

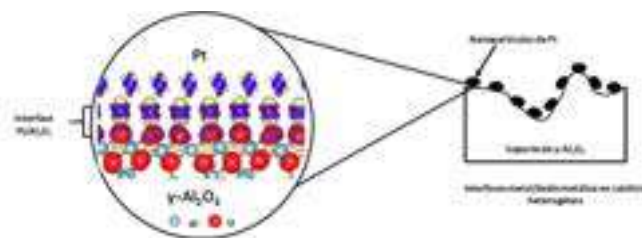


Figura 2. 6. Estructura de la interfase Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Oware Sarfo et al., 2021)

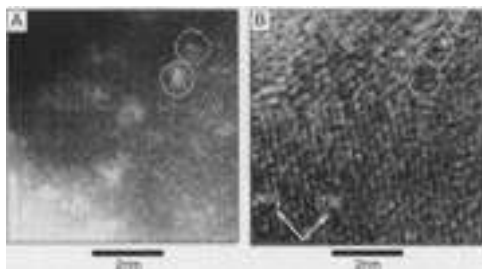


Figura 2. 7. Microscopía de transmisión electrónica, representando la superficie de un catalizador de Pt (3 % en peso)/ γ -Al₂O₃ (Said-Aizpuru et al., 2020)

Un ejemplo de catalizador bi-funcional es el catalizador Pt-Re, depositado sobre alúmina clorada (Al₂O₃), en el que el platino permite reacciones de deshidrogenación de naftenos e hidrogenación de olefinas, mientras que el renio promueve el mismo tipo de reacciones, con una fuerte tendencia de hidrogenación, un efecto directo del renio en el catalizador se refleja en el aumento de la resistencia a la deposición de coque, de igual forma genera un aumento en la estabilidad y vida útil del catalizador. Por su parte, la función ácida es responsable de las reacciones de isomerización y ciclación (Boukezoula et al., 2020).

La investigación en catalizadores de reformación ha presentado innovaciones en formulaciones bimetálicas y trimetálicas, soportes modificados y materiales alternativos. Una revisión reciente sistematiza los avances en catalizadores bifuncionales, destacando el papel de sistemas Pt-Re, Pt-Sn, Pt-Ir y Pt-Ge soportados en alúmina clorada, así como desarrollos emergentes en soportes zeolíticos modificados y catalizadores basados en carburos metálicos. Se resalta que las líneas de innovación buscan aumentar selectividad a aromáticos, reducir formación de coque y mejorar estabilidad catalítica. También se documentan estrategias de regeneración y reactivación, así como el efecto de promotores y arquitectura de poros en desempeño y resistencia a desactivación (Aznáres et. al., 2024).

En la línea de nuevos materiales, se han desarrollado zeolitas con porosidad jerárquica multiescala obtenidas mediante cristalización asistida por vapor y plantillas de hielo. Estos materiales muestran mejoras sustanciales en difusión intracrystalina y reducción de depósitos de coque. En procesos de reformación

catalítica de plásticos hacia aromáticos, estos catalizadores alcanzan selectividades a BTEX superiores al 90 %, con mayor estabilidad operativa. La contribución clave es demostrar que la arquitectura multiescala de poros reduce limitaciones de transferencia de masa y favorece cascadas de reacción de craqueo–aromatización, además de presentar ventajas económicas en análisis de ciclo de vida (Gu., *et. al* 2026)

2.1.6 Normatividad y aspectos ambientales

El consumo de combustibles derivados del petróleo es una de las causas del cambio climático, ocasionando un problema mundial por las emisiones generadas tanto en los procesos de producción como en el uso como fuente de energía y de transporte (Liu et al., 2020).

La generación de emisiones ocasionadas por la combustión de combustibles fósiles, son una preocupación pues se busca minimizar el impacto ambiental significativo. Una consideración importante es aumentar la calidad de las gasolinas, aumentando su octanaje.

El número de octano indica la capacidad antidetonante de las gasolinas, a mayor octanaje la combustión en el motor del vehículo es uniforme y controlada. Existen regulaciones mexicanas que determinan la especificación y calidad de los combustibles, tal es el caso de la NOM-016-CRE-2016 para la calidad de combustibles, en las Tablas 2.5 y 2.6, se enlistan algunas especificaciones de las gasolinas.

Tabla 2. 5. Especificaciones de gasolinas (Energía, 2016)

Propiedad	Unidad	Gasolina	
		Premium	Regular
Número de Octano		94	
Índice de octano		91 mínimo	87 máximo
Azufre	ppm	80 mínimo	80 mínimo
Olefinas	% vol	11.4 mínimo	11.4 mínimo
Aromáticos		31.1 mínimo	31.1 mínimo
Oxigenante		5.8 etanol ó 11.9 MTBE	

ppm: partes por millón, MTBE: Metil ter-butil éter

Tabla 2. 6. Especificaciones de gasolina por región (Energía, 2016)

Propiedad	Unidad	Zonas				
		ZMVM	ZMG	ZMM	Resto del país	
		GP y GR			GP	GR
Aromáticos	% vol	25			32	ND
Olefinas	% vol	10			12.5	ND
Benceno	% vol	1.0			2.0	
Azufre	ppm	30 promedio		80 máximo		

GP: Gasolina Premium; GR: Gasolina Regular; ZMVM: zona Metropolitana del Valle de México; ZMG: Zona Metropolitana de Guadalajara;

ZMM: Zona Metropolitana de Monterrey.

2.2 Antecedentes

2.2.1 Descripción y Tipos de Proceso

El desarrollo tecnológico en los procesos de reformación comienza a partir del año 1940 cuando Vladimir Hansel creó el primer proceso de reformación de naftas en presencia de un catalizador de platino. Fue hasta el año 1949 cuando se implementó este tipo de procesos a escala industrial para la obtención de gasolinas de alto octanaje, bajo la dirección de la empresa Universal Oil Products (UOP), quienes lo denominaron como proceso Platforming (Samimi et al., 2020)

Diversas configuraciones del proceso se definen con base en el tipo de catalizador y la frecuencia de regeneración, por lo tanto, podemos encontrar los procesos de regeneración continua, regeneración cíclica y semi-regenerativo, los cuales se describen a continuación.

2.2.2 Proceso semi-regenerativo (SR)

La configuración SR es una de las más utilizadas, consta de 3 o 4 reactores conectados en serie y de lecho fijo, este tipo de proceso se caracteriza por tener una operación continua por largos periodos (6 a 24 meses), incrementando la deposición de coque en el catalizador y por ende disminuye su actividad. Una vez finalizando un ciclo de operación es necesario realizar un paro en el proceso, para posteriormente en una unidad adicional llevar a cabo la regeneración del catalizador.

Los principales factores que intervienen para determinar el término de un ciclo operativo tienen que ver con la manipulación de variables operativas, tales como

temperatura y presión. Diversos estudios han determinado que una operación a altas presiones disminuye la deposición de coque en los catalizadores (Rahimpour et al., 2013). Un esquema general del proceso SR se muestra en la Figura 2.8.

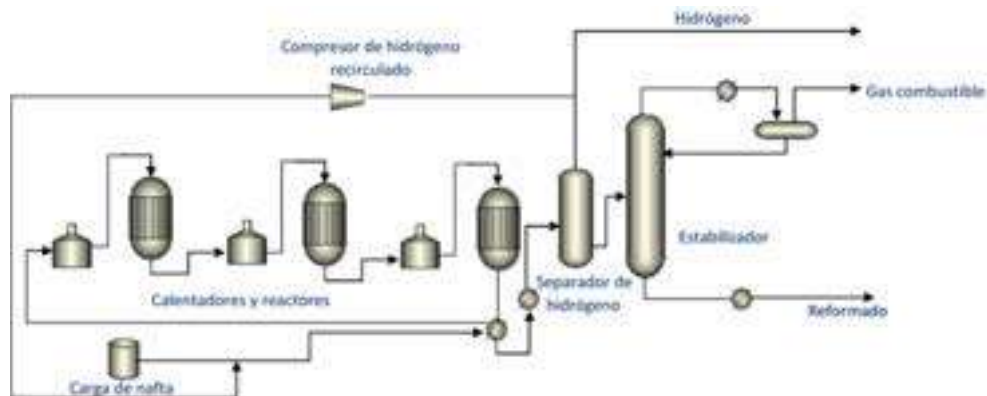


Figura 2. 8. Diagrama del proceso SR de Reformación de Naftas (Yusuf et al., 2020).

2.2.3 Proceso de Regeneración Continua de Catalizador (CCR)

El proceso CCR (Figura 2.9) es considerado uno de los más modernos para la reformación de naftas, consta de 3 o 4 reactores de lecho fluidizado conectados uno sobre otro, dando lugar a una regeneración continua del catalizador. Una de las ventajas de en este tipo de proceso se relaciona con la calidad del producto reformado, debido a que su configuración permite operar con naftas de baja calidad para obtener naftas reformadas con un alto número de octano entre 95 y 108 (Jafari et al., 2013).

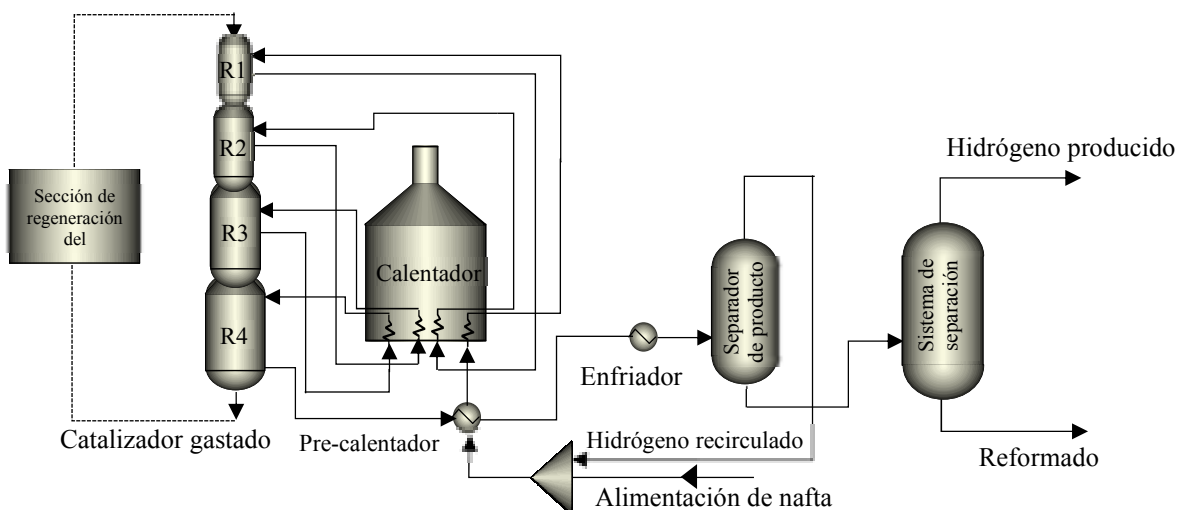


Figura 2. 9. Diagrama del proceso CCR de Reformación de Naftas (Weifeng et al., 2007)

2.2.4 Proceso de regeneración cíclica

Esta configuración no es muy común como las anteriores, sin embargo, tiene grandes similitudes con el proceso SR, teniendo como diferencia un reactor adicional que da lugar a la regeneración del catalizador sin necesidad de un paro operativo. Gracias a sus características particulares, presenta grandes desafíos para su implementación y operación (Yusuf, John, et al., 2019).

2.2.5 Variables del proceso

Como en todo proceso químico, la manipulación de las variables operativas influye directamente en el rendimiento del proceso. Para el caso específico de la RCN, la temperatura (T), presión (P), velocidad espacial (LHSV), relación hidrógeno/hidrocarburo (H_2/HC), así como la calidad de la nafta alimentada, son las variables que afectan la velocidad de reacción, actividad del catalizador y por ende la calidad del producto reformado en la Tabla 2.7 se resume el efecto de las variables de operación en el proceso (Yusuf, Aderemi, et al., 2019). Adicionalmente, en la Tabla 2.8 se presentan los principales rangos en las variables de operación.

Tabla 2. 7. Influencia de las variables operativas en el proceso de RCN (Yusuf, Aderemi, et al., 2019).

Incremento	RON	Producción de reformado	Producción de H ₂	Formación de coque
Presión	Disminuye	Aumenta	Disminuye	Disminuye
Temperatura	Aumenta	Disminuye	Aumenta	Aumenta
Espacio velocidad	Disminuye	Aumenta	Disminuye	Disminuye
H ₂ /HC	Disminuye	No influye	No influye	Disminuye

Tabla 2. 8 Principales variables operativas (Shakor et al., 2020)

Variable	Unidades	Rango de operación
Temperatura	°C	450-520
Presión	bar	10-35
H ₂ /HC	mol/mol	3-8

2.2.6 Estudios de modelación, simulación y optimización del proceso

A lo largo de los años, han surgido ininidad de investigaciones relacionadas con el proceso de Reformación de naftas, que involucran el desarrollo de nuevos modelos cinéticos, así como la simulación y optimización del proceso para la mejora operativa, de tal manera que la producción, así como el uso de combustibles fósiles generen y liberen menor cantidad de emisiones para disminuir el impacto ambiental de manera significativa (Abdellatif et al., 2021).

La complejidad de la red de reacciones, la desactivación catalítica, la variabilidad de la alimentación y las interacciones entre fenómenos cinéticos y de transporte han motivado el desarrollo de metodologías avanzadas de modelación, simulación y optimización. En años recientes, la investigación ha evolucionado desde modelos cinéticos agrupados tradicionales hacia enfoques moleculares, nuevos métodos de optimización e integración con técnicas de inteligencia artificial y simulación CFD.

El proceso de reformación catalítica de naftas ha sido objeto de múltiples estudios recientes enfocados en mejorar la precisión del modelado, la optimización operativa y la comprensión de los fenómenos de transporte y reacción que gobiernan la producción de aromáticos e hidrógeno. La tendencia actual se orienta hacia modelos moleculares avanzados, optimización multiobjetivo y simulación detallada de dinámica de flujo en equipos industriales.

Varios estudios han desarrollado modelos detallados basados en redes de reacción que describen cómo varía la composición de los hidrocarburos dentro del reactor. Estos modelos incorporan ecuaciones de balance de masa y energía para representar la cinética de transformación de parafinas, naftenos y aromáticos.

Un ejemplo reciente incluye un modelo con 32 componentes y 50 reacciones que demuestra cómo se puede predecir correctamente la distribución de productos en un reformador continuo y cómo estos modelos permiten simular con precisión variables clave del proceso (Ma *et. al.*, 2024)

Otro trabajo propone un modelo molecular de nivel industrial, donde se combina una red cinética detallada con algoritmos de solución iterativos para capturar los efectos moleculares sobre la operación a escala real (Wu *et. al.*, 2025)

2.2.7 Modelación

Boukezoula *et al.* (2020), propusieron un modelo matemático desarrollado en Matlab, enfocado en la producción de aromáticos e hidrógeno en la reformadora de la refinería de Skikda en Argelia, basado en la suposición de un reactor de lecho fijo heterogéneo y no isotérmico, sus resultados fueron comparados con datos operativos.

Por su parte, Yi *et al.* (2020), modelaron la cinética de reformación en estado dinámico considerando 33 lumps y 101 reacciones, tomaron como base datos cinéticos experimentales obtenidos en un reactor isotérmico a escala laboratorio, para validar el modelo realizaron simulaciones del proceso con cambios en condiciones operativas.

Una relación importante entre el modelamiento y la optimización del proceso se refleja en la investigación realizada por Zainullin *et al.* (2020), en la que desarrollaron un modelo matemático considerando los cambios en la temperatura y velocidad de flujo, así como la composición de la nafta alimentada para determinar la composición de los compuestos aromáticos producidos y analizar la influencia del benceno en el número de octano.

Un resumen de las investigaciones realizadas en modelación del proceso se menciona en la Tabla 2.9.

Tabla 2. 9. Principales aportaciones en el modelado de reformación de naftas.

Aportación	Catalizador	Tipo de proceso	Condiciones	Referencia
Producción de aromáticos e hidrógeno	Pt-Re/Al ₂ O ₃ -Cl	CCR	T de entrada al reactor: 490 °C Presión: 1750 KPa	(Boukezoula et al., 2020)
Modelo homogéneo unidimensional del reactor para recuperación de aromáticos.	Pt/Al ₂ O ₃ -Cl	CCR y SR en serie	Temperatura de 503.79 °C	(Ebrahimian & Iranshahi, 2020)
Modelo dinámico cinético, de 33 lumps y 101 reacciones	Pt-Sn/Al ₂ O ₃ -Cl	CCR y SR	Temperatura de 440 a 520 °C	(Yi et al., 2020)
Modelado y simulación del reactor en estado estacionario y homogéneo, en CFD para producción de aromáticos	Pt-Re/Al ₂ O ₃ -Cl	SR	Temperatura de 450 a 504 °C	(Pishnamazi et al., 2020)
Modelo de optimización. Influencia del benceno en el RON	Pt-Re/Al ₂ O ₃ -Cl	SR	464.5 a 500 °C	(Zainullin et al., 2020)
Desactivación de catalizadores por deposición de coque. Modelación del reactor en 3D en estado dinámico	Pt-Re/Al ₂ O ₃ -Cl	CCR	Temperatura: 400 °C Tiempo: 0-140 horas Presión: 118-170 psig	(Mehraban & Hashemi Shahraki, 2019)
Cinética con 33 lumps y 4 tipos de reacciones, enfocado en la producción de aromáticos.	Pt-Re/Al ₂ O ₃ -Cl	CCR	Temperatura de 516 a 528 °C	(Wei et al., 2017)
Mecanismo para la deposición de coque en catalizador	Pt-Re/Al ₂ O ₃	CCR	Temperatura menor a 500 °C	(Baghalha et al., 2010)
Modelo cinético detallado para RCN (SR), validación con reactor piloto	Pt-Re/Al ₂ O ₃ -Cl	CCR y SR	Temperatura entre 490 y 510 °C. Presión: 10.5 Kg/cm ² H ₂ /HC: 6.5 Espacio velocidad: 17.72, 7.09 y 3.54 h ⁻¹	(Rodríguez & Ancheyta, 2011)

El desarrollo de modelos cinéticos constituye la base para la simulación rigurosa y la optimización de unidades de reformación. Un trabajo de referencia reciente presenta una revisión integral de los enfoques de modelado cinético del reformado catalítico de naftas, abarcando modelos lumped, modelos termodinámicamente consistentes y enfoques a nivel molecular. Se destaca la transición hacia modelos de mayor resolución química, como los modelos con enfoque de lumping orientado a estructura, que permiten representar con mayor exactitud la transformación de hidrocarburos complejos. Además, se resalta la importancia de incorporar submodelos de desactivación catalítica y estrategias robustas de estimación de

parámetros para mejorar la capacidad predictiva del modelo y su utilidad en optimización de proceso (Tirado *et. al.*, 2025).

Desde la perspectiva de fenómenos de transporte y confiabilidad mecánica en unidades industriales de reformación, Mohebi et al. (2024) desarrollan un modelo de dinámica de fluidos computacional acoplado con modelo de fase discreta (CFD-DPM) para analizar flujo multifásico, tiempo de residencia del catalizador, la modelación se basa en geometrías típicas de reformadores industriales y la tasa de erosión entre codos. Su principal contribución es la cuantificación detallada de tasas de erosión en codos de diferente ángulo, identificando que los codos de 90° presentan la mayor tasa erosiva, así como la validación del modelo con desviaciones menores al 2% respecto a datos de planta. Este trabajo aporta criterios de diseño y mantenimiento preventivo basados en simulación, fortaleciendo la integridad mecánica y la estabilidad operativa de unidades CCR.

2.2.8 Simulación y optimización

La simulación y optimización del proceso ha tomado importancia para la mejora operativa en la reformación de naftas. Yusuf, John, et al. (2019), modelaron y simularon un proceso de reformación de naftas para una planta instalada en Kaduna Refining and Petrochemical Company (KRPC), tomando datos cinéticos reportados en diferentes fuentes, para dar seguimiento al comportamiento de la temperatura y concentraciones de diferentes familias de hidrocarburos, tales como; Parafinas, Naftenos y Aromáticos (PNA) en diferentes puntos del reactor.

Para su estudio utilizaron diferentes herramientas computacionales (Gproms y Matlab). Adicionalmente realizaron un análisis de sensibilidad sobre la calidad del producto reformado, enfocado en los componentes aromáticos, así como de gases ligeros de reformación, producción de hidrógeno variando diferentes condiciones de operación. En la Tabla 2.10 se resumen algunas aportaciones enfocadas en la simulación y optimización del proceso.

Tabla 2. 10. Principales aportaciones en simulación y optimización reformación de naftas.

Aportación	Variable optimizada	Software	Proceso	Referencia
Optimización híbrida RCN, isomerización de nafta ligera	RON _{max} = 95 T _{isomerización} =110 °C	IBM ILOG CPLEX 12.8 GAMS 25.1.2	Integración del proceso de reformación e isomerización de nafta ligera	(Duchêne et al., 2020)
Simulación CFD de reactores de reformación, análisis exergético	Porcentaje de eficiencia.	CFD	CCR	(Mustafa et al., 2017)
Simulación y optimización en Aspen Hysys para producción de aromáticos e hidrógeno	T=540 °C	CCR	Aspen Hysys	(Jonathan Otaraku, 2017)
Red neuronal artificial recurrente en capas (ANN) mediante método de retropropagación para la simulación RCN	RON _{max} = 98	CCR		(Sadighi & Mohaddecy, 2013)
Modelo cinético de 27 lumps. Producción de aromáticos, validado por simulación	T _{sal1} =418°C T _{sal1} =462°C T _{sal1} =489°C T _{sal1} =505°C Kg _{coque en cat} =0.061	CCR		(Hongjun et al., 2010)
Optimización multiobjetivo de un proceso industrial de RCN	Top=520 -530 °C Aromáticos aumentaron 0.18 % masa Disminución de benceno 1.77 %masa	CCR	Algoritmo NAGA	(Hou et al., 2007)

(Jiang et al., 2021), desarrollaron un nuevo modelo cinético orientado a ecuaciones de 44 grupos de componentes y 70 reacciones involucradas para una unidad de regeneración continua para reformación de naftas. Los resultados de la validación del modelo mostraron un buen ajuste entre resultados obtenidos mediante simulación y datos industriales reportados. Además, el modelo cinético del reactor también se utiliza para predecir la influencia de los parámetros del proceso. El modelo permite encontrar las condiciones óptimas en la optimización en tiempo real, así como el contenido de coque a la salida del cuarto reactor.

En un estudio de monitoreo y optimización del proceso de reformación realizado por (Li et al., 2022) a escala industrial se encontraron los valores óptimos para las variables principales del proceso mediante la implementación de un método para la optimización de las rutas de las condiciones de operación del reformador catalítico de nafta.

Otra investigación importante propuesta por (Abdolkarimi et al., 2022), desarrolla un modelo adaptativo basado en datos para predecir el número de octano, porcentaje de volumen de benceno y presión de vapor Reid, para determinar la calidad de la gasolina. El estudio se llevó a cabo en un reactor de lecho empacado a escala piloto, con catalizador de Pt/Al₂O₃ comerciales, mediante la manipulación de las variables las variables operativas influyentes, tales como; presión, temperatura, velocidad espacial (WHSV) y relación molar de H₂/HC, el modelo consideró la concentración de alimentación de benceno y el contenido de cicloparafinas, además de las reacciones de isomerización de nafta ligera.

En el trabajo realizado por (Jiang et al., 2022) se propuso el modelo sección del reactor, módulo de regeneración del proceso CCR a contracorriente, el modelo del compresor, intercambiador de calor, horno de calentamiento y el modelo de propiedades del petróleo. Finalmente, se optimizó el modelo propuesto para diferentes objetivos como el rendimiento de aromáticos, el rendimiento de gasolina de alto octanaje y el rendimiento de C7+ aromáticos, estos resultados son mostrados en la Tabla 2.11.

Tabla 2. 11. Resultados de optimización (Jiang et al., 2022)

Variable	Unidades	Estado Operativo	Resultado de Optimización
Temperatura	°C	510	514.67
Relación H ₂ /HC	mol/mol	2.12	2.05
Contenido de oxígeno en el regenerador	%	0.06	0.08
Depósito de coque del catalizador a la salida del reactor	(kg/kgcat)	0.0247	0.0258
Deposición de coque del catalizador a la salida del regenerador	(kg/kgcat)	0.000536	0.0005
Rendimiento de aromático	(% en peso)	61.72	62.71
Número de octano	----	99.3	99.7

La optimización es un tema activo en la investigación, especialmente para maximizar la producción de aromáticos o hidrógeno mientras se minimiza la formación de coque y se mantiene la actividad del catalizador. Estudios recientes han introducido métodos híbridos de optimización que combinan modelos detallados con estrategias de muestreo inteligente para reducir el coste

computacional y mejorar la eficiencia de búsqueda de soluciones óptimas (Ma *et al.*, 2024).

Este tipo de técnicas ayudan a explorar el espacio operativo y encontrar los mejores valores de parámetros como temperatura, presión y velocidad espacial de alimentación para distintos objetivos de producción.

Un avance significativo la modelación y optimización del proceso de reformación de naftas en el modo de regeneración continua (CCR) es presentado por Shi *et al.* (2025), quienes desarrollan un marco de optimización basado en reconstrucción molecular y aprendizaje profundo. Los autores proponen el método Transformer-driven Entropy Maximization Reconstruction, TREM (Maximización de Entropía Impulsada por Transformador), para mejorar la estimación de la composición molecular de la nafta de alimentación, integrándolo con un modelo cinético a nivel molecular y un esquema de optimización multiobjetivo con aprendizaje en línea. La principal aportación de este trabajo es la incorporación explícita de la variabilidad de la alimentación y de las interacciones moleculares en la optimización operativa, superando las limitaciones de los modelos agrupados tradicionales. Además, introducen el algoritmo OSLMOO (Optimización Multiobjetivo de Aprendizaje Sincronizado en Línea), que reduce la complejidad computacional y mejora la adaptabilidad frente a cambios de mercado y propiedades del crudo

Según Shi *et al.*, (2025) los nuevos estudios relacionados con la optimización y simulación del proceso de reformación, así como de sistemas reactivos complejos deben dirigirse al modelamiento con metodologías híbridas que combinen la regeneración catalítica a nivel molecular, cinética detallada y optimización multiobjetivo para:

- a) Integrar datos históricos de planta en la calibración de modelos.
- b) Mejorar la predicción de rendimientos de aromáticos y producción de hidrógeno.

- c) Vincular variables de alimentación con variables operativas en esquemas de optimización simultánea.

En conjunto, investigaciones recientes establecen una base metodológica para la operación inteligente de unidades de reformación catalítica con mayor robustez predictiva y mejor desempeño económico-ambiental.

La optimización del proceso CCR ha avanzado mediante la integración de nuevos modelos. Un estudio reciente propone un método de simulación–optimización basado en un modelo mecanístico detallado acoplado con un modelo sustituto adaptativo y estrategias de optimización multiobjetivo. El modelo considera más de 30 componentes y decenas de reacciones, junto con transferencia de masa, calor, caída de presión y desactivación catalítica. La principal aportación es la construcción de un esquema híbrido que reduce el tiempo de cómputo para resolver sistemas diferenciales–algebraicos complejos, una comparación con datos de planta arrojó errores menores al 4%. Además, permite obtener frentes de Pareto entre objetivos de producción, consumo energético y calidad del producto, aportando soporte directo a la toma de decisiones operativas (Ma. *et. al.*, 2024)

Este tipo de metodología representa un paso intermedio entre modelos rigurosos completos y optimización en tiempo real, permitiendo exploración eficiente de escenarios operativos.

La optimización en tiempo del proceso CCR enfrenta limitaciones cuando la composición de la alimentación varía. Para atender este problema, investigaciones recientes proponen integrar aprendizaje por refuerzo profundo con transferencia de aprendizaje. Se ha desarrollado un método de optimización en tiempo real que emplea un modelo sustituto de alta precisión como entorno de entrenamiento y un agente de aprendizaje por refuerzo que ajusta condiciones de operación. La principal contribución es la capacidad de adaptación rápida ante cambios de alimentación, reduciendo significativamente el tiempo de reentrenamiento sin pérdida de desempeño. Además, se introduce un mecanismo de monitoreo basado

en error temporal diferencial para detectar desviaciones de composición de carga. Este enfoque demuestra que la inteligencia artificial puede integrarse de forma operativa en la optimización dinámica de unidades CCR (Guo *et. al.*, 2025)

2.2.9 Estudios en Planta Piloto

Actualmente, se han implementado diversas pruebas a nivel piloto que son aproximadas al proceso industrial, para evaluar nuevos catalizadores de reformación a diferentes condiciones de proceso. Anabtawi (1998), realizaron pruebas de desactivación acelerada en catalizadores de Pt-Re, en una planta piloto de reformación de naftas, la prueba tuvo una duración de 340 horas, obteniendo un número de octano entre 98 y 100.

Otro estudio experimental en planta piloto realizado por Wang *et al.* (2018), consistió en la optimización del proceso, encontrando como condiciones óptimas una temperatura de 516 °C, presión de 1.4 Mpa, espacio velocidad de 2.3 h⁻¹, con una producción de aromáticos del 79.81 %

2.2.10 Producción y recuperación de hidrógeno

El hidrógeno se considera un producto importante en la reformación de naftas, pues puede alimentarse a otros procesos de hidrot ratamiento, sin embargo, es necesario analizar los procesos de producción de hidrógeno para su recuperación y sea utilizado como un combustible limpio que proporcione incentivos energéticos y al mismo tiempo se minimice el impacto ambiental por el uso de energéticos (Yukesh Kannah *et al.*, 2021).

Hienuki (2017), realizó un análisis de la producción de hidrógeno en RCN como energía sustentable, considerando los efectos ambientales y económicos para un sistema energético basado en hidrógeno, concluyendo que existen efectos significativos en las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) durante las etapas de producción, fabricación e implementación del sistema.

2.2.11 Formación de coque en la reformación de naftas

Según Barbier (1986), las principales características de un catalizador son:

- Actividad: se refiere a la capacidad del catalizador para aumentar la velocidad de reacción.
- Selectividad: Se relaciona con la capacidad del catalizador para favorecer las reacciones deseadas.
- Estabilidad: relaciona el cambio del desempeño del catalizador con el tiempo, siempre y cuando las condiciones de operación, así como la alimentación son estables.

Como se ha visto, los catalizadores empleados en el proceso de reformación de naftas son bimetálicos con un soporte de alúmina ($\text{Pt-Re/Al}_2\text{O}_3$), es decir que contienen una función metálica y otra ácida, en el que la función metálica la proporciona el Pt, y la función ácida es el soporte (Iranshahi et. al., 2014)

Un estudio importante dentro del proceso de Reformación de Naftas se centra en la deposición de coque en el catalizador, debido a que la formación de este subproducto es indeseada y depende de la calidad de nafta reformada, las condiciones del catalizador y el tiempo de residencia del catalizador en los reactores.

Uno de los primeros experimentos que se realizó sobre los catalizadores de reformación consistió en efectuar dos pruebas de desactivación acelerada, la cual fue monitoreada en tres tiempos diferentes durante la experimentación. Una de las pruebas se llevó en condiciones isotérmicas midiendo la cantidad de coque depositado en el catalizador como una función del número de octano en el producto reformado, indirectamente calculando la desactivación del catalizador (Figoli et al., 1985).

(Jess et al., 1999), investigaron la cinética de descarbonización de dos catalizadores de reformación ($\text{Pt-Re/Al}_2\text{O}_3$), determinando que se pueden distinguir dos tipos de coque y que se forma en los sitios metálicos, dando lugar a un porcentaje de desactivación en el catalizador.

(Baghalha et al., 2010), estudiaron el mecanismo de deposición de coque en un catalizador comercial de $\text{Pt-Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fresco, comparado con un catalizador

gastado durante 28 meses en planta, determinando que el coque depositado en ambos catalizadores fue de 1 nm de espesor en las paredes del poro del catalizador, concluyendo que a una temperatura aproximada de 500 °C se genera la deposición de coque en el catalizador.

En conclusión; estos enfoques muestran que la tendencia actual es aumentar el nivel de detalle químico sin perder viabilidad computacional, equilibrando precisión y costo de cálculo. La inclusión de mecanismos de desactivación y redes de reacción extendidas permite predecir con mayor exactitud perfiles de temperatura, composición y vida de catalizador.

A pesar de los avances presentados en este capítulo, persiste una brecha en la integración simultánea de modelado cinético riguroso, reconstrucción de alimentación, optimización multiobjetivo y evaluación ambiental dentro de un mismo marco aplicado a condiciones industriales específicas.

La mayoría de las investigaciones abordan estas dimensiones por separado. En particular, existe una carencia de metodologías que vinculen la simulación del proceso con indicadores ambientales cuantificables, tales como intensidad energética, huella de carbono, generación de corrientes secundarias, eficiencia en uso de hidrógeno y potencial de reducción de emisiones mediante escenarios de operación optimizada.

Asimismo, son limitados los trabajos que integran análisis de sensibilidad ambiental, evaluación de impacto de variables operativas sobre emisiones y enfoques de simulación orientados a análisis de ciclo de vida o desempeño ambiental del proceso. Esta investigación se enfoca en cerrar esa brecha mediante una metodología integrada de simulación, optimización y enfocada a la mejora en la calidad de gasolinas producidas que permitan tener un menor impacto ambiental desde el proceso de producción hasta el consumo de este tipo de energéticos.

Capítulo 3 | Metodología

El desarrollo del proyecto se centró en el estudio por simulación del proceso de reformación de naftas en modo de regeneración continua, estableciendo diferentes condiciones operativas para determinar las condiciones óptimas de operación para mejorar la calidad del producto reformado que permita una disminución de las emisiones generadas por el uso de gasolinas.

En la Figura 3.1 se estableció una secuencia de pasos para el desarrollo de las actividades para cumplir con los objetivos establecidos:

1. Establecer la importancia de la mejora operativa del proceso mediante una relación ambiente-proceso.
2. Identificar y relacionar las variables operativas más significativas en el proceso de regeneración continua (CCR).
3. Identificar las variables que más influyen en la calidad del producto reformado.
4. Con base en las variables de operación, se establece un diseño de experimentos, que permita llevar a cabo simulaciones del proceso mediante el uso de los módulos de reformación de naftas de Aspen Hysys®
5. Una vez concluidas las simulaciones, se lleva a cabo un análisis multivariable de superficie de respuesta para determinar modelos matemáticos de optimización.
6. Los resultados obtenidos del análisis y modelación permiten determinar las condiciones óptimas de operación para una mejor calidad del producto.
7. Una vez establecidas las condiciones de operación óptimas, se procede a realizar pruebas en planta piloto.

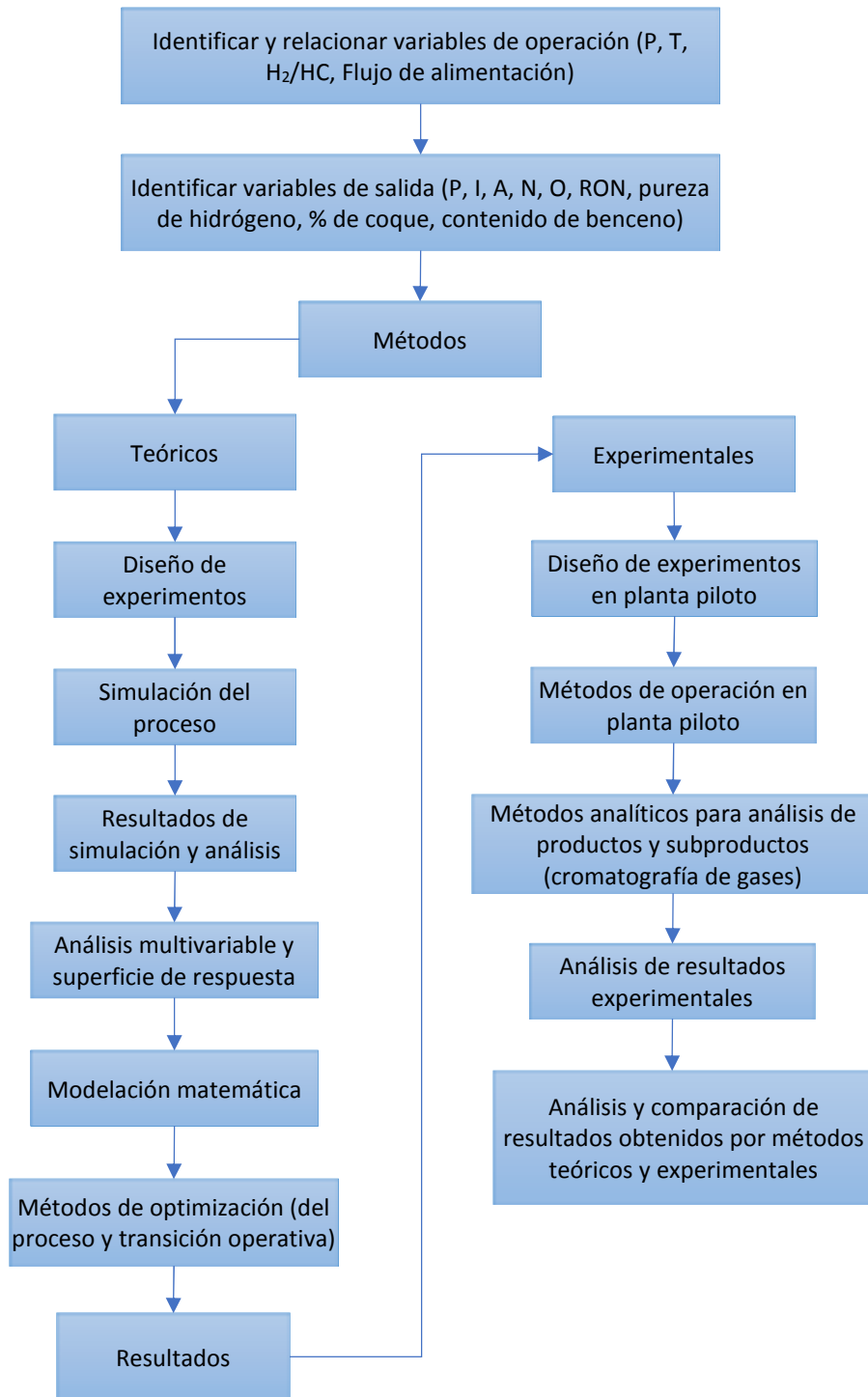


Figura 3. 1. Esquema metodológico

8. Emplear métodos analíticos (cromatografía de gases) durante la operación en planta piloto, para determinar la composición de productos y subproductos de la reformación
9. El número de octano se calcula mediante resultados cromatográficos.
10. Análisis y comparación de resultados obtenidos por métodos teóricos y experimentales.

3.1 Procedimientos para la obtención de datos y variables

Con base en datos reportados en diferentes investigaciones, en las Tablas 3.1 y 3.2, se enlistan las variables independientes y variables dependientes involucradas, respectivamente.

Tabla 3. 1 Condiciones de operación para el proceso CCR

Variable	Unidad	Valor
Temperatura (T)	°C	450-525
Presión (P)	kPa	350-1700
Relación H ₂ /HC	mol/mol	2-6
Flujo de alimentación	kg/h	90,100-126,140

Tabla 3. 2. Variables dependientes identificadas

Variable	Unidad	Variable	Unidad	Variable	Unidad
Número de octano		Contenido de naftenos	% volumen	Temperatura de salida de los reactores	°C
Contenido de aromáticos	% volumen	Contenido de olefinas	% volumen	Diferencia de temperatura	°C
Contenido de benceno	% volumen	Contenido de Tolueno	% volumen	Porcentaje de coque en el catalizador	% masa
Pureza de hidrógeno recirculado	Fracción másica	Contenido de Etil-benceno	% volumen	Presión de entrada y salida de los reactores	kPa
Contenido de Parafinas	% volumen	Contenido de xilenos	% volumen	Caída de presión	kPa
Contenido de iso-parafinas	% volumen	Espacio velocidad	h ⁻¹		

3.2 Diseño de experimentos para simulación

Con base en que tenemos cuatro variables independientes, se determinó un diseño de experimentos 3^4 , los tres niveles considerados para cada variable se muestran en la Tabla 3.3., se establecieron 81 escenarios de simulación del proceso, los cuales se encuentran en las Tablas 3.4, 3.5 y 3.6.

Tabla 3. 3. Variables independientes para diseño de experimentos

Variable	Unidad	Nivel		
		Bajo (B)	Medio (M)	Alto (A)
Temperatura (T)	°C	450	500	525
Presión (P)	kPa	350	1025	1700
Relación H ₂ /HC (H)	mol/mol	2	4	6
Flujo de alimentación (F)	kg/h	90 100	108 120	126 140

Tabla 3. 4. Diseño de experimentos de simulación

No.	Escenario	Temperatura (°C)	Presión (kPa)	Relación H ₂ /HC	Flujo de alimentación (kg/h)
1	TB, PB, HB, AB	450	350	2	90100
2	TM, PM, HM, AM	500	1025	4	108120
3	TA, PA, HA, AA	525	1700	6	126140
4	TB, PB, HB, AM	450	350	2	108120
5	TB, PB, HB, AA	450	350	2	126140
6	TB, PB, HM, AB	450	350	4	90100
7	TB, PB, HM, AM	450	350	4	108120
8	TB, PB, HM, AA	450	350	4	126140
9	TB, PB, HA, AB	450	350	6	90100
10	TB, PB, HA, AM	450	350	6	108120
11	TB, PB, HA, AA	450	350	6	126140
12	TB, PM, HB, AB	450	1025	2	90100
13	TB, PM, HB, AM	450	1025	2	108120
14	TB, PM, HB, AA	450	1025	2	126140
15	TB, PM, HM, AB	450	1025	4	90100
16	TB, PM, HM, AM	450	1025	4	108120
17	TB, PM, HM, AA	450	1025	4	126140
18	TB, PM, HA, AB	450	1025	6	90100
19	TB, PM, HA, AM	450	1025	6	108120
20	TB, PM, HA, AA	450	1025	6	126140
21	TB, PA, HB, AB	450	1700	2	90100

Tabla 3. 5. Diseño de experimentos de simulación (continuación).

No.	Escenario	Temperatura (°C)	Presión (kPa)	Relación H ₂ /HC	Flujo de alimentación (kg/h)
22	TB,PA,HB,AM	450	1700	2	108120
23	TB,PA,HB,AA	450	1700	2	126140
24	TB,PA,HM,AB	450	1700	4	90100
25	TB,PA,HM,AM	450	1700	4	108120
26	TB,PA,HM,AA	450	1700	4	126140
27	TB,PA,HA,AB	450	1700	6	90100
28	TB,PA,HA,AM	450	1700	6	108120
29	TB,PA,HA,AA	450	1700	6	126140
30	TM,PB,HB,AB	500	350	2	90100
31	TM,PB,HB,AM	500	350	2	108120
32	TM,PB,HB,AA	500	350	2	126140
33	TM,PB,HM,AB	500	350	4	90100
34	TM,PB,HM,AM	500	350	4	108120
35	TM,PB,HM,AA	500	350	4	126140
36	TM,PB,HA,AB	500	350	6	90100
37	TM,PB,HA,AM	500	350	6	108120
38	TM,PB,HA,AA	500	350	6	126140
39	TM,PM,HB,AB	500	1025	2	90100
40	TM,PM,HB,AM	500	1025	2	108120
41	TM,PM,HB,AA	500	1025	2	126140
42	TM,PM,HM,AB	500	1025	4	90100
43	TM,PM,HM,AA	500	1025	4	126140
44	TM,PM,HA,AB	500	1025	6	90100
45	TM,PM,HA,AM	500	1025	6	108120
46	TM,PM,HA,AA	500	1025	6	126140
47	TM,PA,HB,AB	500	1700	2	90100
48	TM,PA,HB,AM	500	1700	2	108120
49	TM,PA,HB,AA	500	1700	2	126140
50	TM,PA,HM,AB	500	1700	4	90100
51	TM,PA,HM,AM	500	1700	4	108120
52	TM,PA,HM,AA	500	1700	4	126140
53	TM,PA,HA,AB	500	1700	6	90100
54	TM,PA,HA,AM	500	1700	6	108120
55	TM,PA,HA,AA	500	1700	6	126140

Tabla 3. 6. Diseño de experimentos de simulación (continuación).

No.	Escenario	Temperatura (°C)	Presión (kPa)	Relación H ₂ /HC	Flujo de alimentación (kg/h)
59	TA,PB,HM,AB	525	350	4	90100
60	TA,PB,HM,AM	525	350	4	108120
61	TA,PB,HM,AA	525	350	4	126140
62	TA,PB,HA,AB	525	350	6	90100
63	TA,PB,HA,AM	525	350	6	108120
68	TA,PM,HM,AB	525	1025	4	90100
69	TA,PM,HM,AM	525	1025	4	108120
70	TA,PM,HM,AA	525	1025	4	126140
71	TA,PM,HA,AB	525	1025	6	90100
72	TA,PM,HA,AM	525	1025	6	108120
73	TA,PM,HA,AA	525	1025	6	126140
77	TA,PA,HM,AB	525	1700	4	90100
78	TA,PA,HM,AM	525	1700	4	108120
79	TA,PA,HM,AA	525	1700	4	126140
80	TA,PA,HA,AB	525	1700	6	90100
81	TA,PA,HA,AM	525	1700	6	108120

3.2.1 Simulación de una planta a escala industrial

Se consideraron condiciones de operación de una planta a escala industrial, las cuales se describen en la Tabla 3.7.

Tabla 3. 7. Condiciones operativas del proceso

Variable	Unidades	Rango
Flujo de alimentación	Kg/hr	120,075-149,015
Temperatura de reacción	°C	457-503
Temperatura del separador	°C	37.8
Presión del separador	Kg/cm ²	19.3

- Diseño experimental para simulación a escala industrial

Con base en los datos de la Tabla 3.8 se estableció un diseño experimental con tres variables independientes identificadas (Temperatura, relación H₂/HC y flujo de alimentación), de donde resultan 27 posibles simulaciones del proceso.

Tabla 3. 8. Diseño experimental

		TEMPERATURA (T _i)			
		T ₁	T ₂	T ₃	
RELACIÓN H ₂ /HC (H)	H1	T ₁ H ₁ F ₁	T ₂ H ₁ F ₁	T ₃ H ₁ F ₁	F ₁
		T ₁ H ₁ F ₂	T ₂ H ₁ F ₂	T ₃ H ₁ F ₂	F ₂
		T ₁ H ₁ F ₃	T ₂ H ₁ F ₃	T ₃ H ₁ F ₃	F ₃
	H2	T ₁ H ₂ F ₁	T ₂ H ₂ F ₁	T ₃ H ₂ F ₁	F ₁
		T ₁ H ₂ F ₂	T ₂ H ₂ F ₂	T ₃ H ₂ F ₂	F ₂
		T ₁ H ₂ F ₃	T ₂ H ₂ F ₃	T ₃ H ₂ F ₃	F ₃
	H3	T ₁ H ₃ F ₁	T ₂ H ₃ F ₁	T ₃ H ₃ F ₁	F ₁
		T ₁ H ₃ F ₂	T ₂ H ₃ F ₂	T ₃ H ₃ F ₂	F ₂
		T ₁ H ₃ F ₃	T ₂ H ₃ F ₃	T ₃ H ₃ F ₃	F ₃

3.2.2 Software empleado en la simulación

El modelo Reformer en HYSYS Refining ® es un módulo de simulación de que permite modelar una unidad CCR o SR de reformación de naftas como una operación unitaria independiente o como parte de un diagrama de flujo de toda la refinería.

La operación del Reformador Catalítico incluye un sistema de caracterización de alimentación, una sección del reactor, un estabilizador y un separador de producto. La sección del reactor incluye reactores, calentadores, compresor, separador y recontactor (Aspen Tech, 2017).

El módulo Aspen Reformer ® permite realizar análisis de procesos petroleros, asimismo la aplicación de modelos de optimización, y de esta manera poder simular rigurosamente el proceso de Reformación Catalítica de Naftas, lo cual es de mucha utilidad en la industria de la refinación para mejorar la toma de decisiones operativas.

El modelo Aspen HYSYS Reformer utiliza 50 grupos cinéticos y 112 reacciones. Puede configurarse como una unidad de regeneración catalítica continua (CCR) o semi-regenerativa. En la Tabla 3.9 se mencionan las reacciones principales consideradas en el modelo cinético precargado en el simulador.

Tabla 3. 9. Reacciones de reformación fundamentales (Aspen Tech, 2017).

Reacción	Ejemplo
Isomerización de parafinas	NP6↔SBP6
Formación de anillos de parafinas	NP6↔5N6
Expansión de anillo (C5 a C6)	5N6↔6N6
Deshidrogenación	6N6↔A6+3H ₂
Hidrogenólisis	6N7+ H ₂ →6N6+P1
Hidrocraqueo	P5+ H ₂ →P2+P3
Hidrodesalquilación	A7+ H ₂ →A6+P1

Las reacciones en siguen expresiones cinéticas de reacción básicas, tal como la expresión básica de velocidad de primer orden:

$$Velocidad(f) = K_f C_A$$

Se emplea la expresión básica de velocidad de reacción de primer orden (ecuación de Arrhenius y término de energía de activación.

$$K_f = A * e^{(-E/RT)} C_A$$

En la siguiente Tabla (3.10) se presentan las ecuaciones generales para expresar las velocidades por tipos de reacción, que considera el modelo de Aspen Hysys.

Tabla 3. 10. Expresiones cinéticas para las velocidades de reacción del modelo de Reformado Catalítico de Aspen Hysys Petroleum Refining. (Aspen Tech, 2017).

Tipo de reacción	Expresión Cinética
Isomerización de parafinas	$a_{clase} a_{reacción} A_o e^{-E/RT} (P_A - P_B / K_{AB}) / \Gamma$
Hidrocraqueo de parafinas	$a_{clase} a_{reacción} A_o e^{-E/RT} (P_A P_B) / \Gamma$
Formación de anillos de parafinas	$a_{clase} a_{reacción} A_o e^{-E/RT} (P_A - P_B P_H / K_{AB}) / \Gamma$
Expansión de anillo (C5 a C6)	$a_{clase} a_{reacción} A_o e^{-E/RT} (P_A - P_B) / \Gamma$
Deshidrogenación	$a_{clase} a_{reacción} A_o e^{-E/RT} (P_A - P_B P_H^3 / K_{AB}) / (P_H \theta)^2$

3.3 Métodos de Optimización

Una metodología simple para una optimización multiobjetivo se indica en la Figura 3.2., principalmente se basa en determinar la función objetivo, identificando los objetivos a minimizar y maximizar, para determinar el mejor algoritmo de optimización. (Al-Jamimi et al., 2021).



Figura 3. 2. Metodología para una optimización multiobjetivo (Al-Jamimi et al., 2021).

3.3.1. Metodología de Superficie de Respuesta (MSR)

La MSR es una estrategia experimental y de modelamiento estadístico que permite encontrar condiciones óptimas de un proceso. Generalmente se aplica después de una primera etapa experimental para determinar las regiones o zonas de operabilidad para los objetivos planteados. (Libro diseño de experimentos).

El análisis realizado en la MSR se basa en un análisis de regresión múltiple que permite determinar la relación de las variables del proceso (T y H₂/HC) con las variables de respuesta (yusup 2014).

Los resultados de simulación del proceso son utilizados para construir modelos estadísticos multivariantes, para cada una de las variables de respuesta identificadas en la Tabla 3.2.

Los modelos que se utilizan en la MSR son ecuaciones polinómicas para predecir la respuesta en función de los factores de entrada (Veza, 2023), de tal forma si se tienen k factores, el modelo de primer orden tiene la forma de la ecuación 3.1 (Gutiérrez et. al., 2008)).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (\text{Ec. 3.1})$$

El modelo de segundo orden tiene la forma de la ecuación 3.3.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{<i=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

En donde β_0 es el promedio de las respuestas y β_i, β_{ii} y β_{ij} son coeficientes del modelo generado.

Los modelos generados para cada una de las variables de respuesta permiten la predicción de resultados para diferentes condiciones operativas, los cuales son utilizados para generar las superficies de respuesta, en donde se identifican los puntos objetivos para determinar las rutas de transición operativa que permitan alcanzar los valores óptimos establecidos.

3.3.2. Optimización multi-objetivo

Tomando como base las superficies generadas por el método de superficie de respuesta y de contorno para cada una de las variables de respuesta en función de las condiciones operativas planteadas en este estudio, se procede a superponer los contornos para identificar la región donde las variables de respuesta toman valores factibles. Un procedimiento general se muestra en la Figura 3.3.



Figura 3. 3. Procedimiento general de optimización multi-objetivo.

3.4. Procedimiento para la identificación de RTO

Una vez generadas las superficies de respuesta, se identifican las posibles rutas de transición entre un Estado Operativo Inicial (EOI) y un Estado Operativo Objetivo (EOO), para mejorar la calidad de los productos de reformación. Para la identificación de zonas operativas se realiza el análisis de la importancia ambiental en el manejo de los parámetros de estudio del proceso, así como el impacto dentro de la operación del proceso (Tabla 3.11).

Tabla 3. 11. Impactos de los parámetros del proceso de reformación de naftas.

Aspecto	Ambiental	Proceso
Incremento en el número de octano	-Mayor calidad del producto. - Mejores características antidetonantes y reducciones en las emisiones de CO ₂	- Mayor calidad del producto. - Cumplimiento con la normativa vigente de calidad de combustibles fósiles.
Contenido mínimo de benceno	Disminución de emisiones contaminantes por uso de combustibles fósiles	- Cumplimiento con la normativa vigente de calidad de combustibles fósiles.
Producción de aromáticos	- Mejor calidad del producto	Producción de BTX
Mayor pureza de hidrógeno	- Producción de energía limpia y sostenible - Reciclaje de subproductos de la reformación	- Ahorro económico por uso de hidrógeno en el sistema de refinación.
Contenido mínimo de coque	- Menos generación de residuos sólidos por la operación del proceso	- Beneficio económico - Menor desactivación del catalizador - Aumento en la estabilidad del proceso

Un posible método por emplear para la estimación de modelos que permita definir y evaluar las Rutas de Transición Operativa (RTO) se esquematiza en la Figura 3.4.

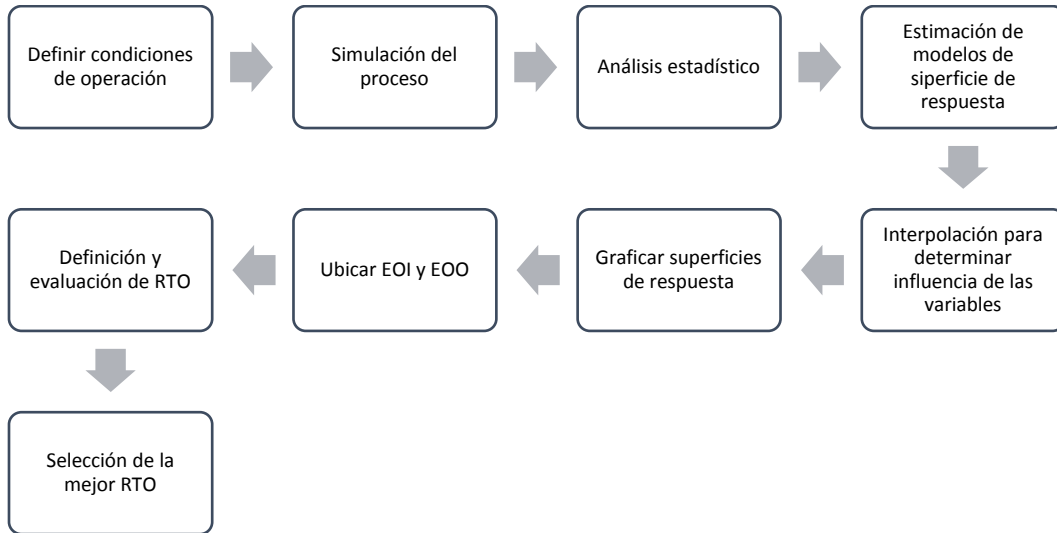


Figura 3. 4. Procedimiento para definir y seleccionar Rutas de Transición Operativa (RTO)

3.5 Métodos experimentales

Se realizarán pruebas en planta piloto (Figura 3.5), la cual puede funcionar dentro de los siguientes intervalos de valores de las variables operativas: Presión de 10 a 190 bar, temperatura de 350 a 550 °C, espacio velocidad de 0.5 a 8 h-1.



Figura 3. 5. Planta piloto de reformación de naftas

En la Figura 3.6, se indica el procedimiento para llevar a cabo una corrida de operación en la planta piloto de reformación de naftas.

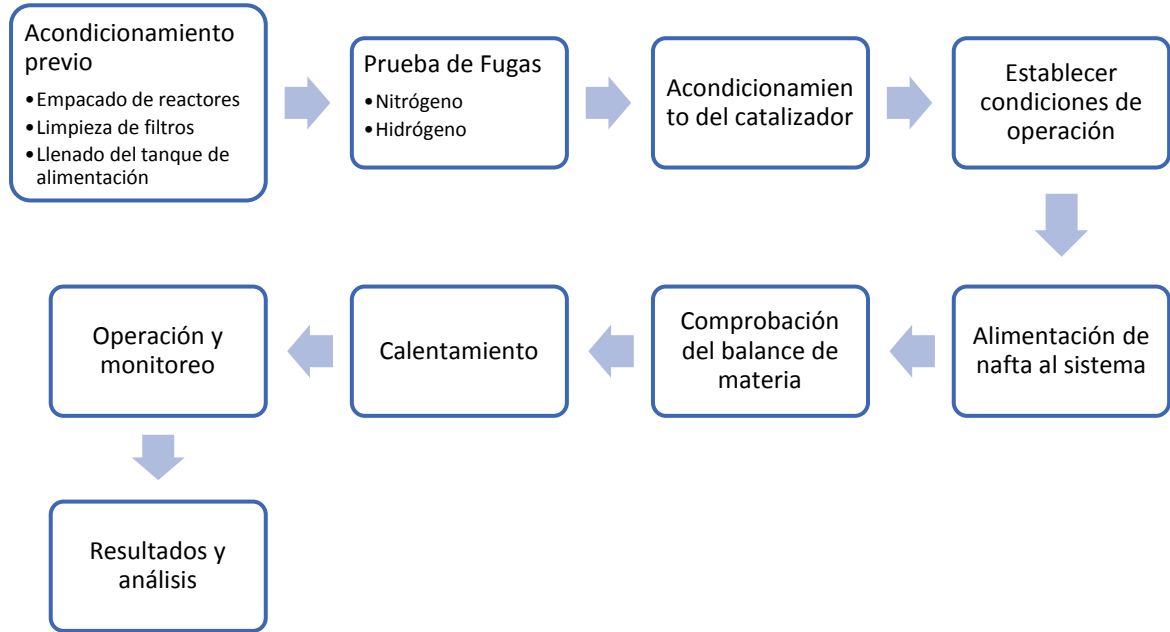


Figura 3. 6. Procedimiento general de operación de la planta piloto de reformación de naftas.

- Procedimiento para el empacado de reactores

Dado que la operación se lleva a cabo en condiciones isotérmicas se recomienda trabajar en la parte media del reactor.

Para realizar la carga de catalizador debe conocerse la densidad del catalizador, con la finalidad de calcular el peso que es equivalente al volumen que se desea cargar en cada uno de los reactores de la unidad. En caso de que no se cuente con la densidad del catalizador se recomienda calcular el peso en un recipiente de volumen conocido y posteriormente realizar los cálculos necesarios para encontrar su densidad correspondiente. La carga del reactor se realiza colocando el catalizador en medio de dos camas de material inerte como se indica en la Figura 3.7.

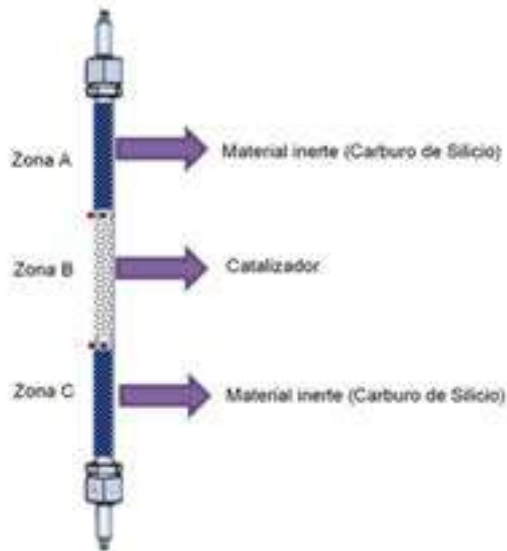


Figura 3. 7. Empacado de Reactores.

La carga del reactor se realiza con el termopar dentro del reactor.

1. El fondo del reactor, zona C, es llenado con material inerte como alúmina o carburo de silicio con fines de pre-calentamiento o vaporización.
2. La zona central del reactor, zona B, es cargada con el volumen que se desea analizar del catalizador de reformación.
3. La zona superior del reactor, zona A, es llenada con material inerte como alúmina o carburo de silicio para eliminar las pérdidas de calor.
4. Los volúmenes requeridos para cada reactor se indican en la Tabla 3.12.

Tabla 3. 12. Volumen de Catalizador y de Material Inerte para cada Reactor

Reactor	Volumen Total (cm ³)	Volumen (cm ³)		
		Zona A (material inerte)	Zona B (catalizador)	Zona C (material inerte)
Reactor 1	196	69	58	69
Reactor 2	302	83.7	134.6	83.7
Reactor 3	391	99.3	192.3	99.3

Esta distribución para el llenado del reactor mejora el patrón de flujo mediante el aumento de la retención de líquido y distribución del tiempo de residencia. Además, el material inerte ayuda a lograr condiciones isotérmicas.

Procedimiento de presurización y prueba de fugas con hidrógeno.

- Abrir la válvula UV-106 desde el software de la planta piloto.
- Programar una presión de 5 bar por debajo de la presión de la planta piloto en el PIC 444.
- Abrir la válvula **KV-443** para liberar la presión de la planta piloto.
- Una vez alcanzada la presión de **350 kPa (3.5 bar)** se va disminuyendo la presión 5 bares cada 5 minutos.
- Cerrar el tanque de nitrógeno, así como todas las válvulas que alimentan al compresor de hidrógeno (válvula VS1, llave del tanque y la válvula HV-751).
- Abrir el tanque de hidrogeno y la válvula **VS2**, programando una presión de 9 bar, para comenzar la alimentación del gas a la planta.
- Abrir la válvula **HV-701** en el compresor de hidrógeno, y desde el software abrir la válvula **KV-750A**, en la sección del compresor de hidrógeno.
- Programar una presión 1.25 veces respecto del valor de presión al cual se llevará a cabo la prueba en el **PIC-734**.

Presión de prueba: 10 bar (1000 kPa).

Presión programada en el **PIC-734**: 15 bar (1500 kPa).

- Cerrar la válvula **HV-731**.
- Una vez alcanzada la presión de 12.5 bar (1250 kPa) en el **PIC-734**
- Abrir la válvula UV-106, desde el software de la planta.
- Programar un flujo de **200 l/h** en el **FIC-105**, desde el software de la planta piloto.
- Programar una presión de **10 bar (1000kPa)** en la válvula **PIC-444** y cerrar la válvula **KV-443**.
- Abrir la válvula PCV-103 gradualmente incrementando la presión 1 bar cada 3 min hasta alcanzar 12 bar (1200 kPa).
- Alcanzada la presión de 12 bar se cierra la válvula **UV-106**.

Se monitorea la presión durante dos horas en el **PIC-444** una $\Delta P = 2$ bar (200 kPa) es considerada una prueba exitosa.

3.6. Métodos analíticos

Para el análisis y cuantificación de productos, y subproductos de la reformación de naftas, la planta piloto (Figura 3.3), cuenta con dos cromatógrafos de gases conectados en línea. Un esquema general del sistema de muestreo y análisis se describe en la Figura 3.8.

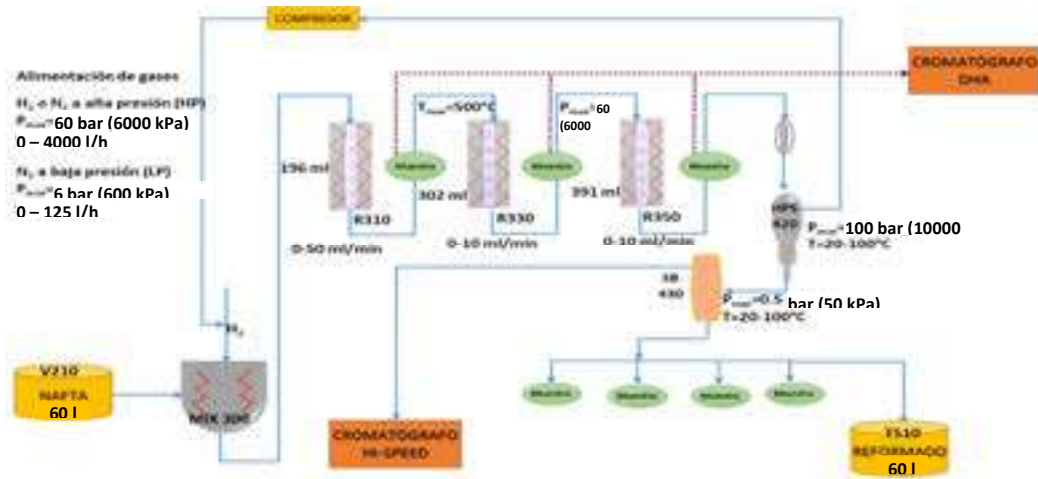


Figura 3. 8. Sistema de muestreo en línea con la planta piloto

- Cromatografía para el análisis detallado de hidrocarburos

Con la finalidad de analizar la composición y la calidad de los productos intermedios que se generan entre cada uno de los reactores el equipo cuenta con un sistema de inyección, en fase gaseosa acoplada en línea con la planta piloto. Además, para llevar a cabo un análisis más completo de materia prima y producto reformado, el equipo cuenta con el sistema de inyección manual para muestras líquidas.

El cromatógrafo para el Análisis Detallado de Hidrocarburos (DHA), de la marca Analytical Controls (AC), cuenta con un muestreador automático de líquidos, con una jeringa de 5 μ l, una columna capilar de dimetilsilicona y un detector de ionización de flama (FID), para determinar los componentes individuales de una muestra de hidrocarburos, cumpliendo los métodos ASTM D6729, D5134, D6730 y D6733.

- Cromatografía de gases para determinar la calidad de hidrógeno

Debido a que durante el proceso se alimenta hidrógeno fresco y se recircula el hidrógeno generado, es importante analizar la calidad del hidrógeno recirculado, para ello el equipo instalado (cromatógrafo Hi-Speed), con detector de conductividad térmica, nos ayudará a determinar la pureza del hidrógeno que continuamente es utilizado para la operación del proceso.

- Medición del índice de octano

El RON (por Research Octane Number) es estimado mediante la técnica DHA para muestras en línea procedentes de planta piloto, así como para muestras de alimentación y producto. Para su estimación el resultado cromatográfico se divide en 31 grupos, a cada uno se le asigna un valor de RON (Tabla 3.13), el valor promedio del RON se calcula mediante la siguiente ecuación (1):

$$RON = \sum_{i=1}^{i=31} W_i RON_{grupo} \quad (1)$$

Donde W_i es la fracción másica y RON_{grupo} es el número de octano asignado a cada grupo de hidrocarburos.

Tabla 3. 13 Números de octano para cada grupo de hidrocarburos (Cherepitsa et. al., 2001).

No.	Grupo de hidrocarburos	RON	No.	Grupo de hidrocarburos	RON
1	Hasta n-butano	125.44	17	Entre n-heptano y tolueno	34.38
2	n-butano	113.12	18	Tolueno	126.28
3	Entre n-butano y 2-metil butano	215.66	19	Entre tolueno y 2-metil heptano	188.36
4	2-metil butano	96.25	20	2- y 3-metil pentanos y compuestos intermedios	16.15
5	Entre 2-metil butano y n-pentano	180.32	21	Entre 3-metil pentano y n-octano	25.18
6	n-pentano	30.85	22	n-octano	32.85
7	Entre n-pentano y 2-metil pentano	122.76	23	Entre n-octano y etilbenceno	39.55
8	2-y 3-metil pentanos t compuestos intermedios	108.9	24	Etilbenceno	248.76
9	Entre 3-metil pentano y n-hexano	104.4	25	Entre etilbenceno y m-xileno	14.8
10	n-hexano	19.46	26	m- y p-xileno y compuestos intermedios	62.54
11	Entre n-hexano y benceno	124.14	27	Entre p- y o-xileno	19.95
12	benceno	111.94	28	o-xileno	58.62
13	Entre benceno y 2-metil hexano	43.47	29	Después de o-xileno y hasta n-nonano	16.1
14	2 y 3-metil hexanos y compuestos intermedios	55.74	30	Entre n-nonano y n-decano	138.58
15	Entre y 3-metil hexano y n-heptano	90.36	31	n-decano y componentes después de n-decano	48.49
16	n-heptano	15.04			

En la operación del proceso, es indispensable evaluar la calidad de reformación de la nafta hidrotratada alimentada. Actualmente, las principales técnicas cromatográficas empleadas son, la Cromatografía multidimensional y la cromatografía para el Análisis Detallado de Hidrocarburos, DHA.

- Cromatografía multidimensional

El cromatógrafo Reformulyzer M4 de la marca Petroleum Analytical Controls (PAC) hace uso de más de dos columnas cromatográficas acopladas, dicha configuración se basa en el método ASTM D6839 (Método de Ensayo para Grupos de Hidrocarburos, Compuestos Oxigenados y Benceno en Combustibles para motores de encendido por chispa en Cromatografía de Gases).

Utiliza columnas capilares y columnas microempacadas, así como trampas de olefinas, reduciendo el tiempo de análisis y una mejor precisión analítica, un diagrama de la configuración se muestra en la Figura 3.9.

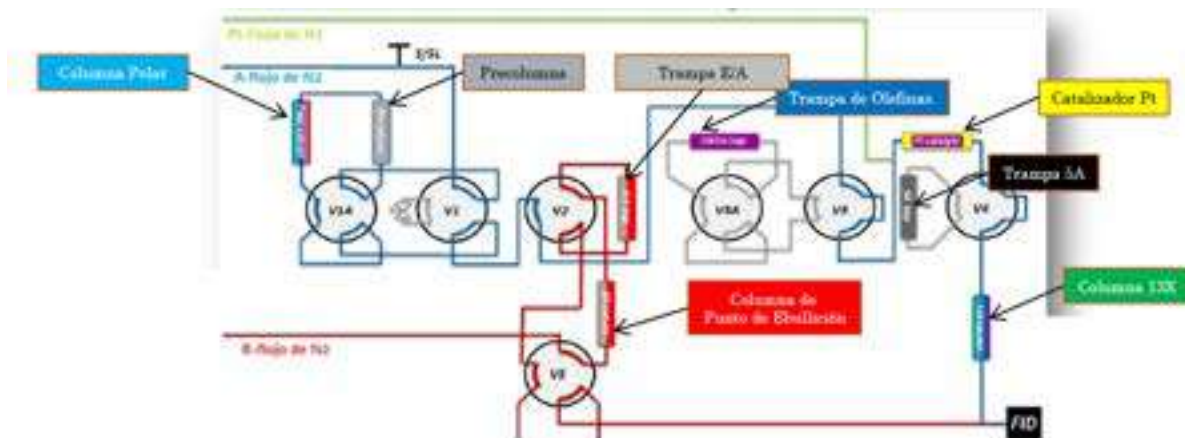


Figura 3. 9. Diagrama de flujo del cromatógrafo multidimensional (ASTM, 2007).

Análisis y comparación de resultados obtenidos por métodos teóricos y experimentales

Se analizarán los resultados obtenidos con base en cada una de las variables involucradas, para realizar análisis de sensibilidad para determinar cómo impactan las variables independientes en los resultados en cada fase de la realización del proyecto. Adicionalmente se llevarán a cabo comparaciones y cálculos del porcentaje de error sobre los resultados obtenidos de las pruebas experimentales y los obtenidos por simulación.

Capítulo 4 | Resultados

4.1 Modelo de Emisiones de benceno por uso de gasolinas

En la Figura 4.1 Se esquematiza una cadena de distribución de gasolina, identificando las posibles emisiones de benceno, considerando el 3% de contenido de benceno en gasolinas producidas en México y 0.75% para gasolinas importadas, algunos aspectos adicionales se mencionan en la Tabla 4.1. Adicionalmente se realizan diferentes escenarios para determinar las emisiones de benceno a diferentes calidades de gasolina, los resultados se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4. 1. Consideraciones para elaboración de balance de benceno en gasolinas

Aspecto	Valor	Fuente
Extracción de Crudo	1,678 MBD	(SENER, 2019)
Crudo procesado en refinerías	32.28 %	
Producción de gasolinas	32.43 % del crudo procesado en refinerías	
Importación de gasolinas	643 MBD	
Evaporación en tanques	0.8 %	(EPA, 2006)
Evaporación en tuberías	2.5 %	(EPA, 2006)
Evaporación en buque	0.4 %	
Evaporación en tren		
Evaporación pipa		
Evaporación en estaciones	0.500	(Evequoz et al., 2020)
Evaporación despacho		(Shearston & Hilpert, 2020)
Eficiencia vehículo	95.000	
Transportación		
Ductos	65 %	(PEMEX, 2020)
Pipas	26%	
Buques	6 %	
Tren	3 %	

MBD: Miles de Barriles Diarios

Tabla 4. 2. Análisis de escenarios para determinar emisiones de benceno

Contenido de benceno en gasolinas (% vol)	Benceno Total (MBD)	Emisiones (MBD)
2.5	9.622	0.588
2	8.662	0.530
1	6.742	0.412

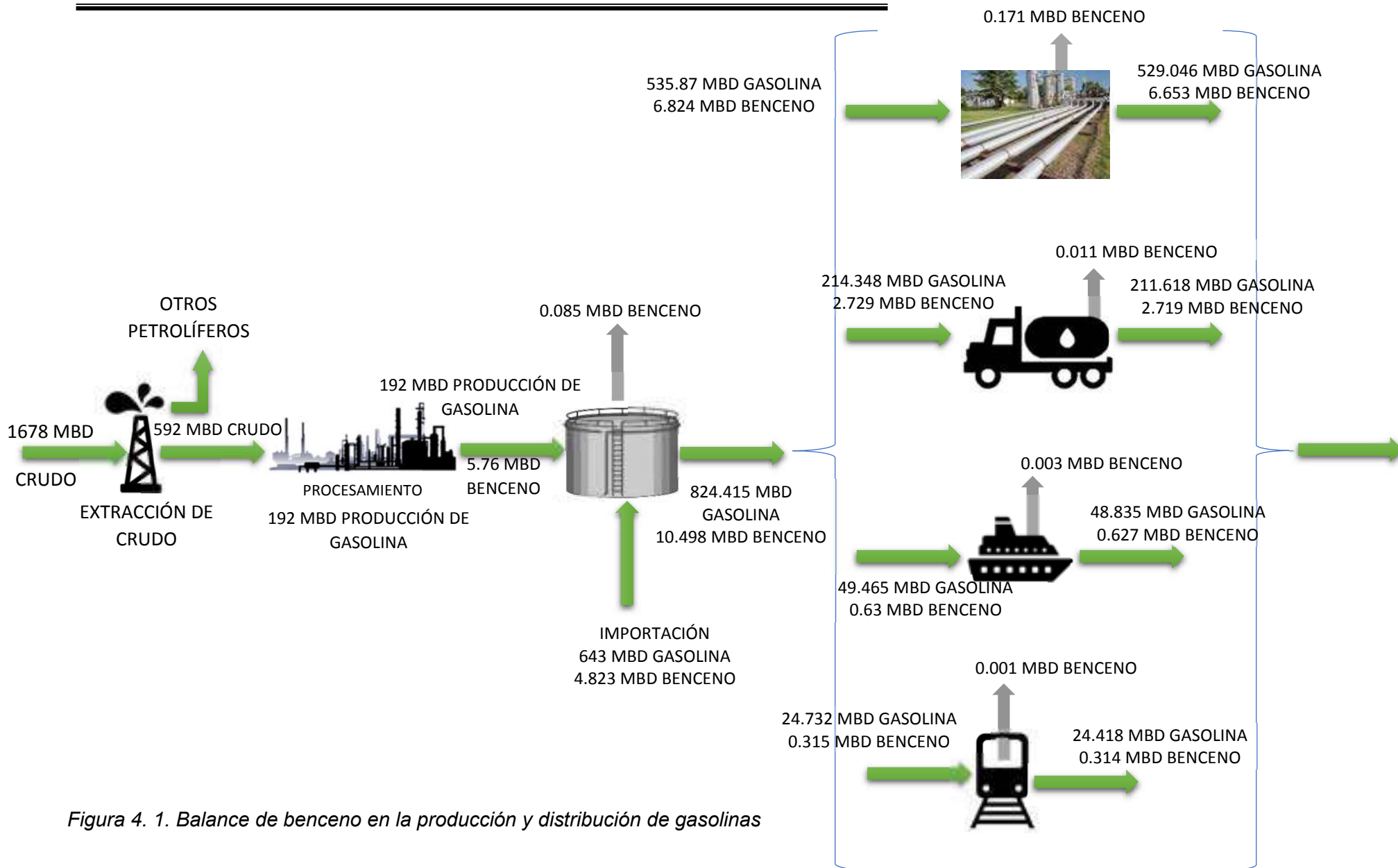


Figura 4. 1. Balance de benceno en la producción y distribución de gasolinas

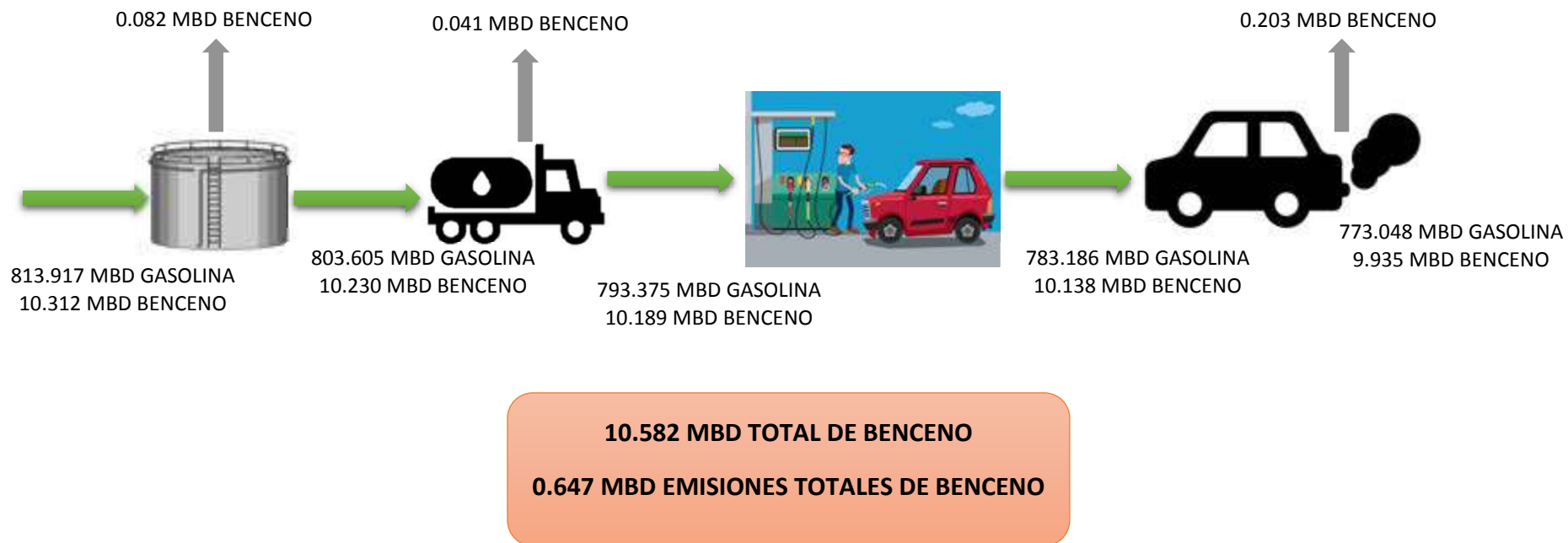


Figura 4. 2. Balance de benceno en la producción y distribución de gasolinas (Continuación).

4.1.1 Importancia ambiental de la mejora operativa en la reformación catalítica de naftas

El análisis de las emisiones de benceno asociadas a la producción de gasolinas resulta fundamental desde la perspectiva ambiental y de salud pública, debido a que se trata de un compuesto aromático volátil y de carácter tóxico, cuya liberación está directamente vinculada tanto a la composición del combustible como a las condiciones de operación de los procesos de refinación.

Evaluar cuantitativamente estas emisiones permite no solo dimensionar su impacto potencial, sino también identificar puntos críticos del proceso donde la optimización operativa puede generar beneficios ambientales medibles. En este contexto, la mejora de las condiciones de reformación para obtener gasolinas de mayor calidad (mayor número de octano y menor fracción de compuestos indeseados) constituye una estrategia técnica para reducir la carga contaminante del producto final (gasolina).

De manera complementaria, el incremento en la producción y pureza del hidrógeno favorece esquemas de operación más eficientes y limpios dentro de la refinería, mientras que la disminución en la formación de coque contribuye a mantener la actividad catalítica, reducir paros operativos y evitar desviaciones que incrementan subproductos no deseados. Por ello, en las siguientes secciones se analizan de forma integrada las variables que permiten aumentar el octanaje, para mejorar la calidad del reformado de bajo contenido de benceno, mejorar la pureza de hidrógeno y controlar la deposición de coque, como ejes de solución orientados simultáneamente a la eficiencia del proceso y a la reducción del impacto ambiental.

4.2 Simulación y Análisis de Rutas de Transición Operativa (RTO)

4.2.1 Simulación y análisis de RTO para el proceso SR de Reformación de Naftas

Los resultados simulaciones en Aspen Reformer, basadas en las condiciones establecidas para el proceso semi-regenerativo se muestran en la Tabla 4.3 y 4.4.

Tabla 4. 3. Número de octano y composiciones de nafta reformada

T (°C)	H ₂ /HC	Flujo (Kg/h)	RON	Concentración (% vol)				
				Aromáticos	Parafinas	i-Paraf	Naftenos	Olefinas
450	2	90,100	88.73	41.16	18.93	22.47	10.41	1.68
450	2	108,120	87.24	39.00	19.24	23.77	11.44	1.67
450	2	126,140	86.01	37.09	19.50	25.00	12.27	1.66
450	4	90,100	86.34	37.56	19.74	25.15	11.39	1.70
450	4	108,120	84.74	35.03	20.13	26.92	12.34	1.68
450	4	126,140	83.45	32.89	20.46	28.55	13.02	1.67
450	6	90,100	84.44	34.43	20.36	27.64	12.16	1.69
450	6	108,120	82.84	31.77	20.81	29.72	12.93	1.68
450	6	126,140	81.61	29.62	21.20	31.56	13.39	1.66
500	2	90,100	101.00	53.06	13.87	19.89	3.47	1.98
500	2	108,120	99.67	51.59	14.48	20.64	4.01	1.99
500	2	126,140	98.44	50.13	15.02	21.4	4.59	1.99
500	4	90,100	99.61	50.88	14.91	21.02	4.00	2.00
500	4	108,120	97.97	48.85	15.66	22.14	4.74	2.01
500	4	126,140	96.44	46.86	16.33	23.27	5.51	2.02
500	6	90,100	98.20	48.66	15.95	22.28	4.66	2.01
500	6	108,120	96.23	46.08	16.82	23.77	5.61	2.02
500	6	126,140	94.45	43.59	17.59	25.26	6.54	2.03
525	4	90,100	104.20	53.22	13.64	20.50	3.05	2.06
525	4	108,120	102.90	51.70	14.44	21.52	3.33	2.10
525	4	126,140	101.80	50.17	15.21	22.46	3.67	2.13
525	6	90,100	103.20	51.29	15.26	21.41	3.36	2.08
525	6	108,120	101.70	49.28	16.28	22.69	3.79	2.12
520	6	126,140	99.31	46.86	17.16	24.12	4.57	2.14

Tabla 4. 4. Concentración de diferentes compuestos aromáticos

T (°C)	H ₂ /HC	Flujo (Kg/h)	Concentración (% vol)			
			Benceno	Tolueno	Etil-benceno	Xileno
450	2	90,100	1.55	6.56	1.5	7.92
450	2	108,120	1.53	6.39	1.43	7.53
450	2	126,140	1.52	6.27	1.37	7.2
450	4	90,100	1.58	6.34	1.39	7.29
450	4	108,120	1.56	6.18	1.31	6.85
450	4	126,140	1.54	6.07	1.24	6.49
450	6	90,100	1.59	6.18	1.3	6.77
450	6	108,120	1.57	6.04	1.21	6.32
450	6	126,140	1.55	5.94	1.15	5.95
500	2	90,100	2.70	8.45	2.04	10.03
500	2	108,120	2.60	8.06	1.99	9.8
500	2	126,140	2.52	7.75	1.95	9.57
500	4	90,100	2.72	7.98	1.97	9.64
500	4	108,120	2.61	7.6	1.9	9.32
500	4	126,140	2.54	7.3	1.84	9.00
500	6	90,100	2.71	7.64	1.9	9.27
500	6	108,120	2.61	7.27	1.81	8.86
500	6	126,140	2.52	6.98	1.73	8.46
525	4	90,100	3.42	8.96	2.04	9.81
525	4	108,120	3.27	8.51	2.04	9.6
525	4	126,140	3.16	8.14	1.99	9.38
525	6	90,100	3.36	8.51	2.02	9.5
525	6	108,120	3.21	8.06	1.96	9.21
520	6	126,140	2.98	7.56	1.87	8.87

Con los resultados de la simulación, se realizó un análisis estadístico de los datos para estimar modelos estadísticos de superficie de respuesta que permitieron interpolar la influencia de las variables operativas sobre las variables objetivo.

La ecuación (2) representa, de forma general, cada modelo estadístico de superficie de respuesta que fue propuesto para el cálculo de las variables objetivo. Las ecuaciones (2.a) y (2.b) corresponden a los vectores de las variables operativas y las variables objetivo, respectivamente.

$$Y_{obj,i} = m_1X_1 + m_2X_1^2 + m_3X_2 + m_4X_2^2 + m_5X_1X_2 + b \quad (2)$$

$$X_i = [T, H_2/HC] \quad (2.a)$$

$$Y_{obj,i} = [RON, \% Aromáticos, \%H_2] \quad (2.b)$$

Los coeficientes estadísticos obtenidos mediante el análisis de regresión multivariable para los resultados de la simulación del proceso SR se presentan en la Tabla 4.5.

Tabla 4. 5. Coeficientes de análisis de regresión

Y_i	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	b	r^2
RON	-0.33106	6.370x10 ⁻⁴	2.4760	0.041	-0.0081	107.90	0.9992
% Aromáticos	1.5739	-1.361x10 ⁻⁴	2.8689	0.0680	-0.0105	-405.321	0.9955
% Hidrógeno	2.2196	-0.0024	13.1544	0.0160	-0.0293	-430.360	0.9959

Las condiciones para los estados operativos se identifican el Tabla 4.6.

Tabla 4. 6. Condiciones de estados operativos

Variable operativa	EOI	EOO
Presión (KPa)	400	400
Temperatura (°C)	450	525
Relación H ₂ /HC	6	2

- **Modelo y superficies de respuesta**

Los resultados correspondientes al modelo estadístico para el RON se representan en la Figura 4.3, en donde se identifican las condiciones para el EOI y el EOO. Con base en los gráficos de superficie de respuesta, se identifica que las condiciones operativas que favorecen la para producción de un producto reformado con alto índice de octano se dan a una temperatura cerca de 525 °C y una relación H₂/HC de 4.

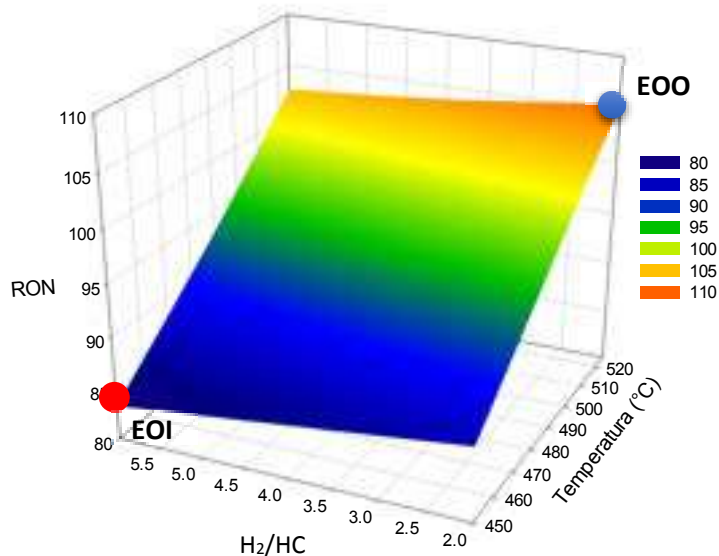


Figura 4. 3. Superficie de respuesta para el RON

Resultados similares para la concentración de aromáticos y pureza de hidrógeno producido se indican en las gráficas de la Figura 4.4.

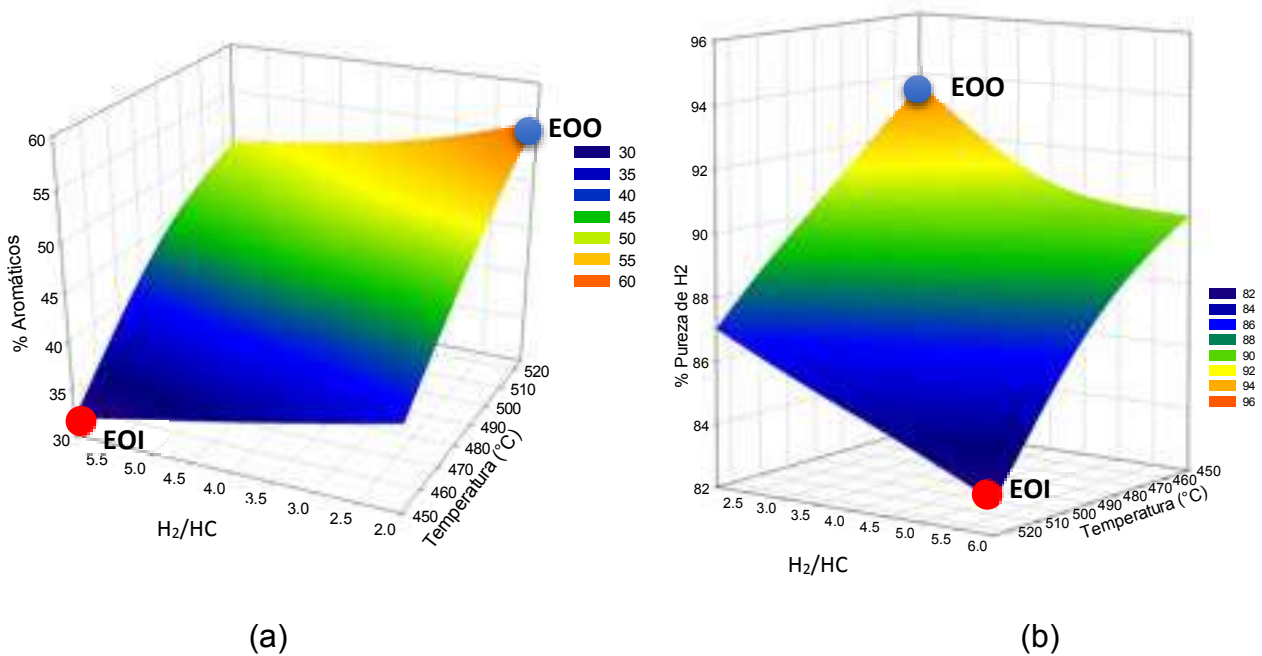


Figura 4. 4. Superficie de respuesta para: a) % de aromáticos y b) % Pureza de hidrógeno producido.

Una vez identificados los estados operativos inicial y objetivo se definieron las RTO mostradas en la Figura 4.5. La ruta 1 inicia con una rampa simultanea de temperatura de 450 °C a 470 °C, con disminución en la H₂/HC de 6 a 2, seguida de un incremento de temperatura hasta 525 °C. La ruta 2 inicia con un incremento de temperatura de 450 °C a 525 °C, seguido de una disminución de la H₂/HC de 6 a 2. La ruta 3 inicia con una disminución de la H₂/HC de 6 a 2, seguida de un incremento de temperatura de 450 °C a 525 °C.

La ruta 4 inicia con el incremento de la temperatura de 450 °C a 505°C, seguido de una rampa simultánea de incremento de temperatura de 505 °C a 525 °C y la disminución en la H₂/HC de 6 a 2. El criterio de análisis, evaluado a lo largo de cada ruta, fue el promedio de la variable objetivo en cada caso (RON, % Aromáticos y % H₂).

Los resultados obtenidos para las variables objetivo se mencionan en la Tabla 4.7, la ruta 1 favorece la producción de aromáticos en 29.423 %, alcanzando un % de hidrógeno y un octanaje de 82.649 y 92.835, respectivamente.

El mejor número de octano se logra con la ruta 2 con un valor de 93.275, sin embargo, una comparación con las rutas 1, 3 y 4 determinó que se obtiene el menor % de hidrógeno con 80.888.

El mayor porcentaje de hidrógeno se obtiene con la ruta 3, al mismo tiempo que se disminuye el índice de octano en 91.001. Un análisis similar determinó que el menor % de aromáticos se obtiene en la ruta 4, con un porcentaje de 27.139.

Tabla 4. 7. Promedio de resultados de las variables objetivos

Ruta	RON	% H₂	% Aromáticos
1	92.835	82.649	29.423
2	93.275	80.888	28.215
3	91.001	84.546	27.654
4	91.326	81.147	27.139

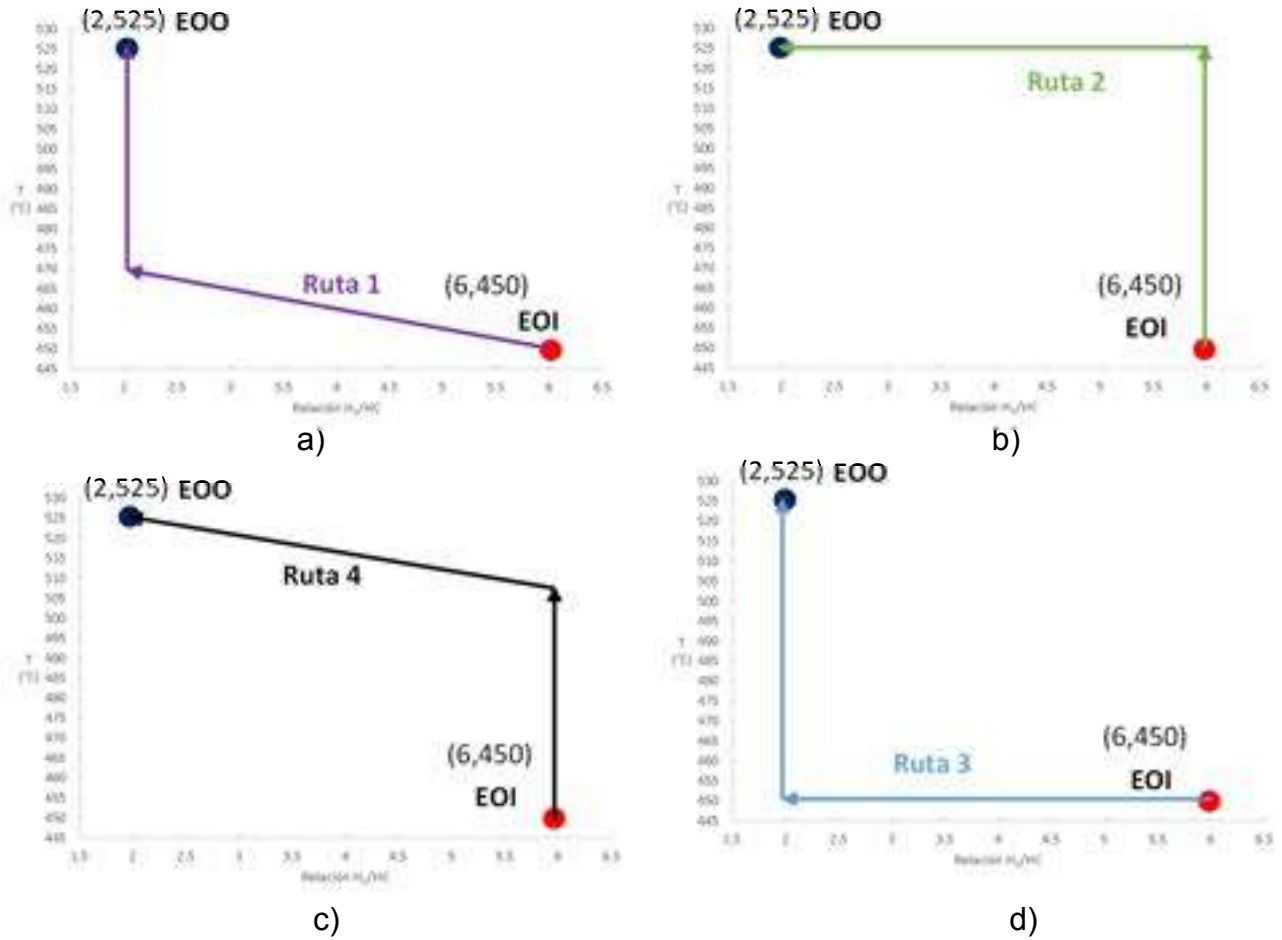


Figura 4. 5. Rutas de transición para la mejora operativa

4.2.2 Simulación y análisis de RTO para el proceso de Regeneración Continua (CCR) de Reformación de Naftas

Los resultados de las simulaciones realizadas en Aspen Reformer® se muestran en las Tablas 4.8 y 4.9. Se identificaron condiciones para los estados operativos, mostrados en la Tabla 4.10.

Tabla 4. 8 Resultados de simulación.

T (°C)	H ₂ /HC	Flujo (Kg/h)	RON	Pureza de H ₂ Recirculado	Concentración (% vol)				
					Aromáticos	Parafinas	i-Paraf	Naftenos	Olefinas
450	2	90,100	89.21	0.92	42.03	19.97	20.65	10.84	1.72
450	2	108,120	87.91	0.92	40.02	20.13	21.79	11.97	1.7
450	2	126,140	86.86	0.92	38.28	20.23	22.86	12.9	1.68
450	4	90,100	87.25	0.92	38.91	20.39	23.06	11.85	1.72
450	4	108,120	85.92	0.92	36.66	20.6	24.5	12.93	1.69
450	4	126,140	84.89	0.91	34.78	20.72	25.83	13.77	1.67
450	6	90,100	85.79	0.91	36.33	20.72	25.08	12.68	1.7
450	6	108,120	84.53	0.91	34.02	20.9	26.74	13.64	1.67
450	6	126,140	83.58	0.91	32.17	21.04	28.17	14.34	1.64
500	2	90,100	101.30	0.90	54.16	14.15	18.63	3.69	2.01
500	2	108,120	100.00	0.90	52.78	14.67	19.25	4.29	2.01
500	2	126,140	98.86	0.90	51.41	15.1	19.9	4.94	2
500	4	90,100	100.10	0.89	52.43	14.85	19.66	4.26	2.02
500	4	108,120	98.54	0.89	50.56	15.43	20.61	5.07	2.02
500	4	126,140	97.13	0.89	48.74	15.92	21.59	5.89	2.01
500	6	90,100	98.93	0.89	50.59	15.49	20.72	4.92	2.01
500	6	108,120	97.12	0.88	48.3	16.12	22	5.9	2.01
500	6	126,140	95.50	0.88	46.13	16.64	23.24	6.84	2
520	2	90,100	104.80	0.89	56.27	12.07	18.65	2.97	2.06
520	2	108,120	103.70	0.89	55.26	12.61	19.2	3.23	2.08
520	2	126,140	102.70	0.89	54.25	13.1	19.72	3.55	2.09
525	2	90,100	105.40	0.89	56.59	11.63	18.66	2.93	2.07
525	2	108,120	104.30	0.89	55.63	12.16	19.22	3.14	2.1
525	2	126,140	103.40	0.89	54.69	12.66	19.74	3.4	2.11
525	4	90,100	104.80	0.87	55.3	12.84	19.27	3.15	2.08
525	4	108,120	103.60	0.87	54.01	13.45	20.06	3.46	2.11
525	4	126,140	102.50	0.87	52.71	14.02	20.82	3.85	2.12
525	6	90,100	104.00	0.86	53.88	13.91	19.92	3.45	2.09
525	6	108,120	102.70	0.86	52.23	14.61	20.94	3.9	2.11
525	6	126,140	101.40	0.85	50.57	15.25	21.94	4.43	2.12

Tabla 4. 9. Concentración de diferentes compuestos aromáticos

T (°C)	H ₂ /HC	Flujo (Kg/h)	Concentración (% vol)			
			Benceno	Tolueno	Etilbenceno	Xileno
450	2	90,100	2.02	7.25	1.92	10.12
450	2	108,120	2.02	7.09	1.84	9.71
450	2	126,140	2.03	6.96	1.78	9.35
450	4	90,100	2.14	7.05	1.82	9.5
450	4	108,120	2.14	6.89	1.73	9.03
450	4	126,140	2.15	6.78	1.66	8.64
450	6	90,100	2.23	6.9	1.73	8.99
450	6	108,120	2.22	6.76	1.64	8.51
450	6	126,140	2.22	6.66	1.56	8.11
500	2	90,100	3.72	8.91	2.54	12.5
500	2	108,120	3.64	8.58	2.49	12.28
500	2	126,140	3.58	8.32	2.45	12.05
500	4	90,100	3.87	8.54	2.48	12.16
500	4	108,120	3.80	8.22	2.42	11.85
500	4	126,140	3.76	7.96	2.36	11.54
500	6	90,100	3.98	8.26	2.42	11.83
500	6	108,120	3.92	7.95	2.34	11.44
500	6	126,140	3.88	7.71	2.27	11.08
520	2	90,100	4.54	9.64	2.66	12.66
520	2	108,120	4.41	9.27	2.63	12.52
520	2	126,140	4.31	8.97	2.59	12.37
525	2	90,100	4.70	9.81	2.68	12.66
525	2	108,120	4.57	9.44	2.65	12.54
525	2	126,140	4.46	9.13	2.62	12.4
525	4	90,100	4.82	9.37	2.64	12.41
525	4	108,120	4.71	8.99	2.6	12.23
525	4	126,140	4.62	8.69	2.55	12.03

Tabla 4. 10. Condiciones de estados operativos

Objetivo	Incremento en el número de octano, concentración de compuestos aromáticos, tolueno, etilbenceno y xilenos. Disminución en la concentración de parafinas y naftenos.		Disminución en la concentración de benceno y aumento en la pureza de hidrógeno recirculado al proceso.		Formación de i-parafinas	
	EOI	EOO	EOI	EOO	EOI	EOO
Variable operativa						
Temperatura (°C)	450	525	525	450	525	450
Relación H ₂ /HC	6	2	6	2	2	6

• **Modelo y superficies de respuesta**

En la Tabla 4.11 se presentan los coeficientes estadísticos obtenidos mediante el análisis de regresión multivariable para los resultados de la simulación del proceso CCR.

Tabla 4. 11. Coeficientes de análisis de regresión.

Y_i	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	b	r^2
Y_1	0.8536	-3.3342	0.0051	-0.0007	0.0197	-160.6865	0.9806
Y_2	1.9529	-5.4304	0.0084	-0.0018	0.0208	-469.8375	0.9675
Y_3	-0.0211	0.5228	-0.0015	0.0001	0.0112	5.3461	0.9458
Y_4	0.0961	-0.1766	2.8071×10^{-04}	-8.8104×10^{-05}	-7.7579×10^{-05}	-23.4611	0.9820
Y_5	0.5603	-1.2272	0.00194	-5.4002×10^{-04}	0.0067	-132.3671	0.9698
Y_6	-0.4217	-2.0998	0.0053	3.1303×10^{-04}	-0.0166	146.0359	0.9844
Y_7	-1.2973	1.6531	-0.00265	0.00122	-0.00199	348.6972	0.9787
Y_8	-3.1864×10^{-05}	0.1030	-2.0549×10^{-06}	3.514×10^{-05}	-0.00593	-5.2687	0.9962
Y_9	0.0042	0.0335	-8.081×10^{-05}	-4.5738×10^{-06}	1.6721×10^{-04}	-0.0432	0.9822
Y_{10}	-0.6807	6.1766	-0.0107	6.8439×10^{-04}	-0.0170	186.9379	0.8841
Y_{11}	0.0413	-0.0594	1.4848×10^{-04}	-3.7408×10^{-05}	-0.00186	-9.3553	0.9925

Y_1 =RON, Y_2 =%v/V Aromáticos, Y_3 =%v/V Tolueno, Y_4 =%v/V Etilbenceno, Y_5 =%v/V Xileno, Y_6 =%v/V Parafinas, Y_7 =%v/V Naftenos, Y_8 =%v/V Benceno, Y_9 = porcentaje de pureza de H₂, Y_{10} , =%v/V i-parafinas, Y_{11} =%v/V Olefinas

Los resultados correspondientes al modelo estadístico para el RON se representan en la Figura 4.6 a), en donde se identifican las condiciones para el EOI y el EOO. Con base en el gráfico, se identifica que las condiciones operativas que favorecen la producción de un producto reformado con alto índice de octano se dan a una temperatura cerca de 520 °C y una relación H₂/HC de 2.

Adicionalmente se visualiza que las condiciones operativas que favorecen la formación de compuestos aromáticos, tales como tolueno, etilbenceno y xileno, se dan a 520 °C y una relación H₂/HC de 2. En los gráficos de las Figuras 4.6 .f) y 4.7, se observa que estas mismas condiciones favorecen una disminución en la concentración de naftenos y parafinas.

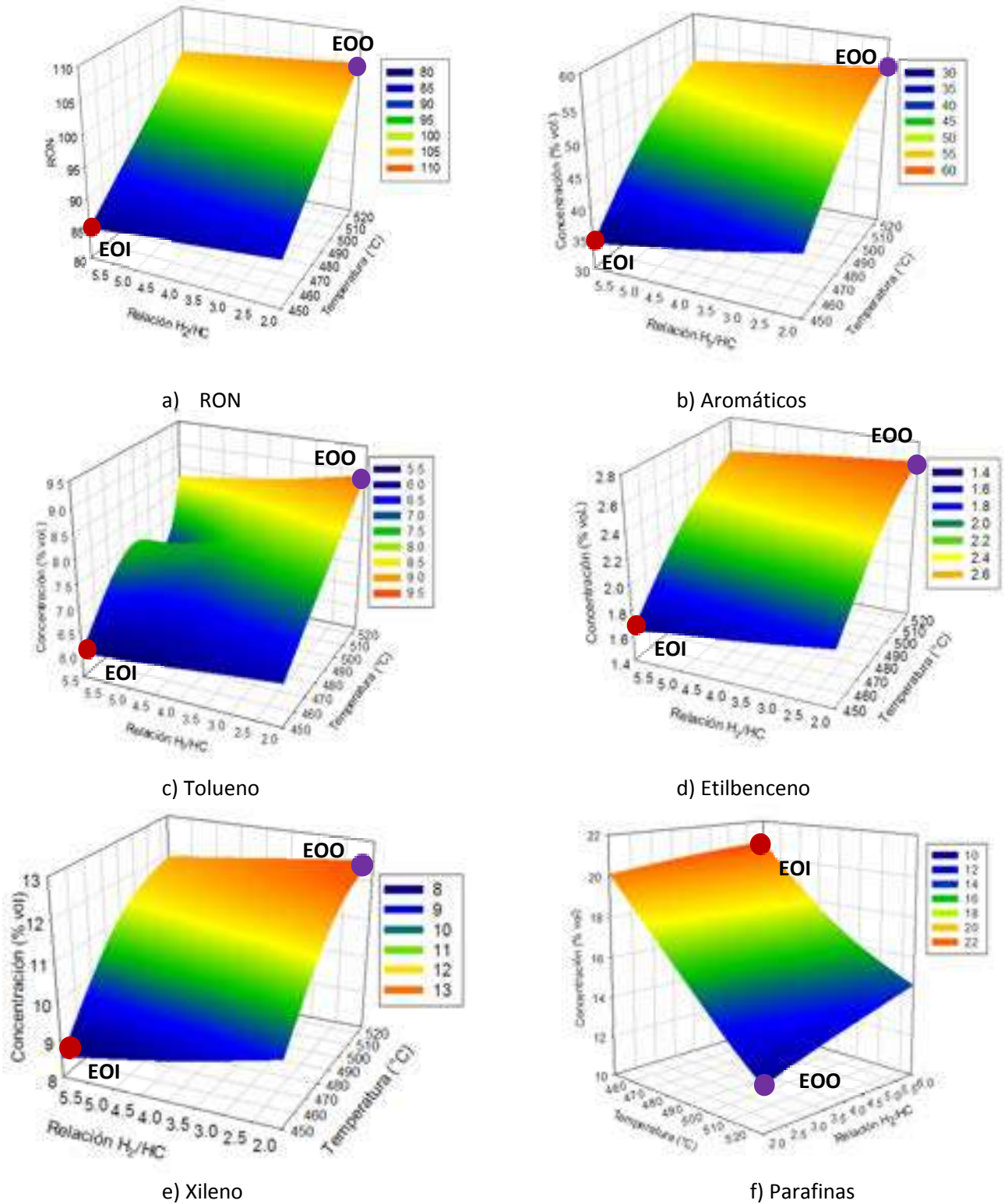


Figura 4. 6. Superficies de respuesta para a) RON, b) Concentración de compuestos aromáticos, c) Tolueno, d) Etilbenceno, e) Xileno y f) parafinas en nafta reformada.

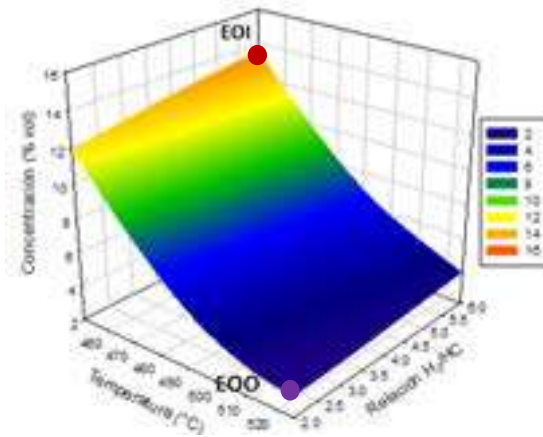


Figura 4. 7. Superficie de respuesta para Naftenos

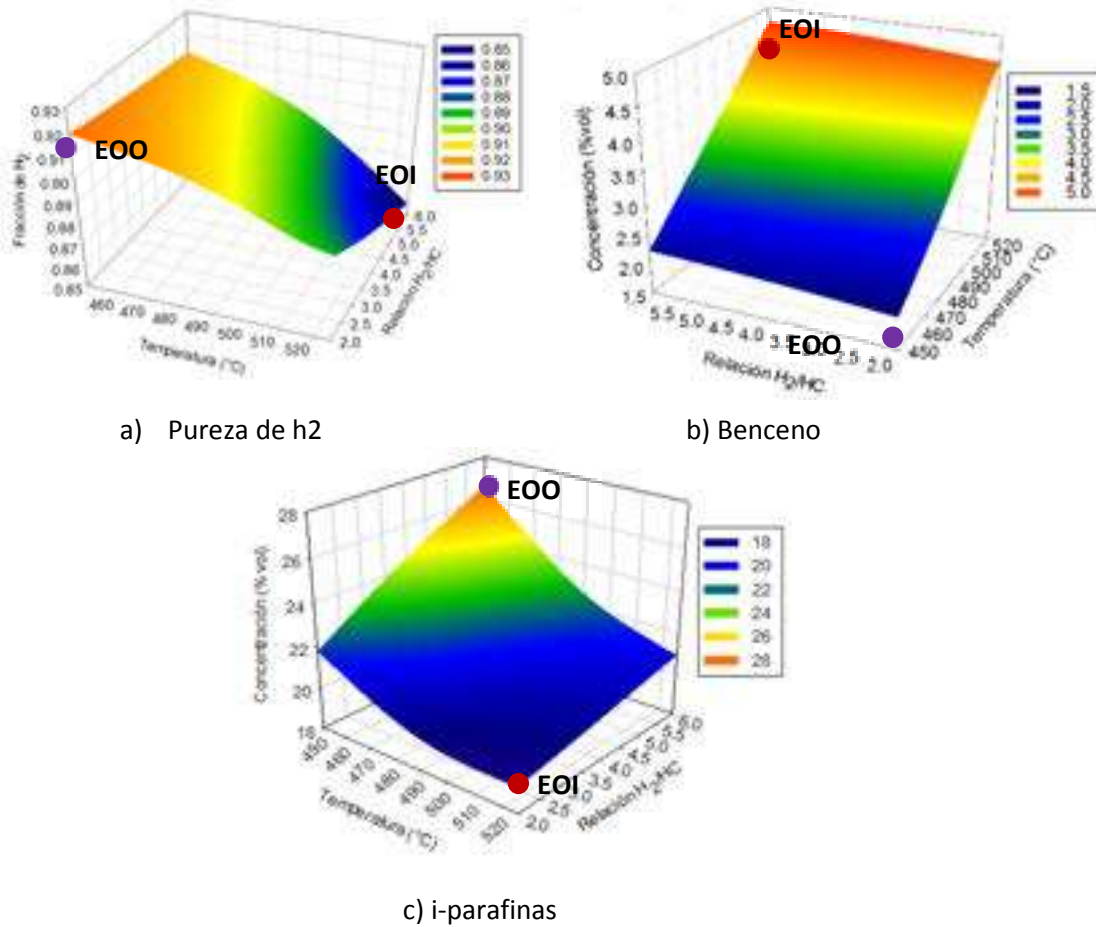


Figura 4. 8. Superficies de respuesta para: a) Porcentaje de pureza de hidrógeno, b) Contenido de benceno e iso-parafinas.

Una disminución en la concentración de benceno se da a una temperatura de 450 °C y relación H₂/HC de 2, favoreciendo la formación de i-parafinas y aumento en el porcentaje de pureza del hidrógeno recirculado al proceso. Estos resultados pueden observarse en las superficies de respuesta de la Figura 4.8.

- **Rutas de transición Operativa (RTO)**

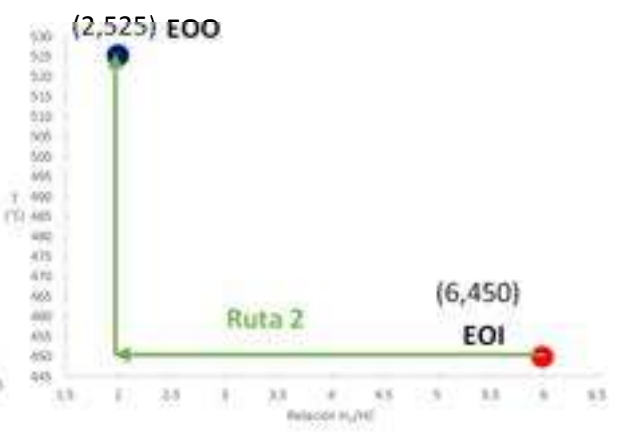
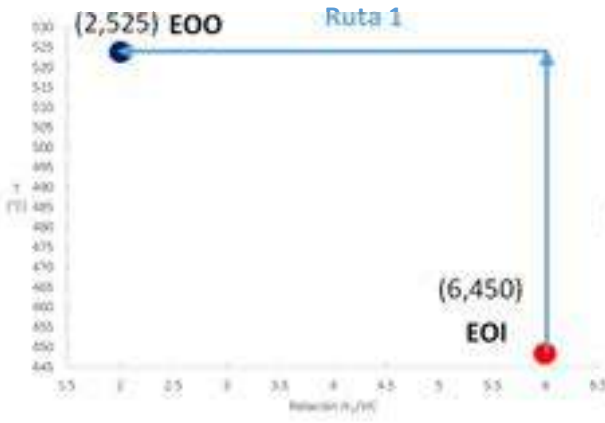
Una vez identificados los estados operativos inicial y objetivo se definieron las RTO mostradas en la Figura 4.9.

La ruta 1 inicia con un incremento de temperatura de 450 °C a 525 °C, seguido de una disminución de la H_2/HC de 6 a 2. La ruta 2 inicia con una disminución de la H_2/HC de 6 a 2, seguida de un incremento de temperatura de 450 °C a 525 °C. La ruta 3 inicia con una rampa simultánea de temperatura de 450 °C a 490 °C, con disminución en la H_2/HC de 6 a 2, seguida de un incremento de temperatura hasta 525 °C.

La ruta 4 inicia con el incremento de la temperatura de 450 °C a 485°C, seguido de una rampa simultánea de incremento de temperatura de 490 °C a 525 °C y la disminución en la H_2/HC de 6 a 2. La ruta 5 inicia con el incremento de la temperatura desde 450 °C hasta 490 °C, seguido de una rampa simultánea de temperatura de 495 °C hasta 525 °C y la disminución en la H_2/HC de 6 a 3, finalmente una disminución sobre esta misma variable de 3 a 2.

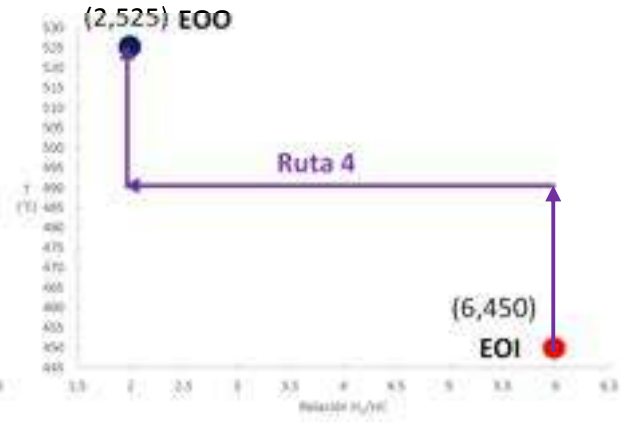
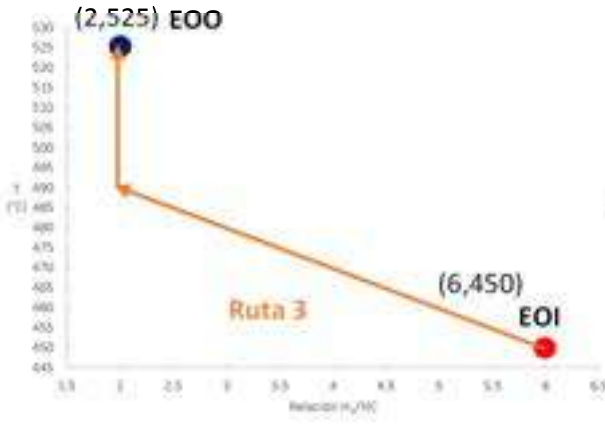
Finalmente, la ruta 6 inicia con el incremento de la temperatura de 450 °C a 485°C, seguido de una rampa simultánea de incremento de temperatura de 485 °C a 525 °C y la disminución en la H_2/HC de 6 a 2.

El criterio de análisis, evaluado a lo largo de cada ruta, fue el promedio de la variable objetivo en cada caso (RON, % Aromáticos, % Tolueno, % etilbenceno, % xileno, % parafinas y % naftenos), estos resultados se muestran en la Tabla 4.12.



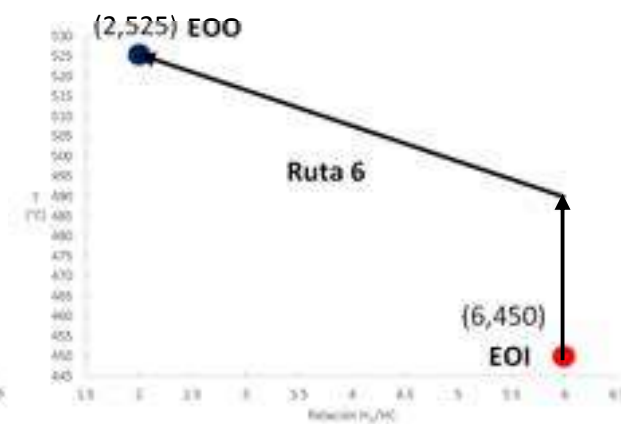
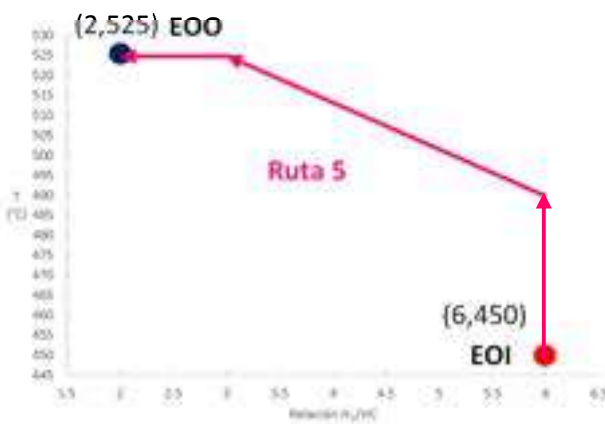
a)

b)



c)

d)



e)

f)

Figura 4. 9. Rutas de transición operativa

Tabla 4. 12. Promedio de resultados de las variables objetivo

Ruta	RON	Concentración (% Vol.)					
		Aromáticos	Tolueno	Etilbenceno	Xileno	Parafinas	Naftenos
1	97.45	47.97	8.15	2.31	11.24	16.00	6.26
2	93.19	45.19	7.77	2.13	10.75	17.50	8.57
3	96.00	48.02	8.11	2.28	11.32	16.18	6.78
4	95.80	47.35	7.98	2.26	11.22	16.42	6.82
5	95.35	46.20	7.91	2.22	10.96	16.69	7.21
6	89.32	40.24	7.85	2.20	10.90	16.86	7.41

Analizando los valores promedio de las variables objetivo (Tabla 4.10), observamos que la ruta 3 favorece la formación de aromáticos en 48.02 %, alcanzando un octanaje de 96, además de un % de tolueno, etilbenceno xilenos y parafinas de 8.11, 2.28, 11.32 y 16.18, respectivamente.

El mejor número de octano se logra con la ruta 1 con un valor de 97.45, generando un menor % de naftenos y parafinas con un valor de 6.27 y 16, respectivamente.

La selección de la mejor ruta se establece en la Tabla 4.13, determinando que la mejor ruta es la 1, alcanzando un octanaje de 97.45 en el producto reformado con 47.97 % vol de aromáticos, 16 % vol en parafinas y 6.26 % de naftenos.

Tabla 4. 13. Evaluación de RTO.

Ruta	1	2	3	4	5	6
RON	1	5	2	3	4	6
Aromáticos	2	5	1	3	4	6
Tolueno	1	5	2	3	4	6
Etilbenceno	1	6	2	3	5	4
Xileno	2	6	1	3	5	4
Parafinas	1	6	2	3	5	4
Naftenos	1	6	2	3	5	4
Sumatoria	9	39	12	21	32	34

Un segundo análisis basado en los objetivos operativos para la disminución del benceno producido y una producción de hidrógeno con un grado mayor de pureza arrojó las rutas identificadas en la Figura 4.10.

La ruta 1 inicia con una disminución en la temperatura desde 525 °C hasta 450 °C, posteriormente una disminución en la H₂/HC de 6 a 2. La ruta 2 inicia con una disminución en la H₂/HC de 6 a 2 seguido de una disminución en la temperatura de 525 °C a 450 °C.

En la ruta 3 se plantean tres pasos para llegar al EOO, iniciando con una disminución en la temperatura de 525 °C a 485 °C, seguido de una disminución en la H₂/HC de 6 a 2, finalizando con una disminución en la temperatura desde 485 °C hasta 450 °C.

La ruta 4 inicia con una rampa simultánea para disminuir la temperatura de 525 °C a 485 °C, al mismo tiempo que se reduce la H₂/HC de 6 a 2, finalizando con una disminución en la temperatura desde 485 °C hasta 450 °C.

La ruta 5 inicia con una disminución en la temperatura de 525 °C a 485 °C, seguido de una rampa simultánea para disminuir la temperatura de 485 °C a 450, al mismo tiempo que se reduce la H₂/HC de 6 a 2.5, finalizando con una disminución en la H₂/HC de 2.5 a 2.0.

Finalmente, la ruta 6 inicia con una disminución en la temperatura de 525 °C a 490 °C, seguido de una rampa simultánea para disminuir la temperatura de 490 °C a 450, al mismo tiempo que se reduce la H₂/HC de 6 a 2.

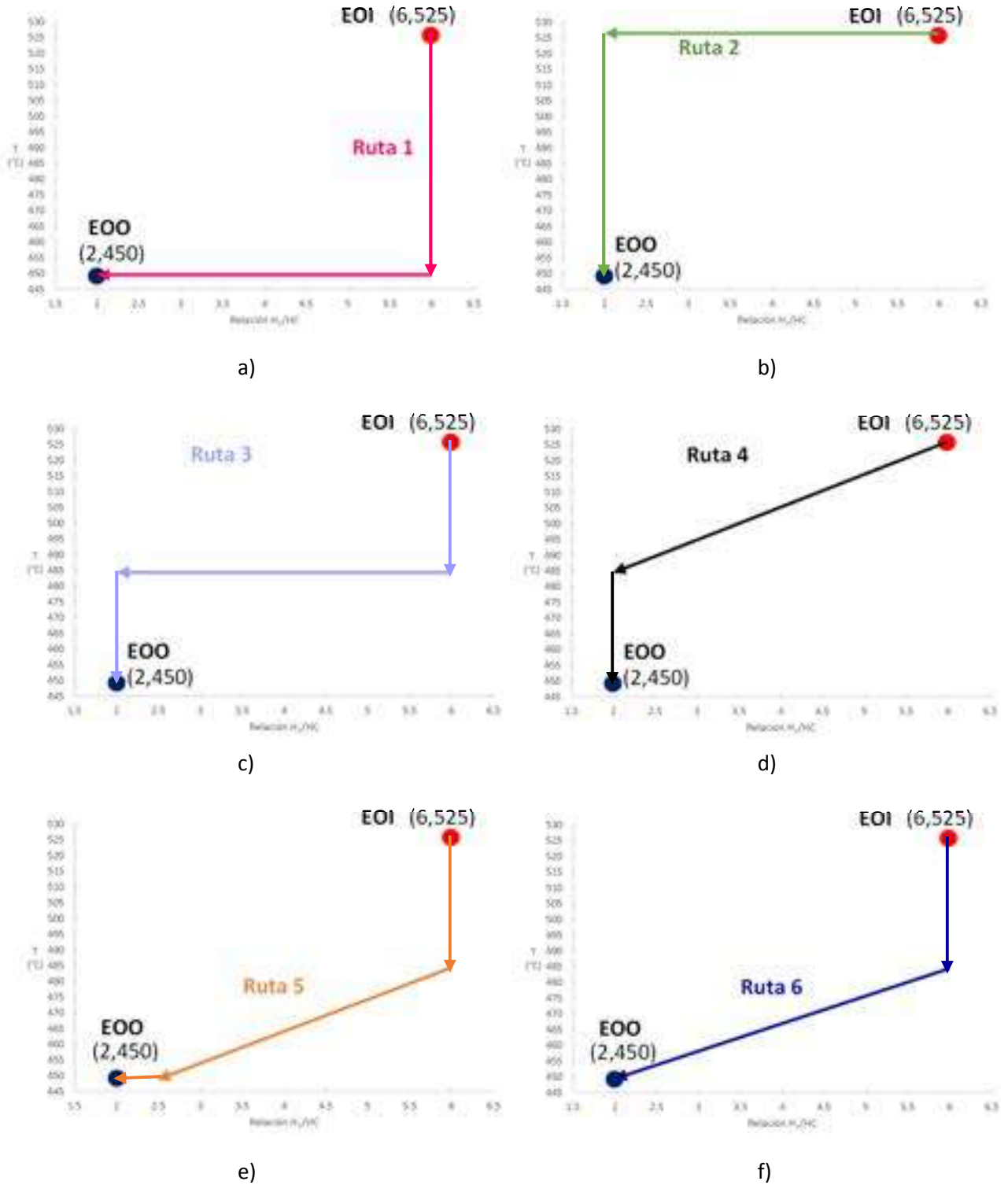


Figura 4. 10. Rutas de transición para alcanzar los objetivos en la concentración de benceno y pureza de hidrógeno.

Los resultados de los valores promedio en el % de benceno y pureza de hidrógeno se muestran en la Tabla 4.14, estableciendo que, la ruta 1 favorece una disminución en la producción de benceno en 3.02 % vol. La ruta con la que se logra un 90% de pureza en el hidrógeno producido es la número 4.

Tabla 4. 14 Promedio de resultados de las variables objetivo (Benceno y pureza de hidrógeno)

Ruta	% H ₂	% Benceno
1	89.8	3.02
2	89.5	3.76
3	89.7	3.35
4	90.0	3.33
5	89.2	3.37
6	89.2	3.43

La evaluación (Tabla 4.15) de cada una de las rutas determinó que es conveniente seguir las ruta 1 debido a que es con la que se logra menor contenido de benceno.

Tabla 4. 15. Evaluación de RTO para disminución en el contenido de benceno

Ruta	1	2	3	4	5	6
% H ₂	2	4	3	1	5	6
Benceno	1	6	3	2	4	5
Sumatoria	3	10	6	3	9	11

Para la formación de i-parafinas se establecieron las rutas de transición de la Figura 4.11. La ruta 1 inicia con un incremento en la H₂/HC de 2 a 6, seguido de una disminución en la temperatura de 525 °C a 450 °C. La ruta 2 inicia con una disminución en la temperatura de 525 °C a 450 °C seguido de un incremento en la H₂/HC de 2 a 6. En la ruta 3 iniciamos con una rampa simultánea para disminuir la temperatura desde 525 °C hasta 485 °C y un incremento en la H₂/HC de 2 a 6.

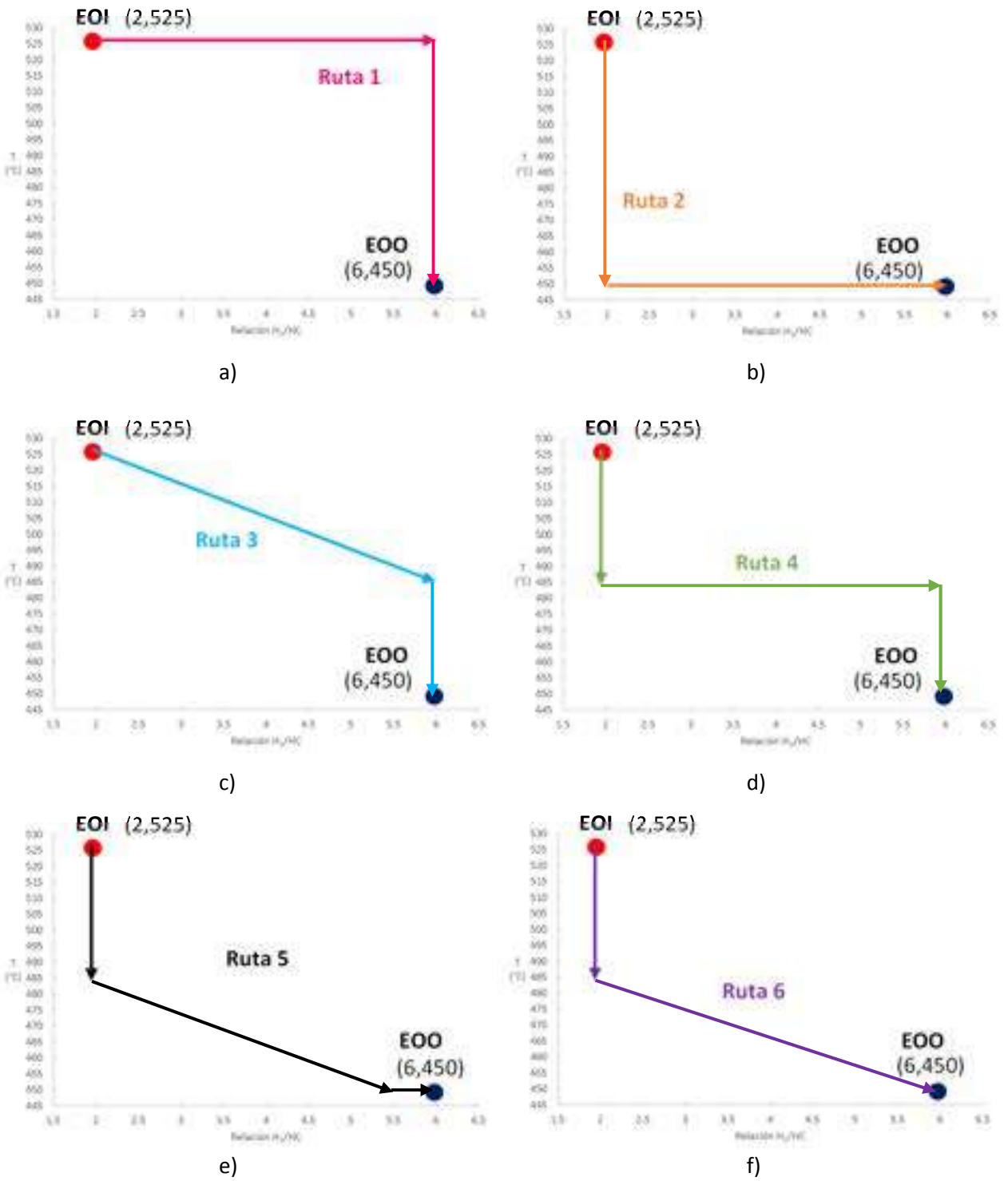


Figura 4. 11. RTO para formación de *i*-parafinas

La ruta 4 inicia con una disminución en la temperatura de 525 °C a 485 °C seguido de un incremento en la H₂/HC de 2 a 6, finalizando con una variación en la temperatura de 485 °C a 450 °C. Para la ruta 5 se inicia con una disminución en la temperatura de 525 °C a 485 °C, seguido de una rampa aumentando la H₂/HC de 2 a 5.5 al mismo tiempo que se reduce la temperatura desde 485 °C hasta 450 °C, concluyendo con un incremento de 0.5 en la H₂/HC.

Finalmente, en la ruta 5 se inicia con una disminución en la temperatura de 525 °C a 485 °C, seguido de una rampa aumentando la H₂/HC de 2 a 6 al mismo tiempo que se reduce la temperatura desde 485 °C hasta 450 °C. En la Tabla 4.16 se enlistan los valores promedios de cada una de las RTO analizadas, observando que, la ruta 3 favorece la formación de i-parafinas en 22.59.

Tabla 4. 16. Promedio de resultados en la formación de i-parafinas

Ruta	% i-parafinas
1	22.10
2	21.44
3	22.59
4	21.68
5	21.17
6	21.08

4.2.3 Simulación y análisis de RTO para el proceso de Regeneración Continua (CCR) de Reformación de Naftas a escala industrial

Los resultados de simulación empleando Aspen Reformer ® se muestran en las Tablas 4.17, 4.18, 4.19, 4.20 y 4.21.

Tabla 4. 17. Resultados de Simulación

T (°C)	H ₂ /HC	Alimentación (Kg/hr)	RON	Pureza H ₂ Recirculado	Concentración (% volumen)				
					Parafinas	i-Paraf	Naftenos	Olefinas	Aromáticos
457	2	120075	81.440	0.880	22.140	28.440	13.320	1.980	28.590
457	2	135000	80.410	0.878	22.380	29.560	14.020	1.970	26.930
457	2	149015	79.550	0.875	22.580	30.560	14.560	1.960	25.510
457	4	120075	79.000	0.868	23.070	32.150	14.110	1.990	24.290
457	4	135000	77.900	0.864	23.390	33.600	14.680	1.980	22.390
457	4	149015	77.010	0.861	23.670	34.870	15.100	1.970	20.810
457	6.5	120075	76.630	0.853	24.060	36.270	14.720	1.990	19.730

Tabla 4. 18. Resultados de Simulación

T (°C)	H ₂ /HC	Alimentación (Kg/hr)	RON	Pureza H ₂ Recirculado	Concentración (% volumen)				
					Parafinas	i-Paraf	Naftenos	Olefinas	Aromáticos
457	6.5	135000	75.570	0.848	24.470	37.930	15.050	1.970	17.810
457	6.5	149015	74.740	0.844	24.830	39.310	15.240	1.950	16.280
480	2	120075	88.020	0.873	19.770	26.200	8.920	2.160	36.060
480	2	135000	86.840	0.870	20.120	27.140	9.700	2.150	34.390
480	2	149015	85.850	0.867	20.420	27.990	10.360	2.140	32.930
480	4	120075	85.770	0.857	20.810	29.060	9.990	2.180	32.170
480	4	135000	84.400	0.851	21.260	30.370	10.820	2.170	30.090
480	4	149015	83.260	0.846	21.650	31.550	11.490	2.170	28.290
480	6.5	120075	83.130	0.834	22.070	32.610	11.310	2.190	27.350
480	6.5	135000	81.670	0.827	22.610	34.280	12.080	2.180	24.970
480	6.5	149015	80.480	0.819	23.070	35.730	12.660	2.170	22.980
503	2	120075	94.410	0.862	17.360	24.950	5.410	2.320	41.490
503	2	135000	93.300	0.858	17.830	25.710	6.000	2.320	40.560
503	2	149015	92.330	0.854	18.240	26.420	6.550	2.320	39.260
503	4	120075	92.770	0.839	18.780	27.040	6.240	2.350	38.770
503	4	135000	91.410	0.832	19.390	28.150	6.970	2.350	36.860
503	4	149015	90.220	0.825	19.920	29.170	7.630	2.360	35.130
503	6.5	120075	90.460	0.807	20.720	29.810	7.530	2.370	34.250
503	6.5	135000	88.830	0.795	21.480	31.340	8.410	2.370	31.760
503	6.5	149015	87.440	0.783	22.140	32.720	9.180	2.370	29.570

Tabla 4. 19. Concentración de compuestos aromáticos

T (°C)	H ₂ /HC	Alimentación (Kg/hr)	Concentración (% volumen)			
			Benceno	Tolueno	Etil-benceno	Xilenos
457	2	120075	0.730	1.620	0.990	5.16
457	2	135000	0.720	1.510	0.930	4.87
457	2	149015	0.710	1.420	0.890	4.62
457	4	120075	0.810	1.420	0.860	4.45
457	4	135000	0.800	1.310	0.800	4.13
457	4	149015	0.780	1.230	0.740	3.85
457	6.5	120075	0.860	1.240	0.720	3.72
457	6.5	135000	0.840	1.140	0.660	3.39
457	6.5	149015	0.820	1.070	0.610	3.13
480	2	120075	1.220	2.290	1.300	6.64
480	2	135000	1.200	2.120	1.250	6.35
480	2	149015	1.180	1.990	1.200	6.1

Tabla 4. 20. Concentración de compuestos aromáticos (continuación).

T (°C)	H ₂ /HC	Alimentación (Kg/hr)	Concentración (% volumen)			
			Benceno	Tolueno	Etil-benceno	Xilenos
480	4	120075	1.340	2.020	1.180	5.97
480	4	135000	1.310	1.850	1.110	5.62
480	4	149015	1.280	1.720	1.050	5.31
480	6.5	120075	1.410	1.750	1.030	5.18
480	6.5	135000	1.360	1.580	0.950	4.78
480	6.5	149015	1.320	1.460	0.880	4.44
503	2	120075	1.870	3.180	1.540	7.59
503	2	135000	1.820	2.940	1.490	7.36
503	2	149015	1.770	2.750	1.450	7.14
503	4	120075	1.980	2.810	1.430	7.02
503	4	135000	1.930	2.570	1.370	6.72
503	4	149015	1.880	2.380	1.310	6.44
503	6.5	120075	2.030	2.430	1.280	6.28

Tabla 4. 21. Porcentaje de coque en el catalizador

T (°C)	H ₂ /HC	Alimentación (Kg/hr)	% Coque			
			Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 4
457	2	120075	0.300	0.640	1.140	2.600
457	2	135000	0.320	0.680	1.200	2.740
457	2	149015	0.330	0.700	1.240	2.850
457	4	120075	0.130	0.260	0.450	1.050
457	4	135000	0.130	0.260	0.460	1.060
457	4	149015	0.120	0.260	0.450	1.060
457	6.5	120075	0.060	0.120	0.200	0.460
457	6.5	135000	0.060	0.110	0.190	0.440
457	6.5	149015	0.050	0.100	0.180	0.420
480	2	120075	0.550	1.200	2.130	4.880
480	2	135000	0.580	1.280	2.280	5.180
480	2	149015	0.620	1.360	2.410	5.440
480	4	120075	0.260	0.560	0.980	2.210
480	4	135000	0.270	0.580	1.010	2.270
480	4	149015	0.280	0.590	1.030	2.320
480	6.5	120075	0.150	0.290	0.490	1.080
480	6.5	135000	0.140	0.290	0.480	1.060

Tabla 4. 22. Porcentaje de coque en el catalizador (continuación).

T (°C)	H ₂ /HC	Alimentación (Kg/hr)	% Coque			
			Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 4
480	6.5	149015	0.140	0.280	0.470	1.040
503	2	120075	0.930	2.060	3.750	9.080
503	2	135000	1.020	2.250	4.050	9.540
503	2	149015	1.090	2.420	4.310	9.950
503	4	120075	0.510	1.100	1.900	4.280
503	4	135000	0.550	1.170	2.000	4.420
503	4	149015	0.580	1.220	2.070	4.530
503	6.5	120075	0.330	0.640	1.040	2.190
503	6.5	135000	0.340	0.650	1.050	2.200
503	6.5	149015	0.340	0.650	1.050	2.190

- **Identificación de Estados Operativos y Superficies de Respuesta.**

Los coeficientes estadísticos obtenidos mediante el análisis de regresión multivariable para los resultados de la simulación del proceso CCR a condiciones operativas industriales se presentan en la Tabla 4.23.

Tabla 4. 23. Coeficientes de análisis de regresión.

Y _i	m ₁	m ₂	m ₃	m ₄	m ₅	b	r ²
Y ₁	-0.182	-2.11	4.81x10 ⁻⁰⁴	0.0269	0.00169	66	0.9762
Y ₂	1.150	-3.18	-8.9 x10 ⁻⁰⁴	0.020	0.00211	-307	0.9540
Y ₃	-0.1321	0.7127	-0.0018	1.74 x10 ⁻⁰⁴	0.0068	25.7579	0.9536
Y ₄	0.0616	-0.0531	-3.8938x10 ⁻⁰⁵	-5.1478x10 ⁻⁰⁵	0.00103	-16.3637	0.9697
Y ₅	0.4086	-0.4529	1.3351x10 ⁻⁰⁴	-3.696x10 ⁻⁰⁴	0.0069	-103.9716	0.9643
Y ₆	-3.0133	-0.0076	0.0076	2.9792x10 ⁻⁰⁴	-4.2616x10 ⁻⁰⁴	142.9223	0.9701
Y ₇	-0.2199	-2.4981	0.0062	3.4588x10 ⁻⁰⁵	-0.0074	106.5759	0.9743
Y ₈	-0.739	0.042	1.02 x10 ⁻⁴	-0.007.14	1.05 x10 ⁻⁴	13.06	0.9951
Y ₉	0.00588	0.0706	-6 x10 ⁻⁶	-1.33 x10 ⁻⁴	-.66 x10 ⁻⁴	-0.50	0.9584
Y ₁₀	-0.8941	8.0703	-0.0132	8.7x10 ⁻⁰⁴	-0.0199	252.5447	0.9359
Y ₁₁	0.0201	-0.0916	2.3976x10 ⁻⁰⁴	-1.3558x10 ⁻⁰⁵	-0.0021	0.9975	-4.4396

Y₁=RON, Y₂=%v/V Aromáticos, Y₃=%v/V Tolueno, Y₄=%v/V Etilbenceno, Y₅=%v/V Xileno, Y₆=%v/V Parafinas, Y₇=%v/V Naftenos, Y₈=%v/V Benceno, Y₉= porcentaje de pureza de H₂, Y₁₀, =%v/V i-parafinas, Y₁₁=%v/V Olefinas

Se identificaron condiciones para los estados operativos, mostrados en la Tabla 4.24.

Tabla 4. 24. Condiciones de estados operativos

Objetivo	Incremento en el número de octano, concentración de compuestos aromáticos, tolueno, etilbenceno y xilenos. Disminución en la concentración de parafinas y naftenos.		Disminución en la concentración de benceno y olefinas. Aumento en la pureza de hidrógeno recirculado al proceso.		Formación de i-parafinas	
	EOI	EOO	EOI	EOO	EOI	EOO
Temperatura (°C)	457	503	503	457	503	457
Relación H ₂ /HC	6.5	2	6.5	2	2	6.5

Además, Se realizaron superficies de respuestas para analizar el comportamiento de los resultados, y de esa forma identificar los estados operativos correspondientes, mostrados en la Figura 4.12, en donde se identifican las condiciones para el EOI y el EOO.

Con base en el gráfico de superficie de respuesta 4.12.a), se identifica que las condiciones operativas que favorecen la para producción de un producto reformado con alto índice de octano se dan a una temperatura cerca de 500 °C y una relación H₂/HC de 2, estas mismas condiciones favorecen la formación de compuestos aromáticos, así como la disminución de naftenos (Figura 4.13) y parafinas.

Una disminución en la concentración de benceno y olefinas se da a una temperatura de 457 °C y relación H₂/HC de 2, favoreciendo aumento en el porcentaje de pureza del hidrógeno recirculado al proceso. Estos resultados pueden observarse en las superficies de respuesta de la Figura 4.14.

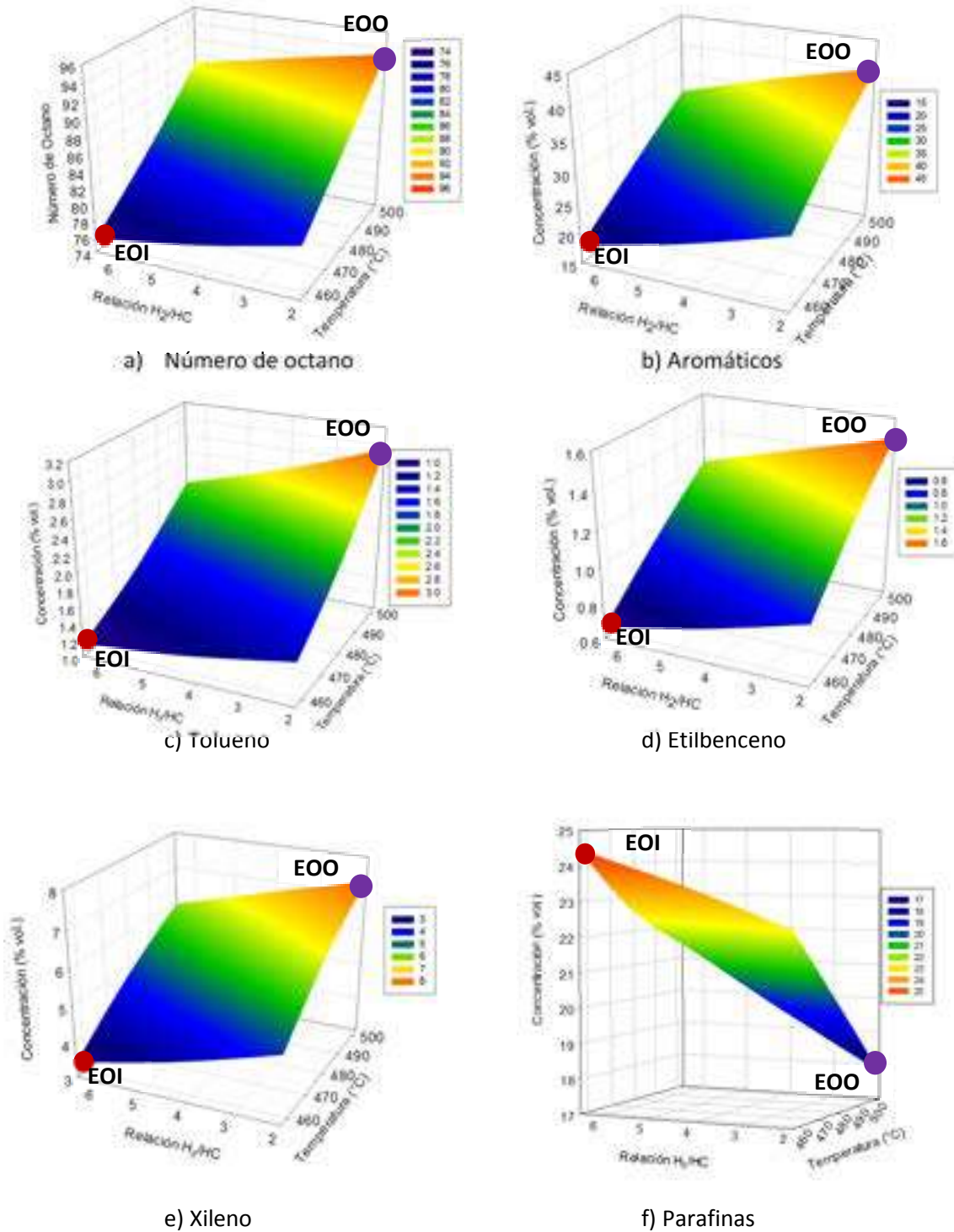


Figura 4. 12. Superficies de respuesta para a) RON, b) Concentración de compuestos aromáticos, c) Tolueno, d) Etilbenceno, e) Xileno y f) parafinas en nafta reformada.

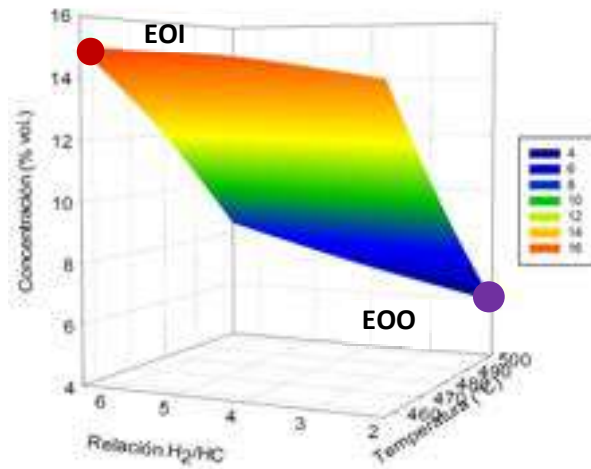


Figura 4. 13. Superficie de respuesta para concentración de Naftenos en nafta reformada

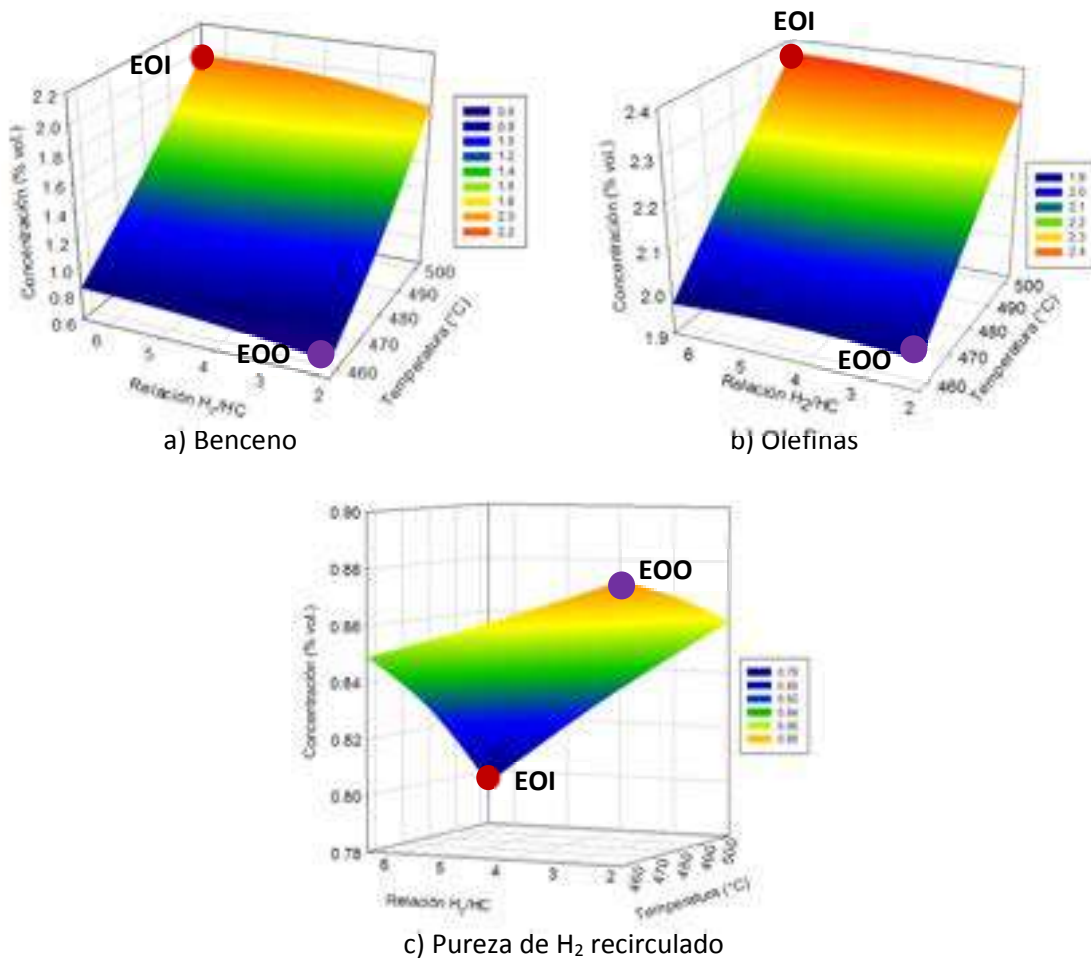


Figura 4. 14. Superficies de respuesta para: a) Contenido de benceno b) Concentración de olefinas y c) Porcentaje de pureza de hidrógeno en nafta reformada.

Como puede observarse en la Figura 4.15, la formación de *i*-parafinas se ve favorecida a una temperatura de 457 °C y una relación H₂/HC de 6.5, obteniendo una composición de aproximadamente 38 %vol. de *i*-parafinas en el producto reformado.

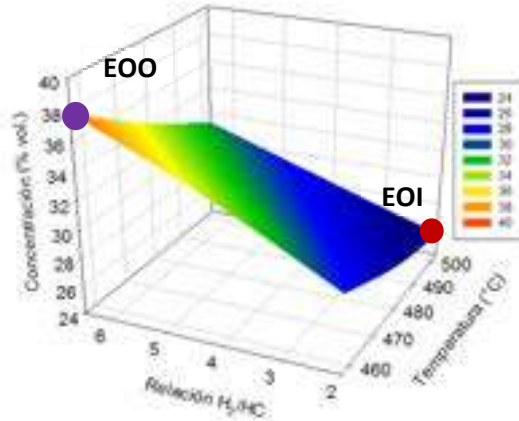


Figura 4. 15. Superficie de respuesta para concentración de *i*-Parafinas en el producto reformado

- **Análisis y Evaluación de Rutas de Transición Operativa (RTO)**
 - **RTO para Caso 1:** Incremento en el número de octano, concentración de compuestos aromáticos, tolueno, etilbenceno y xilenos. Disminución en la concentración de parafinas y naftenos.

Una vez identificados los estados operativos inicial y objetivo se definieron cinco RTO mostradas en la Figura 4.16. La ruta 1 inicia con un incremento de temperatura de 457 °C a 503 °C, seguido de una disminución de la H₂/HC de 6.5 a 2. La ruta 2 inicia con una disminución de la H₂/HC desde 6.5 hasta 2, seguida de un incremento de temperatura de 457 °C a 503 °C. La ruta 3 inicia con una rampa simultánea de temperatura de 457 °C a 503 °C, con disminución en la H₂/HC de 6.5 a 2.

La ruta 4 inicia con el incremento en la temperatura de 457 °C a 480°C, seguido de una disminución en la relación H₂/HC de 6.5 a 2, para finalizar con un aumento en la temperatura desde 480°C hasta 503 °C. Finalmente, la ruta 5 inicia con el incremento de la temperatura desde 457 °C hasta 480 °C, seguido de una rampa simultánea de temperatura de 480 °C hasta 503 °C y la disminución en la H₂/HC de 6.5 a 4.2, finalmente una disminución sobre esta misma variable de 4.2 a 2.

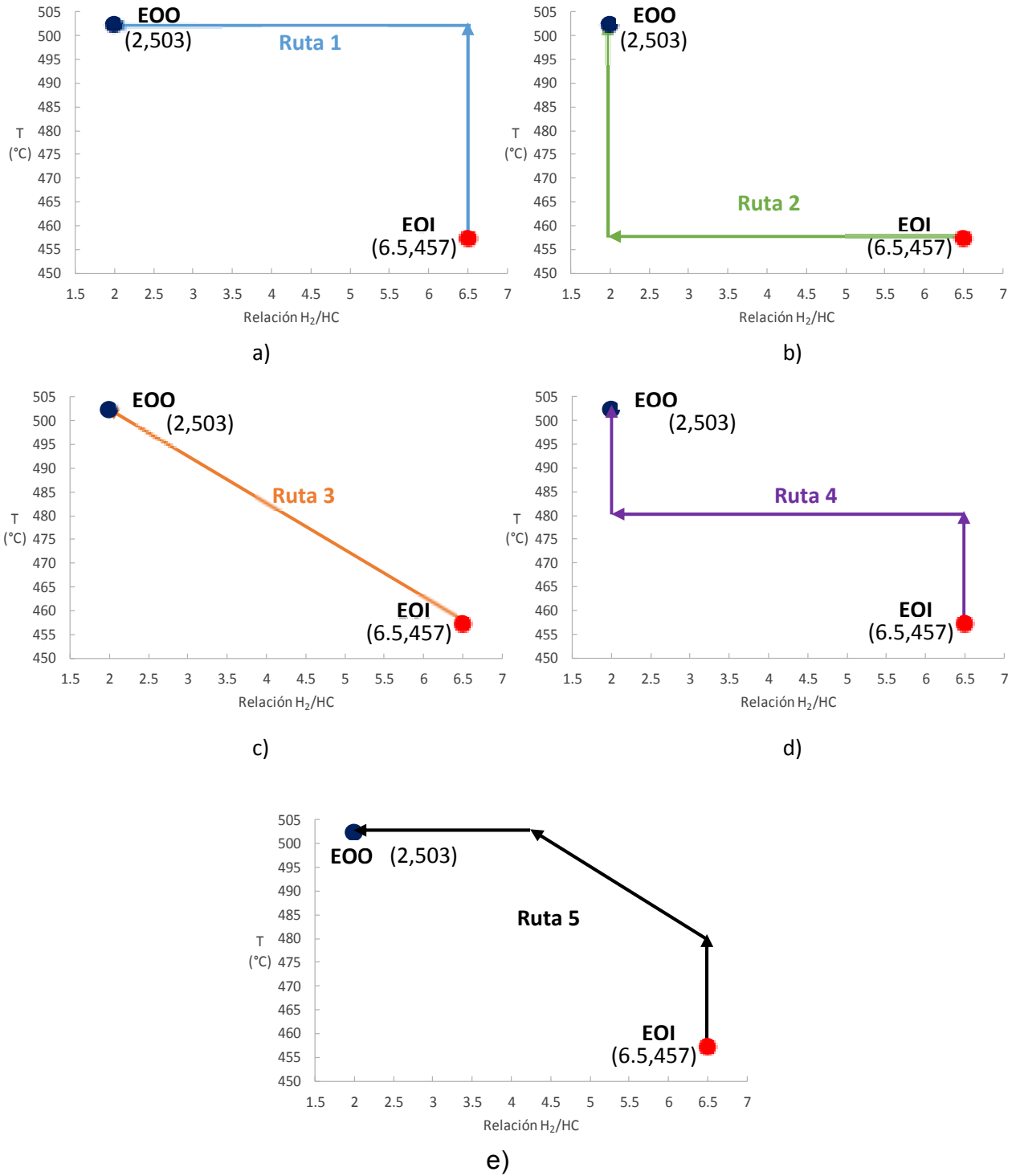


Figura 4. 16. Rutas de transición operativa para el caso 1.

El criterio de análisis, evaluado a lo largo de cada ruta, fue el promedio de la variable objetivo en cada caso (RON, % Aromáticos, % Tolueno, % etilbenceno, % xileno, % parafinas y % naftenos), estos resultados se muestran en la Tabla 4.25.

Tabla 4. 25. Promedio de resultados de las variables objetivo

Ruta	RON	Concentración (% Vol.)					
		Aromáticos	Tolueno	Etilbenceno	Xileno	Parafinas	Naftenos
1	86.48	30.58	2.08	1.15	5.68	21.21	9.53
2	82.42	28.26	1.75	1.02	5.20	21.71	12.19
3	84.35	29.60	1.92	1.09	5.51	21.25	10.73
4	84.31	29.62	1.90	1.10	5.53	21.28	10.77
5	85.69	30.15	2.04	1.13	5.61	21.18	9.91

Analizando los datos de la Tabla 4.25, observamos que la ruta 1 favorece la formación de aromáticos en 30.58%, alcanzando un octanaje de 86.48, siendo este el valor más alto, además de un % de tolueno, etilbenceno xilenos de 2.08, 1.155.68, respectivamente, generando un menor porcentaje de naftenos con un valor de 9.53. Finalmente, el menor porcentaje de parafinas se obtiene con la ruta 5.

La selección de la mejor ruta se establece en la Tabla 4.26, determinando que la mejor ruta es la 1.

Tabla 4. 26. Evaluación de RTO.

Ruta	1	2	3	4	5
RON	1	5	3	4	2
Aromáticos	1	5	4	3	2
Tolueno	1	5	3	4	2
Etilbenceno	1	5	4	3	2
Xileno	1	5	4	3	2
Parafinas	2	5	3	4	1
Naftenos	1	5	3	4	2
Sumatoria	8	35	24	25	13

- **RTO para Caso 2:** Disminución en la concentración de benceno y olefinas. Aumento en la pureza de hidrógeno recirculado al proceso.

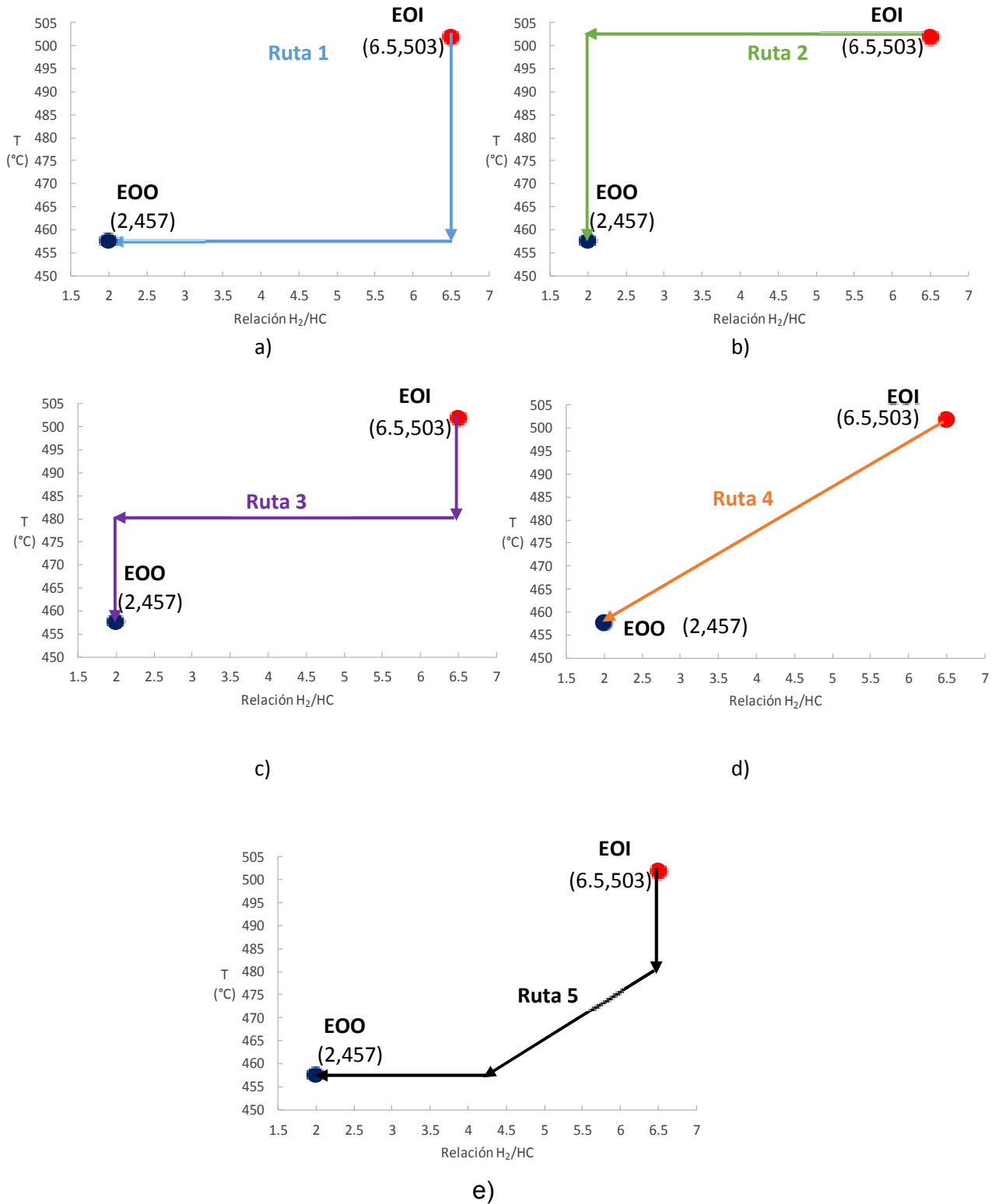


Figura 4. 17. Rutas de transición operativa para el caso 2

El análisis realizado para este caso arrojó las rutas identificadas en la Figura 4.17, en donde se observa que la ruta 1 inicia con una disminución en la temperatura desde 503 °C hasta 457 °C, posteriormente una disminución en la H₂/HC de 6.5 a 2. La ruta 2 inicia con una disminución en la H₂/HC de 6.5 a 2 seguido de una disminución en la temperatura de 503 °C a 457 °C.

En la ruta 3 se plantean tres pasos para llegar al EOO, iniciando con una disminución en la temperatura de 503 °C a 480 °C, seguido de una disminución en la H₂/HC de 6.5 a 2, finalizando con una disminución en la temperatura desde 480 °C hasta 457 °C. La ruta 4 se ejecuta en un solo paso con una rampa simultánea para disminuir la temperatura de 503 °C a 457 °C, al mismo tiempo que se reduce la H₂/HC de 6.5 a 2.

La ruta 5 inicia con una disminución en la temperatura de 503 °C a 480 °C, seguido de una rampa simultánea para disminuir la temperatura de 480 °C a 457, al mismo tiempo que se reduce la H₂/HC de 6 a 4.2, finalizando con una disminución en la H₂/HC de 4.2 a 2.0.

Los resultados de los valores promedio en el porcentaje de benceno y olefinas, así como la pureza de hidrógeno se muestran en la Tabla 4.27, estableciendo que, la ruta 1 favorece una disminución en la producción de benceno en 1.091 % vol. La ruta con la que se logra un 84.874% de pureza en el hidrógeno producido es la número 2 y la ruta que favorece la disminución del contenido es la ruta 1, llegando a un 2.078 % vol. en el producto reformado.

Tabla 4. 27. Promedio de resultados de las variables objetivo (Benceno, olefinas y pureza de hidrógeno)

Ruta	% H ₂	% vol.	
		Benceno	Olefinas
1	84.361	1.091	2.078
2	84.874	1.568	2.249
3	84.564	1.305	2.170
4	84.497	1.324	2.173
5	84.238	1.174	2.114

La evaluación (Tabla 4.28) de cada una de las rutas determinó que es conveniente seguir las ruta 1 debido a que es con la que se logra menor contenido de benceno y olefinas.

Tabla 4. 28. Evaluación de RTO para disminución en el contenido de benceno

Ruta	1	2	3	4	5
% H ₂	4	1	2	3	5
Benceno	1	5	3	4	2
Olefinas	1	5	3	4	2
Sumatoria	6	11	8	11	9

- **RTO para Caso 3:** Formación de i-parafinas

Para la formación de i-parafinas se establecieron las rutas de transición de la Figura 4.18. La ruta 1 inicia con un incremento en la H₂/HC de 2 a 6.5, seguido de una disminución en la temperatura de 503 °C a 457 °C. La ruta 2 inicia con una disminución en la temperatura de 503 °C a 457 °C seguido de un incremento en la H₂/HC de 2 a 6.5. En la ruta 3 iniciamos con una rampa simultánea para disminuir la temperatura desde 503 °C hasta 457 °C y un incremento en la H₂/HC de 2 a 6.5.

La ruta 4 inicia con una disminución en la temperatura de 503 °C a 457 °C seguido de un incremento en la H₂/HC de 2 a 6.5, finalizando con una variación en la temperatura de 480 °C a 457 °C. Para la ruta 5 se inicia con una disminución en la relación H₂/HC de 2 a 4.3, seguido de una rampa simultanea que permita disminuir la temperatura desde 505 °C hasta 480 °C, al mismo tiempo que se aumenta la relación H₂/HC de 4.3 a 6.5, como último paso de esta ruta se establece una disminución en la temperatura de 480 °C a 407 °C. Finalmente, en la Tabla 4.29 se enlistan los valores promedios de cada una de las RTO analizadas, observando que, la ruta 1 favorece la formación de i-parafinas en 31.29.

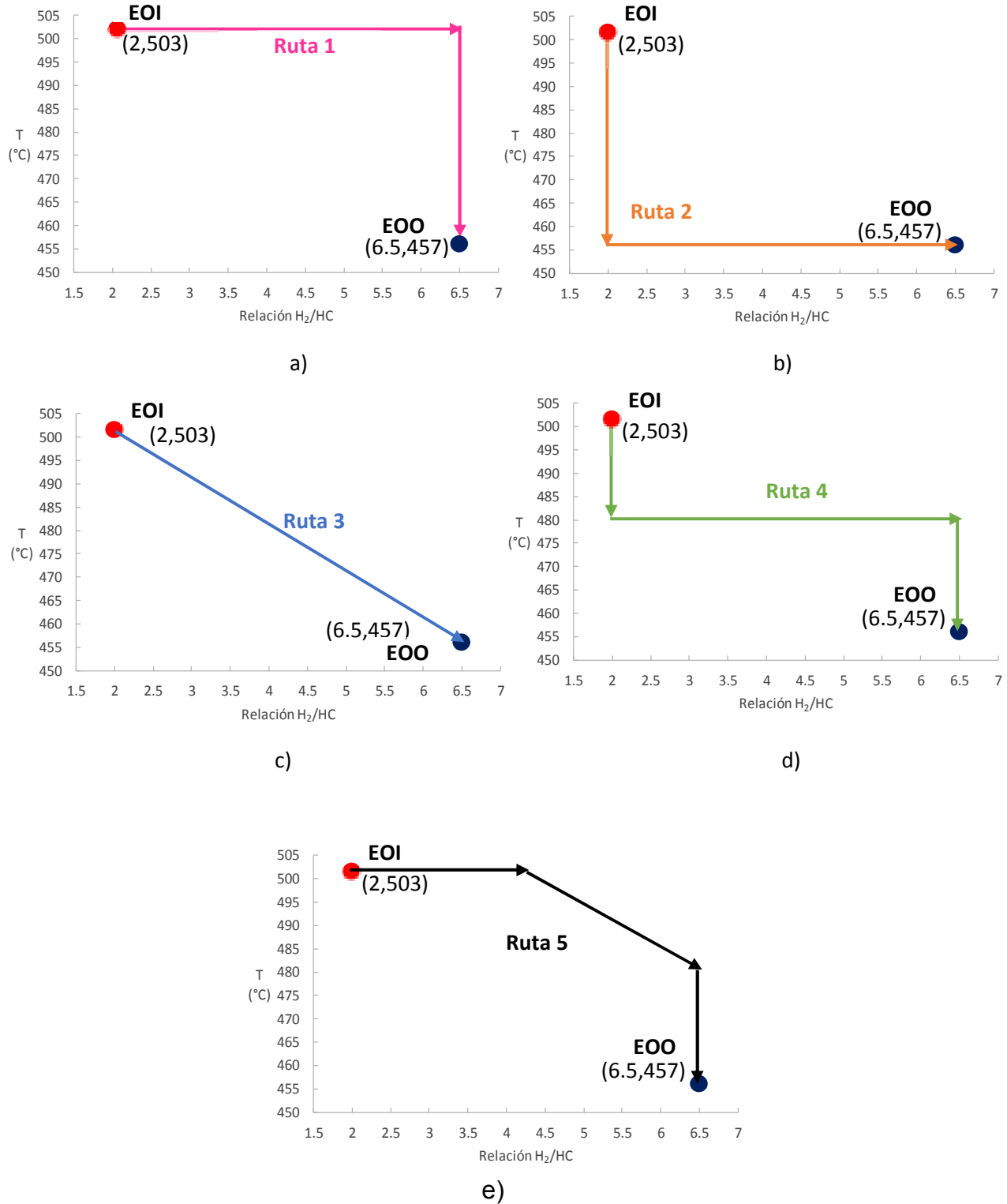


Figura 4. 18. Rutas de transición operativa para la formación de *i*-parafinas

Tabla 4. 29. Promedio de resultados en la formación de i-parafinas

Ruta	% i-parafinas
1	31.29
2	30.52
3	31.14
4	30.83
5	30.80

- **Deposición de coque en el catalizador**

Los resultados de la deposición de coque en el catalizador obtenidos como parte de la simulación del proceso se muestran en las Figuras 4.19,4.20 y 4.21.

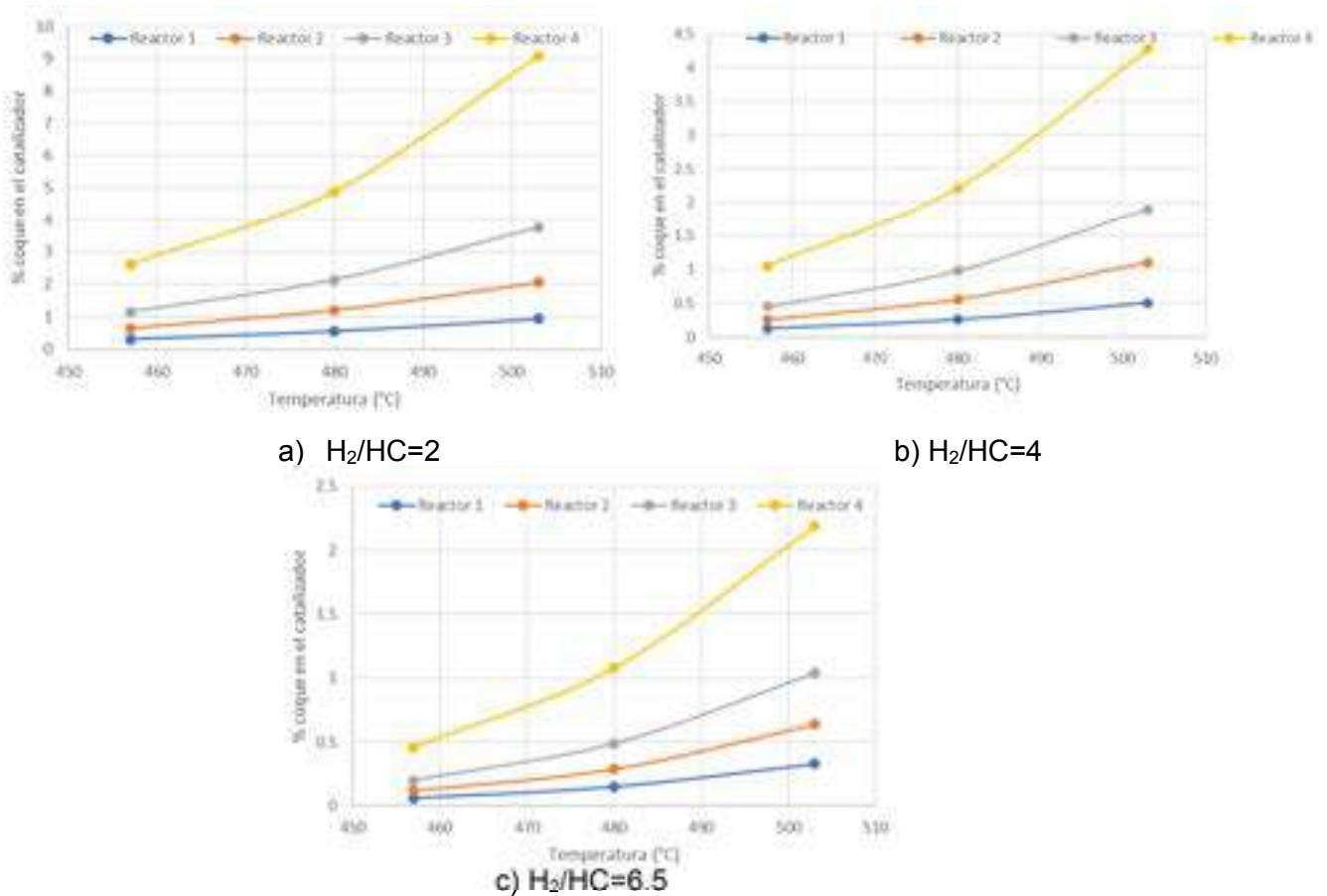
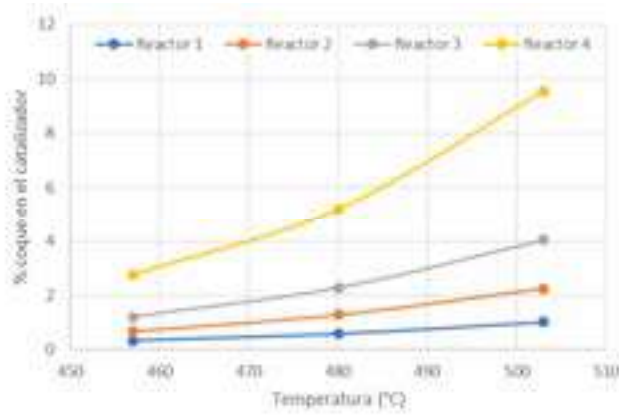
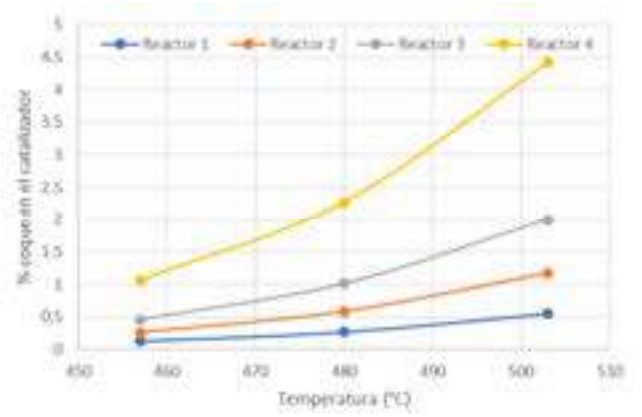


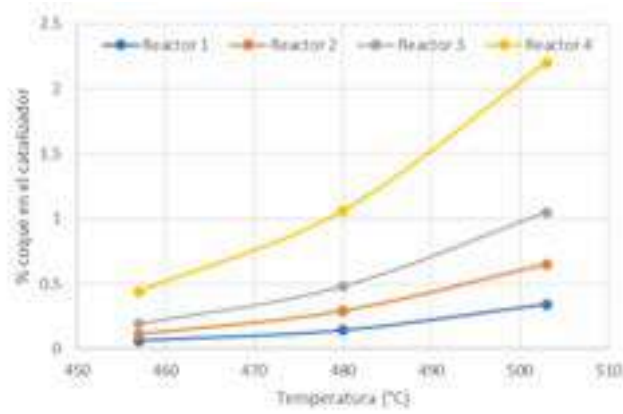
Figura 4. 19. Porcentaje de coque en el catalizador para un flujo de 120, 075 Kg/h para diferentes valores de relación H_2/HC .



a) H₂/HC=2

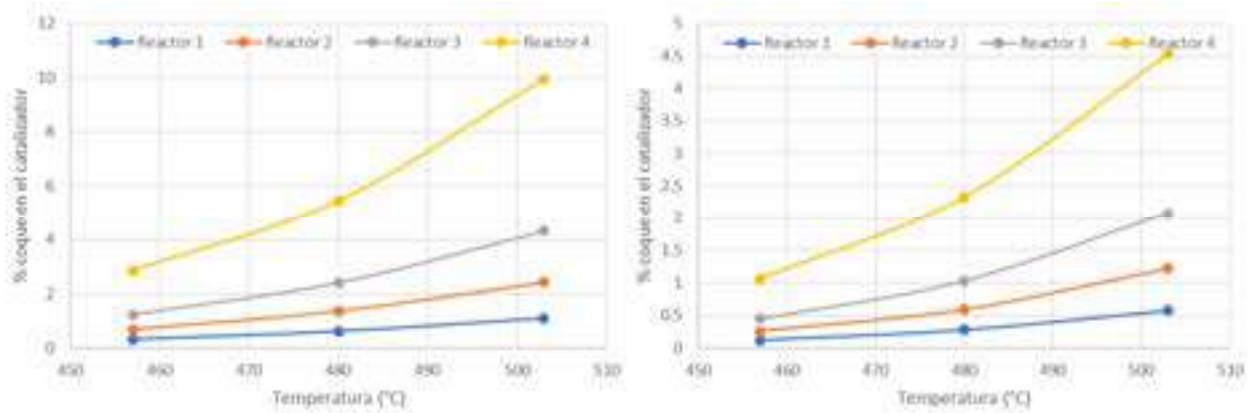


b) H₂/HC=4



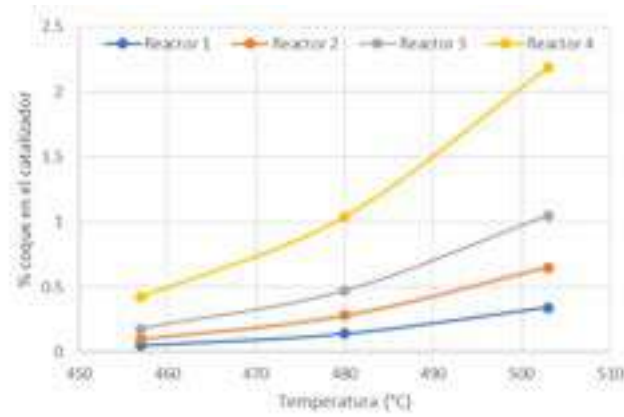
c) H₂/HC=6.5

Figura 4. 20. Porcentaje de coque en el catalizador para un flujo de 135, 000 Kg/h para a diferentes valores de relación H₂/HC.



a) H₂/HC=2

b) H₂/HC=4



c) H₂/HC=6.5

Figura 4. 21. Porcentaje de coque en el catalizador para un flujo de 149, 015 Kg/h para diferentes valores de relación H₂/HC.

Se realizaron las superficies de respuestas de la Figura 4.22, las cuales permiten analizar el comportamiento de los resultados, obtenidos para la formación de coque en cada uno de los reactores.

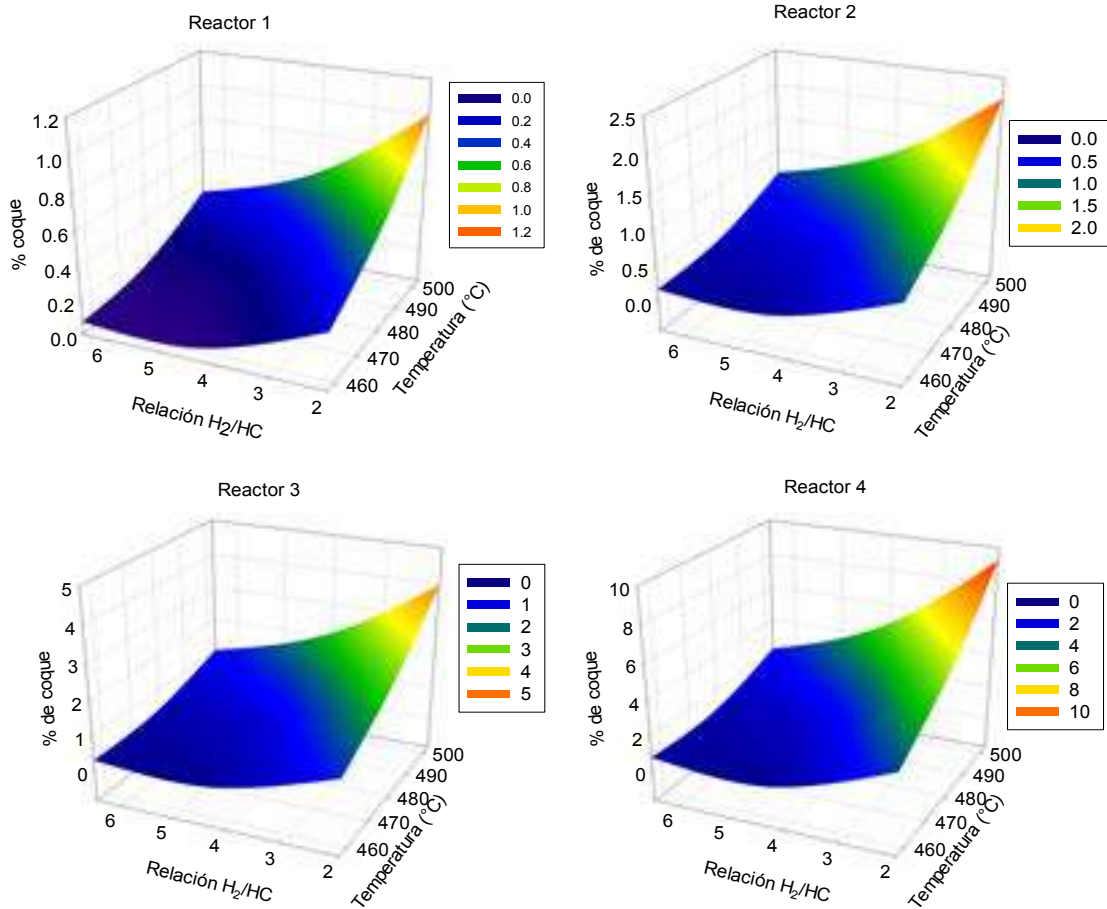


Figura 4. 22. Formación de coque en los reactores de reformación de naftas.

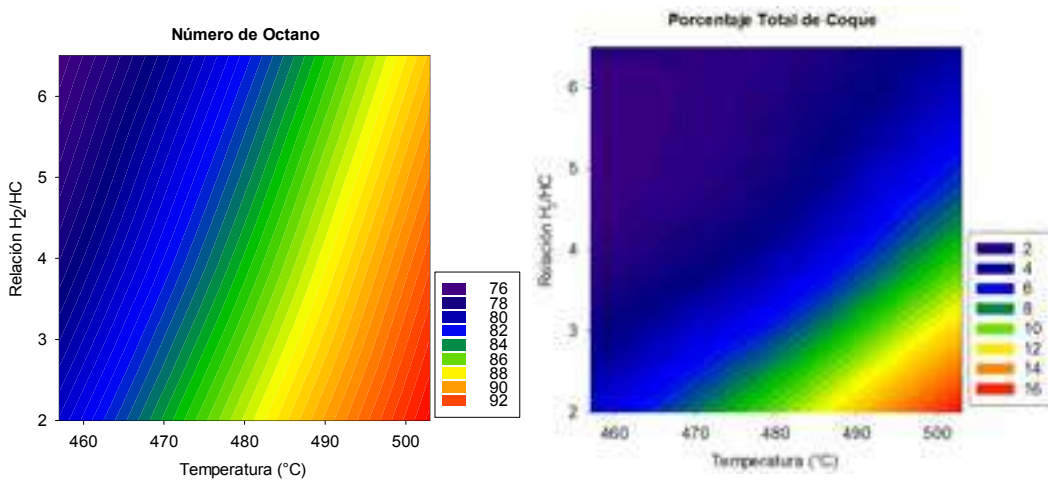


Figura 4. 23. Gráficas de contorno para el número de octano y porcentaje de coque en el proceso de reformación de naftas

En las gráficas de la Figura 4.23 se observa que las condiciones que favorecen un mayor número de octano son a una relación H_2/HC baja y temperaturas altas, contrastando que estas condiciones favorecen un máximo de porcentaje de coque en el catalizador de 16%. Con base en lo anterior se define como parámetro un producto reformado de 87 y 92, en un rango de temperatura de 482 y 499 °C, con una relación H_2/HC de 2 tal como se aprecia en la Figura 4.24, posteriormente se analiza el contenido de aromáticos, benceno y porcentaje de coque obtenidos (Figuras 4.25 y 4.26).

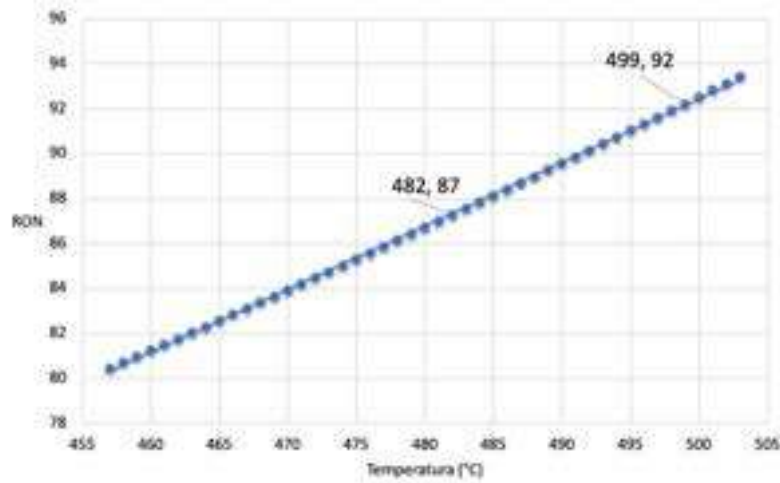


Figura 4. 24. Número de octano en función de la temperatura.

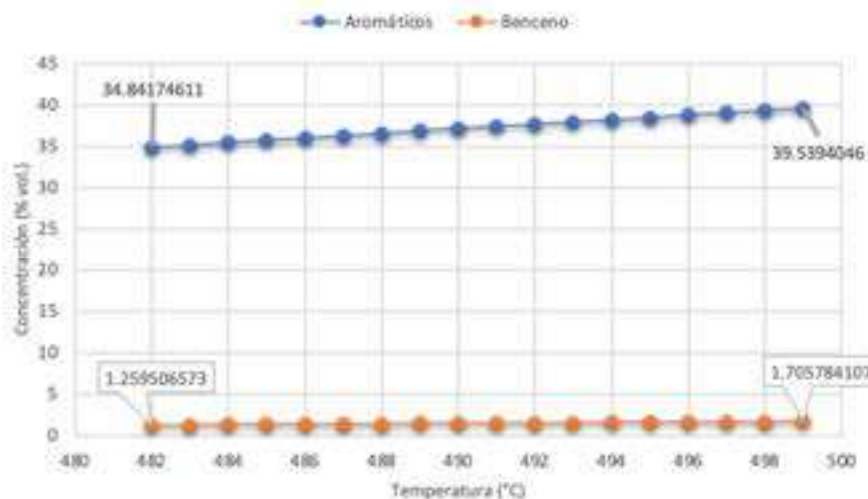


Figura 4. 25. Contenido de compuestos aromáticos

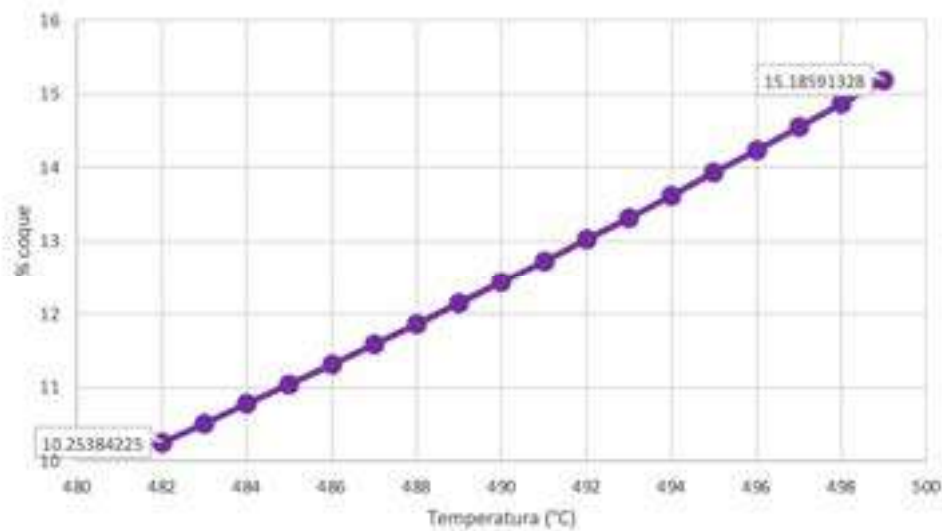


Figura 4. 26. Porcentaje de coque producido para temperaturas de 482 °C y 500 °C.

- Zonas de Operación.

Dado que la norma de calidad de combustibles define un octanaje de 87 para gasolina magna y 92 para gasolina premium, se define un RON entre 87 y 92, el cual se obtiene entre 482 y 499 °C, respectivamente, para determinar la zona operativa que permita obtener estos valores de RON (Figura 4.27), una vez definido esto se procede a definir las zonas para contenido de aromáticos, benceno, coque y pureza de hidrógeno recirculado, tal como se muestra en las Figuras 4.28, 4.29, 4.30 y 4.40, respectivamente.

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65																														
0	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70	77	84	91	98	105	112	119	126	133	140	147	154	161	168	175	182	189	196	203	210	217	224	231	238	245	252	259	266	273	280	287	294	301	308	315	322	329	336	343	350	357	364	371	378	385	392	399	406	413	420	427	434	441	448	455	462	469	476	483	490	497	504	511	518	525	532	539	546	553	560	567	574	581	588	595	602	609	616	623	630	637	644	651	658	665
0	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70	77	84	91	98	105	112	119	126	133	140	147	154	161	168	175	182	189	196	203	210	217	224	231	238	245	252	259	266	273	280	287	294	301	308	315	322	329	336	343	350	357	364	371	378	385	392	399	406	413	420	427	434	441	448	455	462	469	476	483	490	497	504	511	518	525	532	539	546	553	560	567	574	581	588	595	602	609	616	623	630	637	644	651	658	665

Figura 4. 28. Zona Operativa para contenido de compuestos aromáticos

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65																														
0	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70	77	84	91	98	105	112	119	126	133	140	147	154	161	168	175	182	189	196	203	210	217	224	231	238	245	252	259	266	273	280	287	294	301	308	315	322	329	336	343	350	357	364	371	378	385	392	399	406	413	420	427	434	441	448	455	462	469	476	483	490	497	504	511	518	525	532	539	546	553	560	567	574	581	588	595	602	609	616	623	630	637	644	651	658	665
0	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70	77	84	91	98	105	112	119	126	133	140	147	154	161	168	175	182	189	196	203	210	217	224	231	238	245	252	259	266	273	280	287	294	301	308	315	322	329	336	343	350	357	364	371	378	385	392	399	406	413	420	427	434	441	448	455	462	469	476	483	490	497	504	511	518	525	532	539	546	553	560	567	574	581	588	595	602	609	616	623	630	637	644	651	658	665

Figura 4. 29. Zona Operativa para contenido de benceno

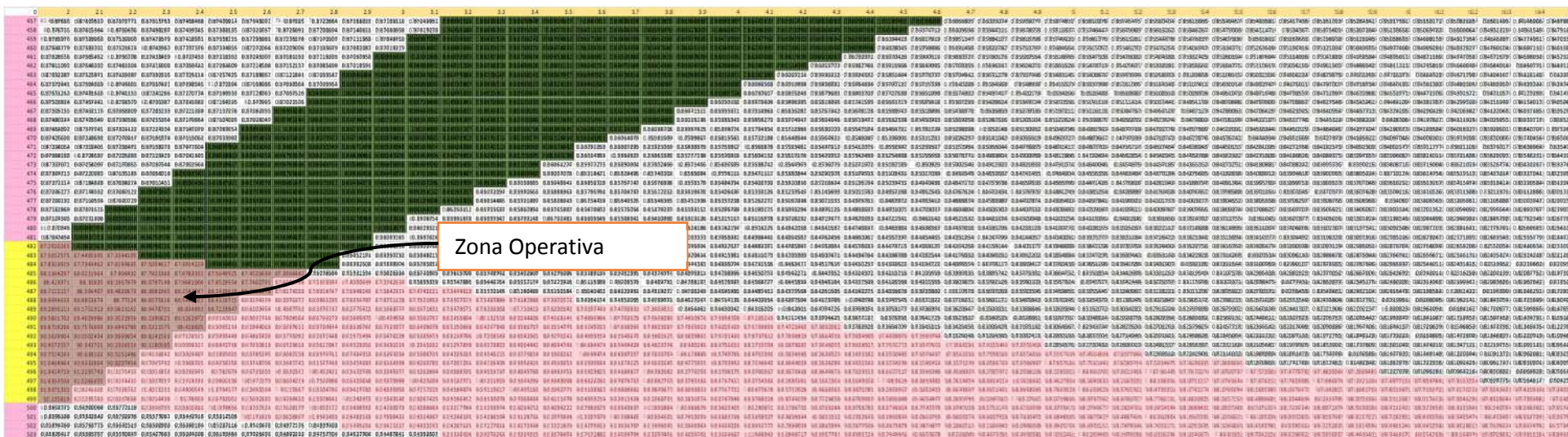


Figura 4. 34. Zona de intersección entre RON y pureza de hidrógeno

Una vez identificadas las posibles zonas de operación para cada una de las variables, se hace una superposición de áreas que permita hacer un análisis para la mejora operativa multivariable del proceso, esto se muestra en las Figuras 4.32 a 4.35.

La zona operativa multivariable determinada por el gráfico de la Figura 4.35, determina los siguientes valores para las variables de estudio. Con base en los resultados mostrados en la Tabla 4.30 para el número de octano, el mayor octanaje se obtiene a 499 °C y 2 de relación H₂/HC, estas mismas condiciones favorecen una concentración de compuestos aromáticos de 39.54 (Tabla 4.31).

Tal como se muestra en la Tabla 4.32, el menor contenido de benceno se obtiene a 482°C con una relación H₂/HC igual a 2. Por otro lado, con estas condiciones se produce el menor contenido de coque en el catalizador de 10.25 % (Tabla 4.33).

Tabla 4. 30. Valores para el número de octano dentro de la zona operativa

Temperatura (°C)	Relación H ₂ /HC				
	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4
482	87.28				
483	87.57				
484	87.85	87.73			
485	88.14	88.02	87.91		
486	88.42	88.31	88.19		
487	88.71	88.60	88.48	88.37	
488	89.00	88.89	88.77	88.66	88.54
489	89.29	89.18	89.06	88.95	88.83
490	89.58	89.47	89.35	89.24	89.13
491	89.87	89.76	89.64	89.53	89.42
492	90.16	90.05	89.94	89.82	
493	90.46	90.34	90.23	90.12	
494	90.75	90.64	90.53		
495	91.05	90.93	90.82		
496	91.34	91.23			
497	91.64	91.53			
498	91.94				
499	92.24				

Tabla 4. 31. Valores para el contenido de aromáticos dentro de la zona operativa

Temperatura (°C)	Relación H ₂ /HC				
	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4
482	34.84				
483	35.13				
484	35.42	35.22			
485	35.71	35.51	35.30		
486	36.00	35.79	35.59		
487	36.28	36.08	35.87	35.67	
488	36.56	36.36	36.15	35.95	35.75
489	36.84	36.64	36.43	36.23	36.03
490	37.12	36.92	36.71	36.51	36.31
491	37.40	37.19	36.99	36.79	36.59
492	37.67	37.47	37.27	37.06	
493	37.94	37.74	37.54	37.34	
494	38.21	38.01	37.81		
495	38.48	38.28	38.08		
496	38.75	38.55			
497	39.01	38.81			
498	39.28				
499	39.54				

Tabla 4. 32. Valores para el contenido de benceno dentro de la zona operativa

Temperatura (°C)	Relación H ₂ /HC				
	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4
482	1.26				
483	1.28				
484	1.31	1.32			
485	1.33	1.34	1.35		
486	1.36	1.37	1.37		
487	1.38	1.39	1.40	1.40	
488	1.41	1.42	1.42	1.43	1.43
489	1.44	1.44	1.45	1.45	1.46
490	1.46	1.47	1.47	1.48	1.49
491	1.49	1.49	1.50	1.51	1.51
492	1.51	1.52	1.53	1.53	
493	1.54	1.55	1.55	1.56	
494	1.57	1.57	1.58		
495	1.60	1.60	1.61		
496	1.62	1.63			
497	1.65	1.66			
498	1.68				
499	1.71				

Tabla 4. 33. Valores para el contenido de coque dentro de la zona operativa

Temperatura (°C)	Relación H ₂ /HC				
	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4
482	10.25				
483	10.51				
484	10.77	10.39			
485	11.04	10.65	10.27		
486	11.31	10.92	10.53		
487	11.59	11.19	10.80	10.42	
488	11.86	11.46	11.07	10.69	10.31
489	12.15	11.74	11.34	10.96	10.58
490	12.43	12.02	11.62	11.23	10.85
491	12.72	12.31	11.90	11.51	11.12
492	13.02	12.60	12.19	11.79	
493	13.31	12.89	12.48	12.07	
494	13.62	13.19	12.77		
495	13.92	13.49	13.07		
496	14.23	13.80			
497	14.55	14.11			
498	14.86				
499	15.19				

La pureza de hidrógeno recirculado se encuentra entre 0.86 y 0.87, estos datos se indican en la Tabla 4.34.

Tabla 4. 34. Valores para la pureza de hidrógeno recirculado dentro de la zona operativa

Temperatura (°C)	Relación H ₂ /HC				
	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4
482	0.87				
483	0.87				
484	0.87	0.87			
485	0.87	0.87	0.87		
486	0.87	0.87	0.87		
487	0.87	0.87	0.87	0.86	
488	0.87	0.87	0.87	0.86	0.86
489	0.87	0.87	0.86	0.86	0.86
490	0.87	0.87	0.86	0.86	0.86
491	0.87	0.86	0.86	0.86	0.86
492	0.87	0.86	0.86	0.86	
493	0.86	0.86	0.86	0.86	
494	0.86	0.86	0.86		
495	0.86	0.86	0.86		
496	0.86	0.86			
497	0.86	0.86			
498	0.86				
499	0.86				

- Rutas de Transición Operativa

Las Figuras 4.36 y 4.37 muestra la superposición de las zonas de operación para cada variable, dando como resultado que la zona de búsqueda se encuentra en un rango de 482 a 499°C y una relación H₂/HC de 2 a 2.4, por lo que se propone como Estado Operativo Óptimo una temperatura de 492°C y una relación H₂/HC de 2, partiendo de un Estado Operativo Inicial con una temperatura de 457°C y una relación H₂/HC de 6.5.

Teniendo como objetivo el punto de llegada para las rutas de transición operativa basado en la búsqueda del aumento en el índice de octano y de la pureza del hidrógeno recirculado al proceso, así como de una disminución en el contenido de benceno y coque, se identificaron y evaluaron las rutas que se muestran en la Figura 4.36.

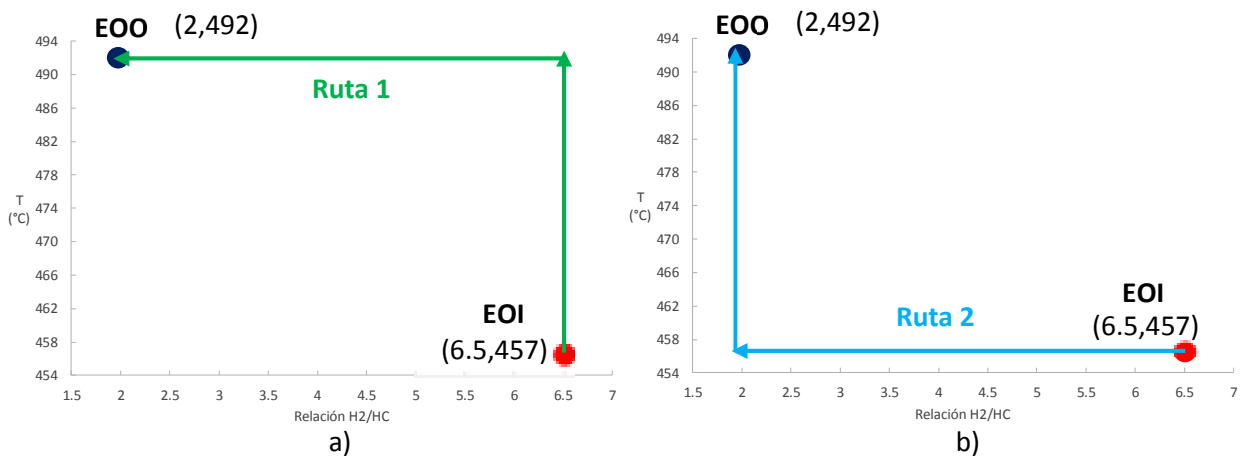


Figura 4. 36. Rutas1 y 2 de transición operativa en la zona de superposición

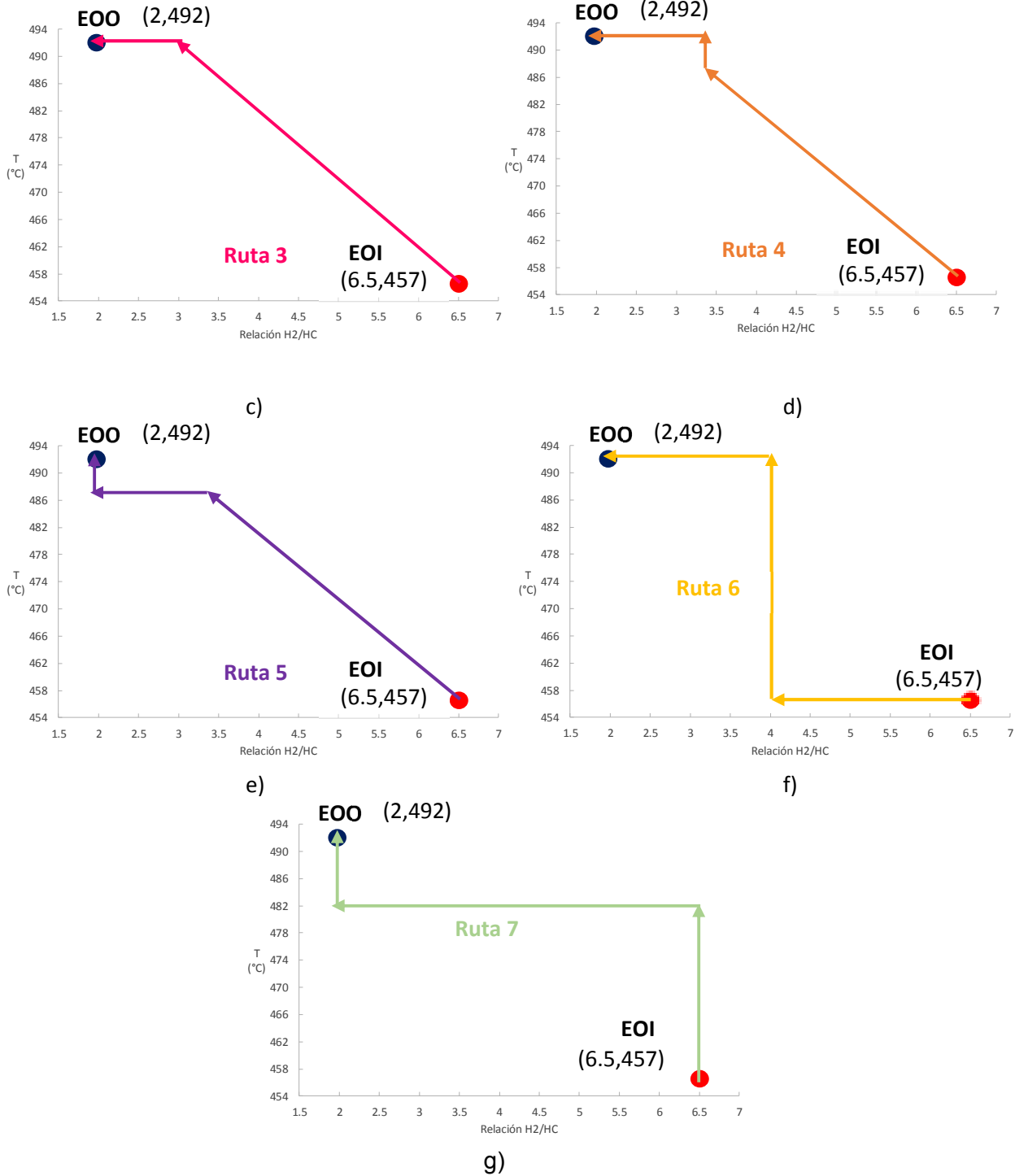


Figura 4. 37. Rutas de transición operativa en la zona de superposición

La ruta 1 inicia en una relación H_2/HC de 6.5, con un incremento en la temperatura dese 457 hasta 492 °C, seguido de una disminución en la relación H_2/HC de 6.5 hasta 2. En la ruta dos se inicia con una disminución en la relación H_2/HC desde 6.5 hasta 2, seguido de un incremento en la temperatura de 457 hasta 492 °C.

En la ruta 3 se inicia con una rampa simultanea para disminuir relación H_2/HC desde 6.5 hasta 3 y un incremento en la temperatura desde 457 hasta 492 °C, finalmente una disminución en la relación H_2/HC desde 3 hasta 2.

La ruta 4 inicia con una rampa simultanea para disminuir relación H_2/HC desde 6.5 hasta 3.4 y un incremento en la temperatura desde 457 hasta 487 °C, seguido de un aumento en la temperatura de 487 hasta 492 °C, finalizando con una disminución en la relación H_2/HC de 3.4 hasta 2.

La ruta 5 inicia con la misma rampa de la ruta 4, seguido de una disminución en la en la relación H_2/HC de 3.4 hasta 2, para finalizar con un aumento en la temperatura de 487 hasta 492 °C.

En la ruta 6 se disminuye la relación H_2/HC desde 6.5 hasta 4, como paso dos se tiene un aumento en la tempertatura de 457 hasta 492 °C, finalizando con una disminución en la relación H_2/HC de 4 a 2.

Finalmente, en la ruta 7 se tiene como primer paso un aumento en la temperatura desde 457 hasta 482 °C, seguido de una disminución en la relación H_2/HC de 6.5 a 2, para concluir con un aumento en la temperatura hasta 492 °C.

Para la evaluación y jerarquización de las rutas de transición operativa descritas anteriormente se consideraron los valores promedio a lo largo de cada ruta, estos resultados se muestran en las Tablas 4.35 y 4.36, respectivamente.

Tabla 4. 35. Evaluación de Rutas de Transición Operativa

Ruta	Valores promedio a lo largo de cada ruta				
	RON	Aromáticos	Benceno	Coque	Pureza de hidrógeno
1	84.52	28.94	1.442	4.59	0.83553
2	81.12	26.77	0.931	4.80	0.86707
3	83.80	29.04	1.277	4.95	0.85167
4	84.18	29.51	1.302	5.19	0.85144
5	83.98	29.42	1.266	5.30	0.85343
6	82.56	27.67	1.173	4.11	0.85513
7	83.47	28.43	1.281	4.63	0.84656
Valores en el Estado Operativo Óptimo	90.16	37.67	1.51	13.03	0.87

Tabla 4. 36. Jerarquización de rutas

Ruta	RON	Aromáticos	Benceno	Coque	Pureza de hidrógeno
1	1	4	7	2	7
2	7	7	1	4	1
3	4	3	4	5	4
4	2	1	6	6	5
5	3	2	3	7	3
6	6	6	2	1	2
7	5	5	5	3	6
Total	28	28	28	28	28

4.2.4 Optimización multi-objetivo.

Las consideraciones que se tomaron en cuenta para la optimización son las siguientes:

- Rango de variables operativas

$$457 \geq \text{Temperatura} \leq 503$$

$$2 \geq H_2/HC \leq 6.5$$

- Rango de variables de respuesta: los valores para cada una de las variables se enlistan en la Tabla 4.37

Tabla 4. 37. Valores para las variables de respuesta utilizadas para optimización.

Variable	Unidades	Valor mínimo	Valor máximo
RON		87	94
Aromáticos	% vol.	34	42
Benceno	% vol.	0.73	2
Pureza de hidrógeno recirculado	Fracc. másica	0.85	0.88
Coque en el catalizador	%	1.9	17.7

Se utilizó el software Design Expert para obtener los valores óptimos de las variables de estudio, los cuales se muestran en la Figura 4.38. Se encontró que para una temperatura de 492.372 °C y una relación H₂/HC, se obtiene un valor óptimo de 90.37 para el RON, una concentración de aromáticos y de benceno igual a 37.6 y 1.56 % vol., respectivamente, un porcentaje de coque en el catalizador de 11.65 y una pureza de hidrógeno recirculado igual a 86.61%.

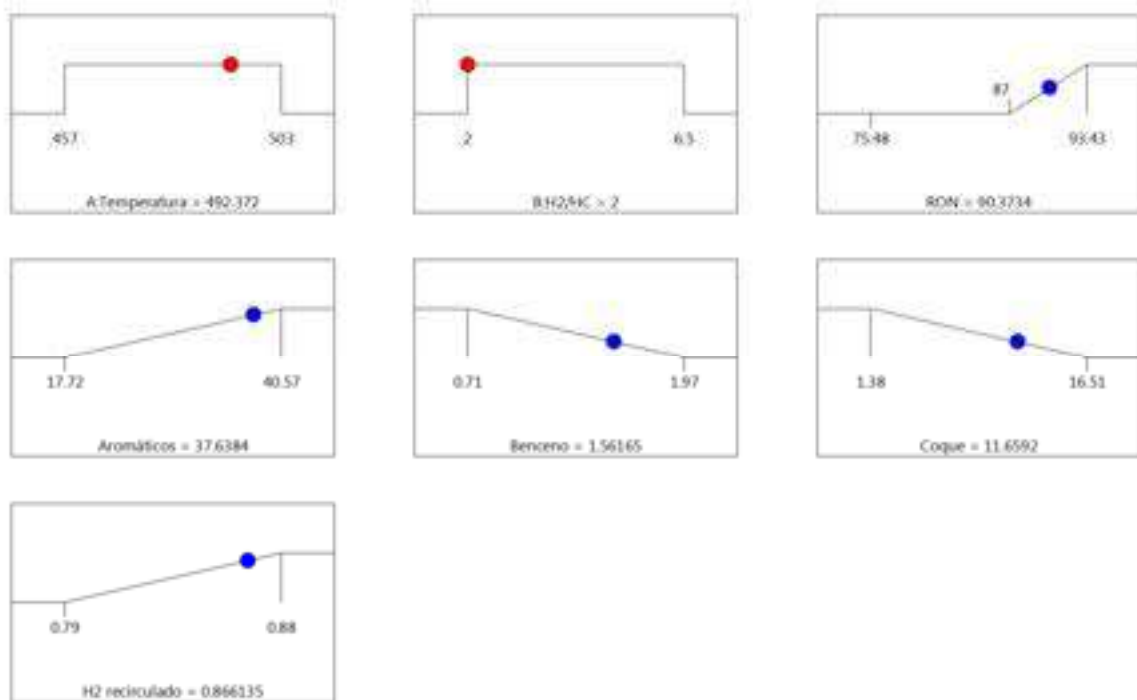


Figura 4. 38. Resultados de optimización

La superposición de superficies de contorno de las variables de respuesta dio como resultado el gráfico de la Figura 4.38, en la que se determina un rango de temperatura de 480 a 500 °C y una relación H₂/HC de 2 a 3.5 como zona de operativa óptima.

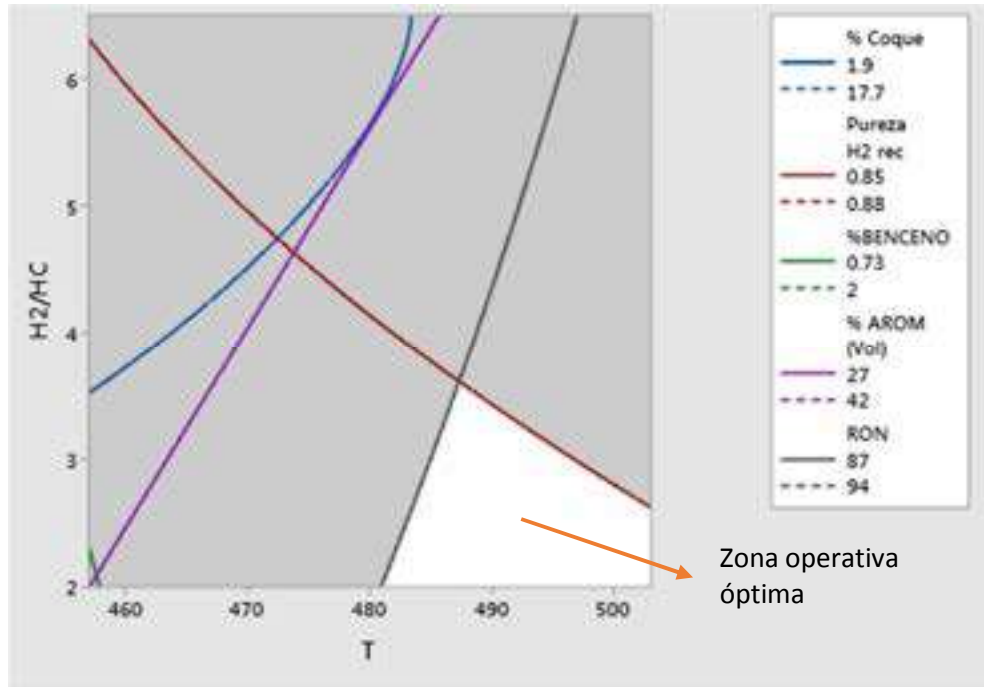


Figura 4. 39. Superposición de contorno.

4.2.5. Análisis comparativo con datos a escala industrial

Datos operativos de una Reformadora de Naftas a escala industrial se muestran en la Tabla 4.38.

Tabla 4. 38. Comparación de condiciones operativas

Variable	Valores	
	Escala industrial	Zona operativa óptima
Temperatura (°C)	442.99 a 498.74	482 a 500
Flujo de alimentación (barriles/día)	15,600	
Pureza de hidrógeno (% másico)	79, 86.6 y 92	85 a 88
Relación H ₂ /HC (mol/mol)	Hasta 5.16	2 a 3.5
RON	83.20 a 92.8	87 a 94
Coque en el catalizador (%)	6.4	1.9 a 17.7
Benceno (% vol.)	2.58	0.73 a 2

En la Figura 4.40 se esquematiza las condiciones para las zonas operativas óptimas y a escala industrial, se observa que la zona operativa óptima coincide en algunas condiciones de la zona operativa real.

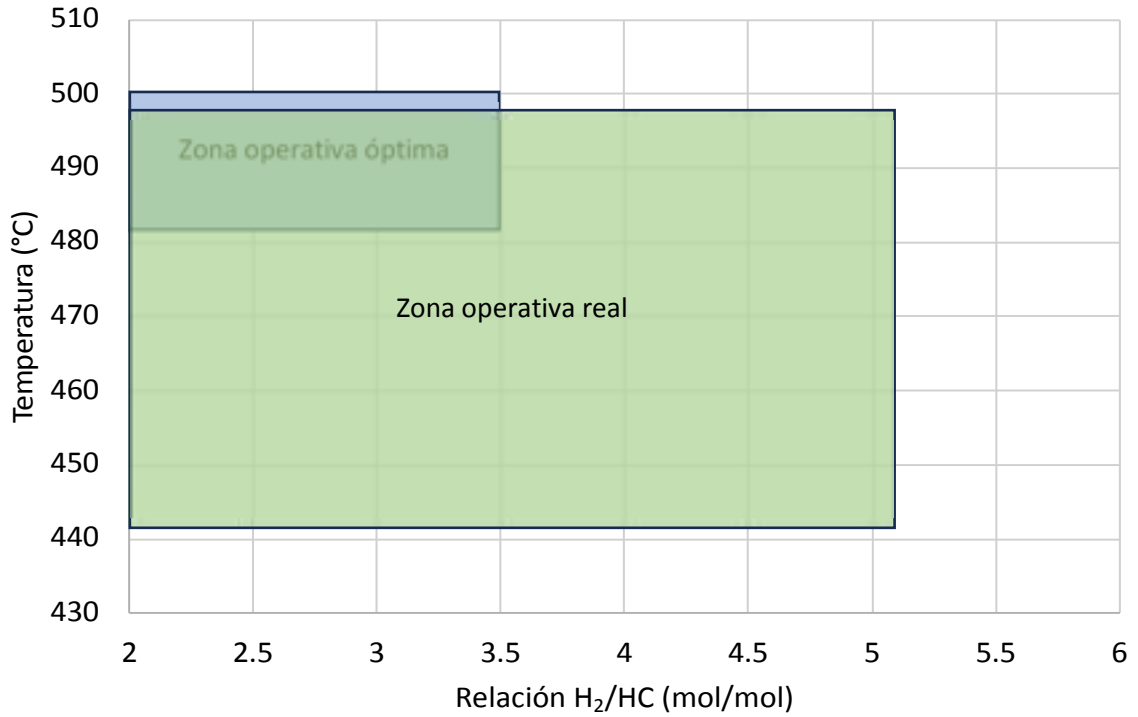


Figura 4. 40. Zonas operativas real y óptima.

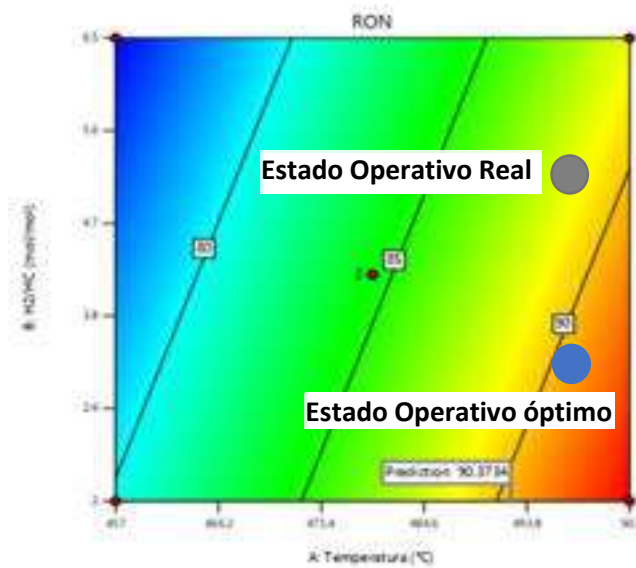


Figura 4. 41. Estados operativos óptimo y real para en número de octano

4.2.6. Análisis comparativo entre los datos de la planta piloto y los de la escala industrial.

Las pruebas en planta piloto se efectuaron durante tres días, se alimentó nafta hidrotratada, la cual fue analizada mediante cromatografía multidimensional, los resultados se muestran en la Tabla 4.39.

Tabla 4. 39. Resultados cromatográficos de la alimentación.

Propiedad	Valor
RON	75.25
Densidad	0.7518 g/ml
Composición %(v/V)	
Naftenos	47.48
i-parafinas	39.67
n-parafinas	22.28
Olefinas	0.34
Aromáticos	12.91

Para determinar la calidad de los productos de la reformación, se tomaron muestras líquidas de 10 ml a la salida de la planta piloto, las cuales fueron analizadas mediante técnicas cromatográficas para el Análisis Detallado de Hidrocarburos (DHA) para cada uno de los días de operación, se compararon los resultados experimentales obtenidos en planta piloto con resultados de simulación, los cuales se reflejan en la Tabla 4.40. Los resultados comparativos en el RON se muestran en la Figura 4.42.

Tabla 4. 40. Comparación entre resultados experimentales y los obtenidos por simulación.

Día	Tipo de dato	RON	Concentración [% (v/V)]			Fracción mol de H ₂ recirculado
			n-parafinas	Aromáticos	Naftenos	
1	Simulado	77.54	65.31	13.54	19.61	0.9376
	Experimental	79.50	68.95	11.90	18.12	0.9408
2	Simulado	84.03	56.20	24.30	15.92	0.8992
	Experimental	85.93	60.48	21.03	17.54	0.8955
3	Simulado	92.25	50.91	36.54	7.49	0.8373
	Experimental	90.33	54.56	33.01	8.38	0.8173
Coeficiente de correlación		0.9844	0.9987	0.9996	0.9693	0.9998

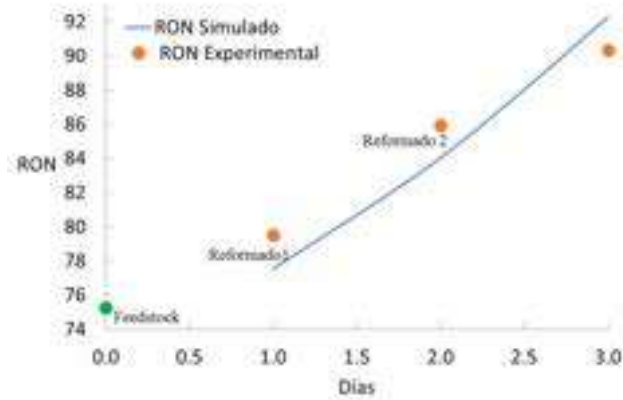


Figura 4. 42. Comparación entre el RON experimental y el obtenido por simulación.

Una comparación entre las condiciones operativas de una reformadora a escala industrial con las establecidas en la simulación y en la operación en planta piloto se muestran en la Tabla 4.41.

Tabla 4. 41. Comparación de condiciones operativas, escala industrial, planta piloto y simulación

Variables	Escala industrial	Escala piloto	Zona Operativa por simulación
<i>Operativa</i>			
Temperatura (°C)	442.99 - 498.74	400 - 500	482 - 500
H ₂ /HC (mol/mol)	2.00 - 5.16	2.00 - 4.00	2.00 - 3.50
<i>Respuesta</i>			
H ₂ Recirculado (% mol)	79.0, 86.6, 92.0	81.0 - 94.0	85.0 - 88.0
RON	83.2 - 92.8	77.0 - 92.0	87.0 - 94.0

Adicionalmente en los gráficos de las Figuras 4.40, y 4.41 se identifican los diferentes puntos operativos para cada una de las variables de respuesta. En donde se visualiza que ambos estados operativos coinciden en un valor cercano a 500 °C como temperatura de reacción del proceso.

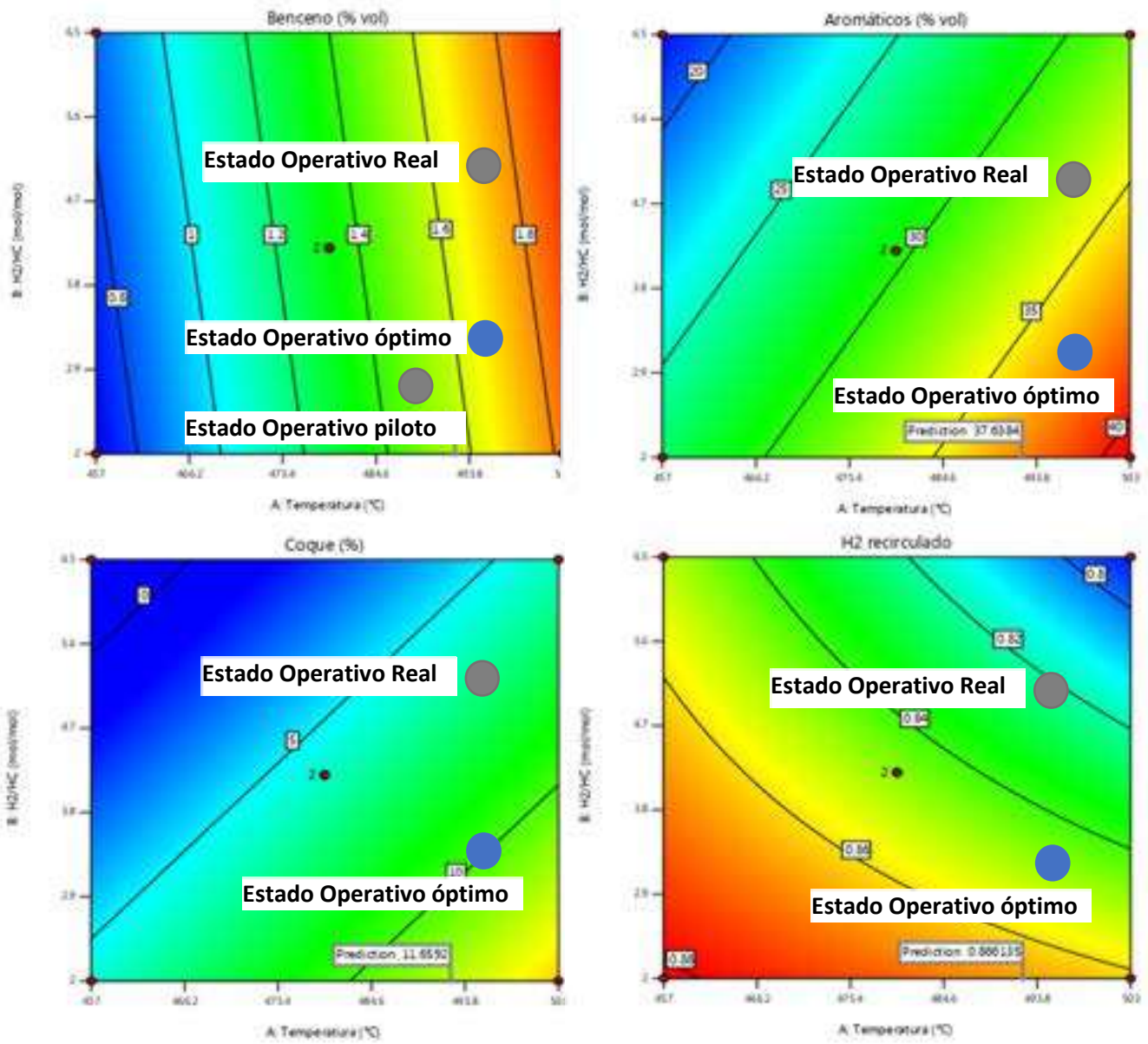


Figura 4. 43. Representación gráfica de los estados operativos óptimo y real para contenido de benceno, aromáticos, coque y pureza de hidrógeno recirculado.

Conclusiones

La presente investigación demostró que la mejora operativa del proceso de Reformación Catalítica de Naftas, basada en simulación, y optimización multiobjetivo, genera beneficios simultáneos en calidad del combustible, desempeño ambiental sin afectar la economía del proceso. La metodología desarrollada permitió identificar regiones operativas donde la mejora técnica no representa un compromiso ambiental ni financiero, sino una ganancia conjunta.

En la primera etapa metodológica se realizó el balance de emisiones de benceno asociadas a la producción y uso de gasolinas en México, obteniéndose un valor total de 0.647 MBD de emisiones. A partir de este resultado se plantearon distintos escenarios en función del contenido de benceno en las gasolinas, en un rango de 1% a 3 % volumen. El análisis comparativo de escenarios permite concluir que es fundamental mejorar la calidad de la gasolina desde su etapa de producción mediante la optimización del proceso de RCN, con el objetivo de reducir el porcentaje de emisiones. Los resultados muestran que, al producir gasolinas con un contenido de 1 % vol de benceno, las emisiones se reducen de 0.647 a 0.412 MBD, lo que representa una disminución del 36.32 % en las emisiones de benceno.

Se logró modelar satisfactoriamente el proceso de reformación catalítica en Aspen Reformer®, incorporando la interacción de variables críticas como temperatura, presión, relación H_2/HC y flujo de alimentación, mediante la realización de 81 simulaciones del proceso CCR. El análisis multivariable sobre los resultados obtenidos de simulación y de superficie de respuesta permitió determinar la mejor zona para la mejora operativa del proceso de reformación de naftas, involucrando como variables independientes la temperatura y relación H_2/HC .

La simulación permitió cuantificar estos efectos y establecer condiciones base técnicamente viables, confirmando que la minimización de compuestos regulados puede abordarse desde la etapa de generación del reformado y no únicamente mediante estrategias posteriores de mezcla.

Con ello, se cumplió el objetivo específico 1 de modelar y analizar el proceso con enfoque en la reducción de benceno bajo condiciones operativamente factibles.

Un número de octano entre 87 y 92 se estableció como criterio a considerar para determinar una primera zona de operación, dando como resultado un rango de temperatura entre los 482 y 499 °C, así como una relación H₂/HC de 2 a 6.5. La zona operativa para el contenido de compuestos aromáticos se estableció en un rango de temperatura entre los 482 y 499 °C, así como una relación H₂/HC de 2 a 4.5.

La zona operativa para el contenido de benceno se estableció en un rango de temperatura entre los 482 y 499 °C, así como una relación H₂/HC de 2 a 6.5.

La zona operativa para el porcentaje de coque se estableció en un rango de temperatura entre los 482 y 499 °C, así como una relación H₂/HC de 2 a 3.1.

La zona operativa para la pureza del hidrógeno que se recircula al proceso se estableció en un rango de temperatura entre los 482 y 499 °C, así como una relación H₂/HC de 2 a 2.9.

La intersección de las áreas de operación previamente evaluadas permitió definir una zona operativa óptima en la que es posible maximizar el número de octano y aumentar la concentración de aromáticos, manteniendo simultáneamente una reducción en el contenido de benceno y en la formación de coque. Dentro de esta región se identificaron como condiciones favorables un intervalo de temperatura de 480 a 500 °C y una relación H₂/HC entre 2.0 y 3.5, las cuales permiten cumplir de manera equilibrada los objetivos de calidad del producto y desempeño del proceso.

Se determinaron condiciones óptimas (T= 492.37 °C y H₂/HC= 2) en las que el número de octano aumentó de 75.48 a 90.37, lo que se traduce en gasolinas de mayor valor comercial y mejor desempeño en la combustión.

Desde el punto de vista ambiental, la reducción del contenido de benceno 4.86 %vol. hasta 1.56 %vol., confirma que la optimización de variables de operación permite mejorar el perfil toxicológico del combustible sin sacrificar el octanaje, controlando

la severidad del proceso y mantener aromáticos de alto valor dentro de rangos técnicamente favorables.

En términos operativos, la reducción de la formación de coque de 16.51% a 11.65% implicó una disminución de 30%, asociada a mayor vida útil del catalizador, menor frecuencia de regeneración, reducción de paros no programados y menor consumo energético por ciclo operativo.

El incremento de la pureza y disponibilidad de hidrógeno de 0.79% a 0.86 % aporta valor adicional al sistema de refinería al fortalecer procesos de hidrotratamiento e integración energética.

La implementación del modelo de optimización multiobjetivo permitió evaluar simultáneamente variables en conflicto, tales como incremento del número de octano, maximización de aromáticos de alto valor, pureza de hidrógeno y minimización de coque y compuestos no deseados. Este enfoque confirmó que no es necesario sacrificar calidad por estabilidad ni desempeño ambiental por rentabilidad, sino que es posible identificar soluciones balanceadas.

Asimismo, el desarrollo de Rutas de Transición Operativa (RTO) permitió establecer estrategias graduales de migración desde condiciones base hacia estados optimizados, manteniendo estabilidad térmica y control de restricciones industriales. Estas rutas demostraron que el aumento de calidad de la gasolina reformada puede lograrse junto con una reducción potencial en la generación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV), al controlar desde origen la composición del reformado.

Con ello, se confirmó que la optimización estructurada es una herramienta efectiva para elevar calidad y reducir impacto ambiental de manera simultánea (objetivo específico 2).

Las Rutas de Transición Operativa permitieron migrar hacia estados de mayor calidad de gasolina con mejoras simultáneas en RON, benceno, coque e hidrógeno, logrando un beneficio técnico, ambiental y económico global.

La comparación entre los resultados de simulación, los datos de referencia industrial y las pruebas en planta piloto mostró una alta concordancia. Se obtuvo un

coeficiente de correlación de 0.9844 para el RON y, en términos de composiciones volumétricas, valores de 0.9987 para n-parafinas, 0.9996 para aromáticos, 0.9693 para naftenos, 0.9980 para la pureza de hidrógeno y 0.9995 para benceno. Estos resultados evidencian la solidez predictiva del modelo desarrollado y respaldan la confiabilidad y aplicabilidad práctica de la metodología propuesta. Confirmando la capacidad predictiva del modelo cinético–termodinámico seleccionado para la simulación.

Las desviaciones observadas se mantuvieron dentro de márgenes aceptables para aplicaciones industriales, lo que valida la confiabilidad del modelo como herramienta de apoyo para la toma de decisiones operativas y estratégicas. Con ello, se cumplió el objetivo específico 3.

De manera integral, la investigación demostró que la evaluación del proceso de reformación catalítica mediante simulación en Aspen Reformer® y su validación experimental permite identificar condiciones de operación que mejoran la calidad de la gasolina reformada y reducen indicadores ambientales críticos asociados a sus emisiones.

En consecuencia, el objetivo general fue alcanzado, demostrando que una estrategia integrada de simulación, optimización y validación experimental constituye una herramienta efectiva para producir gasolinas de mayor calidad, menor impacto ambiental y mayor eficiencia operativa en el proceso de reformación catalítica de naftas.

Aportaciones

Derivado del desarrollo metodológico, los resultados obtenidos y la validación realizada, esta investigación aporta contribuciones originales en la optimización ambiental de la producción de gasolinas:

1. Metodología integral proceso–calidad–ambiente

Se desarrolló una metodología integrada que vincula simulación rigurosa de reformación catalítica, optimización multiobjetivo y evaluación de indicadores ambientales del combustible, permitiendo cuantificar simultáneamente mejoras en el octanaje y reducciones en compuestos regulados como el benceno.

2. Optimización multivariable con restricciones ambientales

Se propuso un esquema de optimización que incorpora restricciones de calidad ambiental del producto (contenido de benceno, aromáticos controlados y coque), no solo variables de rendimiento, permitiendo seleccionar condiciones operativas con beneficio técnico y ambiental conjunto, sin incrementar el costo de producción de gasolinas.

3. Definición de zonas operativas de alta calidad de gasolina con menor impacto ambiental

Se estableció un procedimiento de superposición de superficies de respuesta para identificar zonas de operación donde se maximiza el RON y la calidad del reformado mientras se minimizan variables de restricción ambiental.

4. Incorporación de balance de benceno como indicador de desempeño ambiental de proceso

Se integró el análisis de balance de benceno desde la etapa de operación del reformador hasta su implicación en la calidad del combustible final, conectando variables de proceso con impacto potencial en salud y regulación ambiental.

5. Desarrollo y evaluación de Rutas de Transición Operativa con criterio de calidad de combustible

Se diseñó y aplicó un método para generar y jerarquizar rutas de transición operativa (RTO) que permiten migrar desde condiciones base hacia estados de mayor octanaje y menor contenido de compuestos indeseables sin comprometer la estabilidad del proceso.

6. Modelos predictivos aplicables a mejora operativa sostenible

Los modelos de superficie de respuesta obtenidos permiten predicción rápida de calidad de reformado y tendencia de formación de coque dentro de rangos definidos, facilitando decisiones operativas orientadas a calidad de gasolina, minimizando el desgaste en el catalizador y eficiencia energética.

7. Validación multi-escala orientada a confiabilidad ambiental y operativa

La validación cruzada entre simulación, pruebas en planta piloto e información industrial fortalece la confiabilidad de la metodología como herramienta de apoyo para decisiones que impactan tanto desempeño técnico como perfil ambiental del combustible.

Trabajo futuro

Se proponen las siguientes líneas de investigación:

- Implementación de optimización en tiempo real que incluyan en una función objetivo aspectos económicos
- Implementar la metodología propuesta para orientar la operación de la reformación hacia refinerías petroquímicas.
- Integrar modelos dinámicos con desactivación catalítica: regeneración-costo.
- Acoplar modelos del proceso de RCN con optimización de redes de hidrógeno en refinerías.
- Desarrollo de gemelos digitales que permitan mejorar la eficiencia operativa del proceso de RCN.
- Integrar métricas de huella de carbono en la operación de los procesos de refinería

- Evaluar optimización conjunta proceso–energía–emisiones del proceso de RCN.

De forma general, la implementación de estas metodologías puede orientarse a la optimización integral de refinerías complementando su evaluación mediante análisis de ciclo de vida, lo que permite cuantificar de manera sistemática los impactos operativos y ambientales para sustentar la toma de decisiones técnicas.

Referencias Bibliográficas

- Abdellatif, T. M. M., Ershov, M. A., Kapustin, V. M., Ali Abdelkareem, M., Kamil, M., & Olabi, A. G. (2021). Recent trends for introducing promising fuel components to enhance the anti-knock quality of gasoline: A systematic review. *Fuel*, 291. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120112>
- Abdolkarimi, V., Sari, A., & Shokri, S. (2022). Robust prediction and optimization of gasoline quality using data-driven adaptive modeling for a light naphtha isomerization reactor. *Fuel*, 328, 125304. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125304>
- Al-Jamimi, H. A., BinMakhashen, G. M., Deb, K., & Saleh, T. A. (2021). Multiobjective optimization and analysis of petroleum refinery catalytic processes: A review. *Fuel*, 288, 14. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119678>
- Alcántar González, F. S., Elizalde Segovia, R., Olvera Santos, M. G., López Herrera, D., & Cruz Gómez, M. J. (2020). Análisis del contenido de benceno en las gasolinas y estimación de emisiones de este compuesto al ambiente. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 36(2). <https://doi.org/10.20937/rica.53402>
- Anabtawi, J. A. (1998). Evaluation of naphtha reforming catalysts by accelerated deactivation tests. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 63(1), 143-150. <https://doi.org/10.1007/BF02475443>
- Antos, G. J., Aitani, A. M., & Parera, J. M. (2004). *Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology* (I. A. R. R. Marcel Dekker, Ed. Second ed.).
- Arani, H. M., Shirvani, M., Safdarian, K., & Dorostkar, E. (2009). Lumping procedure for a kinetic model of catalytic naphtha reforming. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 26, 723 - 732.
- Arani, H. M., Shirvani, M., Safdarian, K., & Dorostkar, E. (2011). Erratum: Lumping procedure for a kinetic model of catalytic naphtha reforming (Brazilian Journal of Chemical Engineering (2009) 26:04 (726)) [Erratum]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28(2), 351. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000200020>
- ASTM. (2007). Standard Test Method for Hydrocarbon Types, Oxygenated Compounds and Benzene in Spark Ignition Engine Fuels by Gas Chromatography. In (pp. 9).
- Atarianshandiz, M.; McAuley, K.B.; Shahsavand, A. Modeling and parameter tuning for continuous catalytic reforming of naphtha in an industrial reactor system. *Process* 2023, 11, 2838. <https://doi.org/10.3390/pr11102838>
- Aznárez, A., Korili, S. A., & Gil, A. (2024). Progress and recent novelties in naphtha reforming catalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(5), 113066. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113066>
- Baghalha, M., Mohammadi, M., & Ghorbanpour, A. (2010). Coke deposition mechanism on the pores of a commercial Pt-Re/ γ -Al₂O₃ naphtha reforming catalyst. *Fuel Processing Technology*, 91(7), 714-722. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.02.002>
- Boukezoula, T. F., Bencheikh, L., & Belkhiat, D. E. C. (2020). A heterogeneous model for a cylindrical fixed bed axial flow reactors applied to a naphtha reforming process with a non-uniform catalyst distribution in the pellet [Article]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 131(1), 335-351. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01851-3>
- Ciapetta, F. G., & Wallace, D. N. (1972). Catalytic naphtha reforming [Article]. *Catalysis Reviews*, 5(1), 67-158. <https://doi.org/10.1080/01614947208076866>
- Duchêne, P., Mencarelli, L., & Pagot, A. (2020). Optimization approaches to the integrated system of catalytic reforming and isomerization processes in petroleum refinery.

- Computers & Chemical Engineering*, 141.
<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.107009>
- Ebrahimian, S., & Iranshahi, D. (2020). Modeling and optimization of thermally coupled reactors of naphtha reforming and propane ammoxidation with different feed distributions [Article]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 129(1), 315-335. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01682-x>
- Elizalde, I., & Ancheyta, J. (2015). Dynamic modeling and simulation of a naphtha catalytic reforming reactor [Article]. *Applied Mathematical Modelling*, 39(2), 764-775. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2014.07.013>
- Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016, Especificaciones de calidad de los petrolíferos., 38 (2016).
- EPA, E. P. A. (2006). *Emission Factor Documentation for AP-42 Section 7.1 Organic Liquid Storage Tanks Final Report*. Retrieved from <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P100NVV2.txt>
- Figoli, N. S., Beltramini, J. N., Ouerini, C. A., & Parera, J. M. (1985). Measurement of activity decay of naphtha reforming catalyst [Article]. *Applied Catalysis*, 15(1), 41-47. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81485-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81485-2)
- Gu, Y., Pan, Y., Wei, Q., Zhao, T., Wang, W., Hu, Y., Miao, L., Lin, H., Wang, Z., & Li, Z. (2026). Ice template steam-assisted synthesis of multistage porous ZSM-5 boosts catalytic reforming of plastics to produce aromatics. *Applied Catalysis A: General*, 711, 120770. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2025.120770>
- Guo, Y., Wang, H., Li, L., Sun, X., & Li, S. (2026). Real-time optimization of continuous catalytic reforming using transfer learning and reinforcement learning for feedstock variability. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 179, 106419. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2025.106419>
- Gutiérrez Pulido, H.; De la Vara Salazar, R. *Análisis y Diseño de Experimentos*, 2nd ed.; McGraw-Hill/ Interamericana Eds.: Mexico City, Mexico, 2008; pp. 384–420.
- Hienuki, S. (2017). Environmental and socio-economic analysis of naphtha reforming hydrogen energy using input-output tables: A case study from Japan. *Sustainability (Switzerland)*, 9(8), 16, Article 1376. <https://doi.org/10.3390/su9081376>
- Hongjun, Z., Mingliang, S., Huixin, W., Zeji, L., & Hongbo, J. (2010). Modeling and simulation of moving bed reactor for catalytic naphtha reforming [Article]. *Petroleum Science and Technology*, 28(7), 667-676. <https://doi.org/10.1080/10916460902804598>
- Hou, W., Su, H., Mu, S., & Chu, J. (2007). Multiobjective optimization of the industrial naphtha catalytic reforming process [Article]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 15(1), 75-80. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(07\)60036-6](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(07)60036-6)
- Ipeghan Jonathan Otaraku, Ishioma Laurene Egun. (2017). Optimization of Hydrogen Production from Nigerian Crude Oil Samples Through Continuous Catalyst Regeneration (CCR) Reforming Process Using Aspen Hysys. *American Journal of Applied Chemistry*, 5(5), 69-72. <https://doi.org/10.11648/j.ajac.20170505.11>
- Iranshahi, D., Karimi, M., Amiri, S., Jafari, M., Rafiei, R., & Rahimpour, M. R. (2014). Modeling of naphtha reforming unit applying detailed description of kinetic in continuous catalytic regeneration process. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(9), 1704-1727. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.12.012>
- Jafari, M., Rafiei, R., Amiri, S., Karimi, M., Iranshahi, D., Rahimpour, M. R., & Mahdiyar, H. (2013). Combining continuous catalytic regenerative naphtha reformer with thermally coupled concept for improving the process yield. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25), 10327-10344. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.039>

- Jess, A., Hein, O., & Kern, C. (1999). Deactivation and Decoking of a Naphtha Reforming Catalyst. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 126, pp. 81-88).
- Jiang, H., Li, Z., Sun, Y., Jiang, S., & Tian, J. (2022). Optimization of the Countercurrent Continuous Reforming Process Based on Equation-Oriented Modeling and the SQP Algorithm. *ACS Omega*, 7(2), 1757-1771.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04651>
- Jiang, H., Sun, Y., Jiang, S., Li, Z., & Tian, J. (2021). Reactor Model of Counter-Current Continuous Catalyst-Regenerative Reforming Process toward Real Time Optimization. *Energy & Fuels*, 35(13), 10770-10785.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00812>
- Li, Z., Ying, Y., Yang, M., Zhao, L., Zhao, L., & Du, W. (2022). Monitoring and path optimization of catalytic reformer in a refinery: Principal component analysis and A* algorithm application. *Expert Systems with Applications*, 209, 118358.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eswa.2022.118358>
- Liu, Y., Lu, S., Yan, X., Gao, S., Cui, X., & Cui, Z. (2020). Life cycle assessment of petroleum refining process: A case study in China. *Journal of Cleaner Production*, 256. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120422>
- Ma, X. C., He, C., Chen, Q. L., & Zhang, B. J. (2024). Modeling and optimization for the continuous catalytic reforming process based on the hybrid surrogate optimization model. *Computers & Chemical Engineering*, 191, 108841.
<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2024.108841>
- Mehraban, M., & Hashemi Shahraki, B. (2019). A mathematical model for decoking process of the catalyst in catalytic naphtha reforming radial flow reactor [Article]. *Fuel Processing Technology*, 188, 172-178.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.01.016>
- Mohaddecy, R. S., & Sadighi, S. (2014). Developing a steady-state kinetic model for industrial scale semi-regenerative catalytic naphtha reforming process [Article]. *Kemija u industriji/Journal of Chemists and Chemical Engineers*, 63(5-6), 149-154.
<https://doi.org/10.15255/KUI.2013.009>
- Mohebi, A. R., Najafi, F., Mozaffarian, M., Dabir, B., & Esmaeilian Amrabadi, N. (2024). Fluid dynamics and erosion analysis in industrial naphtha reforming: A CFD-DPM simulation approach. *Powder Technology*, 436, 119417.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2024.119417>
- Mustafa, J., Ahmad, I., Ahsan, M., & Kano, M. (2017). Computational fluid dynamics based model development and exergy analysis of naphtha reforming reactors [Article]. *International Journal of Exergy*, 24(2-4), 344-363.
<https://doi.org/10.1504/IJEX.2017.087696>
- Oware Sarfo, K., Clauser, A. L., Santala, M. K., & Árnadóttir, L. (2021). On the atomic structure of Pt(111)/ γ -Al₂O₃(111) interfaces and the changes in their interfacial energy with temperature and oxygen pressure. *Applied Surface Science*, 542, 148594. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148594>
- Oyekan, S. O. (2019). *Catalytic Naphtha Reforming Process*. CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781315270319>
- Pishnamazi, M., Nakhjiri, A. T., Rezakazemi, M., Marjani, A., & Shirazian, S. (2020). Mechanistic modeling and numerical simulation of axial flow catalytic reactor for naphtha reforming unit [Article]. *PLoS ONE*, 15(11 November), Article e0242343.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0242343>
- Rahimpour, M. R., Jafari, M., & Iranshahi, D. (2013). Progress in catalytic naphtha reforming process: A review [Review]. *Applied Energy*, 109, 79-93.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.080>

- Rodríguez, M. A., & Ancheyta, J. (2011). Detailed description of kinetic and reactor modeling for naphtha catalytic reforming [Article]. *Fuel*, 90(12), 3492-3508. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.05.022>
- Romo, D. (2016). Refinación de Petróleo en México y Perspectiva de la Reforma Energética. *Problemas del Desarrollo*, 47(187), 139-164. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rpd.2016.10.005>
- Sadighi, S., & Mohaddecy, R. S. (2013). Predictive modeling for an industrial naphtha reforming plant using artificial neural network with recurrent layers [Article]. *International Journal of Technology*, 4(2), 102-111. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v4i2.106>
- Said-Aizpuru, O., Allain, F., Diehl, F., Farrusseng, D., Joly, J. F., & Dandeu, A. (2020). A naphtha reforming process development methodology based on the identification of catalytic reactivity descriptors [Review]. *New Journal of Chemistry*, 44(18), 7243-7260. <https://doi.org/10.1039/c9nj05349b>
- Samimi, A., Zarinabadi, S., Kootenaei, A. H. S., Azimia, A., & Mirzaeia, M. (2020). Kinetic Overview of Catalytic Reforming Units (Fixed and Continuous Reforming). *Chemical Methodologies* 4, 245-257. <https://doi.org/10.33945/SAMI/CHEMM.2020.3.3>
- Shakor, Z. M., AbdulRazak, A. A., & Sukkar, K. A. (2020). A Detailed Reaction Kinetic Model of Heavy Naphtha Reforming. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 45(9), 7361-7370. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04376-y>
- Shearston, J. A., & Hilpert, M. (2020). Gasoline Vapor Emissions During Vehicle Refueling Events in a Vehicle Fleet Saturated With Onboard Refueling Vapor Recovery Systems: Need for an Exposure Assessment. *Front Public Health*, 8, 18. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00018>
- Shi, Y., Zhong, W., Peng, X., He, K., & Xue, D. (2025). Molecular management in continuous catalytic reforming operations by enhanced aromatics production through transformer-driven entropy maximization reconstruction. *Chemical Engineering Science*, 309, 121359. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2025.121359>
- Tirado, A. (2025). Kinetic modeling of naphtha catalytic reforming reactions. En *Encyclopedia of Fuel Processing Technology* (1.^a ed., Vol. 3, pp. 309). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-34088-8.00005-7>.
- Speight, J. G., & Baki, Ö. (2002). *Petroleum Refining Processes*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b17048>
- Trueba, M., & Trasatti, S. P. (2005). γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *Eur. J. Inorg. Chem*, 3393–3403. <https://doi.org/DOI:10.1002/ejic.200500348>
- Wang, L., Li, D., Han, F., Zhu, Y., Zhang, M., & Li, W. (2018). Experimental optimization and reactor simulation of coal-derived naphtha reforming over Pt–Re/ Γ -Al₂O₃ using design of experiment and response surface methodology [Article]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 125(1), 245-269. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1403-3>
- Wei, M., Yang, M., Qian, F., Du, W., He, W., & Zhong, W. (2017). Dynamic Modeling and Economic Model Predictive Control with Production Mode Switching for an Industrial Catalytic Naphtha Reforming Process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(31), 8961-8971. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02610>
- Weifeng, H., Hongye, S., Shengjing, M., & Jian, C. (2007). Multiobjective Optimization of the Industrial Naphtha Catalytic Reforming Process Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.60421002). *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 15(1), 75-80. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(07\)60036-6](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(07)60036-6)

-
- Wu, J., Chen, G., Chen, A., Gao, Z., Wu, X., Cheng, H., Li, Y., Wang, Y., Qian, Z., Zhang, X., Xu, C., Chen, Z., & Zhang, L. (2025). Molecular-level modeling of naphtha continuous catalytic reforming process. *Chemical Engineering Science*, 309, 121430. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2025.121430>
- Yi, X., Zhang, P., & Hu, C. (2020). Detailed description of the mathematical modeling of the catalytic naphtha reforming process dynamics. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*,
- Yukesh Kannah, R., Kavitha, S., Preethi, Parthiba Karthikeyan, O., Kumar, G., Dai-Viet, N. V., & Rajesh Banu, J. (2021). Techno-economic assessment of various hydrogen production methods - A review. *Bioresour Technol*, 319, 124175. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124175>
- Yusuf, A. Z., Aderemi, B. O., Patel, R., & Mujtaba, I. M. (2019). Study of industrial naphtha catalytic reforming reactions via modelling and simulation. *Processes*, 7(4), Article 192. <https://doi.org/10.3390/pr7040192>
- Yusuf, A. Z., John, Y. M., Aderemi, B. O., Patel, R., & Mujtaba, I. M. (2019). Modelling, simulation and sensitivity analysis of naphtha catalytic reforming reactions. *Computers and Chemical Engineering*, 130, 1-16, Article 106531. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.106531>
- Yusuf, A. Z., John, Y. M., Aderemi, B. O., Patel, R., & Mujtaba, I. M. (2020). Effect of hydrogen partial pressure on catalytic reforming process of naphtha *Computers and Chemical Engineering*, 143, Article 107090. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.107090>
- Zainullin, R. Z., Zagoruiko, A. N., Koledina, K. F., Gubaidullin, I. M., & Faskhutdinova, R. I. (2020). Multi-Criterion Optimization of a Catalytic Reforming Reactor Unit Using a Genetic Algorithm. *Catalysis in Industry*, 12(2), 133-140. <https://doi.org/10.1134/s2070050420020129>
- Zapf, F.; Wallek, T. Case-study of a flowsheet simulation using deep-learning process models for multi-objective optimization of petrochemical production plants. *Comp. Chem. Eng.* 2022, 162, 107823. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2022.107823>

Anexo 1 | Participación en eventos académicos

Se realizó una presentación en congreso del AMIDIQ 2021.



ANÁLISIS DE RUTAS DE MEJORA OPERATIVA EN EL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTA

Fabiola Velázquez-Alonso^{a,b}, César A. González-Ramírez^{a*}, Elena M. Otazo-Sánchez^c, José R. Villagómez-Ibarra^d, Martín Hernández-Juárez^e y Fidel Vizcaino-García^f

^aÁrea Académica de Química, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, Hgo., 42184, México.
cramirez@uah.edu.mx

^bDepartamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico Nacional de México Campus Pachuca, Carr. México-Pachuca Km. 87.5, Col. Venta Prieta, Pachuca, Hgo., 42080, México.
fabiola.va@pachuca.tecnm.mx

^cPetróleos Mexicanos, Subdirección de Producción de Petrolíferos, Refinería "Ing. Antonio M. Amor", Tierra Blanca No. 400, Col. Bellavista, Salamanca, Gto., 36730, México.

Resumen

En este trabajo se realizó un análisis de rutas de transición entre un Estado Operativo Inicial (EOI) y un Estado Operativo Objetivo (EOO) para mejorar la calidad de los productos de la Reformación Catalítica de Naftas (RCN). Se analizaron diversas corridas de simulación del modo Semi-Regenerativo (SR) del proceso, a distintas condiciones de temperatura y de la relación de alimentación Hidrógeno/Hidrocarburos (H_2/HC), para determinar su efecto sobre las variables objetivo, que fueron: a) el Número de Octano (RON), b) la concentración de aromáticos producidos (% Aromáticos) y la pureza del hidrógeno generado (% H_2). Se propusieron tres modelos estadísticos de superficie de respuesta de segundo grado que se usaron para predecir los valores de las variables objetivo, generando una matriz de datos utilizada para evaluar 4 rutas de transición operativa. El criterio de jerarquización, a lo largo de cada ruta, fue el promedio total de cada variable objetivo. Finalmente, se compararon los resultados de cada ruta y se seleccionó aquella que mostró los mejores valores globales de las variables objetivo.

Introducción

El impacto ambiental, generado por el uso de combustibles fósiles, ha motivado la emisión de regulaciones que obligan a las empresas petroleras a mejorar su operación para producir combustibles limpios [1]. Se estima que las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) generadas por el sector energético aumenten entre un 20 y 30% antes de 2040, con ello, surgen nuevas regulaciones que especifican las propiedades y características de los productos petrolíferos [2].

Para dar cumplimiento a, la industria de la refinación en México tiene la necesidad de mejorar sus procesos ya existentes para aumentar la calidad de combustibles [3], siendo la producción de gasolinas reformuladas con bajo contenido de benceno y alto octanaje el reto principal en la producción de combustibles. Una disminución en la generación de emisiones contaminantes por el uso y manejo de combustibles se puede determinar mediante la implementación de nuevas técnicas de optimización operativa para aumentar la calidad en la gasolina. Las mejoras logradas se pueden aplicar para una operación sustentable del proceso.

La Reformación Catalítica de Naftas (RCN) es uno de los procesos más importantes en una refinería, ya que de éste depende la producción de gasolinas de alto octanaje [4]. Dado que, el octanaje es una propiedad antidetonante de la gasolina, en los motores de combustión interna, es importante analizar todas las estrategias operativas que puedan implementarse para mejorar su calidad aumentando su número RON y la concentración de compuestos aromáticos en los productos reformados [5].

Metodología

El análisis se inició con la definición de las variables del proceso, estableciendo un flujo de alimentación de 90,100 kg/h, variando la temperatura desde 450 °C hasta 525 °C, con una relación Hidrógeno/Hidrocarburo (H_2/HC) de 4 a 6 y fijando la presión a 400 kPa. Con estos parámetros operativos se realizaron diversas simulaciones en ASPEN HYSYS®, empleando el módulo para Reformación en modo Semi-Regenerativo (Figura 1) con cuatro reactores en serie, los casos de simulación estudiados se muestran en la Tabla 1.

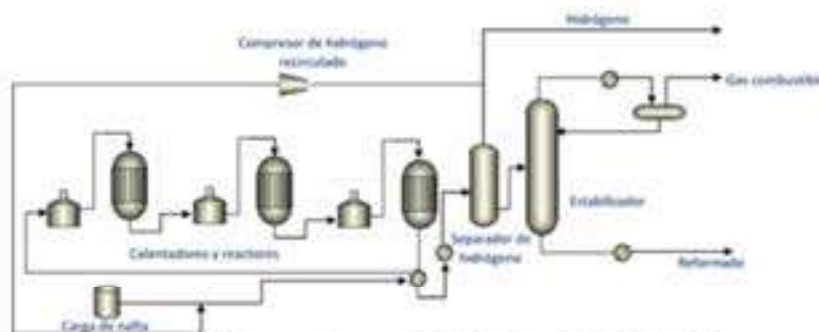


Figura 1. Diagrama del proceso SR de Reformación de Naftas [6]

Tabla 1. Condiciones de simulación

Caso	Temperatura (°C)	Relación H_2/HC	Caso	Temperatura (°C)	Relación H_2/HC
1	450	4	9	490	6
2	450	5	10	510	4
3	450	6	11	510	5
4	470	4	12	510	6
5	470	5	13	525	4
6	470	6	14	525	5
7	490	4	15	525	6
8	490	5			

Con los resultados de la simulación, se realizó un análisis estadístico de los datos para estimar modelos estadísticos de superficie de respuesta que permitieron interpolar la influencia de las variables operativas sobre las variables objetivo. Posteriormente se generaron gráficos de las superficies de respuesta para ubicar el EOI y definir el EOO para la mejora del proceso. A lo largo de cada ruta, se determinaron los valores puntuales de cada variable objetivo y sus promedios globales por ruta. Por último, se jerarquizaron las rutas operativas basándose en los criterios de selección de aquellas con los mejores resultados globales en los promedios de las variables objetivo.

Resultados

La ecuación (1) representa, de forma general, cada modelo estadístico de superficie de respuesta que fue propuesto para el cálculo de las variables objetivo. Las ecuaciones (1.a) y (1.b) corresponden a los vectores de las variables operativas y las variables objetivo, respectivamente.

$$Y_{obj,i} = m_1X_1 + m_2X_1^2 + m_3X_2 + m_4X_2^2 + m_5X_1X_2 + b \quad (1)$$

$$X_i = [T, H_2/HC] \quad (1.a)$$

$$Y_{obj,i} = [RON, \% \text{Aromáticos}, \%H_2] \quad (1.b)$$

Los resultados del modelo estadístico, que fue propuesto para el número de octano (RON), se representan en la Figura 2 y se identifican las condiciones para el EOI y el EOO (Tabla 2), entre los que se establecen las posibles rutas de transición. Los resultados del modelo estadístico, que fue propuesto para la concentración de aromáticos, y pureza de hidrógeno producido, se representan en la Figura 4 y 5, respectivamente.

Tabla 2. Condiciones de estados operativos.

Variable operativa	EOI	EOO
Presión (KPa)	400	400
Temperatura (°C)	450	525
Relación H ₂ /HC	6	4

Con base en los gráficos de superficie de respuesta, se identifica que las condiciones operativas que favorecen la para producción de un producto reformado con alto índice de octano se dan a una temperatura cerca a 525 °C y una relación H₂/HC de 4.

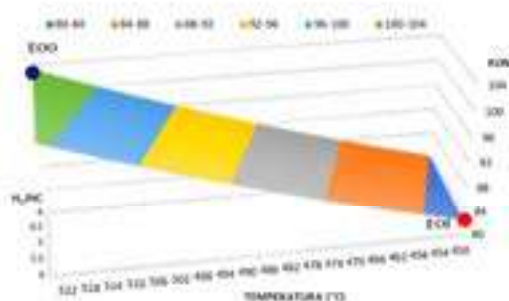


Figura 2. Superficie de respuesta para el RON.

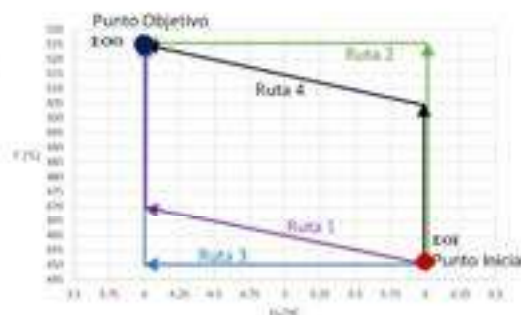


Figura 3. Rutas de transición para la mejora operativa

En la Figura 3 se esquematizan las rutas de transición operativa. La ruta 1 inicia con una rampa simultánea de temperatura de 450 °C a 470 °C, con disminución en la H₂/HC de 6 a 4, seguida de un incremento de temperatura hasta 525 °C. La ruta 2 inicia con un incremento de temperatura de 450 °C a 525 °C, seguido de una disminución de la H₂/HC de 6 a 4. La ruta 3 inicia con una disminución de la H₂/HC de 6 a 4, seguida de un incremento de temperatura de 450 °C a 525 °C.

La ruta 4 inicia con el incremento de la temperatura de 450 °C a 505 °C, seguido de una rampa simultánea de incremento de temperatura de 505 °C a 525 °C y la disminución en la H₂/HC de 6 a 4. El criterio de análisis, evaluado a lo largo de cada ruta, fue el promedio de la variable objetivo en cada caso (RON, % Aromáticos y % H₂).

Los resultados obtenidos para las variables objetivo se mencionan en la Tabla 3, la ruta 1 favorece la producción de aromáticos en 29.423 %, alcanzando un % de hidrógeno y un octanaje de 82.649 y 92.835, respectivamente. El mejor número de octano se logra con la ruta 2 con un valor de 93.275, sin embargo, una comparación con las rutas 1, 3 y 4 determinó que se obtiene el menor % de hidrógeno con 80.888. El mayor % de hidrógeno se obtiene con la ruta 3, al mismo tiempo que se disminuye el índice de octano en 91.001. Un análisis similar determinó que el menor % de aromáticos se obtiene en la ruta 4, con un porcentaje de 27.139.

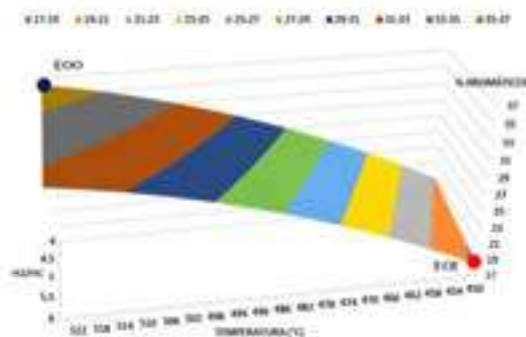


Figura 4. Superficie de respuesta para la producción de aromáticos.

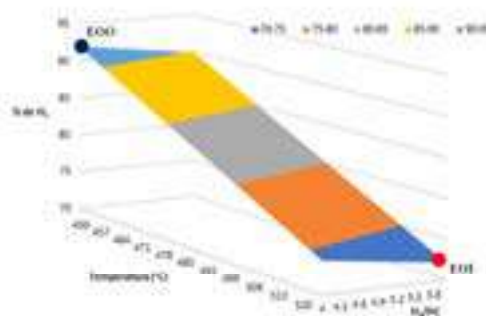


Figura 5. Superficie de respuesta para lograr una mayor pureza de hidrógeno producido.

Se realizó una evaluación y jerarquización de las rutas de transición, los resultados mostrados en la Tabla 4 determinaron que la mejor ruta es la número 1, la cual permite obtener un producto reformado con un número de octano de 92.835, y 29.423 % de aromáticos, además de una calidad el hidrógeno producido de 82.649 %.

Tabla 3. Promedio de resultados de las variables objetivo

Ruta	RON	% H ₂	% Aromáticos
1	92.835	82.649	29.423
2	93.275	80.888	28.215
3	91.001	84.546	27.654
4	91.326	81.147	27.139

Tabla 4. Jerarquización de las rutas de transición

Objetivo	Ruta 1	Ruta 2	Ruta 3	Ruta 4
RON	2	1	4	3
% Aromáticos	1	2	3	4
% H ₂	2	4	1	3
Σ	5	7	8	10

Conclusiones

De acuerdo con los datos de las Tablas 3 y 4, se determinó que, para realizar la transición manteniendo el más alto valor promedio del RON es mejor la Ruta 2, para alcanzar el mayor promedio en la calidad del hidrógeno producido (% H₂), se tiene la mejor transición con la Ruta 1, la ruta que mantiene el mayor promedio del contenido de compuestos aromáticos es la número 3. Haciendo una jerarquización y ponderación final se determina que la mejor ruta de transición operativa es la número 1. Por lo tanto, la recomendación para la transición es operar ejecutando, inicialmente, una rampa simultanea de temperatura de 450 °C a 470 °C, con una disminución en la H₂/HC de 6 a 4, seguida de un incremento en la temperatura

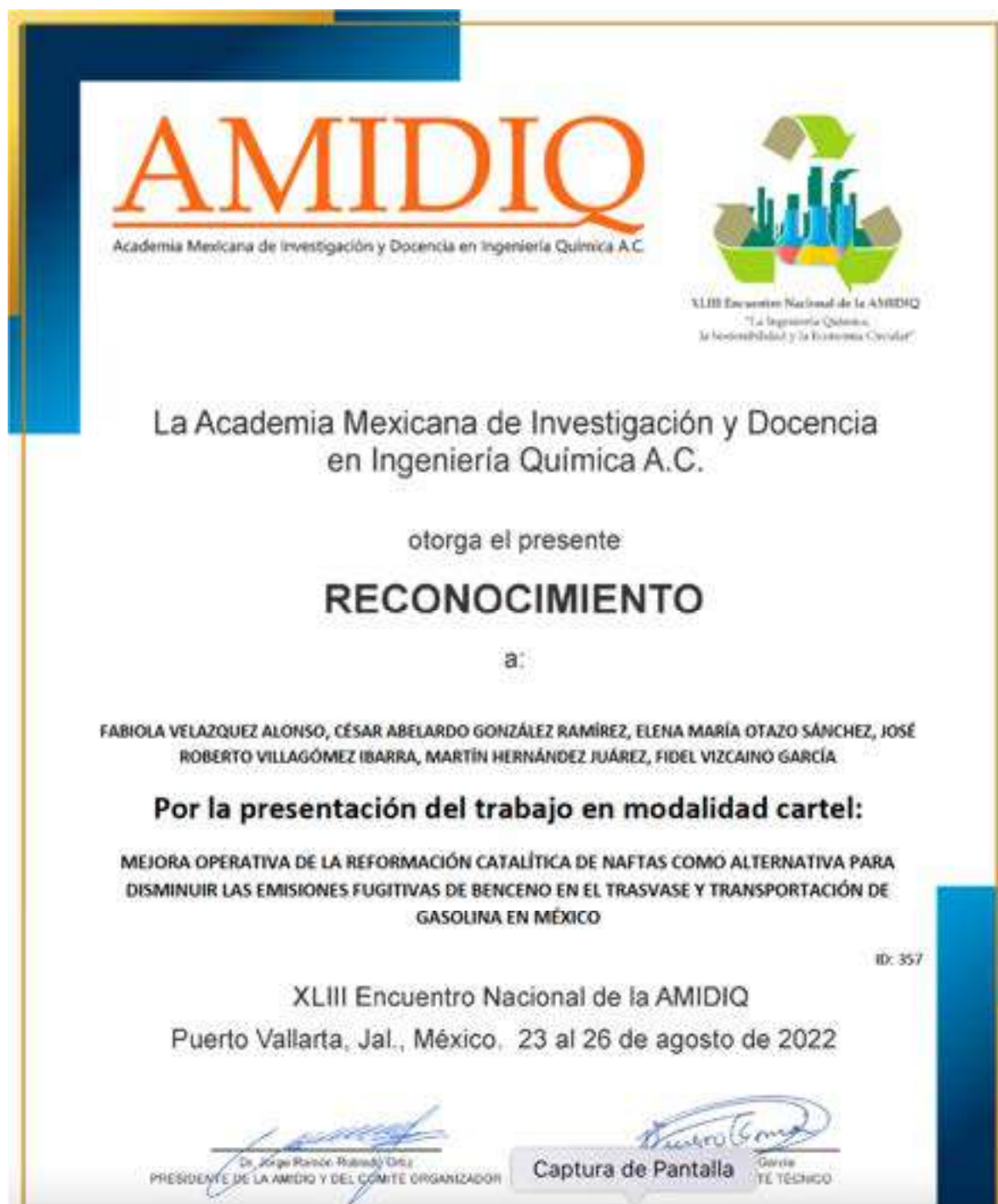
de 470 °C a 525 °C, manteniendo la H₂/HC en su valor de 4, alcanzando 92.835 en el RON, 82.649 % en la pureza de hidrógeno producido y una % de aromáticos de 29.423.

Un buen manejo en las condiciones de operación permite tener procesos con mayor confiabilidad operativa que permitan la producción de combustibles de mayor calidad, un mejor análisis puede realizarse considerando la producción de compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, lo cual permita visualizar cual es la concentración máxima permitida de compuestos indeseados.

Referencias

1. Rahimpour, M. R., Jafari, M., and Iranshahi, D. "Progress in Catalytic Naphtha Reforming Process: A review". *Applied Energy* 109 (2013) 79-93.
2. Hiemuki, S. (2017). "Environmental and socio-economic analysis of naphtha reforming hydrogen energy using input-output tables: A case study from Japan". *Sustainability* (2017), 9, 1376.
3. Rosno, D. "Refinación de Petróleo en México y Perspectiva de la Reforma Energética". *Problemas del Desarrollo*, 47(187), (2016), 139-164
4. Wei, M., Yang, M., Qian, F., Du, W. "Optimization of Catalytic Naphtha Reforming Process Based on Modified Differential Evolution Algorithm". *IFAC-PapersOnLine* 48-8 (2015) 373-378.
5. Boukezoula, T. F., Bencheikh, L., Belkhat, D. E. C. "A heterogeneous model for a cylindrical fixed bed axial flow reactors applied to a naphtha reforming process with a non-uniform catalyst distribution in the pellet.". *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 131(1) (2020), 335-351.
6. Yusuf, A. Z., John, Y. M., Aderemi, B. O., Patel, R., and Mujtaba, I. M. "Effect of hydrogen partial pressure on catalytic reforming process of naphtha". *Computers and Chemical Engineering*, 143. (2020),107090

Presentación en congreso 2022.



Memorias del XLIII Encuentro Nacional de la AMBIOQ
23 al 26 de agosto de 2022

MEJORA OPERATIVA DE LA REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTA COMO ALTERNATIVA PARA DISMINUIR LAS EMISIONES FUGITIVAS DE BENCENO EN EL TRASVASE Y TRANSPORTACIÓN DE GASOLINA EN MÉXICO

Fabiola Velázquez-Alonso^{1,2}, César A. González-Ramírez³, Elena M. Otazo-Sánchez⁴, José R. Villagómez-Ibarra⁵, Martín Hernández-Juárez⁶ y Fidel Vizcaino-García⁷

¹Área Académica de Química, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, Hgo., 42184, México.

²cramirez@uah.edu.mx

³Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Pachuca, Carr. México-Pachuca Km. 87.5, Col. Venta Prieta, Pachuca, Hgo., 42080, México.

⁴Petróleos Mexicanos, Subdirección de Producción de Petrolíferos, Refinería "Ing. Antonio M. Amar", Tierra Blanca No. 400, Col. Bellavista, Salamanca, Gto., 36730, México.

Resumen

Una nueva tendencia en la Reformación Catalítica de Naftas (RCN) requiere la disminución de los hidrocarburos aromáticos indeseados en cumplimiento con las nuevas normativas referentes al contenido de benceno (2% v/v), manteniendo, al mismo tiempo, un índice de octano alto, teniendo esta disyuntiva como un desafío para la industria de la refinación petrolera durante la producción de gasolina de alto octanaje y reformulada con bajo contenido de benceno. En este trabajo se plantea un balance de emisiones de benceno por trasvase y transportación de gasolinas en México, con un flujo estimado total de emisiones de 0.647 MBD, considerando los factores por pérdidas evaporativas. Con el fin de minimizar dichas emisiones se analizan las condiciones operativas del proceso de RCN que permitan la producción de gasolina de mayor calidad con menor contenido de benceno.

Introducción

El consumo de combustibles derivados del petróleo es una de las causas del cambio climático, ocasionando un problema mundial por las emisiones generadas tanto en los procesos de producción como en el uso como fuente de energía y de transporte [1], provocando impactos negativos en el medio ambiente y en la salud pública, especialmente en las áreas metropolitanas donde la concentración vehicular es alta.

Considerando que el 85 % de las emisiones totales de benceno son atribuidas al uso de combustibles surge la necesidad de mejorar la calidad de gasolinas, dando cumplimiento a lo estipulado en la norma NOM-016-CRE-2016, en donde se enfatiza en la concentración máxima de benceno, ya que, al ser un compuesto volátil, se evapora a la atmósfera y afecta a la población [2]. La optimización del proceso de RCN enfocada en la disminución de benceno en naftas reformadas es una alternativa viable que permita disminuir el contenido de benceno en la producción de gasolinas.

Metodología

1. Balance de benceno

Para la elaboración del balance de materia se consideró que en México se extraen 1,678 Miles de Barriles Diarios (MBD) de crudo, procesando el 32.28% en refinerías, adicionalmente, se cuenta con 643 MBD de gasolinas importadas, aproximadamente [3]. Datos reportados por Petróleos Mexicanos, establecen que la transportación de gasolinas se lleva a cabo por medio de ductos, pipas, buque y tren, estos datos se muestran en la Tabla 1. De igual forma se consideraron factores asociados con pérdidas evaporativas durante el almacenamiento y distribución de gasolinas (ver la Tabla 2).

Tabla 1. Transportación de gasolinas en México [3]

Medio de transporte	% de transportación
Ductos	65
Pipas	26
Buques	6
Tren	3

Tabla 2. Factores de evaporación

Evaporación durante:	% de pérdida	Fuente
Almacenamiento en tanques	0.8	[4]
Transporte en ductos	2.5	[4]
Otros medios de transporte	0.4	[5]
Despacho en estaciones	0.5	[5]

Se establecieron ecuaciones del balance de materia para cuantificar el total de emisiones de benceno generadas, algunas de ellas se describen a continuación, en donde G es el volumen producido de gasolina en MBD, F se refiere al flujo total de gasolina en MBD, x_{benceno} es la fracción volumétrica contenida de benceno y E_{benceno} corresponde a las emisiones de benceno MBD.

$$G_{\text{producción}} = \text{Crudo}_{\text{procesado en refinerías}} (\% \text{ Prod. de gasolinas}) \quad (\text{Ec. 1})$$

$$F_{\text{gasolina}} = G_{\text{producción}} x_{\text{benceno}} + G_{\text{importada}} x_{\text{benceno}} \quad (\text{Ec. 2})$$

$$E_{\text{benceno}} = (x_{\text{benceno}} + x_{\text{benceno}}) \text{Factor de emisión} \quad (\text{Ec. 3})$$

2. Simulación del proceso

Se realizaron simulaciones del proceso de Reformación Catalítica de Naftas (RCN), considerando una configuración de Regeneración Continua de Catalizador (CCR), como el que se muestra en la Figura 1, las condiciones de proceso se enlistan en la Tabla 3, adicionalmente, se consideró Nafta Hidrotadaada cuyas propiedades se mencionan en la Tabla 4.

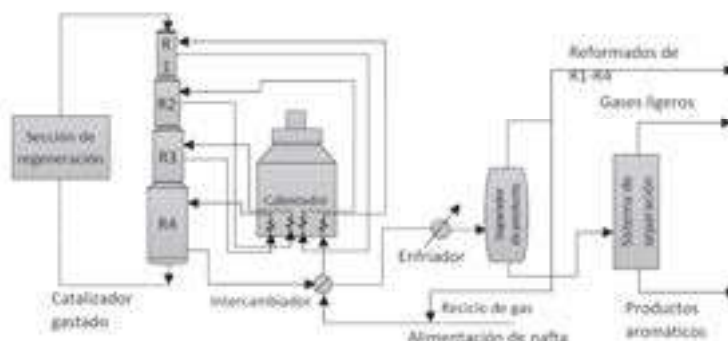


Figura 1. Diagrama del proceso CCR de Reformación de Naftas [6]

Tabla 3. Condiciones operativas [7].

Variable	Unidad	Valor
Temperatura (T)	°C	450-525
Relación H ₂ /HC	mol/mol	2-6
Flujo de alimentación	kg/h	90,100-126,140

Tabla 4. Condiciones de alimentación.

Especificaciones generales	RON: 75.25 MON: 66.51 Densidad: 0.7518 g/ml
Componente	% vol.
Naftenos	24.78
i-parafinas	39.67
n-parafinas	22.28
Olefinas	0.34
Atomáticos	12.91

3. Mejora operativa para la disminución del contenido de benceno en nafta reformada

Basado en los datos de simulación obtenidos, se establecieron Rutas de Transición Operativa (RTO), que permitan disminuir el contenido de benceno en % volumen del producto reformado.

Resultados

En la Figura 2 se esquematiza una cadena de distribución de gasolina, identificando las posibles emisiones de benceno, considerando el 3% de contenido de benceno en gasolinas producidas en México y 0.75% para gasolinas importadas. Se estimaron 0.647 MBD de emisiones totales de benceno, asociadas al trasvase y transportación de gasolinas. Adicionalmente se analizaron diferentes escenarios operativos de

la RCN para estimar las emisiones de benceno a diferentes calidades de gasolina, estos resultados se muestran en la Tabla 5.

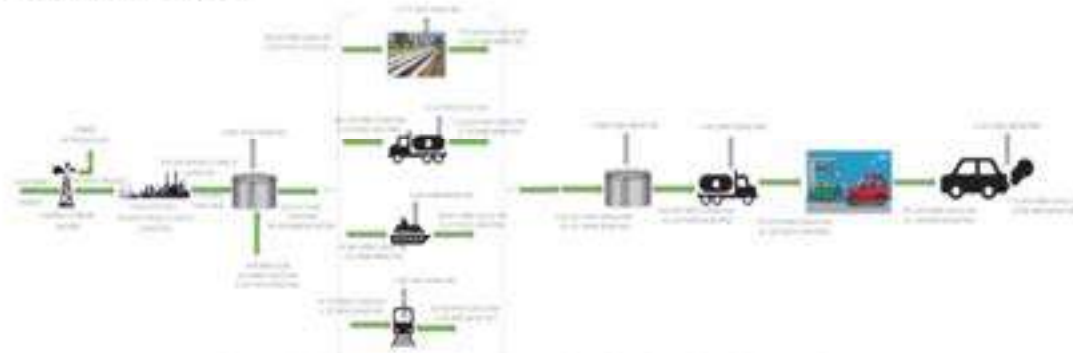


Figura 2. Balance de benceno en la producción y distribución de gasolinas.

Tabla 5. Análisis de escenarios para determinar emisiones de benceno

Contenido de benceno en gasolinas (% vol)	Benceno Total (MBD)	Emisiones (MBD)
2.5	9.622	0.588
2	8.662	0.530
1	6.742	0.412

MBD: Miles de Barriles Días

Con los resultados de la simulación, se realizó un análisis estadístico de los datos para estimar modelos estadísticos de superficie de respuesta que permitieron interpolar la influencia de las variables operativas sobre las variables objetivo. La ecuación (3) representa, de forma general, cada modelo estadístico de superficie de respuesta que fue propuesto para el cálculo de las variables objetivo. Las ecuaciones (3.a) y (3.b) corresponden a los vectores de las variables operativas y las variables objetivo, respectivamente.

$$Y_{obj,i} = m_1 X_1 + m_2 X_1^2 + m_3 X_2 + m_4 X_2^2 + m_5 X_1 X_2 + b \quad (3)$$

$$X_i = [T, H_2/HC] \quad (3.a)$$

$$Y_{obj,i} = [\%Benceno] \quad (3.b)$$

Una disminución en la concentración de benceno se da a una temperatura de 450 °C y relación H₂/HC de 2. Estos resultados pueden observarse en la superficie de respuesta de la Figura 3, en donde se identificaron las condiciones para cada Estado Operativo (ver la Tabla 6).

Tabla 6. Condiciones de Estado Operativo

Objetivo	Disminución en la concentración de benceno	
	Estado Operativo Inicial (EOI)	Estado Operativo Objetivo (EOO)
Temperatura (°C)	525	450
Relación H ₂ /HC (mol/mol)	6	2

Memorias del XLIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ
23 al 26 de agosto de 2022

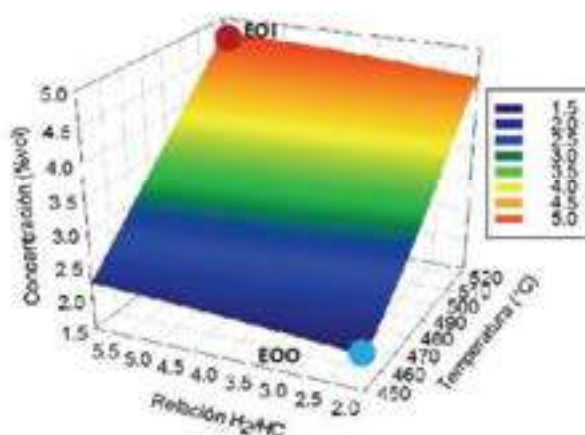


Figura 3. Superficies de respuesta para contenido de benceno.

Un segundo análisis basado en los objetivos operativos para la disminución del benceno producido arrojó las rutas identificadas en la Figura 4. La ruta 1 inicia con una disminución en la temperatura desde 525 °C hasta 450 °C, posteriormente una disminución en la H_2/HC de 6 a 2.

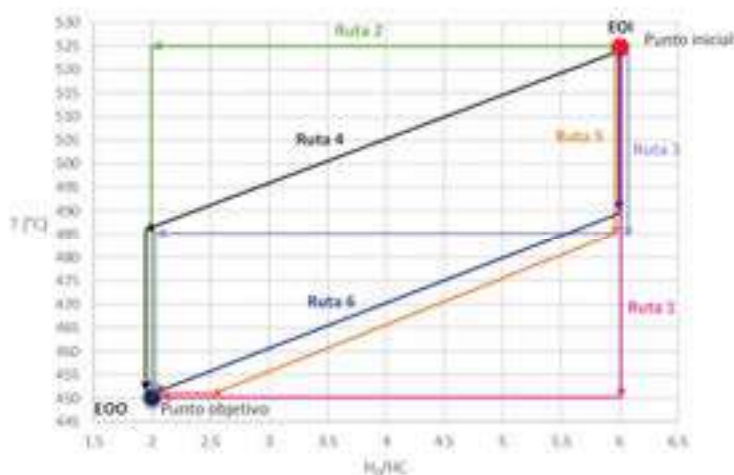


Figura 4. Rutas de transición para alcanzar los objetivos en la concentración de benceno.

La ruta 2 inicia con una disminución en la H_2/HC de 6 a 2 seguido de una disminución en la temperatura de 525 °C a 450 °C. En la ruta 3 se plantean tres pasos para llegar al EOO, iniciando con una disminución en la temperatura de 525 °C a 485 °C, seguido de una disminución en la H_2/HC de 6 a 2, finalizando con una disminución en la temperatura desde 485 °C hasta 450 °C. La ruta 4 inicia con una rampa simultánea para disminuir la temperatura de 525 °C a 485 °C, al mismo tiempo que se reduce la H_2/HC de 6 a 2, finalizando con una disminución en la temperatura desde 485 °C hasta 450 °C. La ruta 5 inicia con una disminución en la temperatura de 525 °C a 485 °C, seguido de una rampa simultánea para disminuir la

temperatura de 485 °C a 450, al mismo tiempo que se reduce la H₂/HC de 6 a 2.5, finalizando con una disminución en la H₂/HC de 2.5 a 2.0. Finalmente, la ruta 6 inicia con una disminución en la temperatura de 525 °C a 490 °C, seguido de una rampa simultánea para disminuir la temperatura de 490 °C a 450, al mismo tiempo que se reduce la H₂/HC de 6 a 2. Los resultados de los valores promedio en el % de benceno se muestran en la Tabla 7, estableciendo que, la ruta 1 favorece una disminución en la producción de benceno en 3.02 % vol.

Tabla 7. Promedio de resultados de las variables objetivo.

Ruta	1	2	3	4	5	6
% Benceno	3.02	3.76	3.35	3.33	3.37	3.43

Conclusiones

Asumiendo que la mayor parte de las emisiones atmosféricas de benceno se deben al vapor generado por transporte y uso de gasolinas, estas emisiones varían dependiendo con la calidad del combustible. De acuerdo con la NOM-016-CRE-2016, se establece un contenido máximo de benceno de 2% (v/v) y al realizar el estudio de escenarios en el balance de materia para estimar las emisiones fugitivas, se determina que es importante mejorar la calidad de la gasolina desde su proceso de producción mediante la optimización del proceso de RCN para disminuir el porcentaje de emisiones, pues si se producen gasolinas que contengan 1% (v/v) de benceno se disminuye de 0.647 a 0.412 MBD las emisiones fugitivas de benceno, es decir, se logra una disminución del 36.32% de dichas emisiones.

Como parte del análisis de RTO para favorecer la disminución del contenido de benceno en el producto reformado y a su vez incrementar la calidad del H₂ recirculado al proceso se determina que la mejor opción es la Ruta 1, iniciando con una decremento en la temperatura de 525 °C a 450 °C, seguido de la disminución en la H₂/HC de 6 a 2, logrando hasta este punto un contenido de benceno de 3.02 %vol. Por lo tanto, el análisis para la mejora operativa del proceso de RCN tiene que dirigirse hacia la sustentabilidad que permita producir gasolinas menos contaminantes, manteniendo un índice de octano rentable y teniendo como parámetro principal el contenido de benceno para la disminución de emisiones fugitivas contaminantes.

Referencias

- Liu, Y., Lu, S., Yan, X., Gao, S., Cui, X., & Cui, Z. (2020). Life cycle assessment of petroleum refining process: A case study in China. *Journal of Cleaner Production*, 256.
- Alcántar González, F. S., Elizalde Segovia, R., Olvera Santos, M. G., López Herrera, D., & Cruz Gómez, M. J. (2020). Análisis del Contenido de Benceno en las Gasolinas y Estimación de Emisiones de Este Compuesto al Ambiente. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 36(2).
- Secretaría de Energía (2019). Anuario Estadístico.
- EPA, E. P. A. (1997). *Emission Factor Documentation for AP-42, Organic Liquid Storage Tanks*, USA.
- Shearston, J. A., & Hilpert, M. (2020). Gasoline Vapor Emissions During Vehicle Refueling Events in a Vehicle Fleet Saturated With Onboard Refueling Vapor Recovery Systems: Need for an Exposure Assessment. *Front Public Health*, 8, 18.
- Weifeng, H., Hongye, S., Shengjing, M., & Jian, C. (2007). Multiobjective Optimization of the Industrial Naphtha Catalytic Reforming Process** Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.60421002). *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 15(1), 75-80. doi:10.1016/S1004-9541(07)60036-6
- Shakor, Z. M., AbdulRazak, A. A., & Sukkar, K. A. (2020). A Detailed Reaction Kinetic Model of Heavy Naphtha Reforming. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 45(9), 7361-7370. doi:10.1007/s13369-020-04376-y

Presentación en congreso 2023

AMIDIQ
Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.
otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a:

**FABIOLA VELAZQUEZ ALONSO, CESAR ABELARDO GONZALEZ RAMIREZ,
JESUS RAFAEL GARCIA CHAVEZ, OKIKOYO CORDOBA AMBROSIO,
SEBASTIAN FLORES SOTO.**

Por la presentación del trabajo:

**ANÁLISIS TRANSICIONAL MULTIVARIABLE PARA LA MEJORA OPERATIVA DE LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO EN EL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS**

En el área de **INGENIERÍA DE PROCESOS, SIMULACIÓN Y CONTROL** en
modalidad **CARTEL**
ID: 437

XLIV Encuentro Nacional de la AMIDIQ

UDLAP

Dr. Gregorio Hernández
Presidente del Comité Organizador

Dr. Jorge Renato Rodríguez-Olga
Fundación Nacional de la AMIDIQ

Dr. Yvonne Maribel Flores
Presidente del Comité Titular

Huixtli, Oaxaca, México 30 de mayo al 2 de junio de 2023

Memoria del XLIV Encuentro Nacional de la AMIQ
30 de mayo al 2 de junio de 2023

ANÁLISIS TRANSICIONAL MULTIVARIABLE PARA LA MEJORA OPERATIVA DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN EL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS

Fabiola Velázquez-Alonso^{1*}, César A. González-Ramírez², Jesús R. García Chávez³, Olinayo Córdoba-Ambrosio⁴ y Sebastián Flores-Soto⁴

¹Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico Nacional de México campus Pachuca, Carretera México-Pachuca, km 87.5, Col. Venta Prieta, Pachuca de Soto, Hgo., C.P. 42080, México.

²Área Académica de Química, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, Col. Carboneras, Carretera Pachuca-Tulancingo, km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hgo., C.P. 42184, México

Resumen

El hidrógeno producido en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas (RCN) es significativo en cantidad y en calidad, debido a su importancia, tanto para realimentar el propio proceso como para suministrar los procesos de hidrotreamiento, corriente abajo, en las refinerías actuales. En este trabajo se presenta un estudio por simulación de procesos utilizando Aspen HYSYS[®] para encontrar los modos de transición operativa que mejoren la producción y calidad del hidrógeno en la RCN. Las condiciones operativas analizadas fueron la relación de recirculación hidrógeno/hidrocarburo (H_2/HC) entre valores de 2 y 6 y la temperatura (T), entre 450 y 525 °C, para determinar la mejor ruta de transición operativa entre los estados inicial y óptimo local, aplicando métodos estadísticos de superficie de respuesta y la valoración de los criterios de mejora de calidad y cantidad en la producción del hidrógeno, a lo largo de los cambios operativos simulados.

Introducción

La RCN es un proceso que, además de producir nafta reformada, es una fuente importante de compuestos aromáticos e hidrógeno, cuya productividad está determinada por las condiciones operativas del proceso, tales como: la relación hidrógeno/hidrocarburos en la carga; la temperatura, la presión y la vida útil del catalizador. La RCN genera su propio hidrógeno y además lo forma como un subproducto valioso utilizado corriente abajo en la refinación petrolera para procesos de hidrotreamiento, hidrocraqueo e hidrodesulfuración.

La producción de hidrógeno depende de las reacciones de deshidrogenación en las que se forman olefinas y compuestos aromáticos, además de las reacciones de ciclación en las que se forman naftenos que posteriormente se integran a las reacciones de aromatización. Debido al gran número de reacciones y compuestos químicos que intervienen en la RCN, las condiciones operativas y el estado del catalizador empleado, juegan un papel importante en la mejora continua del proceso con el objetivo de producir hidrógeno de alta calidad en cantidades suficientes para mantener la rentabilidad tanto del mismo proceso como de los hidrotreamientos posteriores. Asimismo, dentro de los procesos de separación del reformado existen condiciones operativas que influyen directamente en la recuperación del hidrógeno y su realimentación o incorporación como una corriente de proceso con valor agregado.

En la RCN se tienen como variables principales la presión del reactor, su temperatura, la velocidad espacial y la relación molar hidrógeno-hidrocarburos [3]. Además, existe una gran diversidad de reacciones en el reformado catalítico, de las cuales la deshidrogenación de naftenos y aromatización de parafinas producen hidrógeno, mientras que el hidrocraqueo de n-parafinas es una reacción exotérmica y lo consume [2]. Las reacciones más rápidas, como la deshidrogenación, alcanzan el equilibrio termodinámico, mientras que las restantes son controladas por su cinética, teniendo que el aumento de la temperatura de reacción, con la reducción de la presión tienen un efecto positivo en la viabilidad termodinámica para la deshidrogenación de naftenos [1]. Por todo lo anterior resulta significativo el

análisis de las transiciones operativas durante la mejora continua del proceso de RCN teniendo como objetivo la producción del hidrógeno.

Metodología

Usando datos industriales que fueron simulados con ASPEN HYSYS[®] en su módulo REFSYS[®] del proceso de reformación catalítica de naftas, se establecieron distintas condiciones de operación para identificar las rutas de transición entre un estado operativo inicial (EOI) y el estado operativo óptimo (EOO), manteniendo durante la transición la mayor cantidad y calidad del hidrógeno producido, considerando las diversas reacciones que lo generan y lo consumen.

Las etapas metodológicas fueron: 1) se realizó un diseño experimental para las simulaciones del proceso; 2) se utilizaron los datos generados para construir un modelo estadístico multivariable que generó una superficie continua de respuesta; 3) se identificaron los estados operativos inicial y óptimo para analizar las diversas rutas de transición; 4) usando los criterios de mejora operativa se compararon los valores promedio de las variables objetivo a lo largo de cada ruta; 5) se compararon los resultados de cada ruta y se seleccionó aquella que permitió la transición con las mejores condiciones del proceso y 6) se establecieron las reglas heurísticas recomendadas para la transición operativa. La Tabla 1 muestra las condiciones operativas consideradas.

Tabla 18. Variables independientes y niveles para el diseño experimental en la simulación del proceso.

Variable	Unidades	Niveles		
		Bajo (B)	Medio (M)	Alto (A)
Temperatura (T)	°C	450	500	525
Relación H ₂ /HC (H)	mol/mol	2	4	6

Simulación

El proceso analizado fue el de regeneración continua del catalizador (CCR por sus siglas en inglés), obteniendo datos de las variables de respuesta que posteriormente fueron evaluadas mediante un análisis multivariable y así desarrollar modelos estadísticos que expresen el comportamiento de las variables dependientes del proceso respecto de las variables operativas, las cuales son ilustradas dentro del proceso CCR esquematizado en la Figura 1.

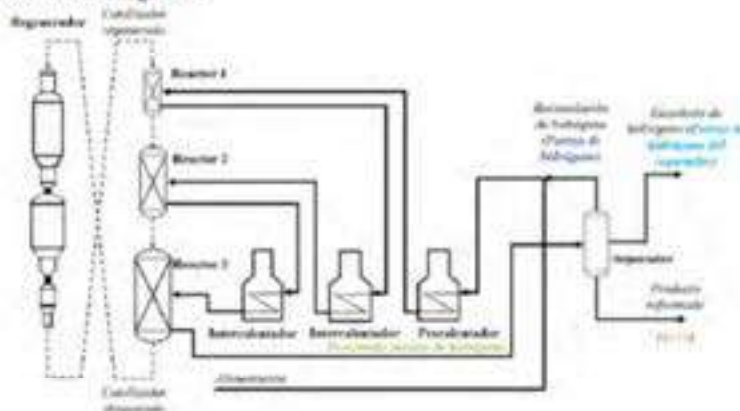


Figura 23. Diagrama de flujo esquemático de un proceso de reformación catalítica en arreglo regenerativo continuo. Fuente: Elaboración propia adaptada de Anchoya, 2011.

Memorias del XLIV Encuentro Nacional de la AMIQ
30 de mayo al 2 de junio de 2023

Tabla 17. Variables del proceso de reformación catalítica

Variabes dependientes	Símbolo	Unidades
Índice de octano	RON	Adimensional
Porcentaje máxico de hidrógeno	(%m de H ₂)	% (m/m)
Pureza del hidrógeno que sale del reactor	(yH ₂) _R	Fracción mol
Pureza del hidrógeno que sale del separador	(yH ₂) _S	Fracción mol

Resultados

Con los datos obtenidos, se construyó un modelo cuadrático con interacción entre las variables independientes (T y H) de la forma:

$$y_i = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1^2 + a_4x_2^2 + a_5x_1x_2 \quad (\text{Ec. 1})$$

Para cada variable dependiente " y_i ", donde " x_1 " es la temperatura " T " y " x_2 " es la relación " H_2/HC ", se obtuvieron los coeficientes para cada ecuación multivariable (ver la Tabla 3), así como las superficies de respuesta mostradas en la Figura 2:

Tabla 18. Coeficientes de los modelos cuadráticos con interacción de variables y sus coeficientes de correlación

y_i	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	r^2
Índice de octano	59.906	-0.1539	-2.2783	4.52E-4	0.0234	0.0021	0.9758
% máxico de H ₂ producido	7.9386	-0.0459	0.0043	7.30E-5	0.0770	4.08E-4	0.8131
Pureza del H ₂ que sale del reactor	-0.5056	0.0059	0.0706	-6.20E-6	-1.34E-4	-1.66E-4	0.9575
Pureza del H ₂ que sale del separador	-0.0302	0.0043	0.0501	-4.60E-6	-3.34E-5	-1.14E-4	0.9812

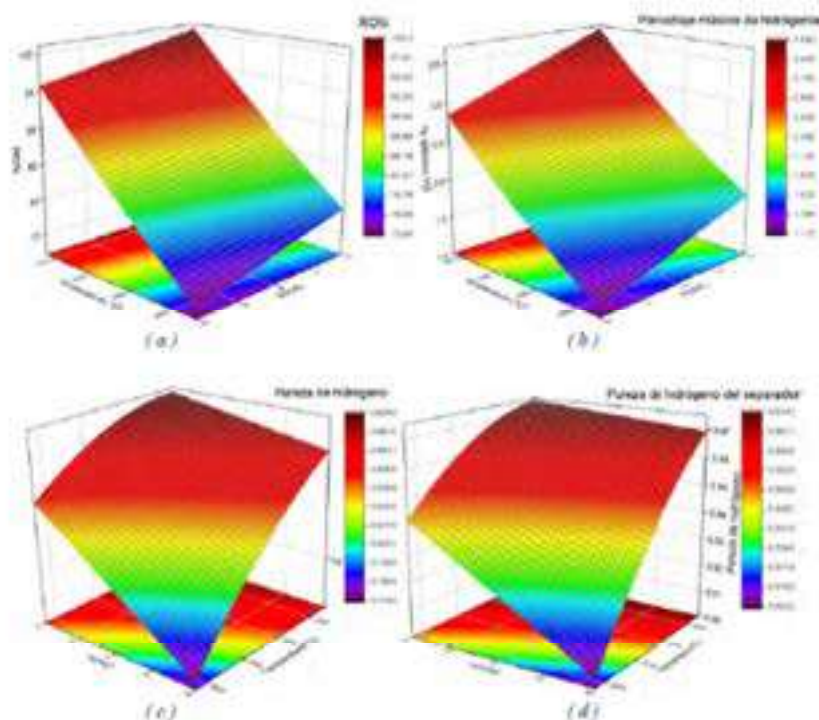


Figura 2. Superficies de respuesta de: (a) el índice de octano (RON), (b) el porcentaje máxico de hidrógeno producido (% m de H₂), (c) la pureza del hidrógeno que sale del reactor ((yH₂)_R) y la pureza del hidrógeno que sale del separador ((yH₂)_S).

Zonas de operación

Utilizando los modelos estadísticos descritos y los datos que generaron las superficies de respuesta, se identificaron las zonas operativas de cada variable dependiente, seleccionando valores límite para cada variable, lo que permitió establecer los siguientes valores de calidad productiva:

1. RON mayor a 87.
2. Porcentaje mássico de hidrógeno: mayor a 2.5.
3. Pureza de hidrógeno que sale del reactor mayor a 0.86.
4. Pureza de hidrógeno que sale del separador mayor a 0.95.

Con estos criterios de selección, se buscaron las zonas de operación para cada variable dependiente, observándose las franjas de calidad productiva aceptable, en función de cada límite establecido. La zona de intersección de las zonas de operación de cada variable dependiente se denominó la "zona de búsqueda" de las condiciones operativas óptimas que cumplieron simultáneamente con los criterios de calidad productiva que se definieron (ver la Figura 3)

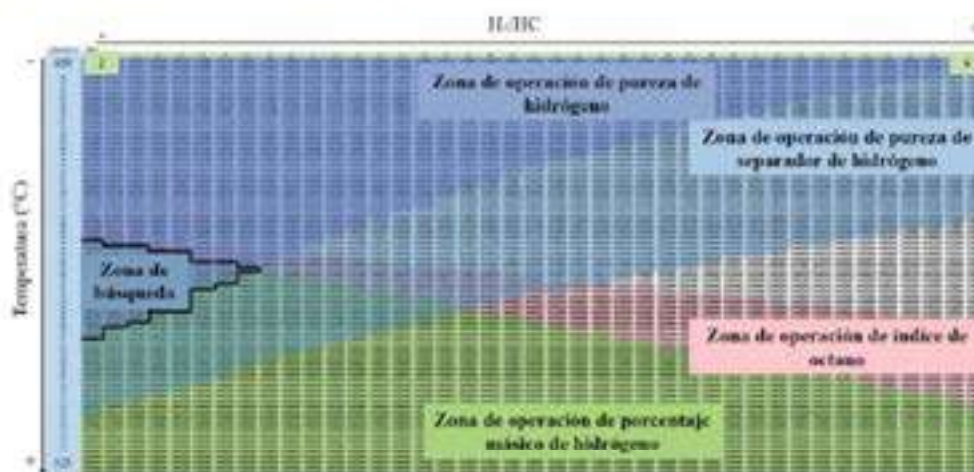


Figura 3. Diagrama de zonas de operación de las variables dependientes y zona de búsqueda

La Figura 3 muestra la superposición de las zonas de operación para cada variable, dando como resultado que la zona de búsqueda se encuentra en un rango de 482 a 496°C y una relación " H_2/HC " de 2 a 2.6, por lo que se propone como Estado Operativo Óptimo una temperatura de 496°C y una relación " H_2/HC " de 2, partiendo de un Estado Operativo Inicial con una temperatura de 450°C y una relación " H_2/HC " de 6. Para las condiciones del Estado Operativo Óptimo, que fueron $T=496^\circ\text{C}$ y $H_2/HC=2$, se obtuvieron los siguientes valores de las variables dependientes: $RON=91.26$, $(\%m \text{ de } H_2)=2.84$, $(y_{H_2})_R=0.86$ y $(y_{H_2})_S=0.9607$.

Teniendo como objetivo el punto de llegada para las rutas de transición operativa basado en la búsqueda del aumento de la producción y la pureza del hidrógeno que sale del reactor y del separador, se identificaron y evaluaron las rutas que se muestran en la Figura 4 y que se describen en la Tabla 4.

Memorias del XLIV Encuentro Nacional de la AMIQQ
30 de mayo al 2 de junio de 2023

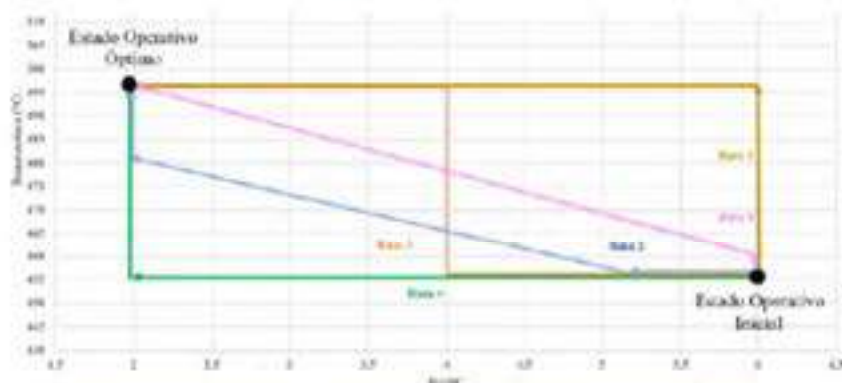


Figura 4. Rutas de transición operativa para el aumento de producción y pureza de hidrógeno

Tabla 19. Descripción de rutas de transición operativa

Ruta	Descripción de la ruta desde el Estado Operativo Inicial (EOI) de $T=435^{\circ}\text{C}$ y relación $H_2/HC=6.0$
1	Aumento de la temperatura hasta 496°C seguido de la disminución de la relación H_2/HC hasta 2.
2	Disminución de la relación H_2/HC hasta 5.5, seguida de aumento de la temperatura a 477°C y disminución simultánea de la relación H_2/HC a 2. Finalmente, aumento de la temperatura hasta 496°C .
3	Aumento de la temperatura hasta 464°C , seguida de disminución de la relación H_2/HC a 2 y aumento simultáneo de la temperatura hasta 496°C .
4	Disminución de la relación H_2/HC a 2, seguida del aumento de la temperatura hasta 496°C .
5	Disminución de la relación H_2/HC a 4, seguida del aumento de la temperatura hasta 496°C . Finalmente, disminución de la relación H_2/HC hasta 2.

Para analizar el comportamiento de las transiciones operativas, se obtuvo el promedio del valor de cada variable dependiente a lo largo de la ruta, además de su valor máximo posible en la optimización simultánea de las 4 variables, obteniéndose los datos mostrados en la Tabla 5.

Tabla 20. Evaluación de rutas de transición operativa respecto a las variables dependientes

Ruta	Valores promedio a lo largo de cada ruta				
	RON (Lugar)	Nm de H_2 (Lugar)	$(yH_2)_x$ (Lugar)	$(yH_2)_s$ (Lugar)	
1	83.80 (1*)	1.94 (1*)	0.83 (5*)	0.9531 (5*)	
2	81.02 (4*)	1.88 (2*)	0.86 (2*)	0.9689 (2*)	
3	81.56 (3*)	1.87 (3*)	0.85 (3*)	0.9642 (3*)	
4	80.31 (5*)	1.86 (5*)	0.87 (1*)	0.9708 (1*)	
5	81.84 (2*)	1.87 (3*)	0.85 (3*)	0.9642 (3*)	
Valores en el Estado Operativo Óptimo		91.26	2.84	0.86	0.9607

Para la valoración final de las rutas y la selección de aquella que permita las mejores condiciones durante la transición operativa, se realizó un análisis de los resultados promedio para cada variable de respuesta, considerando que las rutas con mayores valores promedio en cada respuesta permiten mantener la mayor calidad productiva durante el cambio operacional desde el Estado Operativo Inicial (EOI) hasta el Estado Operativo Óptimo (EOO). La Tabla 6 muestra el análisis de ventajas y desventajas de cada ruta y los criterios de selección de la mejor ruta de transición operativa.

Tabla 21. Análisis de rutas de transición operativa para las variables de interés

Ruta	Ventajas	Desventajas	Criterios de selección
------	----------	-------------	------------------------

Memorias del XLIV Encuentro Nacional de la AMIQ
30 de mayo al 2 de junio de 2023

	Variable dependiente	Criterio del valor promedio	Variable dependiente	Criterio del valor promedio	
1	RON	Alto	(%H ₂) _n	Bajo	Esta ruta fue la mejor en valores de RON y (% <i>sim de H₂</i>), pero la peor en ambos valores de pureza del H ₂ .
	(% <i>sim de H₂</i>)	Alto	(%H ₂) _s	Bajo	
2	(%H ₂) _n	Alto	RON	Bajo	Esta ruta fue la segunda mejor para ambos valores de pureza y de producción de H ₂ y la cuarta en valor promedio del RON.
	(%H ₂) _s	Alto			
	(% <i>sim de H₂</i>)	Aceptable			
3	RON	Aceptable	(% <i>sim de H₂</i>)	Bajo	Esta ruta fue la tercera con mejor calidad productiva en todas las variables de respuesta.
	(%H ₂) _n	Aceptable	(%H ₂) _s	Bajo	
4	(%H ₂) _n	Alto	RON	Bajo	Esta ruta tuvo los valores más bajos del RON y de producción de H ₂ con las purezas más altas de H ₂ .
	(%H ₂) _s	Alto	(% <i>sim de H₂</i>)	Bajo	
5	RON	Alto	(%H ₂) _n	Bajo	Esta ruta tuvo el 2do valor más alto del RON y el 3er valor más alto de producción y pureza del H ₂ .
	(% <i>sim de H₂</i>)	Alto			
	(%H ₂) _s	Aceptable			

Conclusiones

La Ruta 2 de transición operativa es la seleccionada, ya que permite conservar la mayor pureza y producción de hidrógeno a lo largo de la transición, manteniendo un valor del RON que fue mayor que la Ruta 4 y comparativamente aceptable respecto de las Rutas 3 y 5, siendo solamente menor que la Ruta 1. Con lo anterior se concluye que, durante los cambios en estado operativo, para la mejora continua de un proceso, es posible plantear la forma de identificar las rutas que mantienen la rentabilidad y productividad del proceso de reformación catalítica de naftas en la producción de hidrógeno, mediante el método propuesto en este trabajo.

Referencias

1. Ancheva, J. (2011). Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining. John Wiley & Sons.
2. López Ambríz, M. (2015) Modelación y simulación del estado estacionario de un reactor de reformación catalítica de naftas (Tesis individual. Instituto Politécnico Nacional).
3. Sánchez, N. M., & Faus, F. V. M. (2008). Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua (Doctoral dissertation, Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia).

Anexo 2 | Publicaciones



<https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/boletincientificobv>

Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del UAH

Publicación Científica Pädi Vol. 9 No. 17 (2021) 17-23

Pädi

ISSN 2007-6543

Nuevos Retos Operativos para la Industria de Refinación en México New Operative Challenges for the Oil Refining Industry in Mexico

F. Velázquez-Alonso^{1,2*}, E. Otaño-Sánchez^{1,2}, M. Hernández-Juárez^{1,2}, J.R. Villagómez-Ibarra^{1,2}
C.A. González-Ramírez^{1,2*}, F. Vázquez-García¹

¹Área Académica de Química, Instituto de Ciencias Básicas e Ingenierías, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, Hgo., 42188, México. cramirez@uaeh.edu.mx

²Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico Nacional de México Campus Pachuca, Carr. México-Pachuca km. 47.3, Col. Zona Prieta, Pachuca de Soto, Hgo., C.P. 42000, México.

*Petroleros Mexicanos, Subdirección de Producción de Petrolíferos, Refinería "Ing. Antonio M. Amor"

Resumen

Se estima que las emisiones anuales de gases tóxicos correspondientes al sector energético, incluyendo la industria de la refinación del petróleo son del 33%, por tal motivo, es importante implementar estrategias que mitiguen la emisión de Gases de Efecto Invernadero y al mismo tiempo se cumpla con la demanda energética. Normatividades aplicadas como la NOM-016-CRE-2016, para la calidad de combustibles petrolíferos han obligado al sector a considerar alternativas tecnológicas para mejorar la calidad de sus productos. Procesos como la hidrodesulfuración y la reformación de naftas permiten la eliminación de compuestos azufrados y un aumento en el octanaje de los combustibles mejorando su calidad. Son muchos los retos a los que se enfrenta la industria de la refinación, siendo la operación hacia la sustentabilidad uno de los principales porque se relaciona con la implementación de estrategias y metodologías de simbiosis industrial que permitan identificar interacciones entre procesos e industrias para un mejor aprovechamiento de recursos brindando beneficios mutuos.

Palabras Clave:

Reformación; gasolina; octanaje; alternativas tecnológicas; calidad de combustibles.

Abstract

It has been estimated that the annual rate of toxic gas emissions from the energy sector, including oil refining industry, are of 33%, therefore, it is important to implement strategies for mitigating Greenhouse Effect Gas Emissions and, at the same time, fulfill the energy demand. Current regulations, such as NOM-016-CRE-2016 about the quality of oil fuels, have compelled the energy sector to take into consideration technological alternatives, in order to improve products quality. Processes, such as hydrodesulfurization and naphtha reforming allow elimination of sulfur compounds as well as increase of the octane number in fuels, improving their quality. There are several challenges that the refining industry has to face, being the sustainable operativity one of the most important, due to its relationship with the implementation of strategies and industrial symbiosis methodologies that allow identification of interactions between processes and industries for a better utilization of resources, bringing up mutual benefits.

Keywords:

Reforming; gasoline; octane number; technological alternatives; fuel quality.

1. Introducción

Diversos países se han centrado en prevenir la contaminación, estableciendo programas gubernamentales para reducir el nivel de las emisiones provenientes de los procesos industriales en los sectores energético y de transporte.

Actualmente, la gasolina y el diésel se consideran como los principales combustibles que mueven el transporte terrestre de personas y mercancías, de modo que resulta inevitable su uso. Esta problemática ha motivado la búsqueda de combustibles de mayor

calidad, que cumplan con las normatividades establecidas para el cuidado de la salud y del ambiente. En México, el 29 de agosto del 2016 se publicó la Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016, en la que se establecen las especificaciones de calidad de los productos petrolíferos. El desarrollo de nuevas tecnologías, o bien, la reconfiguración de los procesos actuales en la industria de la refinación petrolera, permiten producir combustibles que disminuyan las emisiones atmosféricas de compuestos contaminantes.

1.1. La industria de la refinación

*Autor para la correspondencia: cramirez@uaeh.edu.mx

Correos electrónicos: cramirez@uaeh.edu.mx (César A. González-Ramírez), 16185167@uaeh.edu.mx (Fabián Velázquez-Alonso), prof_4139@uaeh.edu.mx (Elena María Otaño-Sánchez), maria_hernandez@uaeh.edu.mx (María Hernández-Juárez), jri@uaeh.edu.mx (José Roberto Villagómez-Ibarra), fdal.viccasio@petromex.com (Fidel Vázquez-García)

Fecha de recepción: 05-04-2021. Fecha de aceptación: 04-05-2021. Fecha de publicación: 05-07-2021
<https://doi.org/10.29057/bolet.v9i17.7162>



La industria de la refinación del petróleo juega un papel importante, dado que la mayoría de sus productos se incorporan al mercado energético, generando impactos significativos en la economía mundial.

El petróleo, también conocido como crudo, se define como una mezcla compleja constituida principalmente de compuestos basados en elementos, tales como: carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno y algunos metales.

Actualmente, en la mayoría de los países se requiere producir combustibles con menores concentraciones de contaminantes como el azufre y algunos compuestos aromáticos, esto implica la necesidad de convertir o reconfigurar las unidades de proceso ya instaladas para producir combustibles de mayor calidad que cumplan con el marco normativo vigente (Fahim, Alshahaf, & Elkani, 2010).

Una refinería convencional se define como una planta industrial que tiene como función principal obtener productos, a partir de una alimentación de crudo, integrando diferentes procesos físicos y químicos, tales como: destilación, extracción, reformación, hidrogenación y craqueo; para convertir el crudo en productos de mayor valor (Babich & Moudija, 2003). Existen diversos los factores que influyen para que los procesos de refinación se encuentren en constante evolución (ver Figura 1) para satisfacer las necesidades y regulaciones ambientales estipuladas.

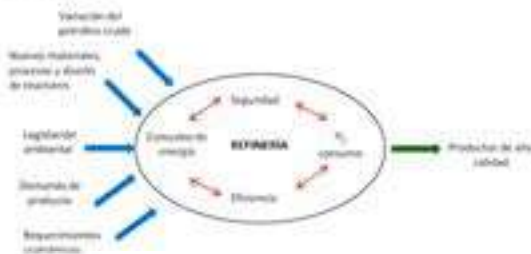


Figura 1. Factores que influyen en la configuración de una refinería (Babich & Moudija, 2003)

1.2. Procesos de transformación

La industria de la refinación integra de diferentes unidades de proceso, dando lugar a un sistema de producción, como se muestra en la Figura 2.

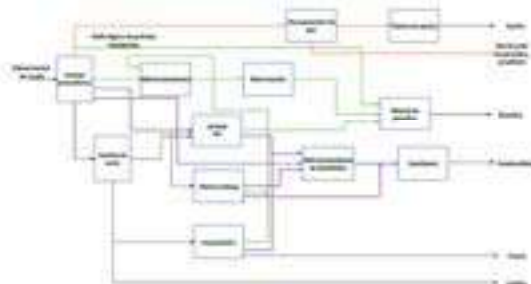


Figura 2. Esquema general de refinación (Oyekan, 2019).

El procesamiento del crudo inicia después de su extracción, y almacenamiento en una refinería, teniendo como paso previo un proceso de desalado para después iniciar las etapas de destilación atmosférica y de vacío, así como con las siguientes fases del proceso que son determinadas de acuerdo a la composición y características físicas y químicas del crudo, así como de los productos derivados que pueden obtenerse (Speight, 2011a).

Los procesos integrados de refinación son clasificados por su tipo y objetivo de producción, pueden ser de separación física y química o de transformación química (Fahim et al., 2010), en la Tabla 1 se enlistan los principales procesos en una refinería. Es importante mencionar que la selección y configuración de las unidades de procesamiento dependen de cada refinería.

Tabla 1. Clasificación de los procesos de refinación (Fahim et al., 2010)

Procesos de Separación Física y Química	Procesos de Transformación	
	Catalítica	Térmica
Destilación	Reformación	Coquización retardada
Extracción	Hidrotratamiento	Reducción de viscosidad
Desasfaltado	Hidrocraqueo	
Separación de gases	Alquilación	
	Isomerización	

1.3. Calidad de los productos de refinación

Desde el punto de vista ambiental, el azufre es considerado un elemento no deseado en los combustibles, debido a que incrementa la emisión de gases tóxicos que, en forma de anhídridos, reaccionan con el agua provocando la lluvia ácida, por lo que, en la industria de la refinación, existen procesos que permiten procesar una mayor proporción de crudos con diferentes niveles de azufre y así obtener una mejor calidad en sus productos reduciendo el contenido sulfurado.

El consumo de combustibles derivados del petróleo es una de las causas del cambio climático, ocasionando un problema mundial por las emisiones generadas, tanto en los procesos de producción como en el uso como fuente de energía y de transporte (Liu et al., 2020).

A pesar de que usar combustibles fósiles tiene desventajas, debido al daño que se causa al ambiente, aún se consideran la mayor fuente energética en el mundo. Actualmente, la regulación ambiental exige la producción de combustibles limpios.

Los nuevos retos, en este tipo de procesos, incluyen el mejoramiento de prácticas operativas que permitan la disminución en el contenido de azufre y un aumento en el número de octano, con lo que es posible cumplir con la normatividad vigente (NOM-016-CRE-2016) para mejorar la calidad de combustibles. En las Tablas 2 y 3, se enlistan algunas especificaciones de las gasolinas.

Tabla 2. Especificaciones de gasolinas (Energía, 2016)

Propiedad	Unidad	Gasolina	
		Premium	Regular
Número de Octano		94	
Índice de octano		91 mínimo	87 máximo
Azufre	ppm	80 mínimo	80 mínimo
Olefinas		11.4 mínimo	11.4 mínimo
Aromáticos	% vol	31.1 mínimo	31.1 mínimo
Oxígeno		3.8 etanol u	

11.9 MTBE
que para por cada 1000. Metodología:

Tabla 3. Especificaciones de gasolina por región (Energía, 2016)

Propiedad	Unidad	Zonas			
		ZMVM GP y GR	ZMG	ZMD	Resto del país GP GR
Aromáticos	% vol	25	32	ND	
Olefinas	% vol	10	12.5	ND	
Benceno	% vol	1.0		2.0	
Azufre	ppm	30 promedio 80 máximo			

GP: Grandes Puertos; GR: Grandes Regiones; ZMVM: Zona Metropolitana del Valle de México; ZMG: Zona Metropolitana de Guadalajara; ZMD: Zona Metropolitana de Monterrey

2. Procesos que operan con corrientes ligeras-intermedias

Las unidades de procesamiento de crudo tienen la tarea principal de separar el crudo en diferentes fracciones, que posteriormente son purificadas para convertirlas en productos satisfactorios de las necesidades humanas (Al-Qabani & Elkamel, 2010), en la Tabla 4 se mencionan algunas fracciones petrolíferas, su punto de ebullición (P.E.), su proceso de transformación y el producto obtenido.

Tabla 4. Ejemplos de productos petrolíferos (Speight & Baká, 2002)

Fracción	P. E. (°C)	Proceso	Producto
Propano	-40	Destilación	Gas LP
Naftas	Ligera 30-90	Reformación Catalítica	Gasolina
	Intermedia 90-150	Reformación Catalítica	Gasolina
	Pesada 150-205	Craqueo Catalítico (FCC)	Gasolina catalítica
Gasóleo	Ligero 260-315	Hidrotratamiento (HDT)	Diesel
	Pesado 315-425		
	De vacío 425-600		
Residuos	>600		

2.1. Hidrodesulfuración (HDS):

Un proceso de hidrotratamiento tiene como objetivo la remoción de impurezas en los hidrocarburos, tales como: compuestos azufrados, nitrógeno, oxígeno y algunos metales pesados, mediante la adición de una corriente fresca de hidrógeno que reaccionará con la corriente de hidrocarburo en presencia de un catalizador a altas presiones y temperaturas (Speight, 2011), en la Figura 3 se muestra una planta de hidrotratamiento instalada en una refinería.

Los componentes azufrados son algunos de los más abundantes en el crudo mexicano, provocando la emisión de gases tóxicos que además de ser perjudiciales para la salud, también afectan la vida útil de los catalizadores empleados en los automotores, disminuyendo la calidad de los productos obtenidos, por lo que su remoción es de suma importancia para el

mejoramiento de los procesos y productos de la refutación (Saleh, 2020), algunos compuestos azufrados se mencionan en la Tabla 5.



Figura 3. Planta de hidrotratamiento a nivel industrial

Tabla 5. Principales compuestos azufrados (Babich & Mouljia, 2003)

Compuesto	Estructura química
Mercaptanos	R-S-H
Sulfuros	R ¹ -S-R ²
Disulfuros	R ¹ -S-S-R ²
Tiofeno	<chem>C1=CC=CS1</chem>
Benzotiofeno	<chem>C1=CC=C2C(=C1)S=C2</chem>
Dibenzotiofeno	<chem>C1=CC=C2C(=C1)S=C3C=CC=C32</chem>

R¹ y R² representan cadenas alquílicas.

En los procesos de hidrotratamiento, el hidrógeno alimentado reacciona con la materia prima (nafta o gasóleo) que inicia con altas concentraciones de azufre y produce sulfuro de hidrógeno (H₂S), obteniendo una corriente de hidrocarburos desulfurados, es decir con un menor contenido de compuestos azufrados (Speight, 2011b), las condiciones operativas, del proceso se muestran en la Tabla 6 y en la Figura 4.

Tabla 6. Condiciones del proceso de HDS de naftas (Speight, 2011b)

Parámetro (Unidades)	Valor
Temperatura (°C)	300-400
Presión (atm)	35-70
LHSV (h ⁻¹)	40-10
Velocidad de recirculación de hidrógeno (ft ³ barril)	400-1000
Vida útil del catalizador (años)	3-10
Remoción de azufre (%)	99.9

La Hidrodesulfuración (HDS) se emplea como un proceso de hidrotratamiento preparativo y previo a la Reformación Catalítica de Naftas (RCN), debido a que en este último se requiere una

alimentación de naftas con concentraciones menores a 20 ppm de azufre.

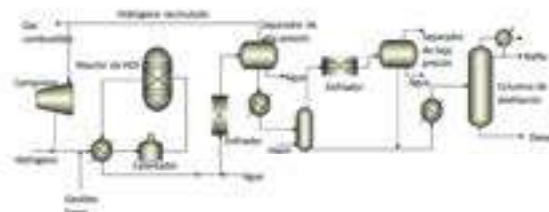


Figura 4. Diagrama del proceso de hidrodesulfuración (Bathrinath et al., 2021).

2.2. Reformación Catalítica de Naftas (RCN)

La Figura 5 es la fotografía de una planta industrial de RCN, para el proceso de regeneración continua del catalizador (CCR), dicho proceso es clave para la producción de combustibles ricos en compuestos aromáticos y de alto octanaje. En esta transformación se incrementa el número de octanos, el cual se define como una medida directa de la capacidad antidetonante de las gasolinas, permitiendo una mayor eficiencia de la combustión y disminuyendo la sobrepresión en los automotores.



Figura 5. Planta de Reformación Catalítica de Naftas (CCR)

Se define la nafta como una fracción del petróleo constituida por una mezcla de hidrocarburos con cadenas de 5 a 12 carbonos, tales como Parafinas (P), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A) (Rahimpour, Jafari, & Iranshahi, 2013). Por varios años se han realizado diversas investigaciones con la finalidad de lograr mejoras operativas en el proceso, enfocadas en:

1. Desarrollo de nuevos catalizadores.
2. Desarrollo de modelos cinéticos.
3. Estudios de desactivación en los catalizadores de reformación.
4. Modelación, simulación y optimización del proceso.

5. Estudios para determinar la influencia de las variables operativas.

El desarrollo tecnológico en los procesos de reformación comienza a partir del año 1940 cuando Vladimir Hansel creó el primer proceso de reformación de naftas en presencia de un catalizador de platino. Fue hasta el año 1949 cuando se implementó este tipo de procesos a escala industrial para la obtención de gasolinas de alto octanaje, bajo la dirección de la empresa Universal Oil Products (UOP), quienes denominaron al proceso "Platforming" (Samimi, Zarinabadi, Kootenaei, Azimia, & Mirzaei, 2020).

Diversas configuraciones del proceso se definen con base en el tipo de catalizador y la frecuencia de su regeneración, por lo tanto, podemos encontrar los procesos de regeneración continua (CCR), regeneración cíclica (CR) y semi-regenerativo (SR), todos así definidos por sus siglas en inglés y se describen a continuación.

La configuración SR es una de las más utilizadas, consta de 3 o 4 reactores conectados en serie y de lecho fijo, este tipo de proceso se caracteriza por tener una operación continua por largos periodos (6 a 24 meses), incrementando la deposición de coque en el catalizador y, por ende, disminuye su actividad. Una vez finalizando un ciclo de operación es necesario realizar un paro en el proceso, para posteriormente, en una unidad adicional, llevar a cabo la regeneración del catalizador. Los principales factores que intervienen para determinar el término de un ciclo operativo tienen que ver con la manipulación de las variables operativas, tales como temperatura y presión. Diversos estudios han determinado que una operación a altas presiones disminuye la deposición de coque en los catalizadores (Rahimpour et al., 2015). Un esquema general del proceso SR se muestra en la Figura 6.

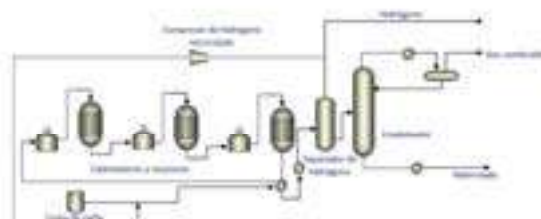


Figura 6. Diagrama del proceso SR de Reformación de Naftas (Yusuf, John, Aderemi, Patel, & Mujtaba, 2020)

El proceso CCR (Figuras 5 y 7) es considerado uno de los más modernos para la reformación de naftas, consta de 3 o 4 reactores de lecho fluidizado conectados uno sobre otro, dando lugar a una regeneración continua del catalizador. Una de las ventajas de este tipo de proceso se relaciona con la calidad del producto reformado, debido a que su configuración permite operar con naftas de baja calidad para obtener naftas reformadas con un alto número de octano, entre 95 y 108 (Jafari et al., 2015).

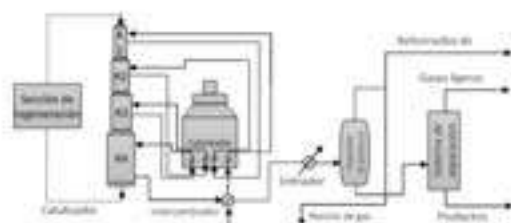


Figura 7. Diagrama del proceso CCR de Reformación de Naftas (Weifeng, Hongye, Shengjing, & Jian, 2007).

Como en todo proceso catalítico, una parte fundamental son las reacciones que intervienen en la transformación de reactivos a productos, para el caso específico de la RCN, y acorde con el objetivo principal de obtener gasolina de alto octanaje, las principales reacciones del proceso se ejemplifican en la Tabla 7.

Tabla 7. Principales reacciones de RCN (Ciapetta & Wallace, 1972)

Nombre	Reacción
Desalquilación de ciclohexano e isobutano	<chem>C1CCCCC1</chem> + <chem>CC(C)C</chem> ⇌ <chem>C1=CC=CC=C1</chem> + <chem>CC(C)=C</chem> + H ₂
Desalquilación de alquilciclopentano en aromáticos	<chem>C1CCCC1</chem> + <chem>CC(C)C</chem> ⇌ <chem>C1=CC=CC=C1</chem> + <chem>CC(C)=C</chem> + H ₂
Isomerización de parafinas	<chem>CCCC</chem> ⇌ <chem>CCC(C)C</chem>
Desalquilación de parafinas en aromáticos	<chem>CCCC</chem> ⇌ <chem>C1=CC=CC=C1</chem> + <chem>CC(C)=C</chem> + H ₂
Alto cracking de hidrocarburos	<chem>CCCC(C)C</chem> ⇌ <chem>CC(C)C</chem> + <chem>CC(C)=C</chem> + H ₂

La reformación, además de ser un proceso en el que se producen gasolinas de alto octanaje, también puede usarse para obtener productos aromáticos de valor para la industria petroquímica, adicionalmente, es importante mencionar que la RCN genera hidrógeno como subproducto. Este proceso requiere catalizadores constituidos por metales, tales como: platino, renio, estaño o germanio, soportados en un medio ácido. En la Figura 8 se enlistan, de forma cronológica, el desarrollo de los principales catalizadores empleados.

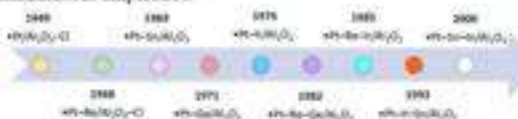


Figura 8. Evolución de los catalizadores de reformación (Rahimpour et al., 2013)

Generalmente, los catalizadores usados en la reformación de naftas son de tipo monometálico, bimetálico o trimetálico, sobre un soporte de alúmina. En la Figura 9 se representa, de manera esquemática, la interfase Pt- γ -Al₂O₃, en la que se observa el platino adherido a los átomos de aluminio y oxígeno. De igual forma, en la Figura 9, se presenta una representación de la superficie de un catalizador de Pt (3 % en peso) γ -Al₂O₃.

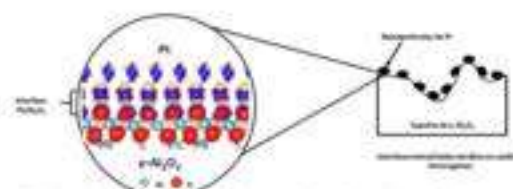


Figura 9. Estructura de la interfase Pt- γ -Al₂O₃ (Owara Sarfo, Clauser, Santala, & Árnadóttir, 2021)

3. Hacia la excelencia Operativa

A lo largo de los años, han surgido diversas investigaciones relacionadas con el proceso de Reformación Catalítica de Naftas, las cuales involucran el desarrollo de nuevos modelos cinéticos, así como la simulación y optimización del proceso orientadas hacia la excelencia operativa, de tal forma que, al incrementar la eficiencia y mejorar la calidad del producto, se genere menor cantidad de emisiones contaminantes durante el uso de combustibles fósiles en automotores, disminuyendo así el impacto ambiental de manera significativa (Abdelatif et al., 2021).

Una relación importante entre el modelamiento y la optimización del proceso se refleja en la investigación realizada por (Zaimullin, Zagoruko, Koledina, Gubadullin, & Fakhutdinova, 2020), en la que desarrollaron un modelo matemático considerando los cambios en la temperatura y en la velocidad de flujo, así como en la composición de la nafta alimentada; para determinar la composición de los compuestos aromáticos producidos y analizar la influencia del benceno en el número de octano.

3.1. Retos en simulación y optimización con un enfoque de sustentabilidad operativa

Los retos fundamentales de los procesos de refinación se centran en lograr una operación enfocada a la sustentabilidad, mediante la integración de objetivos, tales como: la recuperación de azufre, el incremento de la vida útil de los catalizadores empleados, el tratamiento de residuos, la minimización de emisiones, la integración energética, la recirculación de agua y la minimización de los problemas por corrosión en los equipos. Un resumen de las investigaciones realizadas mediante modelación, simulación y optimización del proceso de reformación catalítica de naftas, se enlistan en la Tabla 8.

Tabla 8. Principales aportaciones en la simulación y optimización del proceso de reformación catalítica de naftas.

Aportación	Variable optimizada	Referencia
Optimización híbrida RCN, isomerización de nafta ligera	RON _{max} = 95 T _{max} = 110 °C	(Duchon, Minorelli, & Pagot, 2020)
Optimización en planta piloto	T = 516 °C P = 1.4Mpa LHSV = 2.2 h ⁻¹	(Wang et al., 2018)
Simulación CFD de reacciones de reformación.	NA	(Ayoubi, Alasad, Alosim, & Kato, 2017)
Simulación y optimización en Aspen Hysys para producción de aromáticos e hidrógeno	T = 540 °C	(Gonzalez Ocampo, 2017)
Análisis de la producción de hidrógeno en RCN como energía sustentable	NA	(Hirani, 2017)
Red neuronal artificial recurrente en capas (ANN) mediante método	RON _{max} = 98	(Sadghi & Mohaddesy, 2013)

de retropropagación para la simulación RCN		
Modelo cinético de 27 etapas. Producción de aromáticos, validado por simulación	$T_{in}=418^{\circ}\text{C}$	(Hongjun, Mingliang, Huihua, Zeji, & Hongbo, 2010)
	$T_{out}=462^{\circ}\text{C}$	
	$T_{in}=489^{\circ}\text{C}$	
	$T_{out}=505^{\circ}\text{C}$	
	$K_{cat,propagacion}=0.061$	
Optimización multiobjetivo de un proceso industrial de RCN	Topo=520-530 °C	(Hou, Su, Mo, & Chu, 2007)
	Aromáticos aumentaron 0.18 % masa	
	Disminución de benceno 1.77 %masa	

Los nuevos retos en las refinerías se centran en el mejoramiento de la calidad de los productos de la refinación, mediante la remoción de azufre, nitrógeno, metales pesados, aumento en el número de octano en gasolinas e índice de cetano en diesel, disminución del contenido de benceno y alcanzar una producción sostenida y suficiente de combustibles de ultra bajo azufre (UBA), suministrando a la sociedad los combustibles limpios que requiere para su desarrollo sostenible. Las principales tecnologías para alcanzar los objetivos de producción, incluyen los procesos de: hidrosulfuración selectiva, hidrosulfuración profunda, coquización para incrementar la producción de combustibles (proyectos de fondo de barril), procesos de recuperación de hidrógeno y de compuestos aromáticos obtenidos de la reformación catalítica, tales como: Benceno, Tolueno y Xileno (BTX) (Li, 2013).

El objetivo de la recuperación de hidrógeno se centra en el uso de hidrógeno como un combustible limpio y una fuente alterna de energía que podría reducir el impacto ambiental generado por los combustibles fósiles, esta es la razón principal por la que es necesario enfocar nuevos estudios que profundicen el análisis técnico y económico de los procesos de producción y recuperación de hidrógeno, permitiendo crear futuros proyectos basados en la economía del hidrógeno, para reducir costos de producción y obtener un combustible más barato, sostenible y eficiente (Yukesh Kannab et al., 2021).

Otro aspecto importante, enfocado hacia la sustentabilidad, se relaciona con la implementación de estrategias y metodologías para la promoción de la simbiosis industrial (SI) al interior y entre las refinerías y sus industrias asociadas, la SI consiste, básicamente, de constituir una serie de entradas y salidas de una industria en términos energéticos, de materiales y de servicios, que sirvan como base para la identificación de necesidades con otras industrias, buscando el uso eficiente de la energía y la reutilización de residuos diversos (Cervo, Ferrasse, Descalcs, & Van Eetvelde, 2020).

4. Perspectivas

Siendo el proceso de RCN uno de los más importantes para la producción de combustibles, se han realizado diversas investigaciones relacionadas con el desarrollo, caracterización y evaluación de nuevos catalizadores, así como la modelación, simulación y optimización del proceso operativo, sin dejar de lado el análisis de modelos cinéticos que permitan una mejor descripción del proceso catalítico.

Una tendencia actual en la reformación catalítica de naftas es la disminución de los hidrocarburos aromáticos indeseados y listados en las nuevas normativas ambientales, como es el caso del benceno, que debe reducirse manteniendo, a la vez, un índice de

octano alto, para no disminuir la calidad de la gasolina. En la actualidad, la producción de gasolina reformulada con bajo contenido de benceno es uno de los principales desafíos en la industria de combustibles para el transporte.

Es importante mencionar que, en el proceso se produce un alto porcentaje de aromáticos que pueden ser utilizados en la industria petroquímica, algo similar ocurre con los olefinas para la producción de plásticos amigables con el ambiente. Otro de los subproductos de la reformación es el hidrógeno, que también puede ser una alternativa energética, de la cual hasta el momento faltan investigaciones para determinar su máxima eficiencia en producción y calidad.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada.

Referencias

- Abdellatif, T. M. M., Ershov, M. A., Kapustin, V. M., Ali Abdelkarem, M., Kamil, M., & Othab, A. G. (2021). Recent trends for introducing promising fuel components to enhance the anti-knock quality of gasoline: A systematic review. *Fuel*, 291. doi:10.1016/j.fuel.2020.120112
- Al-Qattan, K. Y., & Elkamel, A. (2010). *Planning and Integration of Refinery and Petrochemical Operations* (1 ed.). Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Babick, I. V., & Moudgil, J. A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, 82(6), 607-631. doi:10.1016/S0016-2361(02)00324-1
- Bellamuri, S., Abithakur, N., Koppalraj, K., Saravananthak, S., Rajaseesh, T., & Manikandan, R. (2021). An initiative towards sustainability in the petroleum industry: A review. *Materials Today: Proceedings*. doi:10.1016/j.matpr.2021.02.330
- Cervo, H., Ferrasse, J.-H., Descalcs, B., & Van Eetvelde, G. (2020). Blueprint: A methodology facilitating data exchanges to enhance the detection of industrial symbiosis opportunities – application to a refinery. *Chemical Engineering Science*, 211, 115254. doi:10.1016/j.ces.2019.115254
- Cupetta, F. G., & Wallace, D. N. (1972). Catalytic naphtha reforming. *Catalysis Reviews*, 5(1), 67-158. doi:10.1080/01614947208076866
- Dochine, P., Mincarelli, L., & Pagot, A. (2020). Optimization approaches to the integrated system of catalytic reforming and isomerization processes in petroleum refinery. *Computers & Chemical Engineering*, 141. doi:10.1016/j.compchemeng.2020.107009
- Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016. Especificaciones de calidad de los petrolíferos. (2016)
- Fahim, M. A., Alshahaf, T. A., & Elkolan, A. (2010). Chapter 1 - Introduction. In M. A. Fahim, T. A. Alshahaf, & A. Elkolan (Eds.), *Fundamentals of Petroleum Refining* (pp. 1-9). Amsterdam: Elsevier.
- Hietala, S. (2017). Environmental and socio-economic analysis of naphtha reforming hydrogen energy using input-output tables: A case study from Japan. *Sustainability (Switzerland)*, 9(3), 1376. doi:10.3390/su9081376
- Hongjun, Z., Mingliang, S., Huihua, W., Zeji, L., & Hongbo, J. (2010). Modeling and simulation of moving bed reactor for catalytic naphtha reforming. *Petroleum Science and Technology*, 26(7), 667-676. doi:10.1080/10916469002804598
- Hou, W., Su, H., Mo, S., & Chu, J. (2007). Multiobjective optimization of the industrial naphtha catalytic reforming process. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18(1), 75-80. doi:10.1016/S1004-9541(07)60056-6
- Jafari, M., Rafiei, R., Amiri, S., Karimi, M., Iranshahi, D., Rahimpour, M. R., & Mahdavi, H. (2013). Combining continuous catalytic regenerative naphtha reformer with thermally coupled concept for improving the process yield. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25), 10327-10344. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.08.039
- Jouhara Otazaki, I. (2017). Optimization of Hydrogen Production from Nigerian Crude Oil Samples Through Continuous Catalyst Regeneration (CCR) Reforming Process Using Aspen Hvyys. *American Journal of Applied Chemistry*, 3(5). doi:10.11648/j.ajac.20170505.11
- Li, D. (2013). Crucial technologies supporting future development of petroleum refining industry. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(1), 48-60. doi:10.1016/S1872-2067(11)60506-1

- Liu, Y., Liu, S., Yan, X., Guo, S., Cui, X., & Cui, Z. (2020). Life cycle assessment of petroleum refining process: A case study in China. *Journal of Cleaner Production*, 255. doi:10.1016/j.jclepro.2020.120422
- Mustafa, J., Ahmad, I., Alian, M., & Karim, M. (2017). Computational fluid dynamics based model development and energy analysis of naphtha reforming reactors. *International Journal of Energy*, 24(2-6), 344-363. doi:10.1504/IJEX.2017.087696
- Owari Sarfo, K., Claiser, A. L., Samba, M. K., & Amadote, L. (2021). On the atomic structure of Pt(111)/Al₂O₃(111) interfaces and the changes in their interfacial energy with temperature and oxygen pressure. *Applied Surface Science*, 542, 148594. doi:10.1016/j.apsusc.2020.148594
- Rakampour, M. R., Jafari, M., & Iranpoor, D. (2013). Progress in catalytic naphtha reforming process: A review. *Applied Energy*, 109, 70-93. doi:10.1016/j.apenergy.2013.03.090
- Sadigü, S., & Mönchhöfer, R. S. (2013). Predictive modeling for an industrial naphtha reforming plant using artificial neural network with recurrent layers. *International Journal of Technology*, 4(2), 102-111. doi:10.14716/ijtech.v4i2.106
- Saleh, T. A. (2020). Characterization, determination and elimination technologies for sulfur from petroleum: Toward cleaner fuel and a safe environment. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 25. doi:10.1016/j.teac.2020.e00080
- Sorami, A., Zarembadi, S., Koefman, A. H. S., Arima, A., & Mirzani, M. (2020). Kinetic Overview of Catalytic Reforming Units (Fixed and Continuous Reforming). *Chemical Methodologies*, 4, 245-257. doi:10.33945/AMU/CHEM.2020.3.3
- Speight, J. G. (2011a). Chapter 2 - Refining Processes. In J. G. Speight (Ed.), *The Refiners of the Future* (pp. 39-80). Boston: William Andrew Publishing.
- Speight, J. G. (2011b). Chapter 8 - Hydrotreating and Desulfurization. In J. G. Speight (Ed.), *The Refiners of the Future* (pp. 237-271). Boston: William Andrew Publishing.
- Speight, J. G., & Baku, O. (2002). *Petroleum Refining Processes*. Basel, Switzerland: Marcel Dekker, Inc.
- Wang, L., Li, D., Han, F., Zhu, Y., Zhang, M., & Li, W. (2018). Experimental optimization and reactor simulation of coal-derived naphtha reforming over Pt-ReT-Al₂O₃ using design of experiment and response surface methodology. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 123(1), 245-260. doi:10.1007/s11448-018-1403-3
- Wang, H., Hengye, S., Shengqiang, M., & Jian, C. (2007). Multi-objective Optimization of the Industrial Naphtha Catalytic Reforming Process* * Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.60421002). *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(1), 75-80. doi:10.1016/S1004-9541(07)60036-6
- Vivek Kumar, B., Karthik, S., Poothi, Parthiba Karthikeyan, O., Kumar, G., Dai-Viet, N. V., & Rajesh Babu, J. (2021). Techno-economic assessment of various hydrogen production methods - A review. *Bioresource Technol*, 319, 124175. doi:10.1016/j.biortech.2020.124175
- Yusuf, A. Z., Jaha, Y. M., Adenusi, B. O., Patel, R., & Mjiraba, I. M. (2020). Effect of hydrogen partial pressure on catalytic reforming process of naphtha. *Computers and Chemical Engineering*, 143. doi:10.1016/j.compchemeng.2020.107090
- Zarembadi, S. Z., Zargarzadeh, A. N., Kojabadi, K. T., Goshadrou, I. M., & Fakhraee, R. I. (2020). Multi-Criterion Optimization of a Catalytic Reforming Reactor Unit Using a Genetic Algorithm. *Catalysis in Industry*, 12(2), 133-140. doi:10.1134/S2070056420020120



Research article

Transitional analysis for multi-objective operative improvement of reformat quality and hydrogen production from a naphtha catalytic reforming process

F. Velázquez-Alonso ^{a,*}, C.A. González-Ramírez ^{a,*}, J.R. Villagómez-Ibarra ^a,
 E.M. Otaño-Sánchez ^b, M. Hernández-Juárez ^a, F. Pérez-Villaseñor ^c,
 A. Castro-Agüero ^c, L.O. Alemán-Vázquez ^{d,**}

^a Área Académica de Química, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México

^b Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico Nacional de México campus Pachuca, Carretera Mexico-Pachuca, km 87.5, Col. Vista Alegre, C.P. 42090, Pachuca de Soto, Hidalgo, México

^c Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Tlaxcala, Carretera Apizaco-S/N, San Luis Apizaco, C.P. 90601, Apizaco, Tlaxcala, México

^d Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 252, Col. San Bartolo Atenco, C.P. 07730, Ciudad de México, México

ARTICLE INFO

Keywords

Catalytic naphtha reforming
 Hydrogen recovery
 Operative transition
 Multi-objective optimization

ABSTRACT

The hydrogen produced (H_2) in the Catalytic Naphtha Reforming (CNR) is important in quantity and quality, for the feedback of the process and for supplying the hydrotreatment processes in current refineries. In this work it is presented a study by process simulation using Aspen HYSYS for finding operative transitional modes that simultaneously improve quality of the reformat and hydrogen production of the CNR. The operative conditions that were studied correspond to the recirculation ratio of hydrogen/hydrocarbon (H_2/HC), with values between 2 and 6, and the temperature (T), between 450 and 525 °C, in order to determining the best operative transitional route from the initial operative state to a local improved state, applying the method of superposition of response surfaces and criteria assessment of improvement in quality and quantity of hydrogen produced. A numerical multi-objective operative improvement analysis was performed resulting the objective variables as: Research Octane Number (RON) = 90.72, mass fraction of H_2 produced ($\text{fm of } H_2$) = 2.9, quality of recycled H_2 (y_{H_2R}) = 0.07, and quality of produced hydrogen (y_{H_2P}) = 0.9653. Experimental pilot plant data and full-scale industrial data were compared with simulations observing significant similarities.

1. Introduction

Oil refining industry plays an important role, due that most of its products are part of the energy market generating an impact on world economy. One of the main objectives of this industry is fuel production from crude oil transformation. The Catalytic Naphtha

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: vel43167@uaeh.edu.mx (F. Velázquez-Alonso), cgonzalez@uaeh.edu.mx (C.A. González-Ramírez), jvillagomez@uaeh.edu.mx (J.R. Villagómez-Ibarra), loaleman@imp.mx (L.O. Alemán-Vázquez).

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e41428>

Received 13 March 2024; Received in revised form 10 December 2024; Accepted 20 December 2024

Available online 21 December 2024

2405-8440/© 2024 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Reforming (CNR) process is one of the most important in refineries, since it consists in the treatment of naphtha (a mixture of hydrocarbons with low octane number), in presence of a dual catalyst Pt-Re/ Al_2O_3 for obtaining higher octane gasoline, with a higher concentration of aromatic compounds [1,2]. Hydrogen is considered an important byproduct from catalytic reforming, which is useful for downstream hydrotreatment processes within refineries. For this reason, there is a need of developing studies focusing process conditions for improving operational approaches, aiming to increase yield [3]. However, it is necessary to analyze hydrogen production processes focusing its recovery and use as a clean fuel that could provide energetic incentives along with minimization of the environmental impact of fuels [4]. Previous research [5] has been focused on analyzing hydrogen production from catalytic reforming, as a method of obtaining sustainable energy, by considering environmental and economic aspects on a hydrogen-based energy system, concluding that there exist significant effects on lowering Greenhouse Gas Emissions (GGE) during production, fabrication and implementation stages of such system.

Hydrogen production depends upon dehydrogenation reactions in which aromatic compounds and olefins are formed, additionally to cyclizing reactions that form naphthenic compounds, which are further integrated into aromatic reactions. Due to the large number of organic reactions and chemical compounds involved in catalytic reforming, operative conditions and viability state of the catalyst being used, play an important role in continuous improvement of the process with the aim of producing high quality hydrogen in enough quantity for sustaining productivity of both, the CNR process itself and further hydrotreatment downstream processes in the refinery. Nevertheless, within the separation process of the reformate there exist operative conditions that directly drive hydrogen recovery and its feedback to the CNR process or re-input as a stream process with added value [6]. The fastest chemical reactions, such as dehydrogenation, can reach thermodynamic equilibrium, whereas the remaining reactions are driven by their own kinetics, thus the increment of reaction temperature along with a pressure reduction, will have a positive effect on thermodynamic viability of naphtha dehydrogenation [7]. Besides, there is a diversity of several chemical reactions during catalytic reforming, among which naphtha dehydrogenation and paraffins aromatization can produce hydrogen, whilst n-paraffins hydrocracking is an exothermic reaction that consumes hydrogen [8]. For these reasons, it results significant to perform an operative transitional analysis during the continuous improvement of the CNR process, keeping hydrogen production as an objective.

The CNR process has as main variables: reactor pressure, reaction temperature, space velocity, and the molar feed ratio of hydrogen-hydrocarbons [9]. Hydrogen is essential for avoiding catalyst deactivation and undesirable secondary reactions. Former process configurations used H_2/HC molar ratios between 8 and 10, whereas modern reformers using highly active catalysts, can operate in a range from 2 to 5 [10]. Since hydrogen is one of the most important compounds in material streams for the modern chemical industry, it shows processing options that allows us to identify operational arrays or models that request an increment of its quality and quantity produced out of catalytic reforming, in an energy market with potentially extended uses of hydrogen. In this way, it has been illustrated the importance of increasing quality and quantity of hydrogen produced from CNR. In this sense, it has being established the importance of analyzing by simulation, several changes in the operative state of CNR, in order to continuously improving quality and quantity of hydrogen production, by setting the Improved Operative Conditions (IOC), along with a transitional analysis for finding different routes towards a change in operative conditions that could result in a better yield and profitability of the process, as well as to maintain a high standard in the Research Octane Number (RON) of the reformate.

1.1. Modeling studies about CNR

There also exist studies about new kinetic models, process simulation, and optimization, such as the application of mathematical models for process optimization assuming an unstable operation and feedstock changes, finding a maximum RON value of 94.5, and a maximum hydrogen mass production of 2.15 % [11]. Industrial scale monitoring and process optimization have also been of recent interest [12] when trying to find optimal values of the main operative process variables, through implementation of a historical process data analysis method for operative optimization of a naphtha catalytic reformer, resulting an average temperature of 525 °C in the reaction section.

A data-based model was used for predicting RON values, produced benzene %v/v composition and Reid vapor pressure, in order to determine gasoline quality. This study was carried out in a pilot scale packed bed reactor using a commercial Pt/ Al_2O_3 catalyst, through manipulation of operative variables like pressure, temperature, space velocity, and H_2/HC molar ratio. The model considered benzene feedstock composition and isomerization reactions of light naphtha, obtaining correlation coefficients from 0.90 to 0.959 for the results comparison between the proposed model and pilot plant data [13].

Lastly, a recent study was based on development of kinetic expressions at molecular level for generating a mathematical model of the CNR process, which then was compared with experimental runs in a fixed-bed 200 mL reactor within a temperature range from 465 to 490 °C [14].

It is important to highlight that above mentioned investigations have not yet studied a relationship between a technical analysis of the process and alternatives for operative excellence towards continuous improvement that can lead to a maximum yield of byproducts (i.e. hydrogen) whilst this work also helps to the establishment of novel optimization methodologies that can be compared at pilot plant and industrial scale. For that reason, this study focuses on a transitional operative analysis from an Initial Operative State (IOS) to an Optimum Operative State (OOS) while keeping a multi-objective approach by simultaneously improving quality and quantity of produced and recycled hydrogen, along with the RON value of the reformate.

1.2. Type of process and operative conditions

Technological development of CNR processes started since 1940s when Vladimir Hansel created the first naphtha reforming process

in presence of a Pt catalyst. Until 1949 this process was scaled up to the industry, for obtaining high octane gasoline under direction of Universal Oil Products (UOP) company, who named the process as Platforming [15].

Several configurations of the process have been developed on basis of the type of catalyst and the regeneration frequency, therefore, it is possible to find arrangements, such as: Semi-Regenerative (SR) process, Cyclic Regeneration (CR) process and Continuous Catalyst Regeneration (CCR) process [16]. In this work the CCR process was simulated, and then results were compared with industrial CCR data and pilot plant SR data.

1.2.1. Continuous regeneration of catalyst (CCR) process

The CCR process (see Fig. 1) is considered one of the most modern methods for naphtha reforming, it consists of 3–4 extended bed reactors connected one on top of each other, in which take place all catalytic reactions, as well as the catalyst is transferred towards an external reactor for coke removal and catalyst regeneration. One of the main advantages of this process is related to the quality of the reformate, since its configuration allows operating with low quality naphtha, in order to produce reformed naphtha with a high RON between 95 and 108 [17], this configuration will also work at low pressure generating a higher hydrogen yield [10].

1.2.2. Process variables and operational conditions

As in any chemical process, manipulation of operative variables directly drives process yield. In case of the CNR process, temperature (T), pressure (P), and hydrogen/hydrocarbons feed ratio (H_2/HC), as well as the quality of naphtha fed to the reformer, are some of the variables that affect reaction rate, catalyst activity and, as a consequence, quality of the produced reformate, also hydrogen production can be increased when operating with higher temperature [10]. Theoretical values for the main operative variables are to be found in the following ranges: 450–520 °C, 10–35 bar, and between 3 and 6 mol/mol of the H_2/HC ratio [20].

Additionally, to the most representative process variables, it is possible to consider characteristics of the feedstock and its effects on specific yield of different chemical species in the reformate, in this sense Honeywell UOP® has developed an expression to relate general properties in the feedstock, such like API degrees, with naphtha composition in terms of paraffins, naphthenes, and aromatic compounds; which is useful for determining the final contribution of each chemical group to the outcoming yield from the reformer [21].

2. Materials and methods

2.1. Simulation design

In order to select the most influencing independent variables on response variables, a sensitivity analysis was performed comparing main effects caused by each independent variable: Temperature (T), Hydrogen/Hydrocarbon molar feed ratio (H_2/HC), Feed flowrate (F), and Pressure (P); on response variables, such as: Research Octane Number (RON), mass percentage of produced hydrogen (%m of H_2), molar fraction of recirculated hydrogen ($y_{H_2}^R$), and molar fraction of produced hydrogen ($y_{H_2}^P$). Fig. 2(a–d) show the main effects trends that resulted from the sensitivity analysis.

As a result of the sensitivity analysis only independent variables: Temperature (T), and Hydrogen/Hydrocarbon molar ratio (H_2/HC) were selected for further simulations and optimization, since these were the ones that exhibited the main influence on response variables, whereas feed flowrate (F) and pressure (P) were discarded since these did not cause significant changes on response variables as it can be seen in Fig. 2(a–d).

In this work, operative conditions were taken from industrial scale data, being a feed flowrate of 120,075 kg/h, a reaction temperature between 457 and 503 °C, and an initial RON of 75.25 of the fed naphtha, which comprised a vol./vol composition of 24.78 % of naphthenes, 39.7 % of iso-paraffins, 22.28 % of n-paraffins, 0.34 % of olefins and 12.91 % of aromatic compounds; whereas for the separation system of the reformate and hydrogen produced, a 37.8 °C operative temperature and pressure of 19.3 kg/cm² were considered. Furthermore, an experimental design was defined for simulating the process using ASPEN HYSYS® V8.8 with license number (34.0.0.8909), within its REFSYS® module, considering the identified independent variables for constructing the simulation

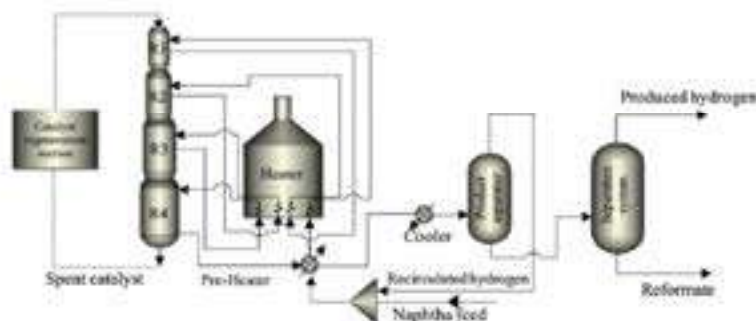


Fig. 1. Process flow diagram of a Naphtha Catalytic Reforming process (redrawn from Ref. [10]).

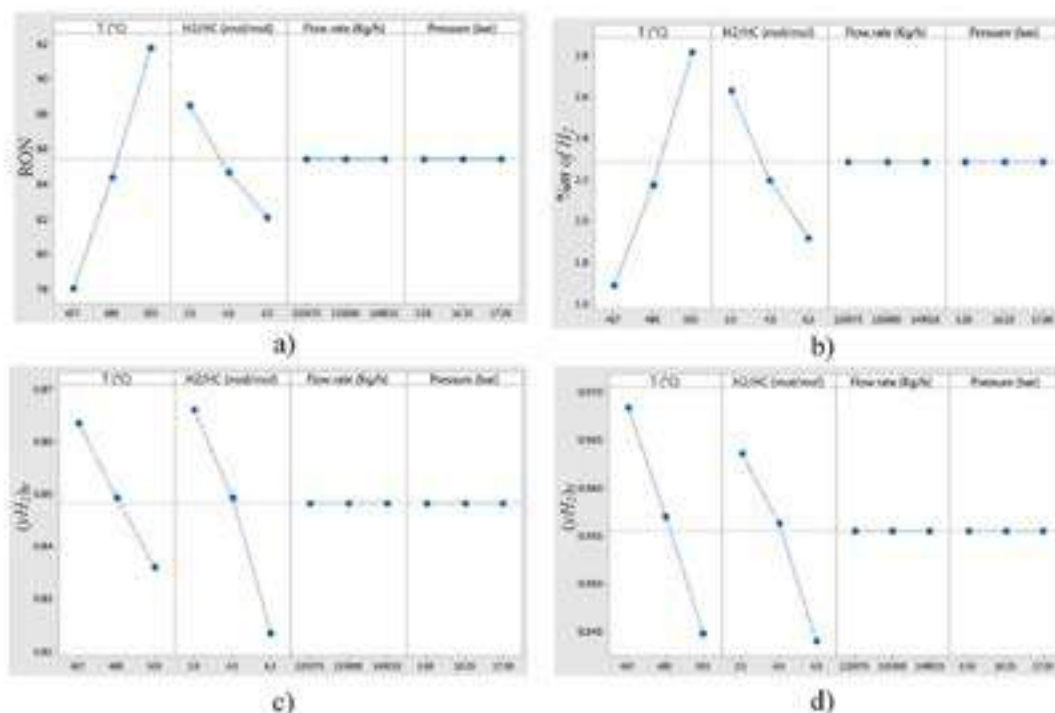


Fig. 2. Main effects plots from independent variables on response variables: a) Research Octane Number (RON), b) mass percentage of produced hydrogen (wt of H₂), c) molar fraction of recirculated hydrogen ((H₂)₀), and d) molar fraction of produced hydrogen ((H₂)₁).

scenario as it is reported in Table 1).

2.2. Surface response method (SRM)

The SRM is an experiment design-based strategy and a statistical method for modeling while seeking for improved operational conditions of a process. This is generally applied as an initial experimental stage for determining operability zones or regions when looking for established objectives [22].

Assessment through SMR was based upon a multivariable regression analysis that allowed to determine a relationship between process variables, such as Temperature (T) and hydrogen/hydrocarbon molar feed ratio (H₂/HC), with response variables [23]. Results from process simulations were used for obtaining multivariable statistical models for each one of the response variables that were identified, as shown in Table 2.

Models used in the SRM are polynomial equations that are useful for predicting responses from inlet factors [24]; therefore, if there are "k" independent variables, a first-degree model has the form of equation (1) [22].

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_j + \varepsilon \quad (1)$$

A second-degree model has the form shown in equation (2)

Table 1
Independent variables and value levels for experimental design of process simulation.

Independent variable	Units	Value levels		
		Low	Medium	High
Temperature (T)	°C	457	490	500
H ₂ /HC ratio (R)	mol/mol	2	4	8

Table 2
Response variables from the Naphtha Catalytic Reforming process.

Response variable definition	Symbol	Units
Octane number	RON	Dimensionless
Mass percent of produced hydrogen	(M_{H_2})	% (wt/wt)
Molar fraction of recycled hydrogen (generated from the first separator)	(y_{H_2}) ₁	Mol fraction
Molar fraction of produced hydrogen (generated from the final separation system)	(y_{H_2}) ₂	Mol fraction

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_2 x_j^2 + \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k \beta_3 x_j x_l + \varepsilon \quad (2)$$

Where Y_i is the response variable "Y", β_0 is the independent coefficient, also known as the average of responses, and β_1 , β_2 and β_3 are coefficients from the statistical model, x_j are the independent variables, and ε is the statistic error.

Generated models, for each one of the objective variables, were useful for predicting results from different operative conditions, which were used for obtaining response surfaces, where improved quality characteristics of products are identified, in order to estimate Transitional Operative Routes (TORs) that can be followed towards better operative conditions during the search for improved values of the response variables.

2.3. Procedure for identifying TORs

A feasible procedure, for estimating statistical models that allowed the assessment of different TORs, consists of the definition of some sets of operative conditions for simulating the CCR process of the CNR, then by generating results from these simulations it was possible to estimate multivariable surface response models, which once obtained, the alternative transitional routes were analyzed on the surface generated, in order to identifying the most efficient transitional routes between an Initial Operative State (IOS) and an Objective Operative State (OOS) for improving quality and quantity of the reformate and hydrogen produced. This procedure was also performed for identifying operative zones where it was reasonable to analyze the operative impact within the process, emphasizing that, the higher the concentration of hydrogen produced, the higher becomes the profitability of an oil refining system.

2.4. Multi-objective improvement

A viable method for multi-objective improvement (local optimization) is a 3 stages procedure, which can initiate with formulation of the optimization problem for determining each objective function, identifying those functions to be minimized or maximized, in order to set the best algorithm for optimization [28]. Established restrictions were applied for delimitating regions, for finding feasible solutions (which fulfill all equations and restrictions) and for non-feasible solutions (which did not fulfill at least one restriction) [28].

By using the SRM and the generated response surfaces, along with contour plots for each one of the response variables, as a function of operative conditions that have been set in this work, it was possible to proceed applying a contour superposition method for delimitating regions where response variables can take feasible and improved values.

2.5. Pilot plant experiments

Pilot plant experiments were performed in a semi-regenerative (SR) CNR process, since CCR process is not feasible at pilot plant scale due to the need of using a continuous catalyst circulation and regeneration system, with a riser element for catalyst feedback to the reactor, such a system should be of industrial scale dimensions accordingly to the particle size of the catalyst, in order to avoid attrition effects on the catalyst, that would affect its mechanical resistance and would prevent the possibility to assess its chemical performance. The pilot plant comprises a series of 3 reactors in which the following variables can be changed in the ranges that are described: pressure between 1000 and 190,000 kPa, temperature between 350 and 550 °C and space-velocity between 0.5 and 8 h⁻¹. The procedure for carrying out an operative run in the SR-CNR pilot plant is the following.

1. Previous conditioning: this stage consists of reactors packing, filters cleaning, as well as feed tank filling.
2. Leaking tests for hydrogen and nitrogen.
3. Catalyst conditioning.
4. Setting up of the pilot plant and establishment of operative conditions for starting a run.
5. Feeding hydro-desulfurated Naphtha through the system.
6. Checking up of the mass balance.
7. Operation, monitoring and sampling the lines of reformation products and by-products.

Given that the operation is carried out under isothermal conditions, it is suggested to place the catalyst in the middle of each reactor, this is achieved by filling with catalyst the middle part of the reactor adding this in between two bed sides filled with an inert material. At the top, each reactor is filled with inert materials such as, alumina or silicon carbide aiming to preheating or vaporizing the feed. In the central zone of each reactor the catalyst is added in a specific volume for testing during reformation. The bottom zone of

each reactor is also filled with inert materials like alumina or silicon carbide to avoid heat losses and drops in temperature. The whole volume distributed in each reactor is as follows: 196 cm³ for the first reactor, 302 cm³ for the second reactor, and 391 cm³ for the third reactor; this volume distribution improves flow patterns and increase fluid retention and residence time distribution, while packed inert materials also contribute to reach isothermal conditions.

2.6. Analytical methods for products and byproducts quantification

For analyzing and quantifying products and byproducts from naphtha reforming, the pilot plant system is complemented with two on-line gas chromatographers. A general scheme of the experimental system, with the pilot plant, sampling ports, and gas chromatographers, for on-line analysis; is shown in Fig. 3.

2.6.1. Detailed hydrocarbons Analyser (DHA) by gas Chromatography (GC)

With the aim of analyzing quality and composition of intermediate products that are generated in between reactors, it has been installed an on-line DHA gas chromatographer GC7890B DHA model of the brands Petroleum Analytical Company ®/Analytical Controls ®/Agilent Technologies ®, which includes an automatic sampler for liquid injections, a 5 µL syringe, a capillary column packed with dimethyl-silicone, and a Flame Ionization Detector (FID), for quantifying individual compounds from a hydrocarbon sample, fulfilling D6729, D5134, D6730, and D6733 ASTM methods. This equipment has also an on-line injection system connected to different ports distributed across the pilot plant.

This testing method is useful for identifying individual hydrocarbon compounds from spark ignition engine fuels and fuel mixtures containing mixed oxygenated compounds with boiling point ranges up to 225 °C. It is possible to compare results from this method with other testing methods for certain selected compounds, including olefins and several group types for interlaboratory comparisons. Although, benzene, toluene, and several oxygenated compounds can be determined with DHA-GC, it is possible to obtain a confirmatory analysis using specific testing methods. By following the same operative indications as for a multiple applications GC system, it was established a run analysis for a virgin naphtha sample using the D6729 ASTM method with argon as a carrier gas [27].

By using D6729 ASTM method for DHA-GC systems, it was possible to obtain naphtha composition as a function of different chemical groups and carbon numbers of several compounds, mainly from paraffins, olefins, naphthenes, and aromatics, which allowed a chemical characterization of the type of obtained naphtha along with its physicochemical properties.

2.6.2. Gas Chromatography for determining hydrogen quality

At the beginning of the process, fresh hydrogen was fed to the pilot plant for initiating chemical reactions, if the run continues, fresh

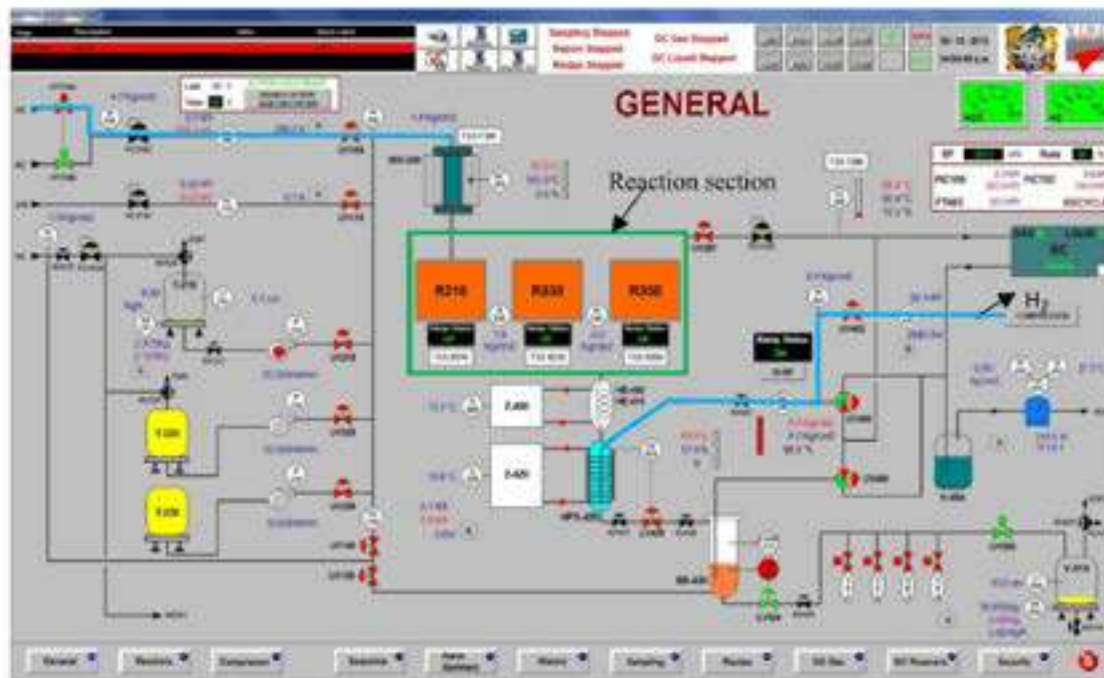


Fig. 3. General pilot plant operation panel.

hydrogen is gradually replaced by recirculated hydrogen produced from the catalyst, this is done by using an external hydrogen compressor coupled to the pilot plant. This operative mode can simulate at pilot plant scale, real performance of an industrial SR reforming plant. For this reason, it is important to determine quality of recycled hydrogen, which was done by using a gas chromatographer HiSpeed® model GC 7090B HiSpeed® of the brands Petroleum Analytical Company®/Analytical Controls®/Agilent Technologies®, with a Thermal Conductivity Detector (TCD), for determining hydrogen molar composition, which is an added value byproduct that is continuously reutilized in the process.

2.6.3. Multidimensional GC

A gas chromatographer model Reformulyzer® M4 of the brands Petroleum Analytical Company®/Analytical Controls®/Agilent Technologies®, which uses several coupled GC columns with a configuration described in the D6039 ASTM method (Standard Test method for Hydrocarbon Types, Oxygenated Compounds, Benzene, and Toluene in Spark Ignition Fuels by Multidimensional Gas Chromatography) using capillary and micro-packed columns, as well as olefins trap, reducing time analysis and improving analytical precision [20].

2.7. Research Octane Number (RON) measurements

RON was estimated by using the DHA-GC method for on-line sampling from the pilot plant, as well as for samples from the feed and reformat product. For RON estimation, GC results are divided into 31 chemical groups, assigning a RON value for each group [29], the RON average value is calculated from equation (3):

$$RON = \sum_{i=1}^{31} W_i RON_{group} \quad (3)$$

Where " W_i " is the mass fraction of group " i " and " RON_{group} " is the octane number assigned to each hydrocarbons group.

During process operation, it is essential to evaluate quality of the reformat. Currently, main chromatographic techniques, for this purpose, are Multidimensional GC and DHA-GC.

3. Results and discussion

Using data obtained from simulation, it was built a quadratic multivariate surface response model with interactions between independent variables like temperature (T) and the Hydrogen/Hydrocarbon ratio (H_2/HC), as described in equation (4):

$$y_i = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1^2 + a_4x_2^2 + a_5x_1x_2 \quad (4)$$

For each dependent variable " y_i ", where " x_1 " is the temperature (T) and " x_2 " is the Hydrogen/Hydrocarbon ratio (H_2/HC), it was obtained a set of coefficients for each multivariable equation (see Table 3), along with response surface plots shown in Fig. 4(a-d).

3.1. Operative zones

By using the above described statistical models and data generated from response surfaces, it was possible to identify operative zones for each dependent variable, selecting boundary values for each variable, which allowed to establish the following constraints for a productive quality.

- RON above 07.
- Hydrogen mass fraction in the outlet stream: greater than 0.025.
- Hydrogen purity in the outlet stream from the high-pressure separator above 0.06.
- Hydrogen purity in the outlet stream from the low-pressure separator above 0.95.

Considering these criteria, operative zones were searched for each dependent variable, observing stripes of acceptable productive quality, as a function of each established constraint. The interactive zone arising from the operative zone for each dependent variable was named as "searching zone" for improved operative conditions that could simultaneously satisfy productive quality criteria as defined (see Fig. 5)

Fig. 5 shows a superposition of operative zones for each dependent variable, giving as a result a "searching zone" that can be found

Table 3
Regression parameters of quadratic response surface models with variables interaction and correlation coefficients of each equation.

y_i	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	r^2
RON	38.906	-0.1859	-2.2703	4.52E-4	0.0234	0.0021	0.9750
$(M_{H_2})_x$	7.9306	-0.0489	0.0048	7.30E-8	0.0770	4.02E-4	0.8181
$(M_{H_2})_x$	-0.8086	0.0059	0.0708	-8.20E-6	-1.34E-4	-1.66E-4	0.9575
$(M_{H_2})_y$	-0.0302	0.0043	0.0501	-4.60E-6	-3.34E-5	-1.14E-4	0.9012

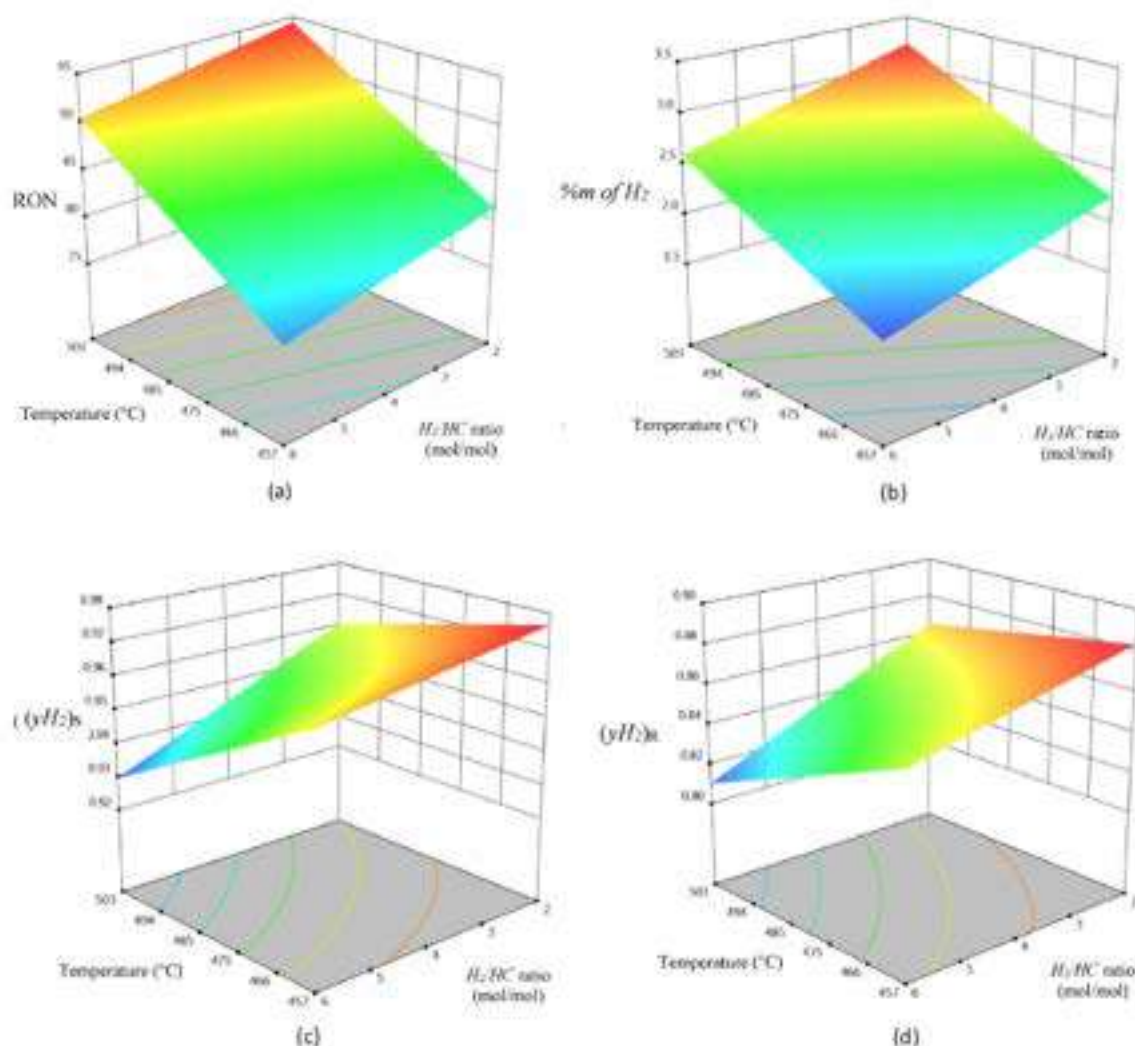


Fig. 4. Response surfaces of: (a) octane number (RON), (b) mass percentage of produced hydrogen (% m of H_2), (c) molar fraction of produced hydrogen leaving the separation system ($(yH_2)_2$) and (d) molar fraction of recirculated hydrogen ($(yH_2)_3$).

between 479 and 496 °C, and a " H_2/HC " ratio between 2 and 3.5 mol/mol, therefore it is proposed as an Objective Operative State (OOS) a temperature of 496 °C, and a " H_2/HC " ratio of 2, starting from an Initial Operative State (IOS) with a temperature of 450 °C and a " H_2/HC " ratio of 6.

By keeping as an objective the final point of operative improvement for the operative transition based on looking for an increment in hydrogen production and its quality, it was identified and selected a set of different Transitional Operative Routes (TORs) that are shown in Fig. 6(a–f). Fig. 6a shows the TOR 1 starts with an increment in temperature from 450 °C up to 496 °C, followed by a decrement of the " H_2/HC " ratio from 6 to 2. In Fig. 6b it is shown the TOR 2, as a first step " H_2/HC " ratio was decreased from 6 to 5.5, followed by an increment in temperature from 450 °C to 477 °C with a simultaneous decrease of the " H_2/HC " ratio from 5.5 to 2, ending with a final temperature increment from 477 °C to 496 °C. Fig. 6c shows the TOR 3 begins with an increment in temperature between 450 °C and 464 °C, followed by a decrease in the " H_2/HC " ratio from 6 to 2, ending with a final increment in temperature from 464 °C to 496 °C. Fig. 6d shows the TOR 4 consisted in decreasing the " H_2/HC " ratio from 6 to 2, followed by a final increment in temperature from 450 °C to 496 °C. In Fig. 6e it is shown the TOR 5, at the beginning it was analyzed a decrease in the " H_2/HC " ratio of from 6 to 4, followed by a full increment in temperature from 450 °C to 496 °C, for ending with a decrease of the " H_2/HC " ratio from 4 to 2. Finally, Fig. 6e shows the TOR 6 with a direct path from the IOS to the OOS with a simultaneous change of temperature with a direct increment from 455 to 495 °C along with a decrease of the " H_2/HC " ratio from 6 to 2.

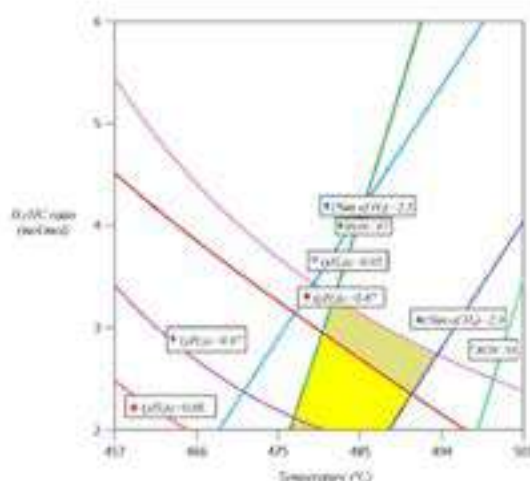


Fig. 5. Diagram of operative zones for each dependent variable, remarking the "searching zone" in bright yellow color.

An analysis about the behavior of operative transitions was performed by comparing the average values that each dependent variable (RON; %m of H_2 ; $(yH_2)_R$, and $(yH_2)_P$) took across the transitional route that was followed, along with the maximum achievable value for each dependent variable, estimated from the simultaneous changing of the 4 dependent variables, obtaining data shown in Table 4.

For the final assessment of TORs and selection of the one that could achieve the best conditions during the operative transitions, it was performed an analysis over the average results from each response variable, considering that routes with higher average values of each response variable, across the operative transition, allowed keeping the best productive quality during the operational change from the IOS until the OOS. A pros and cons analysis for each route was carried out and selection of routes, searching for the best transition, was as follows: route 1 was the 2nd best for RON values and (%m of H_2), but the worst for the molar fraction of recycled hydrogen, and 5th for the molar fraction of produced hydrogen, afterwards, route 2 was the 5th one regarding the RON values, the 3rd one for the mass percentage of hydrogen produced (%m of H_2), and the 2nd best for the rest of objective variables. Route 3 was the 4th one for RON and both, molar fraction of recycled and produced hydrogen, whilst the 5th one for the mass percentage of produced hydrogen (%m of H_2), whereas route 4 generated the lowest RON values and of mass percentage of hydrogen production (%m of H_2), with the highest molar fraction of both, recycled and produced hydrogen. Route 5 had the 4th position on the mass percentage of hydrogen production (%m of H_2) and was the 3rd one in all the rest of objective variables. Finally, route 6 was the best in RON values and the mass percentage of hydrogen production (%m of H_2), but the worst for the molar fraction of produced hydrogen and the 5th position for the molar fraction of recycled hydrogen. Therefore, considering the average position of each route, it was selected TOR No. 2 as the one with most advantages during transition. Nevertheless, this analysis can be used for assessing different operative options according to other industrial or productive priorities of the operative moments.

Additionally, routes that begin with increments in temperature can benefit the initial endothermic reactions of the CNR, which comprise cracking, cyclization, and isomerization; whereas further exothermic reactions are promoted with reductions in the H_2/HC ratio, since hydrogen, as part of the reactants, could inhibit dehydrogenation reactions related to the formation of aromatic products that increase RON values. Routes Nos. 1 and 6 start with direct increments in temperature and that reflects the best RON values obtained. Routes 2, 4 and 5 start only with decrements of the H_2/HC ratio at low temperatures, which benefits hydrogen production and quality not only for displacing kinetic equilibrium of dehydrogenation reactions, but also by allowing a hydrogen gradient concentration within the reactor that facilitates hydrogen diffusion and continuous production. Simultaneous changes increasing temperature and decreasing H_2/HC ratio, as shown in routes 2, 3, and 6, seem to affect both endothermic and exothermic stages of the CNR reactions, but better results may be obtained starting with increments in temperature since the primary reaction stages are endothermic. Reductions in the H_2/HC ratio can exhibit significant effects on reactions kinetics, once energetic stages of the CNR are initiated. Other criteria may be included for analyzing transitional operative routes, and this may result in different conclusions. It is also important considering lifetime of the catalyst and operative severity for avoiding chemical deactivation and coke formation on the catalyst, these constraints delimitate operative ranges of independent variables, not going below 2.0 for the H_2/HC ratio and not above 510 °C in temperature. In this work, rather than suggesting absolute conclusions it is intended to provide an original method for considering a more detailed multi-objective optimization of the CNR, not only focusing on the optimum operative state, but also analyzing transitional routes in the process, which may help decision making during industrial operation.

3.2. Operative improvement

A search for optimum values of operative variables was performed by using Design Expert ® software. Results from numerical

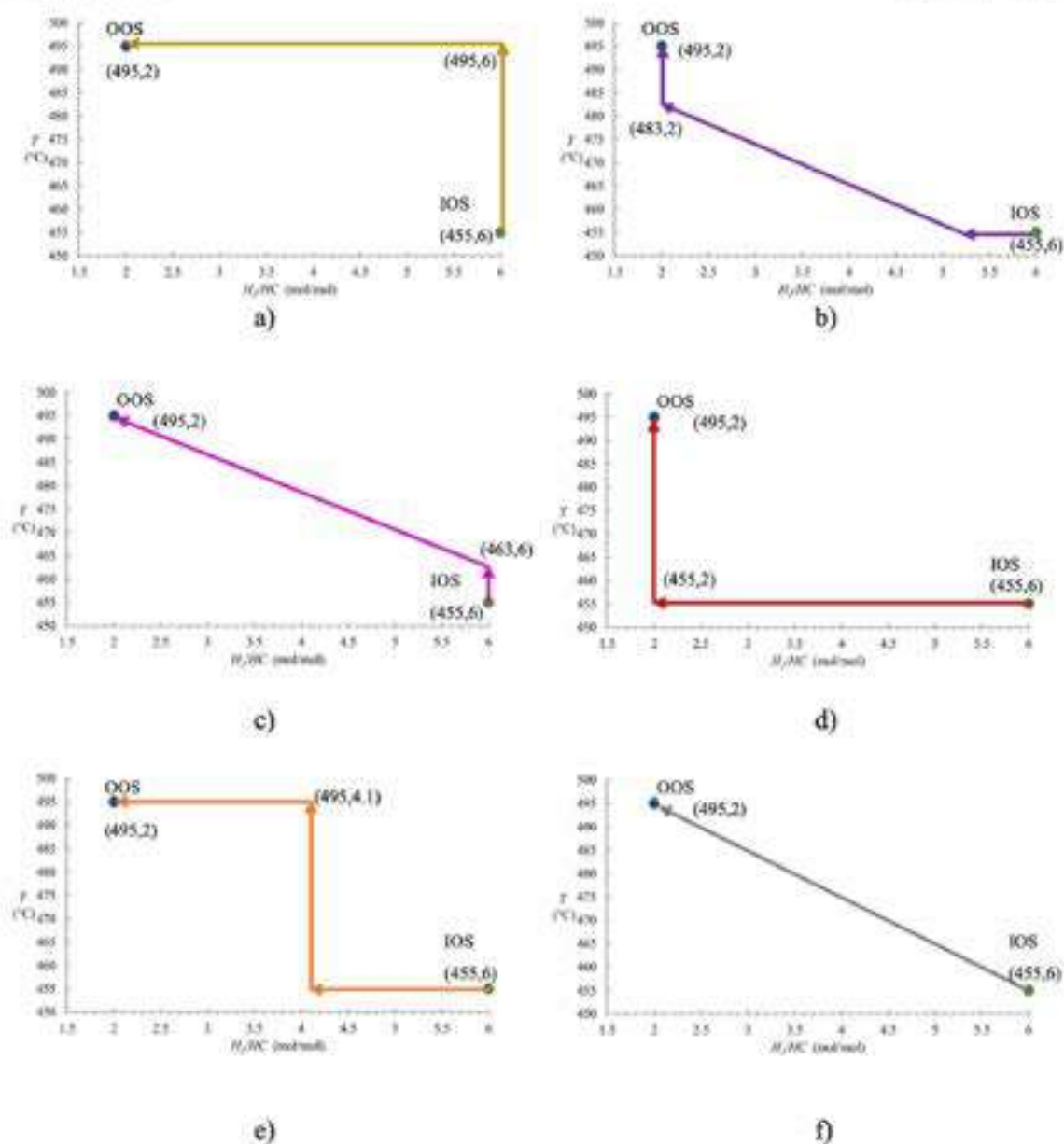


Fig. 6. Transitional Operative Routes (TORs) for improving RON along with hydrogen production and quality: a) TOR 1, b) TOR 2, c) TOR 3, d) TOR 4, e) TOR 5, and f) TOR 6.

optimization were obtained for Improved Operative Conditions (IOC) with the following conditions: for independent variables: $T = 409.06$ °C and $H_2/HC = 2.0$; hence the IOS generated the following figures: for the dependent objective variables $RON = 90.72$, ($\%m$ of H_2) = 2.9 %, $(yH_2)_H = 0.0700$ and $(yH_2)_2 = 0.9653$.

3.3. Pilot plant experiments

An experimental Pt-Re/ Al_2O_3 catalyst was used for testing on a naphtha catalytic reforming semi-regenerative pilot plant. Firstly, a leaking test was carried out using nitrogen, at an initial stage, then followed by a hydrogen addition, both with a flowrate of 500 NL/h, and at 700 kPa of pressure during 9 h. Further a catalyst conditioning was performed for a period of 2 h, by setting an inlet flowrate of

Table 4
Assessment of TORs regarding each response variable.

TOR No.	Average values estimated across each TOR				Average position
	RON (Position)	Mol of H ₂ (Position)	(yH ₂) ₀ (Position)	(yH ₂) ₁ (Position)	
1	83.00 (2)	1.94 (2)	0.20 (6)	0.9531 (5)	3.75
2	81.02 (5)	1.55 (3)	0.26 (2)	0.9609 (2)	3.00
3	81.56 (4)	1.87 (5)	0.25 (4)	0.9642 (4)	4.25
4	80.31 (6)	1.26 (6)	0.27 (3)	0.9700 (3)	3.50
5	81.04 (5)	1.87 (4)	0.28 (5)	0.9642 (5)	3.25
6	84.24 (1)	2.16 (1)	0.24 (8)	0.9530 (6)	3.25
Objective Operative Zone (OOZ) values	81.26	2.04	0.26	0.9607	

hydrogen of 53 NL/h, under 7000 kPa of pressure, with 6000 kPa of pressure for recycled hydrogen, this procedure was completed after the leaking test, followed by an increased slope of temperature from 150 °C until 510 °C, with a rate of 36 °C/h.

Once the system was set up, we started the operative stage by opening a naphtha flowrate of 40 ml/min for 43 min, in order to set and stabilize the mass balance of naphtha flowing from the feed tank to the product tank, then naphtha flowrate was established to 30 ml/min, with a hydrogen flowrate of 500 NL/h, under a pressure of 7000 kPa and changing temperatures from 400 °C, at day 1, 450 °C, at day 2, until 500 °C, at day 3.

3.3.1. Characterisation of naphtha feedstock and reformate products

Hydrotreated naphtha was fed to the pilot plant, this naphtha was previously analyzed by Multidimensional Chromatography, results were as follows, RON = 75.25, Density = 0.7518 g/ml and % (v/v) composition of: 47.70 % of naphthenes, 39.67 % of i-paraffins, 22.20 % of n-paraffins, 0.34 % of olefins, and 12.91 % of aromatic compounds.

For analyzing reformate products, 10 ml samples were taken from inlet and outlet of the pilot plant streamlines, these samples were analyzed by MC-GC and DHA-GC. Liquid samples from the pilot plant were taken at the beginning of the run (feedstock sample) and at the end of day 1 (reformate 1), and so on for day 2 (reformate 2) and day 3 (reformate 3). RON values obtained were 77.54, at the end of day 1, 84.03, at the end of day 2, and 92.25, at the end of day 3. It can also be observed on Table 5, that volumetric fractions of n-paraffins and naphthenes were decreasing during operational time, whereas the volumetric fraction of aromatic compounds was increased, which corresponds to the increments measured in RON values.

3.4. Comparative analysis of simulations, pilot plant results and industrial data

Table 5 shows a comparison between pilot plant experimental data and simulation results from changing conditions after 1, 2, and 3 days of process operation. This information was useful for correlating results from each type of data (simulated or experimental) either from RON values or naphtha composition, as well as the mol fraction of recirculated Hydrogen. An overall average correlation coefficient of 0.99036 was estimated.

Additionally, data from operative conditions of an industrial CNR plant were compared with pilot plant conditions and simulated results from an improved operative zone (see Table 6).

Fig. 7(a-c) show conditions for improved operative zones at pilot plant and industrial scales, observing that these zones match in certain ranges of operative conditions for a real operative zone. This is useful for identifying different operative points for each response variable, where it can be seen that both operative states (from the pilot plant and from industrial data) are coincident in a temperature value close to 500 °C, as the optimum reaction temperature of the process.

Fig. 7(a-c) show a limit temperature value of 500 °C and a lower limit value of the H₂/HC ratio in 2.0, these values are considered as operative constraints for both independent variables, since there are effects on the catalyst, such like: coke formation, chemical deactivation, zeolite phase change, catalyst sintering and/or attrition. Temperature above 510 °C may cause an excess of coke formation and catalyst poisoning, hence best operative temperatures go around 490-503 °C, below this range catalytic reaction may

Table 5

Comparison between experimental data, obtained in pilot plant, with simulated data of RON, mol fraction of recirculated H₂ and concentrations of paraffins, aromatics and naphthenes using operative conditions of a three days experimental run.

Day	Type of data	RON	Concentration [% (v/v)]			Mol fraction of recirculated H ₂
			n-Paraffins	Aromatic	Naphthenes	
1	Simulated	77.54	65.31	13.54	19.61	80.76
	Experimental	79.80	65.95	11.90	13.12	84.00
2	Simulated	84.03	56.20	24.30	15.92	89.92
	Experimental	85.90	60.40	21.05	17.54	89.55
3	Simulated	92.25	50.91	36.54	7.49	83.73
	Experimental	90.33	54.56	33.01	8.30	81.73
Correlation coefficient		0.9244	0.9927	0.9996	0.9893	0.9993

Table 6
Comparison of operative conditions at industrial scale, pilot plant, and simulation.

Type of variables	Industrial scale	Pilot plant scale	Optimum operative zone by simulation
Operative			
Temperature (°C)	442.99-490.74	430-500	402-500
H_2/HC ratio (mol/mol)	2.00-5.16	2.00-4.00	2.00-3.56
Response			
Recirculated H_2 (% mol)	79.0, 86.6 & 92.0	81.0-94.0	85.0-93.0
RON	85.2-92.3	77.0-92.0	87.0-94.0

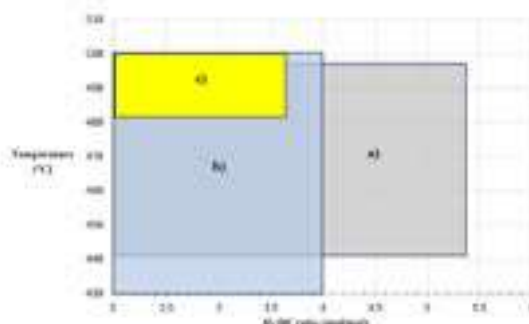


Fig. 7. Diagram for identifying and intersecting operational zones: a) industrial scale; b) experimental pilot plant scale and c) optimal by simulation.

occur with low efficiency and above the range catalyst poisoning will predominate. On the other hand, H_2/HC ratio below 2.0 would decrease isomerization, cyclization and hydrocracking reactions, with higher coke formation rates resulting in a less efficient CNR process and a lower lifetime of the catalyst. H_2/HC values above 6 would generate an excess of hydrogen displacing chemical equilibrium of aromatization and dehydrogenation reactions, which would reduce RON values. Therefore, any optimum operative point to be considered must be within constrained ranges of these two independent variables, in order to avoiding catalyst operative severity and a lower process profit.

Fig. 8(aandb) show color gradient plots of Temperature vs. H_2/HC molar ratio, and against RON values (see Fig. 3a) and molar fraction of recirculated hydrogen (y_{H_2R}) (see Fig. 3b), on which three different operative points are identified, being: the Industrial Operative Point (IOP), the Pilot Plant Operative Point (PPOP), and the Optimum Simulated Operative Point (OSOP). These plots show the existing gaps between IOP and PPOP regarding the OSOP for both objective response variables. This demonstrates opportunity area to be solved through an operative transition, in search of optimal conditions for increasing quality of both, the reformate and recycled hydrogen. By applying TORs analysis, it is feasible to optimize, not only the CNR process, but also the pathway to follow for an optimal transition minimizing any loss in productivity.

3.5. Error analysis and results comparison with literature

A previous study [30] was based on the development of an equations-oriented method for generating a mathematical model of a countercurrent CNR process. Multi-objective optimization was focused on aromatics yield and high-octane gasoline production, finding optimum values of operative variables at temperature and H_2/HC molar ratio, including values for response variables regarding hydrogen production, as it can be seen in Table 7.

Table 7 shows a maximum relative error value of 7.56 % for the RON value, whereas a minimum relative error value of 2.11 % for the mole fraction of produced hydrogen. These figures for a relative error are acceptable considering that optimization objectives may be different, but results are produced within feasible operative ranges.

4. Conclusions

A multivariate analysis was performed on simulation results and the surface response method was used for identifying an improved operative zone for the CNR process, it was achieved by involving independent variables like temperature (T) and the hydrogen/hydrocarbons ratio in the feedstock (H_2/HC), in order to build quadratic multivariate models with interactions between variables, which generated response surfaces that were used for applying a surface superposition method for finding an optimum operative zone for improved values of objective variables, such as the highest RON of the reformate, with an increased production of hydrogen from the reactor, as well as the best quality of recirculated and produced hydrogen from the process, with all this information it was possible to establish an operative range of temperature between 457 °C and 503 °C, and an operative range for the hydrogen/hydrocarbon ($H_2/$

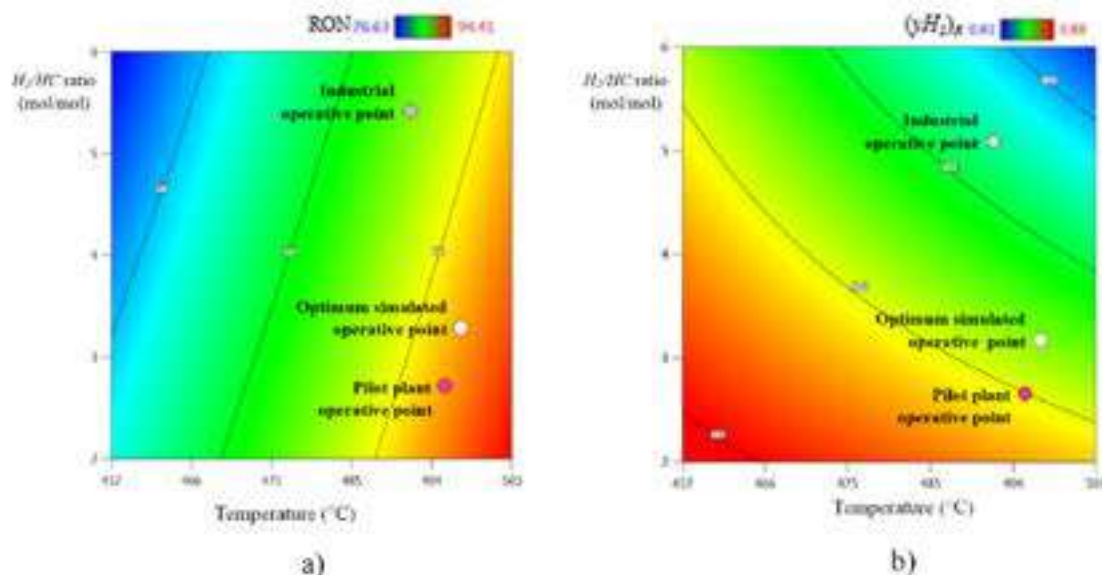


Fig. 8. Multivariate surface response of the industrial, simulated, and pilot plant operative rates for: a) octane number (RON) and b) molar fraction of recirculated hydrogen (y_{H_2})_R.

Table 7
Comparative analysis of results and error estimation regarding literature values.

Variable	Unit	Optimization results		Relative estimated error (%)
		[30]	This work	
Temperature	°C	506.02	496.00	2.13
H ₂ /HC ratio	mol/mol	2.95	2.90	2.44
(y_{H_2}) _R	Mol fraction	0.924	0.870	5.04
(y_{H_2}) _S	Mol fraction	0.945	0.965	2.11
RON	Dimensionless	92.14	90.72	7.56

HC) ratio in the feedstock between 2.0 and 3.5 (mol/mol); henceforth generating a RON between 87 and 94, in the reformat, and a quality of recirculated hydrogen between 85 % and 93 %.

Transitional Operative Routes (TORs) were assessed and settled by considering an optimum objective state that resulted from quality improvement criteria, such as the search of an increment in reformat productivity and a higher production and quality of the recirculated and produced hydrogen. TOR No. 2 was selected since this allowed to maintain the highest quality and production of hydrogen, across the whole transition of operative conditions, keeping a RON value greater than the one obtained from TOR No. 4 and comparatively acceptable regarding TORs Nos. 3 and 5, only being slightly lower than TOR No. 1. For this, it is reasonable to conclude that, in this work it has been proposed a feasible approach for identifying the best route to carry out operative changes, in the search for improved operative conditions, while, simultaneously, it can be preserved profitability and productivity of the CNR process, whereas the quality of the reformat and hydrogen production are increased.

A numerical optimization procedure was performed by using Design Expert® software keeping as the Improved Operative Conditions (IOC), the following ones: temperature (T) of 459.86 °C and hydrogen/hydrocarbon feed ratio (H_2/HC) of 2.0 mol/mol, then these conditions produced an optimum estimated outcome, from each multivariate surface response model, of RON = 90.72; ($\%m$ of H_2) = 2.90 %; (y_{H_2})_R = 0.8700, and (y_{H_2})_S = 0.9653.

Comparisons between results from simulation and pilot plant experiments showed an acceptable concordance for experimental runs under changing temperatures of 400 °C, 450 °C and 500 °C, for days 1, 2 and 3, respectively, maintaining a constant pressure of 7000 kPa, obtaining, for day 1, an experimental RON value of 79.54, when the estimated one by simulation was 79.70. For day 2, the experimentally measured RON value was 85.93 and the simulated RON value was 84.03. Finally, for day 3 the RON value measured from the reformat product of the pilot plant was 90.40, with a simulated RON value of 92.25, with these results it was estimated a correlation coefficient (r^2) of 0.9844 between the whole set of experiments and estimations from the multivariate surface response model for RON values.

CRediT authorship contribution statement

F. Velázquez-Alonso: Writing – original draft, Visualization, Validation, Software, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. C.A. González-Ramírez: Writing – review & editing, Validation, Supervision, Resources, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis, Conceptualization. J.R. Villagómez-Ibarra: Supervision, Resources, Investigation. E.M. Otaño-Sánchez: Supervision, Resources, Investigation, Funding acquisition. M. Hernández-Juárez: Supervision, Resources. F. Pérez-Villaseñor: Supervision, Resources. A. Castro-Aguero: Supervision, Resources. L.O. Alemán-Vázquez: Validation, Supervision, Resources, Investigation, Data curation.

Data availability statement

The original contributions presented in this study are included in the article. Further inquiries can be directed to the corresponding authors and data will be made available upon reasonable request.

Declaration of competing interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: FABIOLA VELAZQUEZ ALONSO reports financial support was provided by National Council for Science and Technology (MEXICO). FABIOLA VELAZQUEZ ALONSO reports a relationship with National Council for Science and Technology (MEXICO) that includes: funding grants. If there are other authors, they declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This project was funded with the grant No. 166571 and first author would like to acknowledge and thank the scholarship No. 790337, both kindly provided by the Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) of Mexico.

References

- [1] D.A. Petrova, P.A. Gushchin, E.V. Ivashev, V.A. Lyubimov, I.M. Kolesnikov, Modeling industrial catalytic reforming of low-aromatic gasoline, *Chem. Technol. Fuels Oils* 37 (1) (2021) 143–159, <https://doi.org/10.1007/s10553-021-01254-w>.
- [2] X. Yi, P. Zhang, C. Hu, Detailed description of the mathematical modeling of the catalytic naphtha reforming process dynamics, *109 Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 729 (2020) ID 012098, [https://doi.org/10.1002/1757-899X\(729:1:012098\)](https://doi.org/10.1002/1757-899X(729:1:012098)).
- [3] M.R. Rahimpour, M. Jafari, D. Iranbakhshi, Progress in catalytic naphtha reforming process: a review, *Appl. Energy* 109 (2013) 79–93, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.006>.
- [4] B. Yakovlev Kozlov, S. Kuvshinov, P. Pineda, O. Parshina Karbaliyeva, G. Kuznetsov, N.V. Dai-Viet, J. Rajnik Bana, Techno-economic assessment of various hydrogen production methods - a review, *Bioreour. Technol.* 319 (2021) 124175, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124175>.
- [5] S. Hienoki, Environmental and socio-economic analysis of naphtha reforming hydrogen energy using input-output tables: a case study from Japan, *Sustainability* 9 (5) (2017) 18, <https://doi.org/10.3390/s9051376>, ID 1376.
- [6] V. Stjepovic, P. Laha, S. Alonzi, M. Ejevcic, A. Grujić, M. Stjepovic, Toward enhanced hydrogen production in a catalytic naphtha reforming process, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (16) (2012) 11772–11794, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.103>.
- [7] M.A. Rodríguez, J. Anshuya, Detailed description of kinetic and reactor modeling for naphtha catalytic reforming, *Fuel* 90 (12) (2011) 3492–3508, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.03.022>.
- [8] S. Ebrahimi, D. Iranbakhshi, Modeling and optimization of thermally coupled reactor of naphtha reforming and propane ammoxidation with different feed distributions, *React. Kinet. Mech. Catal.* 129 (1) (2020) 315–335, <https://doi.org/10.1007/s11244-018-01502-y>.
- [9] F.O. Ciapera, D.N. Wallace, Catalytic naphtha reforming, *Catal. Rev.* 5 (3) (1972) 67–153, <https://doi.org/10.1080/01614947208976368>.
- [10] J. Martínez, M.A. Zúñiga-Huélvan, R.S. Ruiz-Martínez, A thermodynamic analysis of naphtha catalytic reforming reactions to produce high-octane gasoline, *Processes* 10 (2) (2022) 313, <https://doi.org/10.3390/pr10020313>.
- [11] B. Iranbakhshi, E. Ghomayyeh, I. Pohlmanova, D. Pshayevartsev, Mathematical modeling and optimization of semi-regenerative catalytic reforming of naphtha, *Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles* 76 (2021) 64, <https://doi.org/10.2516/ogst.2021043>.
- [12] Z. Li, Y. Yang, M. Yang, L. Zhou, L. Zhou, W. Du, Monitoring and path optimization of catalytic reformer in a refinery: principal component analysis and A* algorithm application, *Expert Syst. Appl.* 209 (2022) 118390, <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2022.118390>.
- [13] Y. Abdekarimi, A. Sari, S. Shakeri, Robust prediction and optimization of gasoline quality using data-driven adaptive modeling for a light naphtha ammoxidation reactor, *Fuel* 320 (2022) 125304, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125304>.
- [14] Z. Jiang, C. Cai, Y. Ji, L. Yang, W. Chen, X. Wang, Q. Li, Molecular-level catalytic reforming kinetic model based on modified structure-oriented lumping, *Ind. Eng. Chem. Res.* 63 (16) (2024) 6095–6095, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c04831>.
- [15] A. Zaniani, S. Zareianbadi, A.H.S. Eftekhari, A. Azimi, M. Mirzadeh, Kinetic overview of catalytic reforming units (fixed and continuous reforming), *Chemical Methodology* 4 (2020) 245–267, <https://doi.org/10.23949/2430-CHEM04.2020.3.3>.
- [16] S. Palovina, M. Vojtech, I. Dejanović, A. Grujić, M. Stjepović, Modeling a reaction section of a commercial continuous catalytic reformer, *Energy & Fuels* 32 (5) (2018) 8370–8396, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00097>.
- [17] M. Jafari, R. Rafiei, S. Amiri, M. Karimi, D. Iranbakhshi, M.R. Rahimpour, H. Mahdavi, Combining continuous catalytic regenerative naphtha reformer with thermally coupled concept for improving the process yield, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (25) (2013) 10327–10344, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.088>.
- [18] H. Weifeng, Z. Hongye, M. Shengqing, C. Jian, Multiobjective optimization of the industrial naphtha catalytic reforming process? * supported by the national natural science foundation of China (No.60421002), *Chin. J. Chem. Eng.* 18 (1) (2007) 75–80, [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(07\)60036-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(07)60036-0).
- [19] A.S. Yusuf, B.O. Adesemi, B. Patel, I.M. Mujtaba, Study of industrial naphtha catalytic reforming reactions via modeling and simulation, *Processes* 7 (4) (2019), <https://doi.org/10.3390/pr7040192>, Article 192.
- [20] Z.M. Shaker, A.A. Abdel-Razek, E.A. Isbah, A detailed reaction kinetic model of heavy naphtha reforming, *Arabian J. Sci. Eng.* 45 (9) (2020) 7361–7370, <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04376-y>.
- [21] G.J. Astaro, A.M. Alonso, J.M. Parra, *Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology*, Ed. second ed., I. A. B. S. Warral-Deikin, 2004.

- [22] H.C.R. Padde, B.N.D.V. Calnan, *Análisis y Síntesis de experimentos* (S.A. de C.V. McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, second ed. ed edition in Spanish ed., 2000).
- [23] Z. Yang, Z. Khan, M.M. Ahmad, N.A. Radjili, Optimization of hydrogen production in *in-situ* catalytic adsorption (ICA) steam gasification based on Response Surface Methodology, *Biomass Bioenergy* 60 (2014) 90–107, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.027>.
- [24] J. Vaux, M. Spraggon, I.M.R. Partab, M. Ullis, Response surface methodology (RSM) for optimising engine performance and emissions fueled with biodiesel: review of RSM for sustainability energy transition, *Results in Engineering* 18 (ID 101213) (2023) 14, <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101213>.
- [25] H.A. Al-Jamali, O.M. BinMukhammad, K. Deb, T.A. Saleh, Multiobjective optimization and analysis of petroleum refinery catalytic processes: a review, *Fuel* 250 (2021) 14, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119670>.
- [26] W. Hou, H. Gu, S. Ma, J. Chu, Multiobjective optimization of the industrial naphtha catalytic reforming process, *Chin. J. Chem. Eng.* 15 (1) (2007) 75–80, [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(07\)80056-4](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(07)80056-4).
- [27] A.N.S. Amini, in: *Transtal Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-Meter Capillary High-Resolution Gas Chromatography*, D 4729, 2020, p. 81.
- [28] A.N.S. Amini, *Transtal test method for hydrocarbon types, in: Oxygenated Compounds and Benzene in Spark Ignition Engine Fuels by Gas Chromatography*, D 4634, 2023, p. 17.
- [29] S.V. Cherepitsa, S.M. Bychkov, S.V. Gatalika, A.M. Kovalenko, A.I. Mazaan, D.E. Kuzmenkov, V.I. Luchinina, N.N. Orenyako, Gas chromatographic analysis of automobile gasolines, *Chem. Technol. Fuels Oils* 37 (4) (2001) 283–290, <https://doi.org/10.1023/A:1012360107443>.
- [30] H. Jiang, Z. Li, Y. Duan, S. Jiang, J. Tian, Optimization of the countercurrent continuous reforming process based on equation-oriented modeling and the SQP algorithm, *ACS Omega* 7 (2) (2022) 1767–1771, <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04653>.



Article

Operative Improvement in the Naphtha Catalytic Reforming Process to Reduce the Environmental Impact of Benzene Fugitive Emissions from Gasoline

Fabiola Velázquez-Alonso, César Abelardo González-Ramírez, José Roberto Villagómez-Ibarra, Elena María Otazo-Sánchez, Martín Hernández-Juárez, Fernando Pérez-Villaseñor, Ángel Castro-Agüero, Laura Olivia Alemán-Vázquez, César Camacho-López and Claudia Romo-Gómez



<https://doi.org/10.3390/chemengineering9020021>

Article

Operative Improvement in the Naphtha Catalytic Reforming Process to Reduce the Environmental Impact of Benzene Fugitive Emissions from Gasoline

Fabiola Velázquez-Alonso ^{1,2}, César Abelardo González-Ramírez ^{2,*}, José Roberto Villagómez-Ibarra ², Elena María Otazo-Sánchez ², Martín Hernández-Juárez ², Fernando Pérez-Villaseñor ^{3,4}, Ángel Castro-Aguero ³, Laura Olivia Alemán-Vázquez ⁴, César Camacho-López ² and Claudia Romo-Gómez ²

¹ Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Pachuca, Carretera México-Pachuca Km. 37.5, Colonia Venta Prieta, Pachuca 42060, Hidalgo, Mexico; fabiola.vel@pachuca.tecnm.mx or ve145167@uaeh.edu.mx

² Área Académica de Química, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo, Km. 4.5, Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma 42184, Hidalgo, Mexico; jrv@uaeh.edu.mx (J.R.V.-I.); elenamariotazo@gmail.com (E.M.O.-S.); martin_hernandez@uaeh.edu.mx (M.H.-J.); cesar_camacho@uaeh.edu.mx (C.C.-L.); claudiar@uaeh.edu.mx (C.R.-G.)

³ Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Tlaxcala, Carretera Apiracquito S/N, San Luis Apiracquito, Apirac 90408, Tlaxcala, Mexico; angel.castro@uaut.mx

⁴ Instituto Mexicano del Petróleo, Ije Central Lázaro Cárdenas Norte 152, Colonia San Bartolo Atepehuacán, Alcaldía Gustavo A. Madero, Ciudad de México 07700, Mexico; lalema@imp.mx

* Correspondence: cranirez@uaeh.edu.mx (C.A.G.-R.); hperez@uaut.mx (F.P.-V.); Tel.: +52-7717172000 (ext. 13206) (C.A.G.-R.); +52-2414572944 (F.P.-V.)



Academic Editor: Rosamaria Petrucci Stativa

Received: 15 November 2024

Revised: 20 January 2025

Accepted: 11 February 2025

Published: 25 February 2025

Citation: Velázquez-Alonso, F.; González-Ramírez, C.A.; Villagómez-Ibarra, J.R.; Otazo-Sánchez, E.M.; Hernández-Juárez, M.; Pérez-Villaseñor, F.; Castro-Aguero, Á.; Alemán-Vázquez, L.O.; Camacho-López, C.; Romo-Gómez, C. Operative Improvement in the Naphtha Catalytic Reforming Process to Reduce the Environmental Impact of Benzene Fugitive Emissions from Gasoline. *ChemEngineering* 2025, 9, 21. <https://doi.org/10.3390/chemengineering902021>

Copyright © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: A challenge for the oil refinement industry is the production of high-octane gasoline with a low benzene content. This work reports the calculation of the atmospheric benzene emissions generated from gasoline storage, transfer, and transport operations in Mexico, estimating 1.48 KBPD of environmental release. The aim was to estimate the minimum benzene emissions through operative improvements in refineries, initially by performing simulations of the Naphtha Catalytic Reforming (NCR) process using ASPEN HYSYS[®] ver. 8.8 (34.0.08909) and then by optimizing the operative conditions to improve the reformate quality while reducing the benzene content. The operative ranges comprised hydrogen/hydrocarbon (H_2/HC) feedstock molar ratios from 2.0 to 6.0 and reaction temperatures from 450 to 525 °C, which were used as independent variables to assess the benzene content and the Research Octane Number (RON) of the produced gasoline. The Surface Response Method (SRM) and multi-objective optimization analysis were applied. The improved operative conditions were 491 °C and a H_2/HC ratio of 2.0, which allowed us to obtain a RON value of 89.87, an aromatics value of 37.39% (v/v), and a benzene value of 1.48% (v/v), with an estimated 16.44% drop in atmospheric benzene emissions, meaning a reduction in greenhouse gas emissions and climate change, thus favorably impacting public health by improving refinery operations. The simulation outcomes were compared with industrial-scale data and the experimental results, with significant similarities being observed.

Keywords: benzene emissions; naphtha reformation; operative transition; octane index; fuel quality

1. Introduction

The global demand for oil-derived fuels is a cause of climate change. This has become a global problem due to the atmospheric emissions generated either by the oil refining processes or during the use of fossil fuels as an energy source for transportation [1], triggering negative environmental and public health impacts, especially within metropolitan areas, in which there is a high concentration of vehicles.

Volatile emissions from gasoline stations, fugitive vapors from vehicles, and industrial releases associated with refineries are considered as the main benzene exposition sources, including benzene fugitive emissions from loading/unloading activities at gasoline bay installations. People living near refineries, petrochemical plants, hazardous waste disposal sites, or gasoline stations may be exposed to certain concentration levels of benzene through food, beverages, and drinking water. However, the levels may not be as high as the exposition levels from atmospheric sources [2].

A previous study [3] described the factors that influence the emission of volatile organic compounds (VOCs) using a sample of 15 vehicles in China, considering aspects such as the fuel type and driving conditions. It was found that ethanol-based gasoline helped to reduce VOCs by 16.8%, and the researchers concluded that future government policies should address the atmospheric pollution generated by VOCs and should formulate more specific strategies for reducing air pollution.

On the other hand, a previous report [4] established that benzene emissions contribute significantly to the total amount of atmospheric pollutants and are difficult to punctually quantify. Therefore, an analysis of 120 scenarios was performed using simulation results from a computational fluid dynamics (CFD) model to compare measurements of the atmospheric dispersion of pollutants emitted from 14 refinery installations in Texas, USA.

VOC emissions, generated from industrial complexes, depend on the type of industry and processed materials, producing gas mixtures that contain highly toxic compounds. Hence, some research projects are focused on characterizing the types of emissions and assessing both, toxicity and carcinogenicity levels. For example, one research used an equivalence factor between carcinogenicity and benzene atmospheric levels in the study of the emissions from a petrochemical industrial park in Taiwan, revealing the need to set efficient control strategies for the emission of carcinogenic VOCs such as benzene, since the exposure risks, caused by these pollutants, arise from the generating sources [5].

1.1. NCR and Low-Benzene Gasoline Production

The growing need to reduce the emissions generated by vehicles has led to control the presence of benzene-derived compounds in fuels. The future rise in greenhouse gas (GG) emissions, from the energy sector, has been estimated between 20 and 30% by the year 2040; then motivating new regulations specifying the properties and characteristics of oil-derived products [6].

VOCs such as benzene, toluene, and xylene (BTX) are considered as environmental and public health problems, because of their exposition risks and, for that reason, international organizations have established standard non-hazardous limits. However, detecting constant exposition either within or little below these limits may also have negative consequences on public health [7].

Since 85% of total benzene emissions are attributed to fuel use in Mexico, there is a need to improve gasoline quality. The demands of Mexican standards must be fulfilled while emphasizing that the maximum concentration of benzene is 1% (v/v), for the metropolitan zones of Mexico City, Monterrey, and Guadalajara, and 2% (v/v) for the rest of the country; considering the high volatility of benzene, which evaporates into the atmosphere and affects the population's health [8].

In order to fulfill the national standard, Mexican refineries need to improve their current processes to increase the quality of fuels [9]; this could include the production of reformulated low-benzene gasolines with a high octane number, which is assumed as a main challenge for this industry [10].

The production of gasoline with a high octane number and high concentration of aromatic compounds, such as BTX, is one of the main objectives of the NCR process [11]; in this, complex chemical reactions occur on a bimetallic catalyst of $Pt-Rh/Al_2O_3$. One example of these reactions is the dehydrogenation of alkyl-cyclohexane, which precedes the formation of aromatic compounds such as benzene and its derived compounds. Additional reactions, such as dehydrogenation, are of endothermic nature and occur on Pt catalytic sites at high temperatures [12].

The analysis of the NCR process, focused on the reduction of benzene content of reformed naphtha, may represent an alternative when looking for better operative conditions that may lead to minimize environmental and public health impacts, through the production of high-quality gasoline with a lower content of benzene.

Additional research about the modeling, simulation and optimization of the NCR process [13–17] has focused on operative improvement from a technical point of view, disregarding, in some cases, environmental aspects.

A multiple regression model has been reported to estimate the content of aromatic compounds in high-quality gasoline, with a Research Octane Number (RON) from 94.4 to 98.5, and of standard gasoline, with a RON from 84.7 to 94.4 [18]; this model was related to two physical properties of gasoline, such as the relative density (RD) and the final boiling point (FBP), finding that the estimated content of aromatic compounds was between 17.6 and 36.4% (v/v). This method may also be used to calculate the concentration of benzene, toluene, and xylene in gasoline.

A reduction of pollutant emissions, associated with the logistic transport, handling, and combustion of gasoline, may be achieved by implementing new techniques related to operative optimization, which should be focused on increasing the quality of gasoline. Therefore, operative improvements may also be used to increase the sustainability of the NCR process.

In this work, we develop a method for estimating the reduction of gasoline-associated greenhouse gas emissions, especially those related to VOCs. This approach focuses on the study and implementation of new operative options for controlling the selectivity of the NCR chemical reactions. Finally, it has also been possible to establish a relationship between the technical analysis of an oil refining process and its operative performance, aiming to improve industrial operations. A reduction in pollutant emissions can be reached after setting the optimized conditions, which can be obtained from computational simulation and experiments performed at pilot plant scale.

1.2. Description of the NCR Process

This is a fundamental process used to produce high-octane gasoline; in this, a complex low-sulfur hydrocarbon mixture (hydro-desulfurized naphtha) is fed to the system. The main components of the feedstock are naphthenes, n-paraffins, and aromatic compounds [19]; these chemical compounds can be molecularly restructured using a bimetallic catalyst of platinum and rhenium on alumina ($Pt-Rh/\gamma-Al_2O_3$), in order to obtain a reformed naphtha with a higher content of aromatic compounds, and so improving the gasoline octane number [20]. This process involves chemical reactions such as isomerization, cyclization, and aromatization, forming chemical compounds that increase the RON. Simultaneously, other undesired reactions occur, such as coke formation, which poisons the catalyst and causes its deactivation on the metallic phase of the catalyst [21].

NCR units are classified according to the process that is followed for catalyst regeneration; the types of processes are semi-regenerative (SR), continuous catalyst regeneration (CCR), and cyclic regeneration (CR) [22]. Figure 1 represents a general scheme of the CCR process, which is the most recent NCR process; this comprises three to four catalytic reactors, which are installed as a tower with multiple reactors, and is followed by a system for the continuous regeneration of the catalyst. The technological advantage of the CCR system is its configuration, which allows the continuous processing of low-octane naphtha in order to obtain a reformed naphtha with a high RON, between 95 and 108 [23].

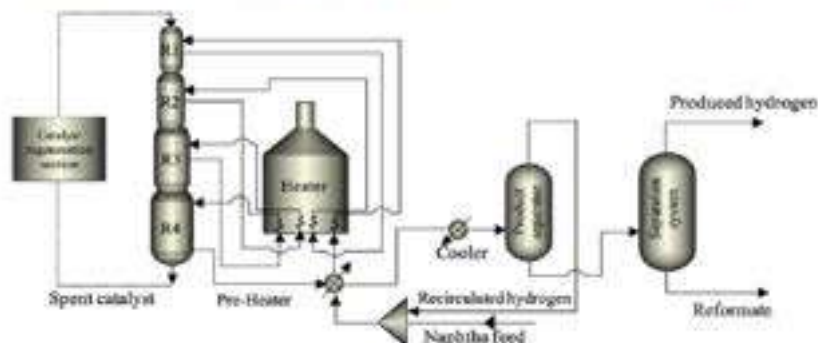


Figure 1. CCR process diagram of the NCR (redrawn from [24]).

1.3. Advancements in Sustainable Fuel Production

Most research about the production of higher quality fuels has focused on meeting more stringent environmental regulations, due to growing concerns about climate change and public health. In this sense, the NCR is one of the most interesting oil refinement processes that has been studied in recent years. The generation of new catalysts is an important research target when aiming to improve the industrial performance to achieve high-octane gasoline with a controlled concentration of aromatics, including benzene, toluene, and xylene [12]. Some innovative catalysts have been proposed, with a reduction in particle size (down to 1–2 nm) and platinum (Pt) dispersion using tin (Sn) being hypothesized to increase the RON to approximately 103, and an aromatics composition of 83 wt.% and a lower need for Pt being hypothesized to reduce its catalytic content down to 30–50% [25]. Furthermore, hydrogen production has also been considered when studying the ability of the NCR process to increase the yield during fuel production [26] and optimize the operative conditions of the NCR without decreasing the RON values of reformed naphtha [27].

Complementary efforts have focused on improving the mathematical modeling of the kinetics of reforming reactions, which is based on simplifying the algorithms of the reaction network used to predict the yield and composition of products, along with temperature distribution [28]; these works have shown that computational tools play an important role when studying the NCR process. Additionally, computational fluid dynamics (CFD) constitutes a useful tool for modelling industrial naphtha reforming reactors, when predicting the catalyst residence time, fluid flow, and catalyst-related erosion of internal reactor pipes and parts [29], confirming the importance of numerical calculations focused on the NCR process.

1.4. Strategies for Benzene Reduction in Gasoline

The environmental constraints applied to the benzene content in gasoline have motivated research about different options for reducing or replacing this chemical compound in final gasoline blends; an option is to consider the possibility of substituting benzene with

cyclohexane, which has been analyzed by taking into account the engine performance and total emissions generated by a reformulated fuel, finding that the energetic performance of the cyclohexane reformulated fuel is not significantly better than gasoline and is 3.7% lower than a 15% trimethylbenzene fuel at 2600 rev/min [30]. Other strategies have focused on benzene transformation, with a prior separation of benzene from the reformate, and then transformed into alkylated aromatics, by using zeolites and propylene [31]; this alternative is aligned with current industrial practices. Finally, another option is benzene hydrogenation to produce cyclohexane, by using nickel (Ni) catalysts [32]. These examples show that some research works, about reducing the benzene content of gasoline, are process-oriented and propose an increase in the number of separation/reaction process units and plants, along with an increase in the amount and types of catalysts required. Meanwhile, this research suggests an alternative method for analyzing the operative conditions, in order to improve the industrial practices used to produce low-benzene fuels without needing higher capital investments in the process.

1.5. Environmental and Public Health Impacts from Benzene Exposure

Benzene is widely acknowledged as a concerning pollutant of anthropogenic origin and it is mainly associated with transport fuels. For this reason, reducing the benzene content in gasoline is an important strategy for minimizing environmental impacts, with associated benefits to public health [33]. The atmospheric monitoring and measurement of benzene pollution are important, since accurate environmental assessments are necessary for identifying the exposure limits affecting occupational and public health, with the aim of proposing mitigation strategies and new regulations [34]; more specifically, the occupational health risks and human toxicity profiles related to gasoline components, which have been reported in detail [35], illustrating the human mechanisms and metabolisms that are triggered by gasoline exposure and its toxicity.

The oil refinement industry has been related to occupational and environmental benzene exposure; therefore, most efforts to reduce atmospheric emissions address this sector. Among them, the definition of regulatory limits, namely a benzene content under 1% (v/v) in gasoline, is one of the most important measures used to mitigate the environmental impact of this pollutant [36]. Benzene is also a concerning pollutant as one of the VOCs released from the industrial energy sector during the production, processing, transportation and storage of fuels; this has motivated research focused on enhancing our resilience to climate change through low-carbon-energy societies [37].

2. Materials and Methods

2.1. Mass Balance of Benzene Emissions and Scenario Analysis

The mass balance calculation of the atmospheric emissions of benzene was performed in Mexico in 2023, when were reported a total refinement capacity of 2040 KBPD of crude oil and an annual average gasoline production of 252.4 KBPD. Additionally, for imported gasoline, the annual average of 419.5 KBPD was reported [38], with a benzene content of approximately 0.75% (v/v) [39]. A conceptual diagram of the mass balance is shown in Figure 2, in which there are 10 identified emission sources of benzene ($E_{1...e}$) that are associated to the refining process, fuel storage and transportation, public sales and dispatch at gasoline stations, also including the emissions generated from vehicles.

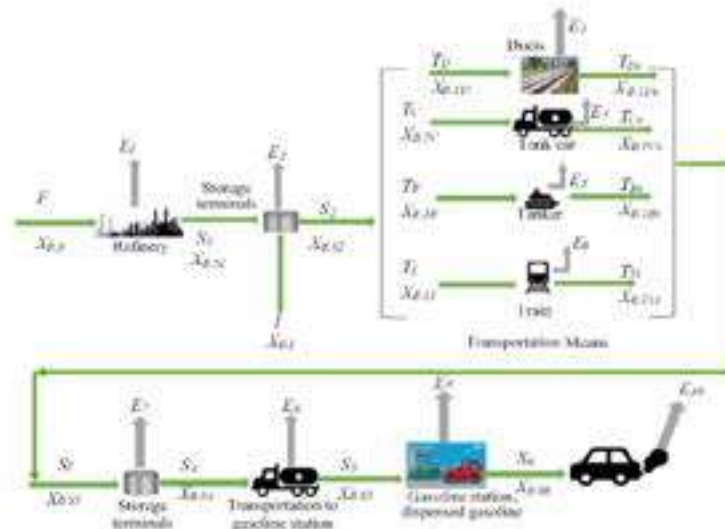


Figure 2. Schematic diagram describing the mass balance of benzene emissions.

Additional data [40] revealed that gasoline logistic transportation in Mexico is carried out using ducts (65%), tank cars (26%), tankers (6%), and rail trains (3%). In this sense, the factor values of fuel evaporative losses during gasoline storage and distribution are reported (see Table 1).

Table 1. Evaporative factor values related to gasoline releases during logistic operations.

Evaporation During	Evaporative Loss (% v/v)	Reference
Tank storage	6.7	[41]
Ducts transportation	2.5	[42]
Other transportation means	0.4	[43]
Dispensing at gasoline stations	0.5	[44]

Mass balance equations were established to quantify the total benzene emissions, which may be described as follows: “F” refers to the flowrate of the total gasoline produced in KBPD, “X_{B,1}” is defined as the benzene content, and “E₁” corresponds to the benzene fugitive emission flowrate in KBPD. Additionally, it is assumed that the benzene gasoline content is between 0.75 and 2% (v/v) for processed gasoline in Mexico; this is based on the national standard NOM-016-CRE-2016 [45]. Hence, for evaporative losses during the refining processes, mass balance Equations (1) and (2) are as follows:

$$F = E_1 + S_1 \tag{1}$$

$$E_1 = X_{B,1}L/100 \tag{2}$$

where “L” represents the volumetric percent of evaporative losses.

For evaporative losses at storing terminals, Equation (3) was defined as follows:

$$E_2 = (X_{B,21} + X_{B,2})L/100 \tag{3}$$

For evaporative losses during distribution, Equation (4) is as follows:

$$E_n = X_{R,T} L / 100 \quad (4)$$

A general expression for estimating benzene fugitive emissions is described by Equation (5):

$$E_n = X_{R,T} L / 100 \quad (5)$$

Equation (6) is used for estimating the total emissions flowrate of evaporative losses, as follows:

$$\text{Total emissions} = \sum_{i=1}^n E_n \quad (6)$$

where “n” represents the total number of emission sources.

Figure 2 shows a scheme of the conceptual mass balance of gasoline storage and transportation for estimating the total flowrate of evaporative losses associated with the atmospheric emissions of benzene.

Based on the conceptual mass balance shown in Figure 2 (see Table A1 in Appendix A for a full description of the nomenclature), it was calculated that, for a 2% (v/v) benzene content in gasoline, there was a total benzene content in gasoline of 6.94 KBPD, which would cause 1.48 KBPD of benzene emissions. The results for each source, including the flowrate distribution from the refinery and through the logistic chains, are reported in Table A1 in Appendix A.

A scenario analysis (see Table 2) was carried to estimate that the benzene content reduced to 0.75% (v/v), which is the standard for imported gasoline; would help to reduce benzene emissions by 39.9%, regarding the 2% (v/v) content. This can be done with a higher fuel quality, by optimizing the NCR process.

Table 2. Scenario analysis of estimated benzene emissions.

Gasoline Benzene Content % (v/v)	Total Gasoline Production to be Sold (KBPD)	Total Benzene Emissions (KBPD)	Total Benzene Content of Dispensed Gasoline (KBPD)
0.75	671.08	0.89	4.27
1.00	670.98	1.01	4.80
1.50	670.74	1.25	5.87
2.00	670.54	1.48	6.94

2.2. Simulation Design

Analyzing the influence of the independent variables, in the NCR process, on the response variables, a sensitivity analysis was performed through comparisons of their main effects on the dependent variables. The independent variables were the reaction temperature (T); the hydrogen/hydrocarbon feedstock molar ratio (H_2/HC); the total feedstock flowrate (F); and the operative pressure (P). These operative variables were assessed by analyzing their influence on the dependent variables, which included the octane index (RON) of the reformed naphtha; the content of aromatic compounds [$A\%$ (v/v)]; and the content of benzene [$B\%$ (v/v)]. Figure 3 shows the results of the sensitivity analysis, revealing that for the simulation and optimization of independent variables, the most influential independent variables are the hydrogen/hydrocarbon feedstock molar ratio (H_2/HC) and the reaction temperature (T).

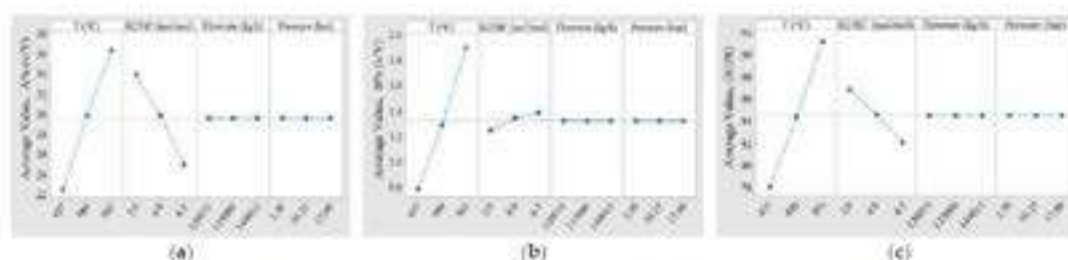


Figure 3. Graphics showing the main effects of the independent variables (T , H_2/HC , F , and P) on the dependent variables of reformed naphtha: (a) the content of aromatic compounds [A% (v/v)]; (b) the content of benzene [B% (v/v)], and (c) the Research Octane Number (RON).

This research simulated the operative conditions using industrial-scale data, which were as follows: a total feedstock flowrate (F) of 120,075 kg/h; a reactor temperature (T) ranging from 457 to 503 °C; a RON of 75.25 from non-reformed naphtha; and a volumetric composition (% v/v) of 39.7% iso-paraffins, 24.8% naphthenes; 22.3% n-paraffins, and 12.9% aromatic compounds. Then, following the experimental design, *in silico* experiments were carried out using the REFSYS[®] simulation module from ASPEN HYSYS[®] ver. 8.8, with license number (34.0.0.8909), considering the most influential independent variables. The experimental design of simulations was based on data reported in Table 3.

Table 3. Value levels of independent variables for the experimental design of simulations.

Operative Variable	Units	Values		
		Low	Medium	High
Temperature (T)	°C	457.0	480.0	503.0
H_2/HC molar ratio	mol/mol	2.0	4.0	6.0

Temperature and H_2/HC values were within the normal operative ranges of the NCR process, according to industrial data, and in agreement with the achievable experimental conditions at the pilot plant. These ranges consider the catalyst viability during operation, since higher temperatures may cause catalyst poisoning, due to coke formation, and higher H_2/HC ratios would displace the kinetic equilibrium of reforming reactions, then reducing selectivity and yield of desired products; conversely, low temperatures would cease the reaction, whereas lower H_2/HC ratios would inhibit the catalytic activity.

2.3. Surface Response Method (SRM)

This is a mathematical method used for the experimental design and numerical optimization of the effect from operative variables on response variables. Its complexity increases with the number of variables included in the statistical model; however, multi-objective optimization requires complex statistical models that allow multiple responses to be generated; for example, these types of models have been used with the aim of optimizing the yield from fuel engines, while minimizing atmospheric emissions [46].

Moreover, the SRM can be combined with an experimental strategy and statistical modeling that can help to find optimum operative conditions. Generally, the SRM follows an initial experimental stage, in order to estimate the regions of operativity for the objective values of response variables [47].

Analyses based on the SRM require a multiple regression study that allows the relationship between the process variables (i.e., T and H_2/HC) and response variables to be

determined [45]. The results of the process simulation have been used to build a multivariate mathematical model for each dependent variable (see Table 4).

Table 4. Response variables of the NCR process.

Dependent Variables	Symbol	Units
Octane index	RON	Dimensionless
Volumetric fraction of aromatic compounds	A%	% (v/v)
Volumetric fraction of benzene	B%	% (v/v)

The statistical models of the SRM, are polynomial equations used to predict the value of a response variable, as a function of the entry factors [46]; such that, by having a “k” number of factors the general formula of a 1st order model is shown in Equation (7) [47].

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (7)$$

The general formula for a 2nd order model is shown in Equation (8):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (8)$$

where “Y” is the response variable; “x_i” is the independent variable; β_0 is the average of response values; β_i , β_{ii} and β_{ij} are the regression coefficients of the statistical model.

Statistical models of each dependent variable are used to study the behavior of the objective response variables, when the independent variables have different values; thus with these results, it is possible to generate response surface plots to identify the objective states that can be applied when calculating an optimum transitional operative route (TOR) [27] that will drive operative changes towards an improved outcome.

2.4. Procedure for Identifying an Optimal TOR

A suitable method for estimating surface response models, that can be applied for defining and assessing TORs, consists of setting the simulation conditions of the CCR process, and then proceeding to generate useful data for calculating multivariate models; once the results from surface response models are obtained, it is possible to identify the TORs from initial conditions (IC) to objective conditions (OC), considering the high octane index and the low benzene content as the main objectives of the NCR process. Operative zones, on surface response plots, are also analyzed by performing an importance assessment for process operation, remarking that the minimization of benzene content may help to reduce atmospheric emissions of VOCs, due to the use of gasoline [27].

2.5. Multi-Objective Optimization

This method starts with a description of the optimization problem, in order to define multi-objective functions and to identify the minimum and maximum objective values for a further selection of the most suitable algorithm [49].

Once the surface graphs, generated by applying the SRM, and contour plots of each dependent variable were obtained, a contour superposition was performed to find a region where the response variables also had optimum ranges.

2.6. Pilot Plant Experiments

Experimental tests were carried out using a NCR pilot plant of the semi-regenerative (SR) process (see Figure 4) with 3 serially connected reactors, which can operate between

the following conditions: a pressure of 10 to 190 bar; a temperature of 350 to 550 °C, and a space velocity of 0.5 to 8.0 l/h. Pilot plant experiments were performed as described in the following procedure:

1. Preparing the pilot plant and conditioning, including filling the reactors with the catalyst, cleaning the filters of the separation system, and filling the feed tank with non-reformed naphtha.
2. Checking the pipelines by performing leaking tests using nitrogen and then using hydrogen to detect leaks even with smaller molecules.
3. Catalyst heating up and setting under inert conditions using nitrogen.
4. Pilot plant stabilization under the previously settled experimental conditions, before starting a test.
5. Feeding the system with hydro-desulfurized naphtha.
6. Confirming the mass balance.
7. Starting the heating up of the reactor section.
8. Initiating operation, monitoring, and on/ off-line sampling of reformation products.



Figure 4. Semi-regenerative pilot plant of the NCR process.

Since pilot plants operate isothermally, the catalytic particles should be placed at the longitudinal central zone of each reactor; then, the top and bottom of each reactor should be packed with silicon carbide (SiC) as an inert material, also adding glass wool at the reactor inlet and outlet as a diffusion promoter. Each reactor is loaded by placing the catalyst in between the inert material, which helps to achieve naphtha vaporization. The middle zone of each reactor is then filled with a volumetric load of the reformation catalyst to be tested. The total working volume capacities of reactors 1, 2, and 3 are 196 cm³, 302 cm³, and 391 cm³, respectively. This volumetric distribution among the reactors helps to improve the flow patterns by increasing the fluid retention and enabling better control of the residence time. Additionally, silicon carbide helps to reach an isothermal environment within each reactor [27].

The limitations of the pilot plant are mainly related to the lack of a riser system in the Semi-Regenerative (SR) mode of the NCR process, since current industrial facilities have been reconfigured to adopt the Continuous Catalyst Regeneration (CCR) process in most refineries. The main difference consists of the fixed catalytic bed, of the SR mode, and the moving-extended catalytic bed in the CCR system, which enables simultaneous catalyst

regeneration during catalytic reforming; conversely, the SR process needs to stop reforming to perform the regeneration of the catalyst. However, if only the catalyst activity is to be assessed and operative conditions such as the pressure, space velocity, temperature and H_2/HC ratio are tested, the results from both systems can be compared. The scalability of the pilot plant can be complemented using simulation tools for generating useful data for the industry.

2.7. Analytical Methods for the NCR Products and Byproducts

For the analytical quantification of products and byproducts from the NCR process, the pilot plant includes two on-line gas chromatographers (GC), the first one used for hydrogen analysis (HiSpeed) and the second one used for a detailed hydrocarbon analysis (DHA).

2.7.1. GC for Detailed Hydrocarbons Analysis (DHA)

In order to analyze the composition of the intermediate products of the catalytic reforming, an on-line GC is used for the detailed analysis of hydrocarbons (DHA-GC); this analysis used a GC7890 DHA model from Petroleum Analytical Company[®], Houston, TX, USA, Analytical Controls[®], Rotterdam, Netherlands, and Agilent Technologies[®], Santa Clara, CA, USA, with an automatized liquid sampler supplied with a 5 μ L injection syringe, a capillary column made of dimethyl-silicone, and a detection system with a Flame Ionization Detector (FID), which was used to determine each component of the hydrocarbon mixture, following D6729-20, D5134-21, D6730-21, and D6733-01(2020) ASTM methods [27]. The DHA-GC includes the on-line sampler coupled with intermediate sampling pipettes placed in between the reactors and at the outlet of the third reactor [27].

DHA-GC methods are generally used for investigating the individual hydrocarbon components in fuels and fuel mixtures (of a boiling point range up to 225 °C), employing the oxygenated compounds used in spark ignition engines. This method is also comparable with more selective methods, including those looking for olefins and other analytes from different chemical groups of hydrocarbons. Although DHA-GC methods can be used to analyze benzene, toluene, and several oxygenated compounds, it has been possible to perform comparable analyses by applying more detailed analytical methods. As a reference, it has been reported that the ASTM D6729-20 method has also been used to analyze virgin naphtha samples using Argon (Ar) as a carrier gas [50].

2.7.2. Multidimensional GC

A GC system called the Reformalyzer, namely the M4 model from Petroleum Analytical Company[®], Analytical Controls[®], and Agilent Technologies[®], was multidimensionally configured, with the inclusion of several interconnected GC columns, as defined in [51]. This equipment was used to analyze liquid naphtha samples (at the inlet of the pilot plant) and condensed reformate (produced from the pilot plant); this method is able to analyze the aromatics content, benzene composition and perform a full *PIANO* (Paraffins, Iso-paraffins, Aromatics, Naphthenes, and Olefins) analysis, with a RON estimated for each sample [27].

2.8. GC Measurement and Estimation of the RON

The RON was measured by indirect analytical methods, such as DHA-GC (for on-line samples) and multidimensional GC (for off-line samples); these values were estimated using chromatographic results, by dividing them among 31 chemical families and assigning each RON contribution as reported in [52]. Then, the average RON was calculated using Equation (9):

$$RON = \sum_{i=1}^{N=31} W_i (RON_{family})_i \quad (9)$$

where " W_i " is the mass fraction composition of group " i ", and " (RON_{group}) " is the octane index that has been assigned to each contributing family of hydrocarbons.

When operating the process, it is important to perform a preliminary analysis of the hydrotreated naphtha that will be fed to the reformer in every experiment. DHA-GC and multidimensional GC are currently the main techniques applied for indirect RON measurement and estimation.

3. Results

The data obtained from the simulation were used for estimating multivariate quadratic models, like the one shown in Equation (10):

$$y_i = c_0 + c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_1^2 + c_4x_2^2 + c_5x_1x_2 \quad (10)$$

where " y_i " is the dependent variable, " x_1 " represents the temperature (T) in $^{\circ}\text{C}$, whilst " x_2 " is the H_2/HC molar ratio of the feedstock. Then a set of statistical coefficients was obtained by multivariate regression analysis, thus generating an equation for each dependent variable [RON, A% (v/v) and B% (v/v)] (see Table 5) and the corresponding response surface plots shown in Figure 5.

Table 5. Regression coefficients of quadratic surface response models and correlative values for each multivariate mathematical model.

y_i	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	r^2
RON	59.906	-0.1559	-2.2783	4.52×10^{-4}	0.0234	0.0021	0.9758
A% (v/v)	-315.4	1.184	-3.422	-9.30×10^{-4}	0.0154	0.0028	0.9614
B% (v/v)	13.10	-0.0741	0.0423	1.02×10^{-4}	-0.0071	0.0001	0.9948

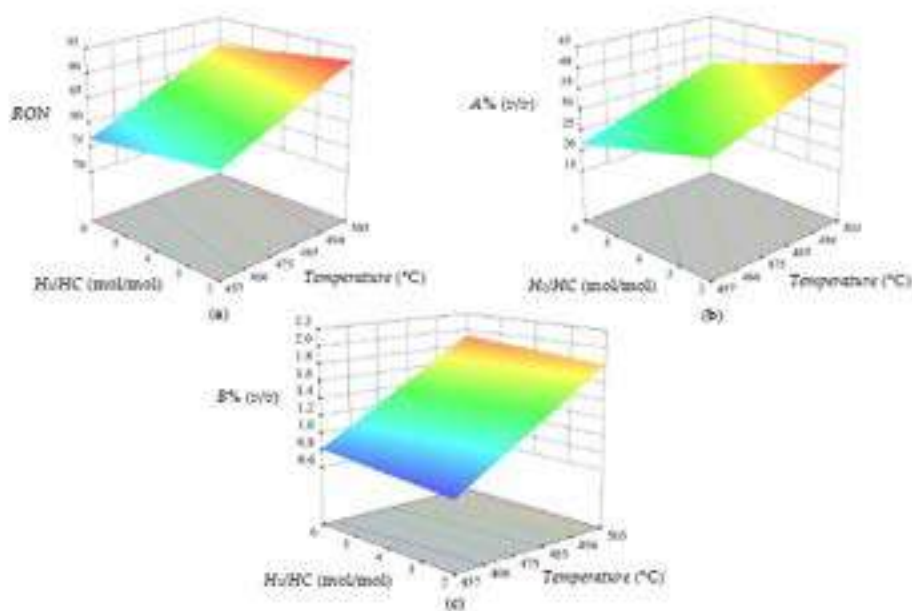


Figure 5. Surface response plots of (a) octane index [RON]; (b) volumetric composition of aromatic compounds [A% (v/v)]; and (c) volumetric composition of benzene [B% (v/v)].

3.1. Operative Zones and Transitional Operative Routes (TOR)

By applying multivariate mathematical models and the data obtained from them, the operative zones of each objective function were identified and defined within boundary values, which were established as practical constraints, in order to maintain the quality of production:

- RON values between 87 and 93.
- Aromatic compound content between 30 and 40% (v/v).
- Benzene content between 0.75 and 1.5% (v/v).

Therefore, considering these constraints, the operative zone of each objective variable was calculated; finding that, from a surfaces superposition some areas were identified within the limits of each constraint. The intersection of all operative zones was named as the "optimization zone", in which the conditions are suitable for achieving a lower benzene content, with an acceptable octane index (RON) and an adequate composition of aromatic compounds, according to quality standards (see Figure 6).

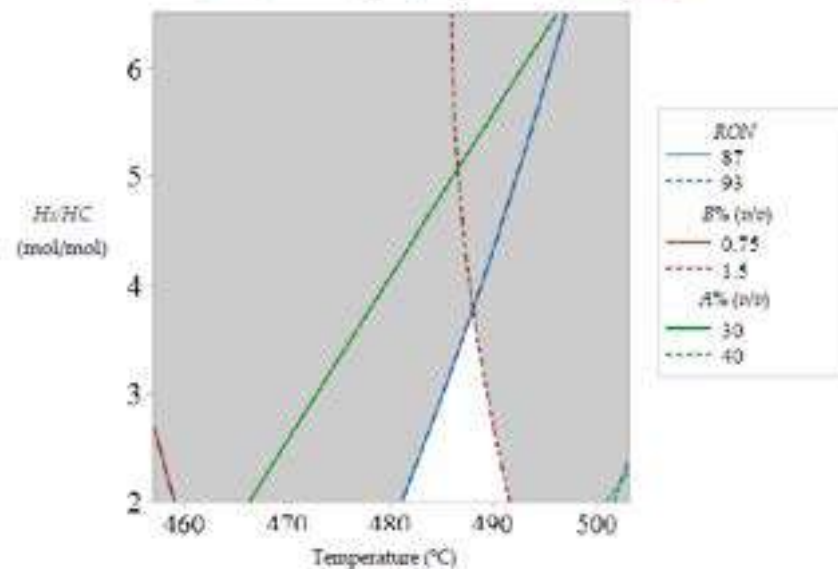


Figure 6. Operative zones from objective variables, highlighting the "optimization zone" in white.

Figure 6 illustrates the multiple surface response superposition of the operative zones from each objective variable, generating an "optimization zone", which can be visualized in the range of 482 to 491 °C; regarding the " H_2/HC " feedstock ratio, this zone can be observed from 2.0 to 3.8 mol/mol. Therefore, in this work, it is proposed that a temperature value $T = 491$ °C and a " H_2/HC " feedstock ratio of 2.0 are the objective conditions (OC) to be reached from the initial conditions (IC) of $T = 457$ °C and $(H_2/HC) = 6.0$ when aiming to analyze the transitional operative routes (TOR) [27] to be followed when attempting to improve the operative conditions and optimize the reformat. Figure 7 shows the six TORs analyzed to find the optimum transition between the IC and the OC.

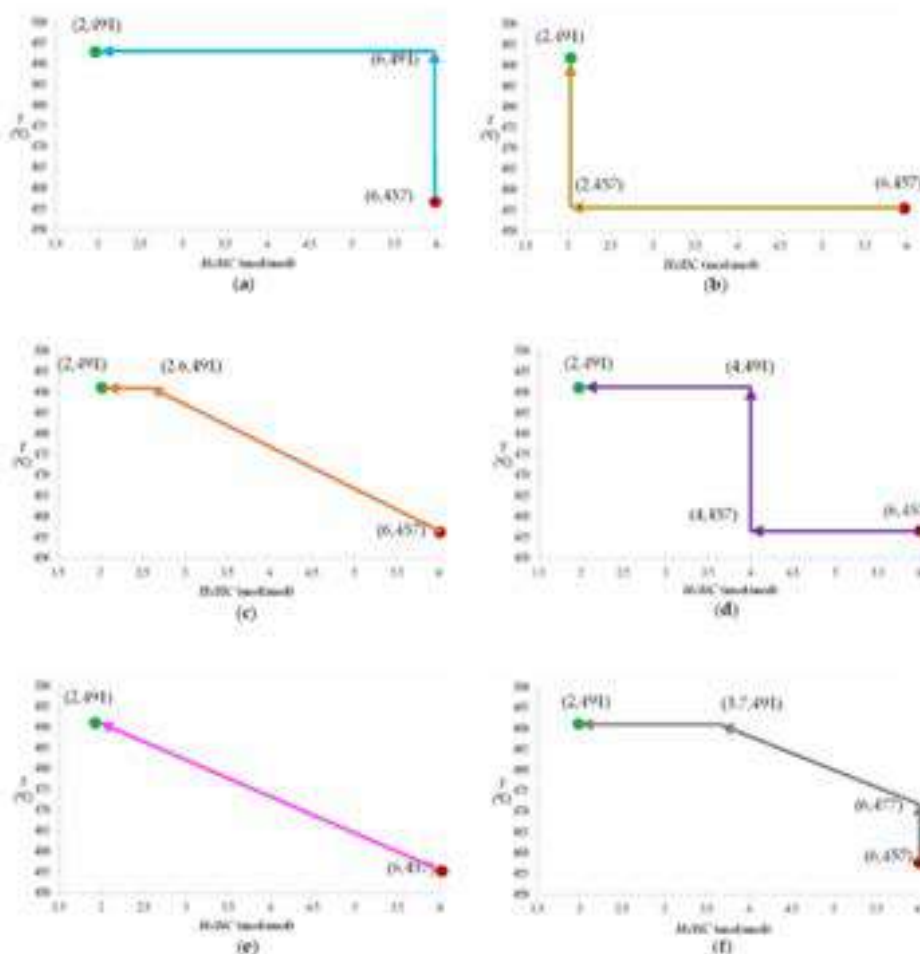


Figure 7. Transitional operative routes (TORs) used to minimize the benzene content and maximize the RON of the reformat: (a) route 1; (b) route 2; (c) route 3; (d) route 4; (e) route 5, and (f) route 6.

In order to achieve the objective conditions (OCs) that can improve the quality of gasoline and lower its benzene content, the transitional operative routes (TORs) were identified and selected, as shown in Figure 7. TOR 1 begins with a temperature increment from 457 to 491 $^{\circ}C$, which is then followed by a reduction in the " H_2/HC " feedstock molar ratio from 6.0 to 2.0. TOR 2 starts with a reduction in the " H_2/HC " feedstock molar ratio from 6.0 to 2.0, and is followed by a temperature increase from 457 to 491 $^{\circ}C$. TOR 3 starts with a rising slope as the temperature changes from 457 to 491 $^{\circ}C$ and the " H_2/HC " feedstock molar ratio decreases from 6.0 to 2.6, finally reducing the " H_2/HC " ratio from 2.6 to 2.0. TOR 4 comprises three steps: firstly, while maintaining a temperature of 457 $^{\circ}C$, the " H_2/HC " feedstock molar ratio is reduced from 6.0 to 4.0; secondly, the temperature is elevated from 457 to 491 $^{\circ}C$; finally, there is a reduction in the " H_2/HC " feedstock molar ratio from 4.0 to 2.0. TOR 5 is a direct rising slope change from the IC to the OC, which comprises a simultaneous rise in temperature from 457 to 491 $^{\circ}C$ and a reduction in the " H_2/HC " feedstock molar ratio from 6.0 to 2.0. Finally, TOR 6 starts with a temperature

increment from 457 to 477 °C, followed by a rising slope as the temperature rises from 477 to 491 °C, with a reduction in the " H_2/HC " feedstock molar ratio from 6.0 to 3.7. To conclude, there is a reduction in the " H_2/HC " feedstock molar ratio from 3.7 to 2.0.

A transitional analysis of the operative changes was carried out by using the average values from each objective variable [RON, A% (v/v) and B% (v/v)]. The average values were calculated from the results of the objective variables after modifying the operative conditions across every route of change and estimating the maximum value of each objective variable. The results of the assessment of different TORs are reported in Table 6.

Table 6. TORs assessment regarding each response variable.

TOR No.	Average Estimated Values Across Each TOR			
	RON	A% (v/v)	B% (v/v)	Average Position
1	84.491 (1)	29.211 (1)	1.410 (6)	2.666
2	81.365 (6)	27.198 (6)	0.929 (1)	4.333
3	83.540 (3)	28.997 (3)	1.227 (4)	3.333
4	83.526 (4)	28.981 (4)	1.226 (3)	3.666
5	82.871 (5)	28.297 (5)	1.170 (2)	4.000
6	83.941 (2)	29.077 (2)	1.306 (5)	3.000
Maximum values of the response variables	89.871	37.395	1.488	

(Position) is the relative position of the value generated from each TOR for each response variable.

When assessing and selecting the TORs, the route producing the most convenient values of the objective variables, through the operative changes, was considered; in order to compare the results of the dependent variables. In this sense, an evaluation of the average values, of response variables, was performed, considering that the best routes would produce the higher average values for RON and A% (v/v), with the lower benzene content B% (v/v), this while looking for a gasoline formulation with the best productivity and quality. A comparative analysis of each TOR was carried out, generating the description and selection of routes as follows: route 1 produced the highest average RON and A% (v/v) values; however, the benzene content [B% (v/v)] was the highest, at 1.410% (v/v). Nevertheless, this was considered the best TOR of all. Route 2 generated the lowest values of RON, A% (v/v) and B% (v/v), with the most convenient average benzene content, at 0.929% (v/v). Meanwhile, route 3 produced a B% (v/v) value of 1.227% (v/v), which was the third best assessed TOR. However, route 4 had nearly the same benzene content as Route 3, with 1.226% (v/v), and similar results as route 3 for the RON and A% (v/v) values. Route 5 was the second best regarding its average benzene content [B% (v/v)] but was fifth in terms of its RON and A% (v/v) values. Finally, route 6 was assessed as the second best of all, with the second-best RON and A% (v/v) values and a benzene content of 1.306% (v/v), which is lower than the 2% (v/v) limit defined in the Mexican standard [45].

3.2. NCR Operative Improvement

The optimum operative values were obtained by applying Minitab® ver. 19 software. The optimization results were selected to obtain the improved operative conditions (IOCs), as follows: $T = 491$ °C and $H_2/HC = 2.0$. Therefore, the IOCs produced the following results for the objective variables: RON = 89.87; A% (v/v) = 37.39%, and B% (v/v) = 1.48%.

3.3. Experimental Results from the Pilot Plant

A platinum/rhenium on alumina catalyst (Pt-Rh/ Al_2O_3) was tested in a semi-regenerative pilot plant of the NCR process, setting a flowrate of 83 NI/h at 7000 kPa, for fresh hydrogen, and at 6000 kPa, for recycled hydrogen, and setting a naphtha flowrate

of 40 mL/min for 43 min; in order to stabilize the mass balance of naphtha flowing between the feed tank and the product tank. Then, the naphtha flowrate was decreased to 30 mL/min, maintaining a recycled hydrogen flowrate of 500 NL/h at 7000 kPa and changing the temperature as follows: 400 °C for day 1; 450 °C for day 2; and 500 °C for day 3.

Analytical Results from Non-Reformed and Reformed Naphtha

Non-reformed naphtha was the main load of the reactants in the pilot plant; hence, the naphtha feedstock was initially analyzed using the Reformalyzer M4[®] multidimensional GC from Petroleum Analytical Company[®], Houston, TX, USA, Analytical Controls[®], Rotterdam, Netherlands, and Agilent Technologies[®], Santa Clara, CA, USA, with the following results: RON = 75.25; density = 0.7518 g/mL; and a volumetric content of 0.12% cycloolefins; 0.26% olefins; 12.89% aromatic compounds; 20.09% n-paraffins; 31.94% naphthenes; and 34.68% iso-paraffins.

Liquid 10 mL samples of reformate products were taken at the outlet of the pilot plant; these samples were initially injected into the Multidimensional Gas Chromatographer to measure the RON from the feedstock, and at the end of every running day, for 3 consecutive days, with the following results: at day 1, RON = 79.50; at day 2, RON = 85.93; and at day 3, RON = 90.33. Table 7 shows the RON results and the volumetric concentrations of n-paraffins and naphthenes, which decreased during the experimental runs whilst the concentration of aromatic compounds increased, in accordance with the increase in the octane index of reformed naphtha.

Table 7. Comparison of simulation results against experimental data from the pilot plant.

Day	Data Origin	RON	Volumetric Fraction [% (v/v)]			
			n-Paraffins	Aromatics	Naphthenes	Benzene
1	Simulation	77.54	65.31	13.54	19.61	0.28
	Experiments	79.50	68.95	12.90	18.12	0.31
2	Simulation	84.03	56.20	24.30	15.92	0.83
	Experiments	85.93	60.48	21.03	17.54	0.77
3	Simulation	92.25	50.91	36.54	7.49	1.98
	Experiments	90.33	54.56	33.01	8.38	1.87
Correlation coefficient (r ²)		0.9844	0.9987	0.9996	0.9693	0.9995

3.4. Comparisons Between Industrial Data, Pilot Plant and Simulation Results

The data reported in Table 8 were compared with operative data at the industrial and pilot plant scale, with the results obtained by simulation in order to estimate the optimum operative ranges of the catalytic reforming process.

Using the conditions shown in Table 8, the operative zones were identified for the industrial and pilot plant scale; these are shown in Figure 8, including the optimum operative zone that was calculated by simulation. Thus, by identifying different operative conditions for every objective variable, it was observed that the industrial and pilot plant data converge to a temperature value of nearly 490 °C, which may improve the NCR process.

Table 8. Comparison of the operative conditions and values of the response variables for the industrial scale, with simulation results and pilot plant experimental data.

Variables	Data from the Industry	Experimental Data from the Pilot Plant	Results from Simulation
Independent			
Temperature (°C)	442.9–498.7	430.0–500.0	482.0–491.0
H_2/HC ratio (mol/mol)	2.0–5.2	2.0–4.0	2.0–3.5
Objective			
Aromatics [A% (v/v)]	38.47–58.4	12–36	30–40
Benzene [B% (v/v)]	2.58	0.28–1.98	0.75–1.5
RON	83.2–92.8	77.0–92.0	87.0–94.0

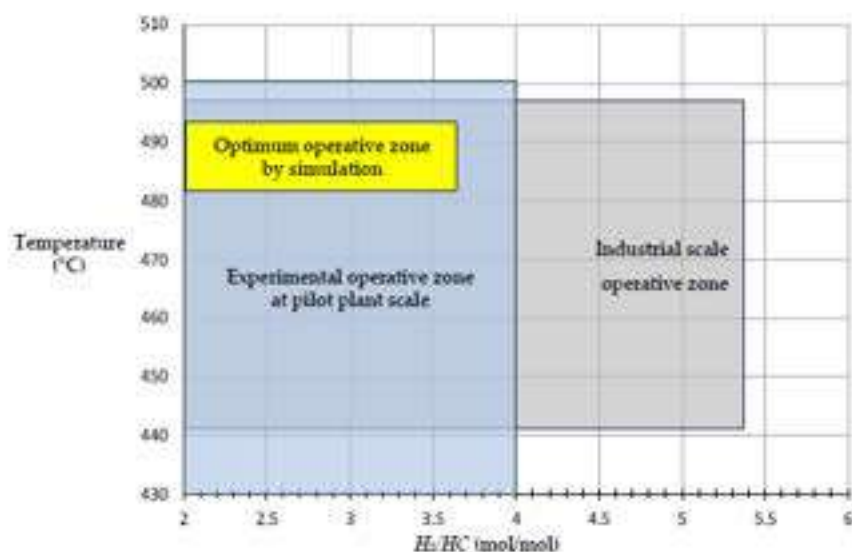


Figure 8. Intersection diagram for locating the optimal operative zone.

Figure 8 shows that the temperature ranged from 430 to 500 °C and that the H_2/HC ratio ranged from 2.0 to 6.0; these values are the limits of both operative variables. These limits help to avoid undesirable effects on the catalytic material, such as catalyst deactivation, coke poisoning, crystallographic phase change in the supporting alumina, attrition and catalytic sintering. Temperatures > 510 °C may induce catalyst poisoning due to coke accumulation; therefore, the optimum operative temperature range is 498–503 °C, since lower temperatures may decrease the efficiency of the catalytic reaction. Additionally, the H_2/HC ratio < 2.0 may affect the conversion rate of hydrocracking, cyclization and isomerization reactions, increasing coke deposition, reducing the efficiency of the NCR process, and shortening the catalyst's lifetime. H_2/HC values > 6.0 could cause the displacement of the chemical equilibrium of dehydrogenation and aromatization reactions due to an excess of hydrogen, which might decrease the octane index of the reformate. Thus, the optimum conditions must remain within operative limits in order to minimize the catalyst's severity and maximize profits from the process. Figure 9 shows a set of color gradient graphics of the temperature vs. the H_2/HC molar ratio and either the RON values (Figure 9a), the volumetric fraction of aromatic compounds A% (v/v) (Figure 9b), and the

volumetric fraction of benzene $B\%$ (v/v) (Figure 9c); on each plot, three operational states are illustrated, including the industrial operational state (IOS), the pilot plant operational state (PPOS), and the optimum calculated operational state (OCOS). Figure 9 shows the differences between IOS and PPOS regarding the OCOS for the three objective variables. This analysis shows opportunities for applying operative changes when looking for optimal conditions to maximize both the RON and aromatics composition $[A\%$ (v/v)], whilst minimizing the benzene content $[B\%$ (v/v)]. Hence, by using TOR analysis, it could be possible to optimize the NCR process and find a pathway via which to perform an optimal transition whilst minimizing risks and the loss of profits. Table 9 reports the data of the final objective operative points from the industry, the pilot plant and simulation.

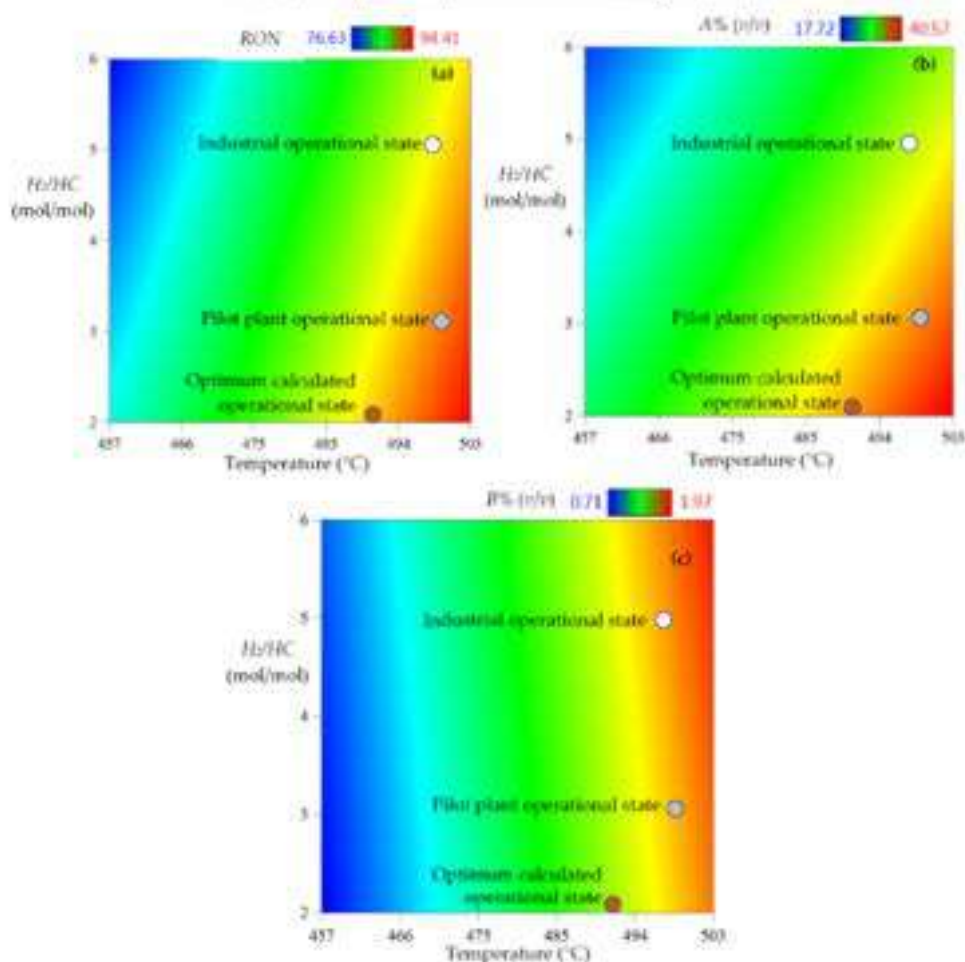


Figure 9. Multivariate surface response plots for industrial, pilot plant and optimum calculated operational states of (a) RON values; (b) composition of aromatic compounds $[A\%$ (v/v)]; and (c) benzene content $[B\%$ (v/v)].

Table 9. Summary of results of operative points compared between industrial, pilot plant and optimum simulated conditions.

Variables	Operative Points		
	Industrial	Pilot Plant	Optimum Simulated
Temperature (°C)	498.7	500	491
H_2/HC (mol/mol)	5.00	3.00	2.00
Aromatics [A% (v/v)]	34.56	36	37.39
Benzene [B% (v/v)]	1.8	1.5	1.48
RON	91	92	89.87

Table 9 shows a summary of the results obtained after comparing industrial data with the experimental results from the pilot plant, and the optimum results of the simulation. These comparisons confirm that, by using the proposed method, it is feasible to analyze the improvement in operative conditions needed to produce higher quality gasoline and, simultaneously, achieve indirect environmental goals concerning climate change and public health.

4. Discussion

The reduction in the content of short-chain aromatic compounds (C_6/C_8) in gasoline has been studied in order to increase the efficiency of vehicle fuel engines and to reduce the atmospheric emissions, including nitrogen oxides (NO_x), that are emitted from the combustion of ethylbenzene and ortho-xylene when vehicles are driven at high speed [53]. Similarly, this work analyzes the reduction in the content of aromatic compounds in gasoline. Particularly, this work focuses on benzene emissions, which are considered a constant concern for human health when related to the dispensing of gasoline at gas stations, due to its high volatility and toxicity levels, which are of interest for the government [54]. Therefore, the results of this work have been extended to calculate the mass balance scenarios of benzene emissions from gas stations and determine how these fugitive emissions may be reduced by optimizing oil-refining operations to produce higher quality fuels.

4.1. Production of High-Quality Fuels

The production of high-quality gasoline has also focused on reducing the benzene content; while some solutions involve increasing capital investments in refinement processes through the addition of new reaction units and the significant reconfiguration of the NCR plants [55], in this work, we propose the operative improvement of existing processes to achieve a reduction in the benzene content of gasoline, without a significant decrease in the RON, which directly affects fuel quality. Thus, a reduction in the benzene content of gasoline may be achieved by avoiding high capital investments and the substantial modification of the industrial process.

4.2. NCR Optimization for Fuels Benzene Reduction

Previous studies about the NCR process have focused on the use of mathematical modeling, simulation and optimization tools, either for model parametrization and/or the evaluation of complex kinetic models [56]; these studies have also proposed new strategies for selective gasoline production by applying statistic quadratic surface response models to optimize operative conditions such as the pressure, temperature, and space velocity; with the objective of a higher RON [57], in this work, operative improvements were determined by considering TORs under multivariate conditions, by using surface response methods and by taking the temperature (T) and H_2/HC feedstock molar ratio as the most important independent variables. This work was also accomplished with a multi-

objective optimization analysis that focused on an increase in the RON and a reduction in the benzene content of gasoline. Additionally, the production of clean and high-quality fuels can help to decrease atmospheric emissions and their associated environmental impact, which has previously been studied [58]. In this sense, multi-criterion NCR optimization has been studied by using genetic algorithm methods while assessing temperature as the single independent variable, and by searching for a reduction in the content of aromatic compounds, including benzene, which also cause a decrease in the RON [59]. Moreover, in a previous work, a reactor section model was proposed to study a countercurrent CCR reactor, aiming to optimize the production of aromatics, C_7 , aromatics, and RON yields [60]; however, in this work, a simultaneous multivariate analysis of the temperature and H_2/HC feedstock ratio was performed to find both the optimum operative zone, by surface superposition, and the TORs for the optimized operative conditions in order to reduce the content of benzene and aromatic compounds in gasoline (see Table 10).

Table 10. Comparison of optimization results with those from previous studies.

Variable	Units	Reported Data		Reference	This Work	
		Operative State	Optimum Result		Operative State	Optimum Result
Temperature	°C	510	514.67	[60]	482–491	491
		400	479.6 ^(R1)	[59]		
			478.5 ^(R2) 500.0 ^(R3)			
H_2/HC ratio	mol / mol	2.12	2.05	[60]	2.00–3.50	2.00
		NR	NR	[59]		
A	% (v/v)	53.02	53.86	[60]	30–40	37.39
	% (wt)	56.00	45.00	[59]	% (v/v)	% (v/v)
B	—	NR	NR	[60]	0.75–1.50	1.48
	% (wt)	4.00	3.08	[59]	% (v/v)	% (v/v)
RON	—	99.30	99.70	[60]	87–94	89.87
		92.70	91.80	[59]		

R1, R2, R3: reactors 1, 2, and 3. NR: Not Reported.

Multi-objective optimization studies about the CCR process have focused on increasing the content of aromatics while reducing the benzene content of the reformate, finding that increasing the temperature from 520 to 530 °C also increases the content of aromatics by 0.15% (v/v) and lowers the benzene content down to 1.52% (v/v) [24]. Conversely, other studies have focused on analyzing the catalyst life cycles by changing the temperature from 460 to 540 °C, hence obtaining a RON between 89.7 and 108.4 [42] and disregarding the content of aromatics and benzene. These works have motivated more research about the quantification of and reduction in benzene emissions from gasoline by using multi-objective optimization tools and considering technical and environmental issues in order to identify the operative states of the NCR process, which may lead to a reduction in benzene without affecting the fuel quality.

Regarding pilot plant studies, a data-based model has been proposed to predict the RON, % (v/v) of benzene and Reid vapor pressure of gasoline [61]; in their report, the authors used a pilot-plant-scale reactor with commercial Pt/Al_2O_3 catalyst packing. By controlling the pressure, temperature, space velocity, and H_2/HC molar ratio, a dataset was obtained to assess a kinetic model of isomerization reactions to predict the conditions needed to obtain a benzene content of 1.58% (v/v) in the reformate. In this work, simulation results were compared with experimental results at the pilot plant scale and with industrial-

scale data, as complementary ways of validating data, in order to upscale the results and propose operative improvements. Additionally, the results of this work show that an operative temperature close to 500 °C allows a decrease in the content of benzene due to the endothermic nature of dehydrogenation and dehydrocycling reactions, which are promoted at higher temperatures [62].

Finally, the reduction in atmospheric emissions of benzene has become a challenge due to its potentially carcinogenic effects on public health, which are related to human exposure [63]. Therefore, the results of this work aim to contribute to operational improvements in the NCR process through a large-scope analysis of the mass balance scenarios of benzene emissions, with operative and transitional optimization performed during the refinement processes in order to produce high-quality and clean gasoline with a lower environmental impact.

4.3. Potential Challenges

At the industrial level, the operative conditions are carefully maintained in order to meet the quality and yield goals of the processes. Moreover, the catalyst lifetime is an important issue when monitoring naphtha reforming; for this reason, the reactor temperature is a key variable when aiming to maintain an increase in RON values but avoid coke formation and catalyst poisoning at higher temperatures. Additionally, dehydrogenation reactions can promote olefins formation, which could polymerize at active catalytic sites, thus obstructing access of naphtha reactants to the metallic phase of the catalyst. On the other hand, lower temperatures reduce benzene formation but also reduce RON reformate, whereas higher temperatures produce more benzene and better RON values. The operative key is to set an adequate temperature for balancing both objectives, namely the benzene content and RON of the reformate. In this sense, the H_2/HC molar ratio must be kept at values close to and above 2.0 in order to avoid excessive hydrocracking reactions and a displaced kinetic equilibrium that affects the catalyst's selectivity. Finally, the changing conditions of the catalyst throughout its lifetime make the continuous assessment of industrial data necessary, as well as their comparison with pilot plant and simulation results, in order to confirm the optimum operative conditions that could increase profits and the quality of the oil refining processes.

4.4. Comparative Analysis

Traditionally, industrial refining operations are performed in order to meet production objectives and take advantage of all available resources, including, in some cases, high capital investments; thus, changing the operative conditions is not usually an interesting issue since it alters the control and stability of the process, generating productivity and safety uncertainties. Nevertheless, the use of experimental tools, such as pilot plants, and computational methods is not often within the expectations of the industrial sector. However, testing new operative conditions at the laboratory scale and scaling up computational tools can offer an alternative point of view for industrial decision makers.

The methods tested and proposed in this work may be qualitatively compared with industrial approaches to decision-making, as shown in Table 11.

Table 11. Qualitative comparison between industrial and computational/experimental decision-making to produce low-benzene gasoline.

Decision Issue	Decision Making	
	Traditional Industrial Approach	Computational/Experimental Approach
Temperature	To maintain stable values under controlled conditions, avoiding catalyst severity.	To analyze the optimum transition pathways for reaching fuel quality goals.
H_2/HC ratio	To adjust only when the feedstock flowrates change.	To analyze the optimum TORs for promoting selected reactions.
Benzene content	To keep it within environmental regulations.	To minimize the benzene content, even under regulated limits, whilst assuring the reformat quality.
Aromatics content	To maintain concentration levels, favoring the final RON of the reformat.	To achieve an adequate concentration by increasing alkylated aromatics without increasing the benzene content.
RON	To reach the highest possible value.	To obtain a reasonably high value that can be complemented at the final gasoline blend, without increasing the benzene content.
Catalyst lifetime	To extend it as much as possible.	To avoid polymerization reactions and coke formation from the analysis of operative conditions.
Coke formation	To solve it in the regeneration unit.	To minimize coke formation by controlling the operative conditions in the reactor.
Selectivity	To be assessed only if the RON of gasoline is not achieved.	To promote selectivity from a kinetic analysis by assessing the operative conditions with process simulation.

Decision-making for industrial managers and policymakers is not an easy task; for this reason, the use of scientific tools will help to achieve non-conventional and innovative goals at a real-scale level.

4.5. Environmental Benefits

The NCR is also a key process for the petrochemical production of derivatives of aromatic products; therefore, the optimization of the NCR may also lead to the more selective production of heavier products, hence minimizing the formation of volatile organic compounds (VOCs) and greenhouse gas emissions. In this study, the benzene content of gasoline is prioritized; however, aromatic compounds are also generated and contribute to the final RON of gasoline, which can also be increased by producing iso-paraffins. Thus, promoting isomerization reactions under optimum conditions may help to increase the gasoline quality without increasing the benzene content. In summary, considering the optimization analysis of catalytic reforming would result in environmental benefits, which could be related to the development of more sustainable industrial processes and the production of cleaner transportation fuels.

4.6. Further Research

The direction of future research may include the following: research on alternative reforming catalysts; the assessment of new TORs for minimizing the benzene content in fuels and/or maximizing the production of aromatics for petrochemical refineries; the analysis of benzene reduction, while minimizing coke formation to optimize the catalyst's lifetime; the analysis of new TORs to promote isomerization reactions, including the study of further separation processes in the NCR; and extended environmental impact

assessments of benzene emissions and/or additional volatile organic compounds (VOCs) that are of environmental interest in fuels, assuming diverse fugitive release scenarios.

5. Conclusions

A general mass balance has been developed for the study of benzene fugitive emissions from refineries and the whole logistic downstream process until fuel dispatch at gas stations; this study considered different composition scenarios, finding that reducing the benzene content of gasoline to 1.48% (v/v) would represent a 16.44% drop in the total atmospheric benzene emissions. Hence, it is feasible to reduce the environmental impact of fuel production and transportation by only improving refinery operations. In this sense, the optimization of the NCR process could play a key role in the production of high-quality fuels with a high octane number (>89.87) and a low benzene content [$<1.488\%$ (v/v)], which will help to mitigate climate change and increase the sustainability of the oil refinement industry. The analysis of the optimum transitional operations will not only help to improve the NCR process but will also lead to operative excellence in the industrial context. Finally, environmental issues have been addressed by proposing a novel approach to minimizing the benzene content in gasoline, which suggests that alternative options can be used to help policymakers make decisions.

Author Contributions: Conceptualization, F.V.-A. and C.A.G.-R.; methodology, F.V.-A. and C.A.G.-R.; software, F.V.-A.; validation, F.V.-A., C.A.G.-R. and L.O.A.-V.; formal analysis, F.V.-A., C.A.G.-R., F.P.-V. and J.R.V.-I.; investigation, F.V.-A. and C.A.G.-R.; resources, C.A.G.-R. and J.R.V.-I.; data curation, F.V.-A. and L.O.A.-V.; writing—original draft preparation, F.V.-A.; writing—review and editing, C.A.G.-R.; visualization, F.P.-V., Á.C.-A. and C.C.-I.; supervision, C.A.G.-R., J.R.V.-I., E.M.O.-S., M.H.-J., F.P.-V. and Á.C.-A.; project administration, C.A.G.-R. and C.R.-G.; funding acquisition, C.A.G.-R. and C.R.-G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (Secihti) of the federal Government of Mexico, through the project grant number 166571 and the scholarship of the first author with the grant number 790337.

Data Availability Statement: The original contributions presented in this study are included in the article. Further inquiries can be directed at the corresponding authors.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest, and the funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results.

Appendix A

Table A1. Hydrocarbon mass balance flow rates (KBPD) related to Figure 2, and scenario analysis of benzene fugitive emissions.

Variable Symbol	Description	Benzene Content Scenario (%v/v)			
		2.0	1.5	1.0	0.75
F	Total gasoline production from refineries (installed capacity in Mexico)	252.4	252.4	252.4	252.4
$X_{B,i}$	Total benzene content of gasoline produced	5.048	3.786	2.524	1.880
E_i	Fugitive benzene emissions from the NCR process (2%)	0.101	0.076	0.050	0.038

Table A1. Cont.

Variable Symbol	Description	Benzene Content Scenarios % (v/v)			
		2.0	1.5	1.0	0.75
S_1	Gasoline production internally sent to storage terminals	252.20	252.20	252.25	252.36
$X_{0,21}$	Benzene content of produced gasoline	5.046	3.785	2.524	1.893
I	Imported gasoline	419.50	419.50	419.50	419.50
$X_{0,I}$	Benzene content of imported gasoline (0.75% v/v)	3.146	3.146	3.146	3.146
E_2	Fugitive benzene emissions from storage of imported and nationally produced gasoline (6.7%)	0.548	0.464	0.379	0.307
S_2	Total gasoline stock for distribution	671.24	671.35	671.47	671.52
$X_{0,22}$	Total benzene content in gasoline for distribution	7.644	6.467	5.291	4.702
T_D	Gasoline transported by duct (inlet) (65%)	436.31	436.37	436.46	436.49
$X_{0,TD}$	Benzene content of gasoline transported by duct	4.969	4.204	3.439	3.056
T_C	Gasoline transported by tank car (inlet) (26%)	174.52	174.35	174.58	174.59
$X_{0,TC}$	Benzene content of gasoline transported by tank car	1.987	1.681	1.375	1.222
T_B	Gasoline transported by tanker (inlet) (6%)	40.274	40.283	40.288	40.293
$X_{0,TB}$	Benzene content of gasoline transported by tanker	0.459	0.388	0.317	0.282
T_T	Gasoline transported by train (inlet) (3%)	20.137	20.141	20.144	20.145
$X_{0,TT}$	Benzene content of gasoline transported by train	0.229	0.197	0.158	0.143
E_3	Fugitive benzene emissions from duct transport (2.5%)	0.124	0.105	0.086	0.076
E_4	Fugitive benzene emissions from tank car transport (0.4%)	0.0079	0.0067	0.0055	0.0049
E_5	Fugitive benzene emissions from tanker transport (0.4%)	0.0058	0.0053	0.0052	0.0051
E_6	Fugitive benzene emissions from train transport (0.4%)	0.00092	0.00078	0.00063	0.00056
T_{D0}	Gasoline transported by duct (outlet)	436.19	436.26	436.37	436.45
T_{C0}	Gasoline transported by tank car (outlet)	174.51	174.54	174.58	174.59
T_{B0}	Gasoline transported by tanker (outlet)	40.272	40.279	40.286	40.289
T_{T0}	Gasoline transported by train (outlet)	20.136	20.140	20.143	20.144
$X_{0,TD0}$	Benzene content of gasoline transported by duct (outlet)	4.845	4.099	3.353	2.980
$X_{0,TC0}$	Benzene content of gasoline transported by tank car (outlet)	1.979	1.674	1.369	1.217
$X_{0,TB0}$	Benzene content of gasoline transported by tanker (outlet)	0.457	0.386	0.315	0.280
$X_{0,TT0}$	Benzene content of gasoline transported by train (outlet)	0.228	0.196	0.157	0.140
S_3	Total gasoline to final storage terminals	671.10	671.22	671.37	671.43
$X_{0,3}$	Benzene content of gasoline to final storage terminals	7.509	6.356	5.196	4.618
E_7	Fugitive benzene emissions from final storage terminals (6.7%)	0.503	0.426	0.348	0.309
S_4	Total gasoline to be distributed at gasoline stations	670.60	670.80	671.03	671.12

Table A1. Cont.

Variable Symbol	Description	Benzene Content Scenarios %wt			
		2.0	1.5	1.0	0.75
$X_{G,24}$	Benzene content of gasoline to be distributed at gasoline stations	7.006	5.930	4.647	4.509
F_G	Fugitive benzene emissions from gasoline transported by tank car to gasoline stations (0.4%)	0.028	0.023	0.019	0.017
S_G	Total gasoline dispensed at gasoline stations	670.57	670.77	671.01	671.11
$X_{G,25}$	Benzene content of gasoline stored at gasoline stations	4.980	5.906	4.628	4.292
F_S	Benzene fugitive emissions from gasoline stored and dispensed at gasoline stations (0.2%)	0.035	0.029	0.024	0.021
S_G	Total gasoline dispensed from gasoline stations	670.54	670.74	670.98	671.08
$X_{G,26}$	Benzene content of gasoline dispersed to vehicles	4.943	5.877	4.604	4.270
F_V	Fugitive benzene emissions from vehicles (2%)	0.139	0.117	0.096	0.085

References

- Liu, Y.; Lu, S.; Yan, X.; Gao, S.; Cui, X.; Cui, Z. Life cycle assessment of petroleum refining process: A case study in China. *J. Clean. Prod.* **2020**, *256*, 120422. [\[CrossRef\]](#)
- Barton, C.C. Benzene. In *Encyclopedia of Toxicology*, 4th ed.; Wesler, P., Ed.; Elsevier: Washington, DC, USA, 2024; Volume 1, pp. 961–966. [\[CrossRef\]](#)
- Liu, P.; Wu, Y.; Li, Z.; Lu, Z.; Zhang, J.; Song, A.; Wang, T.; Wu, L.; Mao, H.; Peng, J. Tailpipe volatile organic compounds (VOCs) emissions from Chinese gasoline vehicles under different vehicles standards, fuel types, and driving conditions. *Atmos. Environ.* **2024**, *323*, 120348. [\[CrossRef\]](#)
- Li, Q.; Padilla, L.; Thompson, T.; Xiao, S.; Mohi, E.J.; Zhou, X.; Kacharava, N.; Cui, Y.; Wang, C. A modeling framework to assess fence-line monitoring and self-reported upset emissions of benzene from multiple oil refineries in Texas. *Atmos. Environ. X* **2024**, *23*, 100281. [\[CrossRef\]](#)
- Chou, W.-H.; Chang, C.-F.; Lai, C.-H.; Peng, Y.-P.; Su, Y.-J.; Chen, G.-J. Multivariate analysis of carcinogenic equivalence (CEQ) to characterize carcinogenic VOC emissions in a typical petrochemical industrial park in Taiwan. *Environ. Int.* **2024**, *186*, 108548. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Hienaki, S. Environmental and socio-economic analysis of naphtha reforming hydrogen energy using input-output tables: A case study from Japan. *Sustainability* **2017**, *9*, 1376. [\[CrossRef\]](#)
- Zahed, M.A.; Salehi, S.; Khoei, M.A.; Esmaili, P.; Mohajeri, I. Risk assessment of Benzene, Toluene, Ethyl benzene, and Xylene (BTEX) in the atmospheric air around the world: A review. *Toxic. Vit.* **2024**, *98*, 105825. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Alcántara-González, E.S.; Elizalde-Segovia, R.; Olvera-Santos, M.G.; López-Herrera, D.; Cruz-Gómez, M.J. Análisis del contenido de benceno en las gasolinas y estimación de emisiones de este compuesto al ambiente. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2020**, *36*, 321–331. [\[CrossRef\]](#)
- Romo, D. Refinación del petróleo en México y perspectiva de la reforma energética. *Probl. Des.* **2016**, *47*, 139–164. [\[CrossRef\]](#)
- Li, Z.; Ying, Y.; Yang, M.; Zhao, L.; Zhao, L.; Du, W. Monitoring and path optimization of catalytic reformer in a refinery: Principal component analysis and A* algorithm application. *Expert Syst. Appl.* **2022**, *208*, 118358. [\[CrossRef\]](#)
- Akhtar, M.N.; Altani, A.M.; Ummer, A.C.; Alasin, H.S. Review of the catalytic conversion of naphtha to aromatics: Advances and outlook. *Energy Fuels* **2023**, *37*, 2586–2607. [\[CrossRef\]](#)
- Azárdez, A.; Korili, S.A.; Gil, A. Progress and recent novelties in naphtha reforming catalysts. *J. Environ. Chem. Eng.* **2024**, *12*, 113066. [\[CrossRef\]](#)
- Atarianshahidi, M.; McAuley, K.B.; Shalshavand, A. Modeling and parameter tuning for continuous catalytic reforming of naphtha in an industrial reactor system. *Process* **2023**, *11*, 2838. [\[CrossRef\]](#)
- Zapl, F.; Wallek, T. Case-study of a flowsheet simulation using deep-learning process models for multi-objective optimization of petrochemical production plants. *Comp. Chem. Eng.* **2022**, *162*, 107823. [\[CrossRef\]](#)

15. Pishnamazi, M.; Nakhji, A.T.; Rezaeezami, M.; Marjani, A.; Shirazian, S. Mechanistic model and numerical simulation of axial flow catalytic reactor for naphtha reforming unit. *PLoS ONE* **2020**, *15*, e0242343. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Beskuzoula, T.F.; Bencheikh, L.; Belkhat, D.E.C. A heterogeneous model for a cylindrical fixed bed axial flow reactors applied to a naphtha reforming process with a non-uniform catalyst distribution n in the pellet. *Ruiz. Kinet. Mech. Catal.* **2020**, *131*, 335–351. [[CrossRef](#)]
17. Yusuf, A.Z.; John, Y.M.; Adewmi, B.O.; Patel, R.; Mujtaba, I.M. Modelling simulation and sensitivity analysis of naphtha catalytic reforming reactions. *Comp. Chem. Eng.* **2019**, *130*, 106531. [[CrossRef](#)]
18. Issa, H.M. Streamlining aromatic content detection in automotive gasoline for environmental protection: Utilizing a rapid simplified prediction model based on some physical characteristics and regression analysis. *Results Eng.* **2024**, *21*, 101773. [[CrossRef](#)]
19. Martínez, J.; Zúñiga-Hinojosa, M.A.; Ruiz-Martínez, R.S. A thermodynamic analysis of naphtha catalytic reforming reactions to produce high octane gasoline. *Process* **2022**, *10*, 313. [[CrossRef](#)]
20. Pivnova, D.A.; Gushchin, P.A.; Ivanov, E.V.; Lyubimenko, V.A.; Kolesnikov, I.M. Modelling industrial catalytic reforming of low octane gasoline. *Chem. Technol. Fuels Oils* **2023**, *57*, 143–159. [[CrossRef](#)]
21. Ivanchina, E.; Chernyakova, E.; Pchulintseva, I.; Poluboyarsky, D. Mathematical modelling and optimization of semi-regenerative catalytic reforming of naphtha. *Oil Gas Sci. Technol.—Revi. IFP Energies Nouv.* **2021**, *76*, 64–75. [[CrossRef](#)]
22. Rahimpour, M.R.; Jafari, M.; Iranshahi, D. Progress in catalytic naphtha reforming: A review. *Appl. Energy* **2013**, *109*, 79–93. [[CrossRef](#)]
23. Jafari, M.; Rafiei, R.; Amiri, S.; Karimi, M.; Iranshahi, D.; Rahimpour, M.R.; Mahdiyaz, H. Combining continuous catalytic regenerative naphtha reformer with thermally coupled concept for improving the process yield. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 10327–10344. [[CrossRef](#)]
24. Hou, W.F.; Su, H.Y.; Mu, S.J.; Chu, J. Multiobjective optimization of the industrial catalytic naphtha reforming process. *Chin. J. Chem. Eng.* **2007**, *15*, 75–80. [[CrossRef](#)]
25. Belgamwar, K.; Satosh, K.; Valavarasu, G.; Saravade, P.; Puvbottivar, V. Tuning the interfacial interactions between alumina support and pseudo single atom platinum–tin catalytic sites for heavy naphtha reforming. *Catal. Today* **2024**, *432*, 114606. [[CrossRef](#)]
26. Mokheimez, E.M.A.; Shakeri, M.R.; Harala, A.; Paglieri, S.; Mansour, R.B. Fuel reforming processes for hydrogen production. *Fuel* **2024**, *359*, 130427. [[CrossRef](#)]
27. Velázquez-Akotoso, F.; González-Ramírez, C.A.; Villagómez-Ibiera, J.R.; Otazo-Sánchez, E.M.; Hernández-Juárez, M.; Pérez-Villaseñor, E.; Castro-Agüero, A.; Alemán-Vázquez, L.O. Transitional analysis for multi-objective operative improvement of reformate quality and hydrogen production from a naphtha catalytic reforming process. *Helveta* **2025**, *11*, e01428. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Chen, Z.; Wang, Y.; Li, Y.; Wu, J.; Zhang, L. Explicit molecule-based reaction network simplification: Theory and application on catalytic reforming. *Chem. Eng. Sci.* **2023**, *277*, 118533. [[CrossRef](#)]
29. Mobebi, A.R.; Najafi, F.; Mozaffarian, M.; Dabic, B.; Amrabi, N.E. Fluidynamics and erosion analysis in industrial naphtha reforming: A CFD-DPM simulation approach. *Powder Technol.* **2024**, *436*, 119417. [[CrossRef](#)]
30. Han, Y.; Li, Y.; Tian, J.; Zhang, K.; Ma, H. Feasibility analysis of replacing benzene in gasoline with cyclohexane: Engine performance and emissions. *J. Energy Inst.* **2025**, *119*, 101996. [[CrossRef](#)]
31. Laredo, G.C.; Quintana-Solórzano, R.; Castillo, J.J.; Armendáriz-Hernera, H.; García-Gutiérrez, J.L. Benzene reduction in gasoline by alkylation with propylene over MCM-22 zeolite with a different Brønsted-Lewis acidity ratios. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *454*, 37–45. [[CrossRef](#)]
32. Rostamikia, T.; Parsafard, N.; Peyrovi, M.H. Benzene reduction in reformate gasoline by competitive hydrogenation: Effect of the preparation method. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 4861–4866. [[CrossRef](#)]
33. Verma, D.K.; des Tombe, K. Benzene in gasoline and crude oil: Occupational and environmental implications. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **2002**, *63*, 225–230. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Kumari, P.; Sori, D.; Aggarwal, S.C. Benzene: A critical review on measurement methodology, certified reference material, exposure limits with its impact on human health and mitigation strategies. *Environ. Anal. Health Toxicol.* **2024**, *39*, e2024012. [[CrossRef](#)]
35. Ikpenyong, C.E.; Aisquit, A.E. Recent advances in occupational and environmental health hazards of workers exposed to gasoline compounds. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health* **2017**, *30*, 1–26. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Weisel, C.P. Benzene exposure: An overview of monitoring methods and their findings. *Chem.-Biol. Interact.* **2010**, *184*, 56–66. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Fetisov, V.; Gonopolsky, A.M.; Davardoust, H.; Ghanbari, A.R.; Mohammadi, A.H. Regulation and impact of VOC and CO₂ emissions in low carbon energy systems resilient to climate change: A case study on an environmental issue in the oil and gas industry. *Energy Sci. Eng.* **2022**, *11*, 1516–1535. [[CrossRef](#)]

38. Secretaría de Energía, México. Estadísticas de Petrolíferos (Gasolina). Available online: <https://estadisticas.hidrocarburos.energia.gob.mx/gm.aspx> (accessed on 1 October 2024).
39. Velázquez-Alonso, F. (TECNM campus Pachuca, Pachuca, Hidalgo, México). Personal communication, 2024.
40. González-Ramírez, C.A.; (Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México). Personal communication, 2024.
41. EPA. Emission Factor Documentation for AP-42 Section 7.1 Organic Liquor Storage Tanks Final Report, September 2006. Available online: <https://nepis.epa.gov/Eso/ZyPURL.cgi?Dockey=P100NVV2.txt> (accessed on 22 October 2024).
42. Mata, T.M.; Smith, R.L.; Yonag, D.M.; Costa, C.A.V. Life cycle assessment of gasoline blending options. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 3724–3732. [CrossRef] [PubMed]
43. Shoarben, J.A.; Hilpert, M. Gasoline vapor emissions during vehicle refueling events in a vehicle fleet saturated with onboard refueling vapor recovery systems: Need for an exposure assessment. *Front. Public Health* **2020**, *8*, 18. [CrossRef]
44. Hilpert, M.; Mora, B.A.; Ni, J.; Rulo, A.M.; Nachman, K.E. Hydrocarbon release during fuel storage and transfer at gas stations: Environmental and health effects. *Curr. Environ. Health Rep.* **2015**, *2*, 412–422. [CrossRef] [PubMed]
45. Diario Oficial de la Federación. Available online: https://www.scdf.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5450011&fecha=29/08/2016&cat=0 (accessed on 22 October 2024).
46. Veza, L.; Spraggott, M.; Fattah, L.M.R.; Idris, M. Response surface methodology (RSM) for optimizing engine performance and emissions fueled with biofuel: Review of RSM for sustainability energy transition. *Results Eng.* **2023**, *18*, 101213. [CrossRef]
47. Gutiérrez Pulido, H.; De la Vara Salazar, R. *Análisis y Diseño de Experimentos*, 2nd ed.; McGraw-Hill/ Interamericana Eds.: Mexico City, Mexico, 2008; pp. 384–420.
48. Yusup, S.; Khan, Z.; Ahmad, M.M.; Rashidi, N.A. Optimization of hydrogen production in in-situ catalytic adsorption (ICA) steam gasification based on Response Surface Methodology. *Biomass-Bioenergy* **2014**, *60*, 98–107. [CrossRef]
49. Al-Jammi, H.A.; BinMakhsen, G.M.; Deb, K.; Saleh, T.A. Multiobjective optimization and analysis of petroleum catalytic processes: A review. *Fuel* **2021**, *288*, 119678. [CrossRef]
50. ASTM D6729-20; Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Meter Capillary High Resolution Gas Chromatography. ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2020; p. 51.
51. ASTM D6839-21a; Standard Test Method for Hydrocarbon Types, Oxygenated Compounds, Benzene, and Toluene in Spark Ignition Engine Fuels by Multidimensional Gas Chromatography. ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2021; p. 17.
52. Cherepina, S.V.; Bychkov, S.M.; Gatsikha, S.V.; Kovalenko, A.N.; Muzanik, A.L.; Kuzmenkov, D.E.; Luchina, Y.L.; Gremyako, N.N. Gas chromatographic analysis of automobile gasolines. *Chem. Technol. Fuels Oils* **2001**, *37*, 283–290. [CrossRef]
53. He, Z.; Zao, W.; Liu, G.; Qin, Y.; Lu, X. Effects of short chain aromatics in gasoline on GDI engine combustion and emissions. *Fuel* **2021**, *287*, 120725. [CrossRef]
54. Health Canada. *Benzene Releases from Gasoline Stations: Implications for Human Health*, 1st ed.; Government of Canada: Ottawa, ON, Canada, 2023; pp. 1–40. Available online: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/healthy-living/benzene-releases-gasoline-stations-implications-human-health.html> (accessed on 13 January 2025).
55. El-Malky, E.; Umariky, B.; Moy, E.; Dorabos, G.; Thom, T. Gasoline benzene reduction. *Eng. Refin.* **2013**, *4*, 1000839.
56. Ma, X.C.; He, C.; Chen, Q.L.; Zhang, B.J. Modeling and optimization for the continuous catalytic reforming process based on the hybrid surrogate optimization model. *Comp. Chem. Eng.* **2024**, *197*, 108841. [CrossRef]
57. Elfighi, F.M. Catalytic naphtha reforming: challenges for selective gasoline; an overview and optimization case study. *J. Adv. Catal. Sci. Technol.* **2016**, *3*, 27–42. [CrossRef]
58. Abdellatif, T.M.M.; Ershov, M.A.; Kapustin, V.M.; Ali-Abdolkarem, M.; Kamil, M.; Otabi, A.G. Recent trends for introducing promising fuel components to enhance the anti-knock quality of gasoline: A systematic review. *Fuel* **2021**, *291*, 120112. [CrossRef]
59. Zaimullin, R.Z.; Zagoruiko, A.N.; Kobadina, K.F.; Gubaiddullin, I.M.; Faskhutdinova, R.I. Multi-criterion optimization of a catalytic reforming unit using a genetic algorithm. *Catal. Lett.* **2020**, *12*, 133–140. [CrossRef]
60. Jiang, H.; Li, Z.; Sun, Y.; Jiang, S.; Tian, J. Optimization of the countercurrent continuous reforming process based on equation oriented modeling and the SQP algorithm. *ACS Omega* **2020**, *7*, 1757–1771. [CrossRef] [PubMed]
61. Abdoukarimi, V.; Sari, A.; Shokri, S. Robust prediction and optimization of gasoline quality using data-driven adaptive modeling for a light naphtha isomerization reactor. *Fuel* **2022**, *328*, 125304. [CrossRef]
62. Otaraka, I.I.; Egun, L.L. Optimization of hydrogen production from Nigerian crude oil samples through continuous catalyst regeneration (CCR) reforming process using Aspen Hysys. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2017**, *5*, 69–72. [CrossRef]
63. Laredo, G.C.; Castillo, J.; Cano, J.L. Benzene reduction in gasoline range streams by adsorption process using a PVDC-PVC carbon molecular sieve. *Fuel* **2014**, *135*, 459–467. [CrossRef]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.