

**DEFINICIÓN DE UN MODELO DE EVALUACION Y OPERACIÓN CON
CARGAS DE COMPOSICIÓN VARIABLE PARA LA UNIDAD DE GENERACIÓN
DE HIDRÓGENO U-4650 DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA**

HENRY OCHOA ORTIZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRIA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**DEFINICIÓN DE UN MODELO DE EVALUACION Y OPERACIÓN CON
CARGAS DE COMPOSICIÓN VARIABLE PARA LA UNIDAD DE GENERACIÓN
DE HIDRÓGENO U-4650 DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA**

HENRY OCHOA ORTIZ

Trabajo de Grado para optar por el título de Magister en Ingeniería Química

Director

MARÍA PAOLA MARADEI GARCÍA

Ph.D. en Ciencias Químicas

Codirector

HUMBERTO ESCALANTE HERNANDEZ

Ph.D en Ingeniería Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2017

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. MARCO TEORICO	19
1.1 CONCEPTOS FUNDAMENTALES	19
1.1.1 Reformado con vapor de hidrocarburos	19
1.1.2 Simulación de procesos Químicos en Aspen HYSYS	20
1.1.3 Optimización y evaluación de Variables de proceso	21
1.2 ESTADO DEL ARTE	22
1.2.1 Condiciones de operación	23
1.2.1 Cinética de la reacción de vapor-reformado de hidrocarburos	26
2. METODOLOGÍA	31
2.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y ELECCION DE DATOS DE PLANTA REAL	31
2.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE DATOS REALES	31
2.3 SIMULACIÓN DE LA U-4650 PARA EVALUACIÓN DE CARGA GG Y GC	32
2.4 EVALUACIÓN DE PARÁMETROS ÓPTIMOS DE OPERACIÓN A DIFERENTES COMPOSICIONES DE CARGA GC	35
2.5 DISEÑO DEL CONTROL DE CAMBIOS EN PLANTA PARA CARGA GC	35
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	36
3.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICOS DE LOS DATOS DE PLANTA CON CARGA GG	36
3.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICOS DE LOS DATOS DE PLANTA CON CARGA GC	38

3.3 SIMULACIÓN DE LA UNIDAD 4650 PARA EVALUACION DE CARGA GG	41
3.4 SIMULACIÓN DE LA UNIDAD 4650 PARA EVALUACION DE CARGA GC	42
3.5 EVALUACIÓN DE PARÁMETROS ÓPTIMOS DE OPERACIÓN A DIFERENTES COMPOSICIONES DE CARGA PARA GC	44
3.6 DISEÑO DEL CONTROL DE CAMBIOS EN PLANTA PARA CARGA CON GC	49
4. CONCLUSIONES	51
5. RECOMENDACIONES	52
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	53
BIBLIOGRFÍA	58
ANEXOS	64

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema del proceso de reformado con vapor SMR llevado a cabo en la unidad U4650.	16
Figura 2. Esquema de variación de parámetros para las variables del reformado con vapor de GN [27].	24
Figura 3. Grado de avance en función de la temperatura en un determinado rango de presión [28].	25
Figura 4. Composición molar del gas producido durante la reacción de SR en función de la velocidad espacial definida como W/F (g h / mol hidrocarburo).	25
Figura 5. Intervalo calculado para validación de la simulación en la salida del horno reformador HR-4651.	37
Figura 6. Intervalo calculado para validación de la simulación en la salida del convertidor de alta temperatura R-4652.	38
Figura 7. Intervalo calculado para validación de la simulación en la salida del horno reformador HR-4651	40
Figura 8. Intervalo calculado para validación de la simulación en la salida del convertidor de alta temperatura R-4652.	40
Figura 9. Perfiles de composición de los compuestos presentes en la corriente de salida del HR-4651.en función de la temperatura (°F) y presión (PSIg) para cada etapa operativa evaluada con la herramienta <i>OPTIMIZER</i> de HYSYS.	45
Figura 10. Perfiles de composición de los compuestos presentes en la corriente de salida del R-4652en función de la temperatura (°F) y presión (PSIg) para cada etapa operativa evaluada con la herramienta <i>OPTIMIZER</i> de HYSYS.	47
Figura 11. Fracción molar de H ₂ a la salida de HR-4651 en función de la T (°F) y la P (PSIg) de operación.	48

Figura 12. Fracción molar de H₂ a la salida del R-4652 en función de la Temperatura (°F) y la Presión (PSIg) de operación.

49

LISTA DE GRÁFICAS

	Pág.
Tabla 1. Composición molar del gas Guajira (GG)	17
Tabla 2. Composición molar del gas Cusiana (GC).....	18
Tabla 3. Reacciones presentes en el vaporreformado de metano.....	27
Tabla 4. Reacciones presentes en el reformado con vapor de metano, etano y propano utilizando rodio (Rh) como catalizador.....	28
Tabla 5. Reacciones de oxidación dadas en el horno H-4650.....	29
Tabla 6. Reacciones de vapor-reformado en el reactor HR-4651.....	29
Tabla 7. Constantes de velocidad para la descomposición de etano y propano .	30
Tabla 8. Variables importantes para la producción de hidrógeno	34
Tabla 9. Rangos permitidos para las composiciones molares de salida en el horno reformador (corriente 7, Anexo C) y convertidor (corriente 10, Anexo C). ...	36
Tabla 10. Rangos permitidos para las composiciones molares de salida en el horno reformador (corriente 7, Anexo C) y convertidor (corriente 10, Anexo C). ...	39
Tabla 11. Comparativo entre datos simulados y experimentales de los valores de fracción molar de los compuestos presentes en la corriente 7 para el HR-4651 con GG como carga.....	42
Tabla 12. Comparativo entre datos simulados y experimentales de los valores de fracción molar de los compuestos presentes en la corriente 10 para R-4652 con GG como carga.	42
Tabla 13. Comparativo entre datos simulados y experimentales de los valores de fracción molar de los compuestos presentes en la corriente 7 para el HR-4651 con GC como carga.....	43
Tabla 14. Comparativo entre datos simulados y experimentales de los valores de fracción molar de los compuestos presentes en la corriente 10 para R-4652 con GC como carga.	44

Tabla 15. Ventanas operativas de temperatura (°F) y presión (PSIg) utilizadas en *OPTIMIZER* para el HR-4651.46

Tabla 16. Ventanas operativas de temperatura (°F) y presión (PSIg) utilizadas en *OPTIMIZER* para el R-4652.....47

Tabla 17. Plan de control de cambios de Ventanas operativas en los equipos HR4651 y R4652.50

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. DIAGRAMA GRANDE DE CONTROL (DGC) DE LA U-4650.	64
ANEXO B. VALORES DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO VS TEMPERATURA PARA EL VAPOR REFORMADO Y WATER GAS SHIFT.	66
ANEXO C. DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE LA U-4650.	69
ANEXO D. COMPOSICIONES REALES DE SALIDA DE LAS SECCIONES DE REFORMADO CON VAPOR Y DE CONVERSIÓN A ALTA TEMPERATURA, NOV. 2012- NOV. 2014	70
ANEXO E. COMPOSICIONES DE SALIDA DE LAS SECCIONES DE REFORMADO CON VAPOR Y DE CONVERSIÓN A ALTA TEMPERATURA, JULIO 01- JULIO 12 DE 2014.	83
ANEXO F. VERIFICACIÓN DEL INTERVALO CALCULADO PARA LA VALIDACIÓN DE LA SIMULACIÓN CON GAS GUAJIRA COMO GAS DE CARGA	86
ANEXO G. VERIFICACIÓN DEL INTERVALO CALCULADO PARA LA VALIDACIÓN DE LA SIMULACIÓN CON GAS CUSIANA COMO GAS DE CARGA	94
ANEXO H. DISEÑO DE LA UNIDAD DE GENERACIÓN DE HIDROGENO U-4650 CON GAS GUAJIRA COMO CARGA EN ASPEN HYSYS	98
ANEXO I. DISEÑO DE LA UNIDAD DE GENERACIÓN DE HIDROGENO U-4650 EN ASPEN HYSYS TENIENDO EN CUENTA LA CINÉTICA DE REACCIÓN PARA GASES DE CARGA CON COMPOSICIONES SIGNIFICATIVAS DE ETANO Y PROPANO COMO EL GAS CUSIANA.	99

RESUMEN

Título: Definición de un modelo de evaluación y operación con cargas de composición variable para la unidad de generación de hidrógeno U-4650 de la Refinería de Barrancabermeja*

Autor: Henry Ochoa Ortiz**

Palabras Claves: Hidrógeno, Reformado con Vapor, Unidad Generadora de Hidrógeno U-4650, gas Guajira, Gas Cusiana, ASPEN Hysys.

Descripción:

Las unidades de hidrot ratamiento de diésel y gasolina, son importantes dentro del proceso de producción de combustibles limpios en el complejo industrial refinería de Barrancabermeja de ECOPETROL S.A. El método utilizado para la producción de hidrógeno es el reformado de metano con vapor o vapor-reformado. Este es el proceso llevado a cabo en la unidad U-4650, de la refinería de Barrancabermeja de ECOPETROL S.A. En la actualidad la unidad U-4650 se alimenta con Gas Guajira (GG), el cual tiene una concentración de metano de hasta un 98%, favoreciendo la producción de hidrógeno de alta pureza. Dentro de las políticas de la refinería de Barrancabermeja ECOPETROL S.A., se ha planteado reemplazar el gas Guajira (GG) por el gas Cusiana (GC), como carga a la unidad de producción de hidrógeno, debido a que el agotamiento del pozo y la demanda para uso domiciliario a nivel nacional impiden seguir con la actual carga de la unidad. Sin embargo, el GC presenta un contenido de metano mucho más bajo que el GG, lo que afecta la producción de hidrógeno de alta pureza. En la primera fase de este trabajo, se planteó la estructuración de una herramienta informática que permita la evaluación actual de la unidad constituyendo la base para la realización de una segunda herramienta informática que permita evaluar y predecir los parámetros óptimos de operación a diferentes composiciones de carga para gas Cusiana. El estudio se enfocó en la generación de hidrógeno dada en los equipos; horno reformador (H-4651) y convertidor de alta temperatura (HR-4652), ya que en éstos se lleva a cabo la conversión de Gas Natural. Los resultados de la simulación se validaron usando datos históricos de la empresa en una ventana de tiempo de 24 meses para GG y 12 días para GC, máximo lapso de carga para este último.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Magister en Ingeniería Química Director: María Paola Maradei García Codirector: Humberto Escalante Hernandez

ABSTRACT

Title: Definition of an evaluation and operation model with variable composition charges for the u-4650 hydrogen generation unit of the Barrancabermeja refinery*

Authors: Henry Ochoa Ortiz**

Keywords: Hydrogen, Steam reformer, Hydrogen Generation Unit U-4650, Guajira gas, Cusiana Gas, ASPEN Hysys.

Description:

The hydrotreatment units of diesel and gasoline are important within the process of production of clean fuels in the industrial complex refinery of Barrancabermeja of ECOPETROL S.A. The method used for the production of hydrogen is the reforming of methane with steam or vaporeformed (SMR). This is the process carried out in the unit U-4650, of the Barrancabermeja refinery of ECOPETROL S.A. At present, the U-4650 is powered by Guajira Gas (GG), which has a methane concentration of up to 98%, favoring the production of high purity hydrogen.

Within the policies of the Barrancabermeja refinery of ECOPETROL SA, it has been proposed to replace the Guajira Gas (GG) with the Cusiana Gas (GC), as a load on the hydrogen production unit, since wellbore depletion and Demand for domestic use at national level prevent us from continuing with the current burden of the unit. However, GC has a much lower methane content than GG, which affects the production of high purity hydrogen. In the first phase of this work, it was proposed the structuring of a computer tool that allows the current evaluation of the unit constituting the basis for the realization of a second computer tool that allows to evaluate and predict the optimal parameters of operation to different loading compositions For Cusiana Gas.

The study focused on the hydrogen generation given in the equipment; Reforming furnace (H-4651) and high temperature converter (R-4652), since in these the conversión of Natural Gas is carried out. The results of the simulation were validated using historical data of the company in a time window of 24 months for GG and twelve days (hour to hour) for GC, maximum load time for the latter.

* Final Degree Project

** Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Magister in Chemical Engineering Director: María Paola Maradei García , Co-Director: Humberto Escalante.

INTRODUCCIÓN

ECOPETROL S.A. es la empresa colombiana más importante del país. Esta posee el complejo petroquímico o refinería de Barrancabermeja (Santander), la cual ocupa 254 hectáreas con 42 unidades de procesos y cargando 250000bbl/d [1].

En el año 2010, ECOPETROL S.A. inauguró la planta de hidrotratamiento (HDT), debido a la necesidad de generar combustibles más limpios mediante la reducción de compuestos azufrados. Esta planta tienen el propósito de satisfacer las regulaciones colombianas (Ley 1205 de 2008) mediante la reducción de contenido de azufre en los combustibles líquidos utilizando una cantidad significativa de hidrógeno a altas presiones y temperaturas, para ello cuenta con 7 unidades de proceso que se enumeran a continuación:

- 1) Unidad de generación de hidrógeno (U-4650),
- 2) Unidad de hidrotratamiento de gasolina (U-4750),
- 3) Unidad de hidrotratamiento de diésel (U-4700),
- 4) Unidad de amina (U-4860),
- 5) Unidad de aguas agrias (U-4840),
- 6) Unidad de Claus (U-4800): Planta recuperadora de azufre y
- 7) Unidad de Clauspol (U-4820): Planta de gases de cola.

Las unidades de hidrotratamiento de diésel y gasolina, que hacen parte de HDT, son las más importantes dentro del proceso de producción de combustibles limpios en la Gerencia Refinería Barrancabermeja (GRB) de ECOPETROL S.A. [2]. La unidad de hidrotratamiento de gasolina permite disminuir la cantidad de azufre inicial en aproximadamente 1900 ppm y producir gasolina acorde a las regulaciones

nacionales actuales, es decir, gasolina cuyo contenido de azufre no supera las 30 ppm. Ésta es enviada a las unidades de blending, donde se mezcla con gasolina no tratada para lograr la gasolina comercial que debe salir con una cantidad de azufre no superior a 300 ppm. Al igual que la unidad de hidrotratamiento de gasolina, la unidad de hidrotratamiento de diésel reduce las cantidad de azufre de entrada al proceso de 4500 ppm hasta 25 ppm, para lograr luego el blending un diésel comercial de 30 ppm y 500 ppm; según su disposición comercial. Durante estos procesos se generan como subproductos; amina rica en H₂S (ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno) y aguas agrias, los cuales son tratados en las unidades de amina, de aguas agrias, de Claus y Clauspol, donde se recuperan dichos subproductos y 47,2 ton/d de azufre líquido.

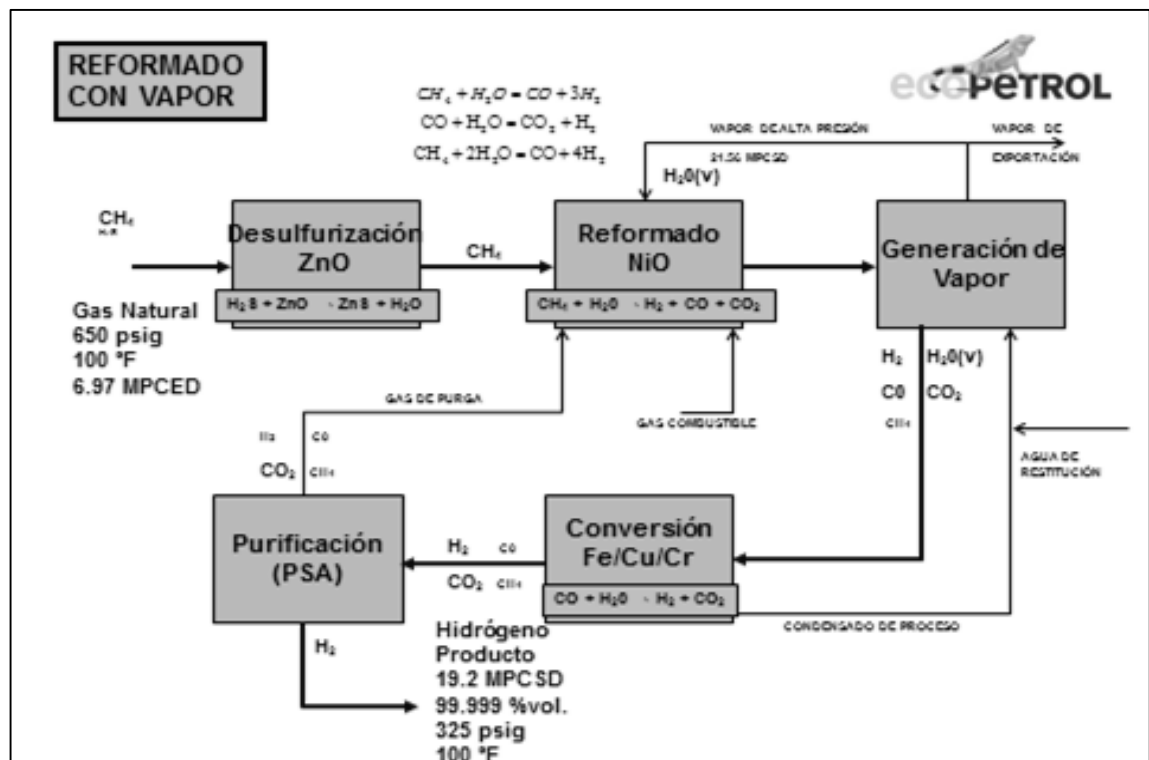
Para lograr su objetivo, las unidades de HDT requieren grandes cantidades de hidrógeno proporcionadas por la unidad de generación de hidrógeno, U-4650 (Anexo A). El método más utilizado para la producción de hidrógeno en grandes cantidades es el denominado reformado de metano con vapor o vaporreformado (SMR; por sus siglas en inglés). Este es el proceso llevado a cabo en la U-4650 de la refinería de Barrancabermeja de ECOPETROL S.A. Dicha unidad de producción de hidrógeno es la encargada de la transformación del gas natural, usando vapor de agua como oxidante en un reactor de reformado (ver Figura 1). Esta unidad consta de seis secciones que son:

- 1) Desulfurización,
- 2) Reformado con vapor,
- 3) Conversión a alta temperatura,
- 4) Purificación de hidrógeno (PSA),
- 5) Generación de vapor y
- 6) Recuperación de hidrógeno (PSA ROG) [2]

La composición del gas de carga al proceso es una variable muy importante que influye en la pureza del hidrógeno producido (99,65%mol) [3], y por ende en la remoción de azufre en los procesos de HDT. En la actualidad la U-4650 se alimenta con gas Guajira (GG), el cual tiene una concentración de metano de hasta un 97,5% mol (Tabla 1) [4]; favoreciendo la producción de hidrógeno de alta pureza.

El GG de alta presión (600psig) es la fuente primaria del proceso de generación de hidrógeno en la unidad de HDT dentro de la GRB. Adicionalmente, el GG funciona como alimentación secundaria para el proceso de generación de hidrógeno a las unidades de Unibon y Parafinas, con un consumo total promedio de 25 mil pies cúbicos día (MPCED). Estas últimas envían hidrógeno al proceso de HDT cuando U-4650 esta fuera de servicio.

Figura 1. Esquema del proceso de reformado con vapor SMR llevado a cabo en la unidad U4650.



En los últimos años, se ha disminuido la producción de GG por agotamiento del pozo, y adicionalmente, se ha incrementado su demanda como gas natural para uso domiciliario a nivel nacional. Lo anterior, ha repercutido en una disminución del GG para la refinería lo que implica que es necesario evaluar otros gases que permitan su reemplazo no sólo parcialmente a corto plazo, sino definitivamente en un futuro próximo.

Tabla 1. Composición molar del gas Guajira (GG)

Componente	Resultado (%mol)
<i>CH₄</i>	98,044
<i>Nitrogeno</i>	1,5695
<i>Oxígeno</i>	0,0113
<i>CO₂</i>	0,1453
<i>Etano</i>	0,1466
<i>Propano</i>	0,0495
<i>Iso-butano</i>	0,0165
<i>N-butano</i>	0,0071
<i>H₂S</i>	0

Fuente: ECOPEPETROL S.A. [4].

Dentro de las políticas de la GRB se ha planteado reemplazar el GG por el gas Cusiana (GC) como carga a la unidad de producción de hidrógeno; ya que existen grandes volúmenes de reserva en el piedemonte llanero. Sin embargo, el GC presenta un contenido de metano (Tabla 2) y presión mucho más bajo que el GG (~80% molar de metano), además de una mayor concentración de etano, propano y butano. Estas características pueden afectar la producción de hidrógeno y favorecer la producción de monóxido de carbono. Por lo anterior, es de esperarse que al utilizar GC como alimentación a la unidad U-4650, no se logren como resultado final una corriente de hidrógeno de alta pureza (~100% mol) como la actual apartir de GG.

Un cambio de operación de la unidad U-4650 a GC implica un ajuste de las variables de operación (realización de un control de cambios), no sólo por los cambios de las condiciones de entrada del gas, sino porque si no se tiene una alta pureza de hidrógeno, no se tendrán las especificaciones necesarias para satisfacer las regulaciones colombianas de contenido de azufre en el diésel y la gasolina que salen de la unidad. Por lo anterior, este trabajo evalúa la producción de hidrógeno en la unidad de generación de hidrógeno (U-4650) a partir de su carga actual (carga GG) y del gas de alimento a futuro (GC) mediante la simulación de ésta usando el software ASPEN HYSYS y datos históricos de la empresa. A partir de dicha simulación se busca además encontrar las mejores condiciones de operación con GC que permitan obtener hidrógeno de alta pureza.

Tabla 2. Composición molar del gas Cusiana (GC).

Componente	Resultado (%mol)
<i>CH₄</i>	82,747
<i>Etano</i>	9,984
<i>Propano</i>	3,648
<i>CO₂</i>	1,834
<i>N-butano</i>	0,545
<i>Nitrogeno</i>	0,544
<i>Iso-butano</i>	0,537
<i>Iso-pentano</i>	0,085
<i>n-Pentano</i>	0,045
<i>C6+</i>	0,028

Fuente: ECOPELROL S.A.

1. MARCO TEORICO

1.1 CONCEPTOS FUNDAMENTALES

1.1.1 Reformado con vapor de hidrocarburos El reformado de hidrocarburos con vapor de agua es el proceso mediante el cual el metano u otros hidrocarburos se convierten en hidrógeno y monóxido de carbono por reacción con vapor de agua sobre la superficie de un catalizador que, habitualmente, se trata de níquel soportado sobre un óxido metálico.

La primera unidad de reformado con vapor de hidrocarburos, o vapor-reformado (SR, por sus siglas en inglés) apareció en los años treinta para transformar hidrocarburos ligeros a 1atm [5], siendo BASF (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) la primera en presentar una patente para el vapor-reformado de metano con un catalizador de níquel soportado [6]. Desde entonces, la mayoría de los estudios de SR se han enfocado en mejorar y ampliar conocimientos en la tecnología de las unidades, las características del catalizador, mecanismos de reacción para el metano, cinética, termodinámica, reformadores de membrana, entre otros [7, 8, 9]. En la reacción de reformado, el primer paso es la descomposición del hidrocarburo en hidrógeno y monóxido de carbono (Ec. 1), seguido por la reacción de desplazamiento del agua (WGS, por sus siglas en inglés) que permite la transformación del monóxido en dióxido de carbono e hidrógeno (Ec. 2). Como este proceso es endotérmico, parte del combustible debe ser quemado y el calor transferido al reactor de reformado [8].



El proceso SR tiene ciertas ventajas frente a otras tecnologías de producción de hidrógeno, como por ejemplo: el producto tiene una concentración molar de H₂ de 70-80% a diferencia de los otros métodos con un 40-50%, genera menores emisiones de CO₂ por mol de H₂ producido, es económico a gran escala y ha sido ampliamente estudiado a nivel mundial, encontrándose en la literatura científica datos importantes de su proceso (catalizador, reformador, mecanismo, etc.).

En el horno reformador se distinguen principalmente dos partes: el horno donde se realiza la combustión entre aire y gas combustible y el reactor o serpentín de tubos con catalizador donde se da la reacción de vapor-reformado de hidrocarburos. En su interior ocurren dos mecanismos de transferencia de calor; el de radiación que se da desde la alta temperatura de la llama hacia los tubos fríos y el de conducción que ocurre desde la pared de los tubos (donde está el catalizador) hacia el fluido del proceso. Sin embargo, aunque existen estos dos mecanismos de transferencia de calor, el dominante en el proceso es la radiación [12]. Específicamente en la unidad U-4650, el horno H-4651 está dotado de 80 tubos con catalizador de Ni, 30 quemadores en la parte superior que generan calor para transferirlo a los tubos, una sección de radiación, de convección y una chimenea [12].

1.1.2 Simulación de procesos Químicos en Aspen HYSYS Existen varias herramientas de simulación de procesos químicos, las cuales permiten diseñar un proceso industrial de flujo continuo, según sus respectivos equipos y los procesos químicos o físicos que ocurren en estos. ASPEN Hysys es una herramienta que permite el diseño y optimización de procesos químicos y petroquímicos mediante el simulado en estado estacionario y dinámico. Esta herramienta cuenta dos ambientes en los que se agregan los componentes, modelos termodinámicos, reacciones químicas, equipos y se construye el diagrama de flujo o flowsheet (properties y simulation). Este es uno de los simuladores más usados en la industria de petróleo y gas, permite modelar operaciones unitarias como destilación, extracción, intercambio de calor, separaciones de 3 fases, etc., usando una base de

datos de más de 1500 compuestos, propiedades de sustancias puras, electrolitos y crudos, correlaciones específicas para fracciones de petróleo, procesos de reciclo, ajuste de variables, entre otros [13]. Para ello, ASPEN Hysys requiere de la termodinámica, los balances de masa y energía y en algunos casos las ecuaciones constitutivas del proceso.

Otro requisito que requiere la simulación en ASPEN Hysys es la elección de uno o varios paquetes termodinámicos “*fluid package*” que permitan definir la información de las sustancias involucradas en el proceso, tales como propiedades, componentes, componentes hipotéticos, parámetros de interacción, reacciones, datos tabulados, etc. Para el caso del reformado con vapor de hidrocarburos en la unidad U4650, se utilizó el paquete termodinámico o “*fluid package*” elegido fue *Peng Robinson* puesto que este permite definir mejor las propiedades termodinámicas y químicas del proceso además de calcular las propiedades físicas del mismo. Se eligió igualmente, ASME Steam, el cual corresponde a un modelo especial usado para procesos que involucran agua.

1.1.3 Optimización y evaluación de Variables de proceso La evaluación de los parámetros óptimos de operación en una unidad de reformado con vapor como la U4650 o cualquier otro proceso, debe enfocarse en los equipos más relevantes del proceso, es decir en los cuales que se generan los productos relevantes. En el caso de la U4650, se debe enfocar en los reactores HR-4651 y R-4652 puesto que en estos se da la producción de hidrógeno. Para la evaluación y optimización de un proceso químico, Aspen HYSYS utiliza la herramienta *OPTIMIZER* para calcular los rangos de valores para las ventanas operativas de presión y temperatura que brindan una mayor concentración del producto deseado. Los resultados obtenidos con *optimizer* deben ser evaluados mediante gráficas de contorno para disminuir el rango encontrado para cada variable o encontrar un valor específico para cada una.

1.2 ESTADO DEL ARTE

El reformado de otros hidrocarburos diferentes al metano también ha sido estudiado y se encuentra reportado en la literatura. Mandeep Sharma e Ingmar Schoegl [13] demostraron que sin catalizador no es bueno agregar vapor a baja temperatura y que la conversión de propano en un reformador no catalítico y a 600°C es baja (10%), pero logra su conversión completa cuando la temperatura aumenta sustancialmente hasta 1000°C. Sidjabat y Trimm [14] concluyeron que durante el SR de otros hidrocarburos ligeros como etano y propano, es conveniente el uso de catalizadores de níquel soportados en magnesio en lugar de alúmina, ya que permite la disminución de la formación de coque.

Existen muchos trabajos orientados al mejoramiento del proceso de vapor-reformado de metano usando nuevos catalizadores. Entre ellos tenemos los presentados por Mihaela D. Lazar *et al.* [15] en el que se observa que con catalizadores de níquel soportados en aluminio, la selectividad hacia el CO₂ es aproximadamente del 51% a 700°C y de aproximadamente 97% a bajas temperaturas. Por otro lado, Long Q. Nguyen *et al.* [16] afirman que el zirconio es un soporte muy efectivo para el níquel en SR a baja temperatura (500-700°C), mientras que Sofía D. Angeli *et al.* [17] afirma que el rodio (Rh) es mejor catalizador que el níquel (a pesar que los dos metales son muy activos) por su menor producción de material carbonado a bajas temperaturas (400-550°C).

Otros trabajos conocidos para el vapor-reformado de hidrocarburos que se enfocan en las características más importantes asociadas a la desactivación de los catalizadores debido a la formación de coque por las condiciones severas que se manejan, son el presentado por M. Másuda *et al.* [18] y Kohej Urasaki *et al.* [19] quienes sugirieron que estas características son el peso, tamaño, actividad, coste, tiempo de vida, selectividad, eficiencia, versatilidad en condiciones de operación y en combustibles de diferente composición. También se encuentra en la literatura

[20] que un beneficio para el catalizador es que incluya soportes y aditivos que brinden estabilidad a altas presiones parciales de vapor, alta resistencia frente a la deposición de coque, propiedades conductoras de iones óxido que intervienen de forma positiva en el mecanismo de la reacción y un adecuado estado de oxidación y dispersión del metal. Dentro de los metales más activos para el proceso se encuentran los del grupo VIII, como por ejemplo el níquel, el cual sigue siendo el más empleado por su bajo costo, alta actividad y estabilidad en la producción de hidrógeno.

1.2.1 Condiciones de operación Se sabe que las variables que más afectan la operación de SR son la temperatura, el catalizador y la relación vapor/carga [21]. Sin embargo, la alta temperatura que favorece la reacción de SR, es perjudicial para la reacción de WGS; según el trabajo de J.R Rostrup Nielsen [22].

Algunos trabajos proporcionan datos de variables que intervienen en el proceso afirmando que es típico que este proceso ocurra entre 600-900°C y 10-30 bar [16, 23]. Por otro lado, V. V. Kuznetsov y S. P. Kozlov [24] mostraron que no sólo la cantidad de calor agregado a la reacción sino también la forma de suministrar el calor a lo largo del reactor permite aumentar el grado de conversión. Ellos demostraron que si se aumenta la temperatura a la entrada del reactor, la conversión es mayor y el calor requerido es menor.

En el caso de la optimización de estas variables importantes en el proceso usando como reactivo el metano, la literatura [25] reporta que los valores de equilibrio de las variables influyentes en el proceso son 20 bar, 800 °C y una relación molar H_2O/CH_4 de 3. A dichas condiciones tan sólo un 6%mol del metano no se convierte en hidrógeno en el reactor hsi se usa un alimento con un contenido en volumen de metano de 94,54% [27]. Sin embargo, este no es el único trabajo en el cual se reportan valores óptimos para las variables de este proceso.

La Figura 2 presenta el grado de avance en función de la temperatura a diferentes presiones (rango 0,101- 0,303 MPa) indicando que la reacción es posible a temperaturas superiores a 622 K. A temperaturas superiores a los 900 K, la conversión resulta superior al 50% para las tres presiones. No obstante, ésta se torna de interés industrial para valores superiores al 80%, para lo cual se requiere temperaturas del orden de 950 K a 0,101 MPa, de 1000 K a 0,202 MPa y 1100 K a 0,303 MPa [28]. Para el caso específico mostrado en la figura, la carga presenta un porcentaje de metano del 89,35% en volumen.

Por su parte, Antonuci [29] muestra que cuando la conversión de hidrocarburo es total, el gas producido contiene aproximadamente un 50 %mol de hidrógeno (base: mezcla gaseosa total) o un 70 %mol de hidrógeno (proporción molar libre de agua, Figura 3).

Figura 2. Esquema de variación de parámetros para las variables del reformado con vapor de GN [27].

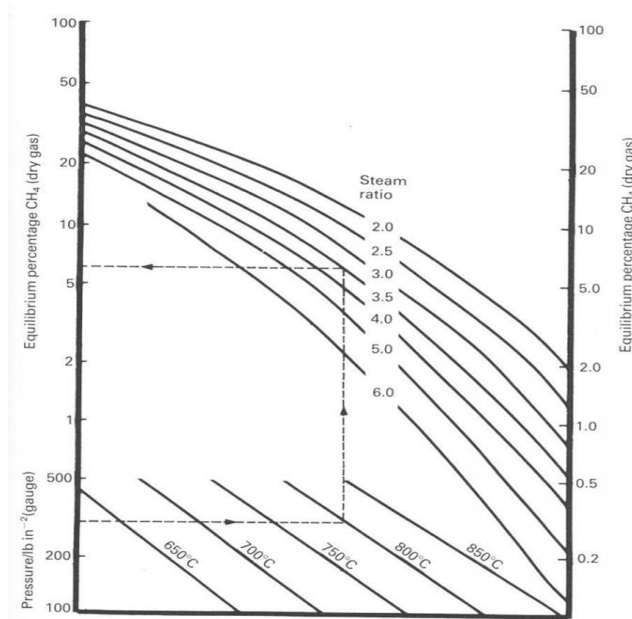


Figura 3. Grado de avance en función de la temperatura en un determinado rango de presión [28].

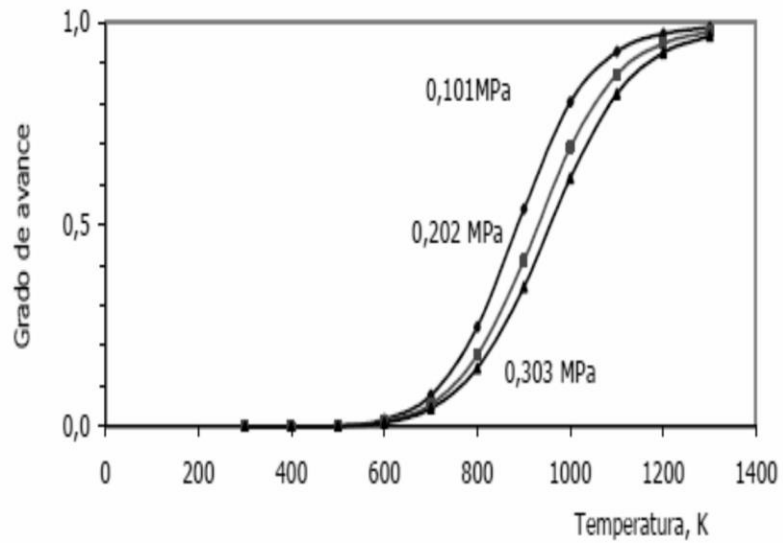
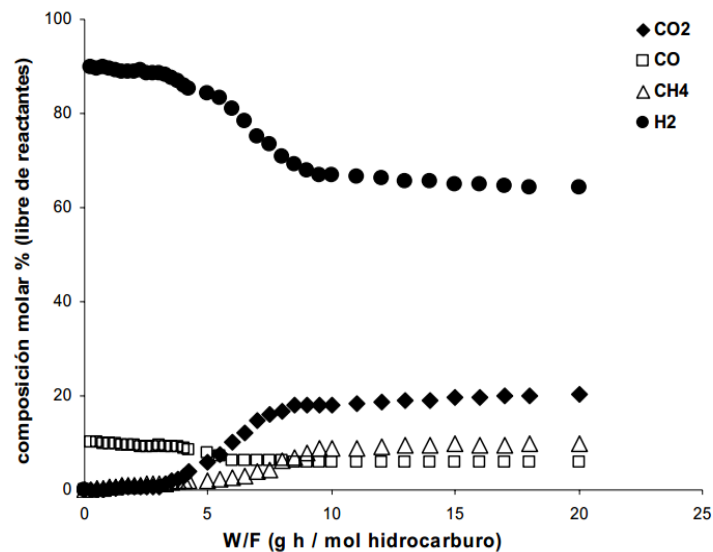


Figura 4. Composición molar del gas producido durante la reacción de SR en función de la velocidad espacial definida como W/F (g h / mol hidrocarburo) [28].



El análisis de la distribución de productos de reacción obtenido al variar el tiempo de contacto presenta diferentes grados de conversión del hidrocarburo alimentado

(Figura 4). Se puede concluir que en primer lugar se forman CO e H₂, siendo estos los productos primarios, y seguidamente se obtienen CO₂ y CH₄, formándose éstos por las reacciones de WGS y metanación, respectivamente. Por otro lado, el valor de la constante de equilibrio de la reacción de WGS disminuye al aumentar la temperatura, de forma que la relación CO/CO₂ aumenta. Además, la reacción de SR de metano se desplaza en el sentido de consumo de éste (reacción endotérmica) al aumentar la temperatura de reacción generando más hidrógeno y consumiendo agua [30, 31].

Se tienen muchos trabajos reportados en la literatura para los cuales la composición de la carga varía y se buscan luego los valores óptimos de operación para dicha carga [32, 33, 34, 35]. Estos son un punto de referencia para el presente trabajo, y hasta se podría hacer una comparación de literatura, simulación en HYSYS y variables reales del proceso (obtenidas en cierta cantidad de tiempo en planta).

1.2.1 Cinética de la reacción de vapor-reformado de hidrocarburos Con respecto a la cinética, Jianguo Xu y Gilbert F. Froment [36] presentaron un esquema de reacción basado en el modelo LHHW (Langmuir-Hinshelwood), el cual consiste en 11 etapas (Tabla 3). De sus estudios se consideran que las reacciones (I-II) son una primera aproximación al proceso de vapor-reformado. Rostrup- Nielsen y Aparicio [37] comprobaron que no existe una sola etapa limitante ya que la reacción de vapor-refromado es aplicable a un amplio rango de condiciones de reacción.

B. Schadel, M. Duisberg y O. Deutschmann proponen un mecanismo de reacciones completas teniendo en cuenta hidrocarburos livianos como el etano y el propano. Ellos publicaron los valores de los parámetros cinéticos asociados a las reacciones propuestas, los cuales son necesarios para la simulación del proceso de vapor-reformado en HYSYS (Tabla 4).

Tabla 3. Reacciones presentes en el vaporreformado de metano.

No.	Reacción
<i>I</i>	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
<i>II</i>	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
<i>III</i>	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
<i>IV</i>	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
<i>V</i>	$\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 \leftrightarrow 4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$
<i>VI</i>	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$
<i>VII</i>	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$
<i>VIII</i>	$\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$
<i>IX</i>	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$
<i>X</i>	$\text{CH}_4 + 2\text{CO} \leftrightarrow 3\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$
<i>XI</i>	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$

Fuente: Xu y Froment, 1989 [36].

Además, se encontró que los manuales de funcionamiento de la unidad proponen un mecanismo de reacción para el cálculo de condiciones de producción de hidrógeno teniendo en cuenta tanto el horno H-4650 donde suceden las reacciones de oxidación (Tabla 5) y el reactor HR-4651, donde se dan las reacciones de vapor-reformado (Tabla 6).

Tabla 4. Reacciones presentes en el reformado con vapor de metano, etano y propano utilizando rodio (Rh) como catalizador.

	Reaction	A (cm, mol, s)	β	E_a (kJ mol ⁻¹)
1.	$H_2 + Rh(s) + Rh(s) \rightarrow H(s) + H(s)$	1.000×10^{-22a}	0.0	0.00
2.	$H(s) + H(s) \rightarrow H_2 + Rh(s) + Rh(s)$	$3.000 \times 10^{+21}$	0.0	77.80
3.	$O_2 + Rh(s) + Rh(s) \rightarrow O(s) + O(s)$	1.000×10^{-22a}	0.0	0.00
4.	$O(s) + O(s) \rightarrow O_2 + Rh(s) + Rh(s)$	$1.300 \times 10^{+22}$	0.0	355.20
5.	$CH_4(s) \rightarrow CH_4 + Rh(s)$	8.000×10^{-23a}	0.0	0.00
6.	$CH_4 + Rh(s) \rightarrow CH_4(s)$	$2.000 \times 10^{+14}$	0.0	25.10
7.	$H_2O + Rh(s) \rightarrow H_2O(s)$	1.000×10^{-21a}	0.0	0.00
8.	$H_2O(s) \rightarrow H_2O + Rh(s)$	$6.000 \times 10^{+13}$	0.0	45.00
9.	$CO_2 + Rh(s) \rightarrow CO_2(s)$	1.000×10^{-22a}	0.0	0.00
10.	$CO_2(s) \rightarrow CO_2 + Rh(s)$	$3.000 \times 10^{+20}$	0.0	21.70
11.	$CO + Rh(s) \rightarrow CO(s)$	5.000×10^{-21a}	0.0	0.00
12.	$CO(s) \rightarrow CO + Rh(s)$	$1.000 \times 10^{+13}$	0.0	133.40
	$\theta_{CO(s)}$			50.0^b
13.	$H(s) + O(s) \rightarrow OH(s) + Rh(s)$	$5.000 \times 10^{+22}$	0.0	83.70
14.	$OH(s) + Rh(s) \rightarrow H(s) + O(s)$	$3.000 \times 10^{+20}$	0.0	37.70
15.	$H(s) + OH(s) \rightarrow H_2O(s) + Rh(s)$	$3.000 \times 10^{+20}$	0.0	33.50
16.	$H_2O(s) + Rh(s) \rightarrow H(s) + OH(s)$	$5.000 \times 10^{+22}$	0.0	110.90
17.	$OH(s) + OH(s) \rightarrow H_2O(s) + O(s)$	$3.000 \times 10^{+21}$	0.0	100.80
18.	$H_2O(s) + O(s) \rightarrow OH(s) + OH(s)$	$3.000 \times 10^{+21}$	0.0	171.80
19.	$C(s) + O(s) \rightarrow CO(s) + Rh(s)$	$5.000 \times 10^{+23}$	0.0	97.90
20.	$CO(s) + Rh(s) \rightarrow C(s) + O(s)$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	169.00
	$\theta_{CO(s)}$			50.0^b
21.	$CO(s) + O(s) \rightarrow CO_2(s) + Rh(s)$	$1.000 \times 10^{+20}$	0.0	121.60
	$\theta_{CO_2(s)}$			50.0^b
22.	$CO_2(s) + Rh(s) \rightarrow CO(s) + O(s)$	$5.000 \times 10^{+21}$	0.0	115.30
23.	$CO(s) + H(s) \rightarrow C(s) + OH(s)$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	142.76
	$\theta_{CO(s)}$			50.0^b
24.	$C(s) + OH(s) \rightarrow CO(s) + H(s)$	$3.700 \times 10^{+20}$	0.0	25.54
25.	$CO(s) + H(s) \rightarrow HCO(s) + Rh(s)$	$5.000 \times 10^{+19}$	0.0	108.90
26.	$HCO(s) + Rh(s) \rightarrow CO(s) + H(s)$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	0.00
	$\theta_{CO(s)}$			-50.0^b
27.	$HCO(s) + Rh(s) \rightarrow CH(s) + O(s)$	$8.000 \times 10^{+23}$	0.0	59.50
28.	$CH(s) + O(s) \rightarrow HCO(s) + Rh(s)$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	167.50
29.	$CH_4(s) + Rh(s) \rightarrow CH_3(s) + H(s)$	$5.500 \times 10^{+20}$	0.0	61.00
30.	$CH_3(s) + H(s) \rightarrow CH_4(s) + Rh(s)$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	51.00
31.	$CH_3(s) + Rh(s) \rightarrow CH_2(s) + H(s)$	$3.700 \times 10^{+24}$	0.0	103.00
32.	$CH_2(s) + H(s) \rightarrow CH_3(s) + Rh(s)$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	44.00
33.	$CH_2(s) + Rh(s) \rightarrow CH(s) + H(s)$	$3.700 \times 10^{+24}$	0.0	100.00
34.	$CH(s) + H(s) \rightarrow CH_2(s) + Rh(s)$	$3.700 \times 10^{+24}$	0.0	68.00
35.	$CH(s) + Rh(s) \rightarrow C(s) + H(s)$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	21.00
36.	$C(s) + H(s) \rightarrow CH(s) + Rh(s)$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	172.80
37.	$CH_4(s) + O(s) \rightarrow CH_3(s) + OH(s)$	$1.700 \times 10^{+24}$	0.0	80.34
38.	$CH_3(s) + OH(s) \rightarrow CH_4(s) + O(s)$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	24.27
39.	$CH_3(s) + O(s) \rightarrow CH_2(s) + OH(s)$	$3.700 \times 10^{+24}$	0.0	120.31
40.	$CH_2(s) + OH(s) \rightarrow CH_3(s) + O(s)$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	15.06
41.	$CH_2(s) + O(s) \rightarrow CH(s) + OH(s)$	$3.700 \times 10^{+24}$	0.0	114.50
42.	$CH(s) + OH(s) \rightarrow CH_2(s) + O(s)$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	36.82
43.	$CH(s) + O(s) \rightarrow C(s) + OH(s)$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	30.13
44.	$C(s) + OH(s) \rightarrow CH(s) + O(s)$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	136.00

Fuente: B. Schadel, M. Duisberg y O. Deutschmann, 2009 [38]

Tabla 5. Reacciones de oxidación dadas en el horno H-4650

Reacción
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
$C_2H_6 + \frac{7}{2} O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$
$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$
$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$
$C_3H_6 + \frac{9}{2} O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$
$C_4H_{10} + \frac{13}{2} O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$
$i-C_4H_{10} + \frac{13}{2} O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$
$C_4H_8 + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$
$i-C_5H_{12} + 8O_2 \rightarrow 5CO_2 + 6H_2O$

Fuente: Ecopetrol

Tabla 6. Reacciones de vapor-reformado en el reactor HR-4651.

No.	Reacción
1	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$
2 (WGS)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
3	$C_2H_6 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 5H_2$
4	$C_3H_8 + 3H_2O \rightarrow 3CO + 7H_2$

Fuente: Ecopetrol

La información suministrada en los manuales corresponde a las reacciones de vapor-reformado de metano y WGS. Los parámetros cinéticos se determinaron de las ecuaciones 3 a 7; deducidas a partir de datos reales de planta (Anexo B).

Vapor reformado de metano:

$$K_{eq} CH_4 = \frac{1}{K_p} [=] atm^2$$

Ec.3

$$Kp = e^{\{Z[Z((0,2513Z-0,3665)-0,58101)+27,1337]-3,2770\}} \quad \text{Ec. 4}$$

Conversión de CO a CO₂ (WGS):

$$Keq CO = Kp \quad \text{Ec. 5}$$

$$Kp = e^{\{Z[Z(0,63508-0,29353Z)+4,1778]+0,31688\}} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde Z es una variable utilizada para simplificar las ecuaciones y se determina como:

$$Z = \frac{1000}{T} - 1 \quad T \text{ en Kelvin} \quad \text{Ec. 7}$$

Por su parte, la adsorción de alcanos superiores, C₂₊, se tiene la Ecuación 8 como ley de velocidad de la adsorción de etano y propano, la cual fue obtenida por Benjamin T. Schäde et. Al [38]. La energía de activación y las órdenes de reacción, a y b, se dan en la Tabla 7.

$$Keq C_xH_y = A_K \cdot T^\beta \cdot EXP \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \cdot C_{C_xH_y}^a C_{vacancy}^b \quad \text{Ec. 8}$$

Siendo:

a: Coeficiente de pegado.

b: Energía de activación dependiente de la cobertura.

Tabla 7. Constantes de velocidad para la descomposición de etano y propano [38].

	E_a	a	b
C ₂ H ₆	51	0.6	0.87
C ₃ H ₈	50	0.63	0.85

2. METODOLOGÍA

Este trabajo propone la definición de un modelo de evaluación y operación con cargas de composición variable para la U-4650 de GBR. Las etapas del trabajo se presentan a continuación.

2.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y ELECCION DE DATOS DE PLANTA REAL

Se recopiló toda la información del comportamiento del proceso, datos históricos de la unidad de generación de hidrógeno, y toda la información suministrada en la etapa de construcción y puesta en marcha del proyecto HDT de Ecopetrol S.A., tales como: libros de proceso, manuales de operación de la U4650, diagramas de control, diagramas de tuberías e instrumentos (P&ID), *data sheet*, etc. Toda esta información se seleccionó con el fin de conocer las condiciones de operación típicas del proceso de vapor-reformado de hidrocarburos en la U4650 y la cinética de las reacciones presentes en el proceso; necesario para desarrollar dos diseños de la unidad U4650 en ASPEN Hysys, uno con GG como gas de carga y otro con GC como alimento. También se realizó un diagrama simplificado del proceso como base para la simulación (Anexo C)

2.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE DATOS REALES

Usando el concepto del diagrama de caja y bigotes se realizó un tratamiento de eliminación de datos extremadamente anómalos de la data de planta real en una ventana de tiempo de 24 meses para GG (Anexo D) y 12 días para GC (Anexo E).

Se consideró que las composiciones de salida del horno y del convertidor de alta temperatura son las variables más importantes del proceso. Por tanto, luego de la aplicación del diagrama de caja y bigotes, se calculó la media y la desviación estándar, para luego ser comparadas con los datos arrojados por el simulador Hysys.

Un porcentaje de desviación fue calculado usando la Ecuación 9 para capacidades de producción de planta de 32% (baja) y 82% (alta) para la fecha programada, calculadas usando la Ecuación 10.

$$\text{Desviación (\%)} = \frac{Y_{exp} - Y_{sim}}{Y_{exp}} \times 100 \quad \text{Ec. 9}$$

$$\text{Capacidad de producción (\%)} = \frac{F_{molarR4652} * \mu_{corrección}}{F_{molarGAScarga}} \times 100 \quad \text{Ec. 10}$$

Donde $\mu_{corrección}$ está ligado al porcentaje de metano presente en el gas de carga y por diseño, la capacidad total de la planta está ligada a la capacidad del convertidor R-4652, por esto se tienen en cuenta los flujos molares entrantes al proceso y a este equipo.

La simulación se consideró válida, cuando los datos simulados se encontraron dentro del intervalo de confianza dado por la desviación estándar sobre la media calculada de los datos experimentales.

2.3 SIMULACIÓN DE LA U-4650 PARA EVALUACIÓN DE CARGA GG Y GC

Para el diseño de la unidad U4650 se utilizó herramienta de simulación ASPEN Hysys. El paquete termodinámico o “*fluid package*” elegido fue *Peng Robinson* puesto que este permite definir mejor las propiedades termodinámicas y químicas

del proceso además de calcular las propiedades físicas del mismo. Se eligió igualmente, ASME Steam, el cual corresponde a un modelo especial usado para procesos que involucran agua.

Las siguientes son las consideraciones generales asumidas para la simulación:

- Se consideró que no hay deposición de coque en los catalizadores de la unidad U4650, ya que la formación de carbono no es determinante en el proceso de reformado [41].
- En la sección de desulfurización, los desulfurizadores generan una pequeña caída de presión (0,2 atm) y un delta de temperatura en el gas de proceso. Para tener en cuenta dichos cambios, se simplificó la sección usando un intercambiador de calor.
- Con respecto a la PSA, ASPEN Hysys no dispone de adsorbedores, por ello, se representó su proceso a través de separadores, enfriadores, divisores y mezcladores los cuales permitieron la adecuada simulación de los datos de operación.
- En cuanto a las secciones de recuperación de hidrógeno (PSA ROG) y generación de vapor, al no ser relevante para el proceso, no se tienen en cuenta en la simulación porque esta se enfoca en la generación de hidrógeno de alta pureza.

Los equipos más relevantes del proceso son los reactores HR-4651 y R-4652 puesto que en estos se da la producción de hidrógeno, por ello, la simulación se enfoca en estos equipos. En la Tabla 8 se presentan la principales variables, de las cuales depende la producción de hidrógeno en estos equipos. Estos valores corresponden a los valores de operación del mes de agosto del 2014.

Tabla 8. Variables importantes para la producción de hidrógeno

Variable	Reactor (HR-4651)	Convertidor (R-4652)
Relación vapor/carbono	3,095 mol vapor/átomo de carbono	3,095 mol vapor/átomo de carbono
Temperatura de salida	1570 °F	727 °F
Caída de presión	5 psig	No depende

En el caso de la simulación de los reactores, se tuvo en cuenta que el horno de vapor reformado (H-4651) se divide en 2 equipos: El horno H-4650 y el reactor HR-4651, donde el reactor absorbe parte del calor que genera el horno. Las reacciones de combustión dadas en el horno H-4650 se consideraron completas para su simulación y por tanto, se utilizó un reactor de conversión que permite conocer el calor liberado.

En el caso del diseño del reactor HR-4651, éste se simuló como un reactor de equilibrio asumiendo que las reacciones asociadas al vapor-reformado se encuentran en régimen termodinámico y por lo tanto, el cálculo de las cantidades producidas de hidrógeno pueden ser calculadas mediante la minimización de la energía libre de Gibbs. Cabe aclarar que para el caso de las simulaciones con carga GG, las reacciones de vapor-reformado de etano y propano se consideraron despreciables debido a que la composición de éstos en el gas natural es menor a 1% mol.

Finalmente, el efluente de salida del reactor HR-4651 es enviado al convertidor R-4652, en donde se produce la reacción de WGS. La simulación de este reactor también se realizó usando un reactor de equilibrio acorde con las condiciones de reversibilidad de dicha reacción.

2.4 EVALUACIÓN DE PARÁMETROS ÓPTIMOS DE OPERACIÓN A DIFERENTES COMPOSICIONES DE CARGA GC

La evaluación de los parámetros óptimos de operación se enfoca en los equipos más relevantes del proceso, los cuales son los reactores HR-4651 y R-4652 puesto que en estos se da la producción de hidrógeno. Se utilizó la herramienta *OPTIMIZER* de HYSYS para calcular los rangos de valores para las ventanas operativas de presión y temperatura. Luego se evaluaron los resultados obtenidos anteriormente, mediante gráficas de contorno.

2.5 DISEÑO DEL CONTROL DE CAMBIOS EN PLANTA PARA CARGA GC

Se realizó el control de cambios a partir de los parámetros óptimos establecidos en el punto anterior y se ejecutará en la planta tan pronto como se conozca fecha del cambio de carga definitivo a la unidad.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICOS DE LOS DATOS DE PLANTA CON CARGA GG

Del diagrama simplificado de la unidad U4650 (Anexo C) se definieron como las corrientes más importantes del proceso las corrientes 7 y 10, ya que corresponden a la salida del horno reformador, HR-4651, y convertidor de alta temperatura, R-4652, respectivamente.

A partir de la información disponible en planta para dichas corrientes, se recuperaron 231 composiciones molares en base seca (datos históricos) medidos por cromatografía en un periodo de 2 años de operación; entre noviembre de 2012 y noviembre de 2014. La Tabla 9 muestran los rangos de variación experimental observados en planta de las composiciones de H₂, CH₄, CO, CO₂ y N₂, los cuales fueron obtenidos usando el análisis estadístico descrito anteriormente.

Tabla 9. Rangos permitidos para las composiciones molares de salida en el horno reformador (corriente 7, Anexo C) y convertidor (corriente 10, Anexo C).

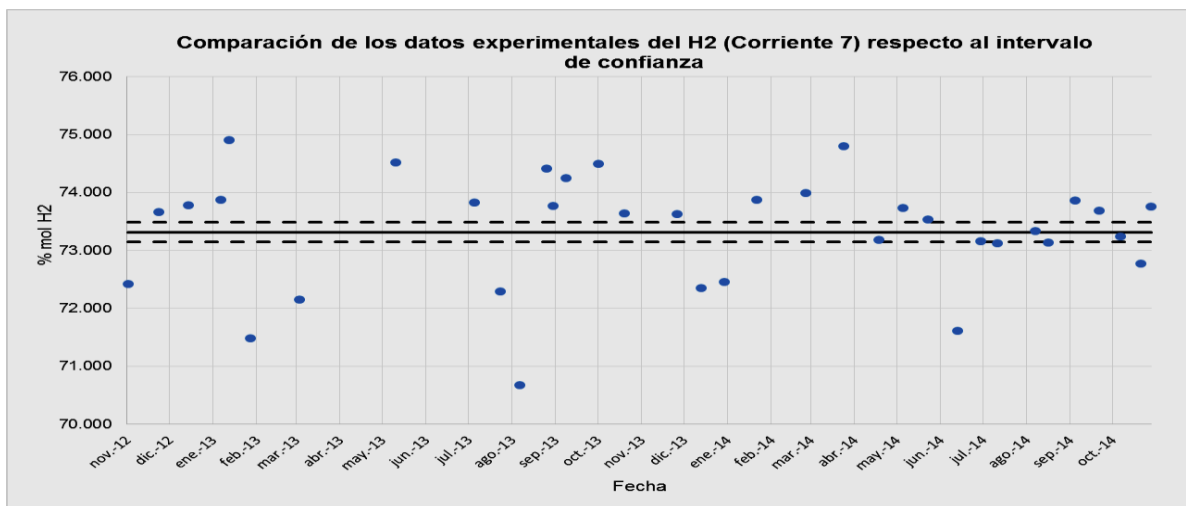
	HR-4651 (CORRIENTE 7)					R4652 (CORRIENTE 10)				
Q ₁ +/-3RIC	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	N ₂
% MÍN.	2,98	9,46	6,44	69,12	0,06	2,81	1,68	11,73	71,36	0,20
% MÁX.	6,06	16,18	11,24	77,79	1,06	5,57	7,42	20,48	81,16	1,20

Finalmente, del tratamiento estadístico de los datos se obtuvo una nueva muestra de 174 datos de los cuales el 80% (139 datos) se utilizó como muestreo para calcular el promedio y el intervalo de confianza (IC). El 20% restante se usó para verificar el intervalo calculado para la validación de la simulación. Los puntos azules en las Figuras 5 y 6 muestran los datos experimentales para el hidrógeno (20% de los datos) que no fueron usados para el cálculo de la media experimental (línea

negra continua) ni para el intervalo de confianza a 95% (línea de trazos). Las gráficas para los otros compuestos presentes en las corrientes de salida del reactor HR-4651 y de la salida del convertidor R-4652 se presentan en el Anexo F.

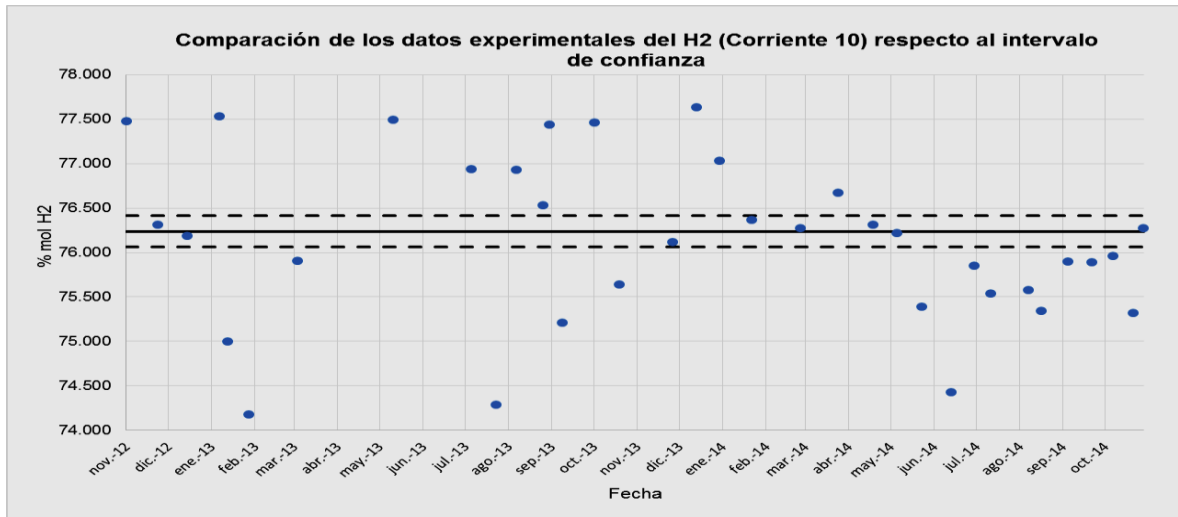
Se puede observar que la mayoría de estos valores se encuentran fuera de la media \pm IC y pocos dentro del rango de confianza asumido en este estudio. Cabe aclarar que los valores muy por fuera del rango en las gráficas anteriores pueden deberse a cambios bruscos en la relación vapor/carbono por inconvenientes aguas arriba con las unidades y el pozo que suministran vapor y gas, respectivamente. Una revisión de la información permite asegurar que durante la fecha registrada de la toma de datos se presentaron en la unidad alrededor de 3 paradas de planta emergencia, lo que podría explicar parcialmente la presencia de valores fuera de rango.

Figura 5. Intervalo calculado para validación de la simulación en la salida del horno reformador HR-4651.



A pesar de estas perturbaciones en las medidas que afectan la precisión de los datos experimentales, el modelo fue validado mediante la comparación de los datos arrojados por el simulador con la media calculada para los datos experimentales.

Figura 6. Intervalo calculado para validación de la simulación en la salida del convertidor de alta temperatura R-4652.



3.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICOS DE LOS DATOS DE PLANTA CON CARGA GC

En esta etapa se tienen 102 datos históricos de composiciones molares en base seca, obtenidas por cromatografía para un periodo de 12 días de operación, comprendido entre el 01 de julio de 2014 y el 12 de julio de ese mismo año. Estos datos se obtuvieron debido a una salida de funcionamiento de Campo Guajira, quien sule de gas a la refinería de Barrancabermeja y por ende, a la unidad de generación de hidrógeno U4650.

Durante este periodo se cargó GC a la unidad, y por fluctuaciones en el proceso y preocupación por posible variación en la pureza del hidrógeno de salida, se tomaron más muestras cromatograficas que de costumbre. A estos datos se les aplicó el concepto del diagrama de caja [42] y se eliminaron los valores extremadamente atípicos. La Tabla 10 muestran los rangos de variación experimental observados en planta de las composiciones de H₂, CH₄, CO, CO₂ y N₂, los cuales fueron obtenidos usando el análisis estadístico descrito anteriormente.

Tabla 10. Rangos permitidos para las composiciones molares de salida en el horno reformador (corriente 7, Anexo C) y convertidor (corriente 10, Anexo C).

	HR-4651 (CORRIENTE 7)					R4652 (CORRIENTE 10)				
Q₁ +/-3RIC	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	N ₂
% MÍN.	3,16	0,84	0,07	70,67	8,44	2,88	0,16	0,02	72,66	1,68
% MÁX.	7,06	1,65	0,98	75,46	11,65	5,57	1,09	0,41	74,76	7,42

Del tratamiento de datos anterior se obtuvo una nueva muestra de 90 datos de los cuales el 80% (72 datos) se utilizó como muestreo para calcular el promedio y el intervalo de confianza (IC). El 20% restante se usó para verificar el intervalo calculado para la validación de la simulación. Los puntos azules en las Figuras 7 y 8 son el 20% de los datos experimentales no usados para el cálculo de la media experimental, la cual se presenta como una línea negra continua, ni para el intervalo de confianza a 95% representado por las líneas de trazos. La mayoría de estos valores se encuentran dentro de la media \pm IC y pocos fuera del rango de confianza asumido en este estudio, lo que quiere decir que los datos experimentales arrojados por la unidad no contiene una alta dispersión. Sin embargo, nótese que esto puede ser debido al periodo de toma de datos, el cual fue de 12 días. En el Anexo G se presentan las gráficas para los otros compuestos presentes en las corrientes de salida del Horno reactor HR-4651 y de la salida del convertidor R-4652.

Figura 7. Intervalo calculado para validación de la simulación en la salida del horno reformador HR-4651

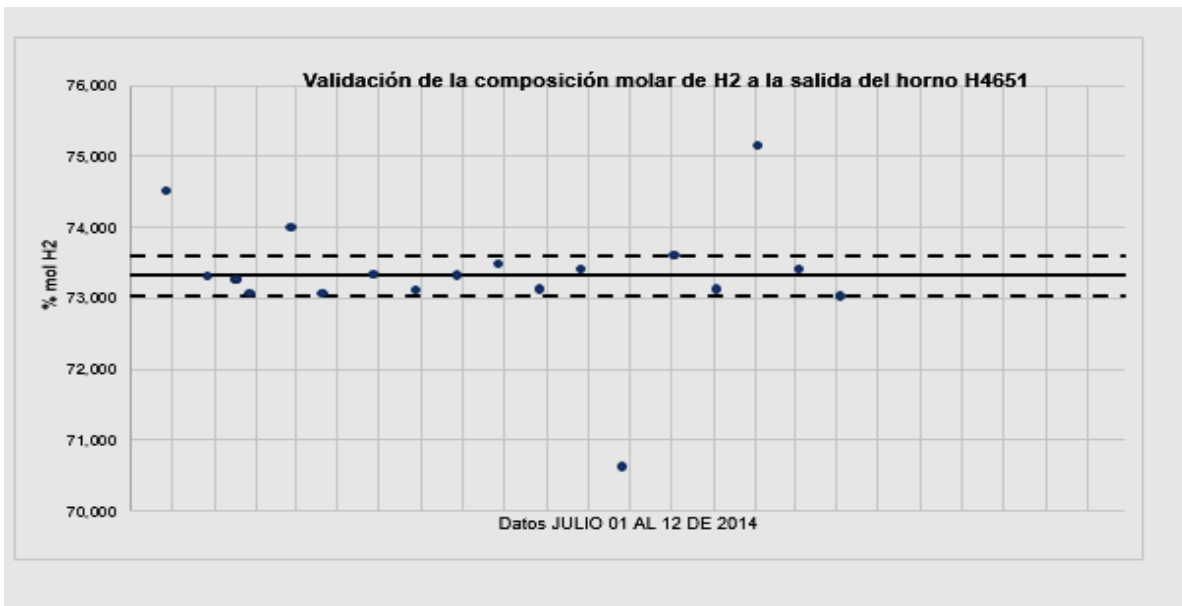
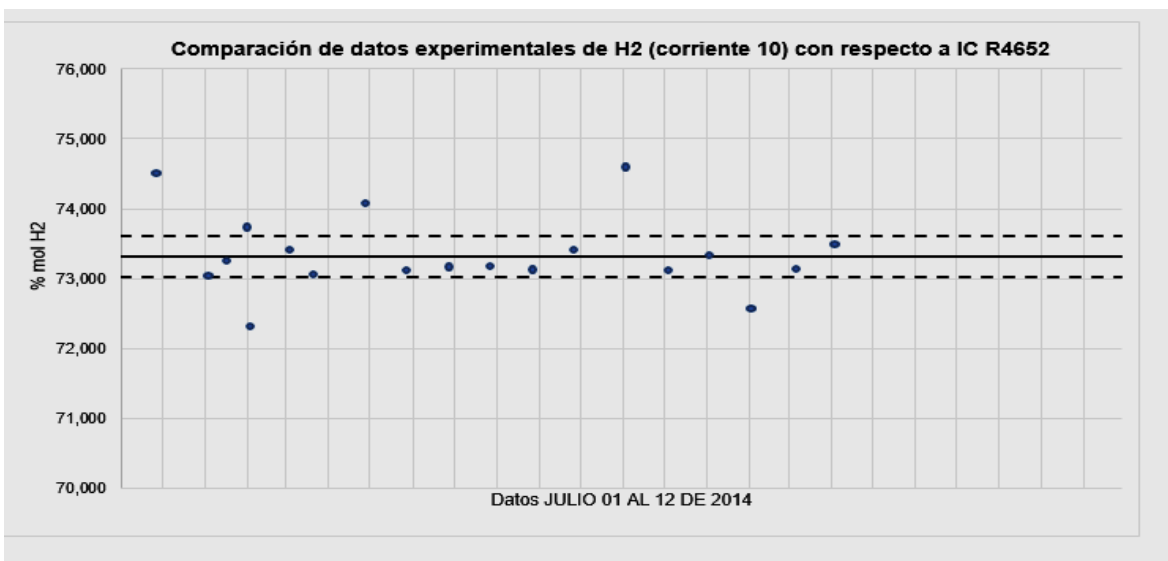


Figura 8. Intervalo calculado para validación de la simulación en la salida del convertidor de alta temperatura R-4652.



3.3 SIMULACIÓN DE LA UNIDAD 4650 PARA EVALUACION DE CARGA GG

Con base en el esquema simplificado de la unidad U4650 (Anexo C) se desarrolló en ASPEN Hysys la simulación de la U-4650 con GG como gas de carga (Anexo H). En este esquema se tiene en cuenta el proceso ocurrido en la acción de la PSA (Pressure Swing Adsorption); sección a la cual ingresa el producto del convertidor de alta para purificarse y así alcanzar el máximo porcentaje de hidrógeno.

En las Tablas 11 y 12 se presentan los datos obtenidos por el simulador HYSYS y los datos experimentales o reales de planta ($\text{media} \pm \delta$ (IC) de las corrientes de salida del reactor HR-4651 (corriente 7, Anexo C) y del convertidor R-4652 (corriente 10, Anexo C), respectivamente. Se observa que los valores predichos por la simulación se encuentran dentro del proporcionado por los datos reales de planta, excepto para el CO_2 y el H_2 en el R-4652.

La desviación (%) entre el valor predicho y la media experimental no supera el 1% en el reactor y el 5% en el convertidor. Los resultados se presentan a baja y alta capacidad de producción que para la fecha programada fue del 32% y 82%, respectivamente.

Los resultados en esta parte del trabajo realizado permiten validar la simulación realizada de la unidad 4650 usando como carga GG. A continuación se presentan las simulaciones y su comparación con los datos de campo para una carga tipo GC en la misma unidad.

Tabla 11. Comparativo entre datos simulados y experimentales de los valores de fracción molar de los compuestos presentes en la corriente 7 para el HR-4651 con GG como carga.

Fracción mol (%) Corriente 7	Datos simulados Capacidad(%)		Datos experimentales		Desviación (%) Capacidad(%)	
	32	82	MEDIA	± δ (IC)	32	82
CH₄	4,488	4,485	4,487	± 0,049	0,017	0,043
CO	12,926	12,924	12,943	± 0,132	0,133	0,144
CO₂	8,681	8,683	8,758	± 0,081	0,876	0,856
H₂	73,409	73,412	73,318	± 0,173	0,125	0,128
N₂	0,496	0,495	0,494	± 0,028	0,363	0,354

Tabla 12. Comparativo entre datos simulados y experimentales de los valores de fracción molar de los compuestos presentes en la corriente 10 para R-4652 con GG como carga.

Fracción mol (%) Corriente 10	Datos simulados Capacidad(%)		Datos experimentales		Desviación (%) Capacidad(%)	
	32	82	MEDIA	± δ (IC)	32	82
CH₄	4,096	4,093	4,144	± 0,051	1,160	1,219
CO	3,058	3,057	3,022	± 0,160	1,201	1,167
CO₂	16,661	16,662	16,123	± 0,154	3,335	3,344
H₂	75,733	75,735	76,238	± 0,173	0,662	0,659
N₂	0,452	0,452	0,473	± 0,028	4,468	4,476

3.4 SIMULACIÓN DE LA UNIDAD 4650 PARA EVALUACION DE CARGA GC

En Anexo I se puede observar el desarrollo en ASPEN Hysys de la unidad de generación de hidrógeno U-4650 con GC como gas de carga. Para este esquema no se tuvo en cuenta la PSA, debido a que no se tienen muchos datos históricos de las composiciones de salida de esta unidad en la fecha en la cual se usó dicha carga. Al igual que en el caso anterior, el análisis se enfocó en las corrientes más

importantes del proceso que son las corrientes 7 y 10 del diagrama simplificado del proceso (Anexo C); las cuales corresponden a la salida del horno reformador y convertidor de alta temperatura, respectivamente.

En la Tabla 13 se encuentran los resultados para la salida del reactor HR-4651 y en la Tabla 14 para la salida del convertidor R-4652. Los resultados tabulados, nos muestran que los valores predichos por la simulación se encuentran dentro del proporcionado por los datos reales de planta, excepto para el CO₂ en el R-4652. La desviación (%) entre el valor predicho y la media experimental no supera el 0,5% en el reactor y el 3% en el convertidor. Los resultados se presentan a baja y alta capacidad de producción; que para la fecha evaluada son del 40% y 100%, respectivamente.

Tabla 13. Comparativo entre datos simulados y experimentales de los valores de fracción molar de los compuestos presentes en la corriente 7 para el HR-4651 con GC como carga.

Fracción mol (%) Corriente 7	Datos simulados Capacidad(%)		Datos experimentales		Desviación (%) Capacidad(%)	
	40	100	MEDIA	± δ (IC)	40	100
CH₄	5,488	5,485	5,316	± 0,051	0,172	0,169
CO	10,78	10,04	10,33	± 0,045	0,450	0,029
CO₂	10,83	10,01	10,62	± 0,047	0,210	0,610
H₂	73,16	73,74	72,93	± 0,116	0,230	0,810
N₂	0,631	0,623	0,758	± 0,061	0,127	0,135

Con los resultados aquí obtenidos se valida la simulación de la unidad 4650 para carga GC lo que permite pasar a la siguiente etapa del trabajo que consistió en

optimizar las condiciones de operación para maximizar la producción de hidrógeno usando dicha carga; resultados que se explican en la siguiente sección.

Tabla 14. Comparativo entre datos simulados y experimentales de los valores de fracción molar de los compuestos presentes en la corriente 10 para R-4652 con GC como carga.

Fracción mol (%) Corriente 10	Datos simulados Capacidad(%)		Datos experimentales		Desviación (%) Capacidad(%)	
	40	100	MEDIA	± δ (IC)	40	100
CH₄	4,046	4,067	5,001	± 0,045	0,955	0,934
CO	5,011	5,063	5,232	± 0,57	0,221	0,169
CO₂	14,002	13,986	14,012	± 0,084	0,010	0,026
H₂	72,238	72,547	72,222	± 0,160	0,016	0,325
N₂	2,632	2,245	1,135	± 0,154	1,497	1,110

3.5 EVALUACIÓN DE PARÁMETROS ÓPTIMOS DE OPERACIÓN A DIFERENTES COMPOSICIONES DE CARGA PARA GC

La evaluación de los parámetros óptimos de operación se enfocó en los reactores HR-4651 y R-4652; más exactamente en el composición molar de hidrógeno de las corrientes de salida de éstos.

En el caso del HR-4651, se seleccionaron como variables la temperatura efluente de horno y la presión de salida. Durante el proceso de optimización se consideraron las siguientes restricciones del proceso asociadas a la ventana operativa escogida:

- Para la temperatura, el rango evaluado fue de 0 a 1650°F.

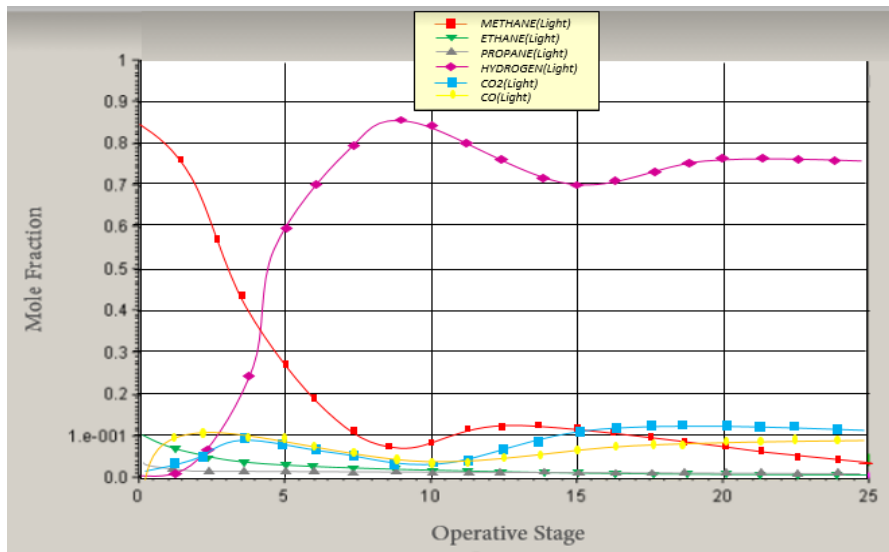
- Para la presión, el rango evaluado fue 345-335 PSig.

Sin embargo, cabe aclarar que el rango de presión fue fijado después de optimizar el R-4652, debido a que la presión del proceso se controla a la salida del reactor R-4652.

Para el R-4652, el rango de temperaturas evaluado durante esta etapa de optimización fue de 0 y 775°F, y para la presión entre 336 PSig y 333 PSig. Cabe señalar que la presión de operación no puede estar por debajo de la presión manejada en el cabezal de hidrógeno; la cual es de 330 PSig.

La Figura 9 presenta los perfiles de concentración de hidrógeno y demás compuestos presentes en la corriente de salida del HR-4651 en función del número de etapas operativas definidas al optimizador; los rangos de presión y temperatura para cada etapa planteada se presentan en la Tabla 15.

Figura 9. Perfiles de composición de los compuestos presentes en la corriente de salida del HR-4651 en función de la temperatura (°F) y presión (PSig) para cada etapa operativa evaluada con la herramienta *OPTIMIZER* de HYSYS.



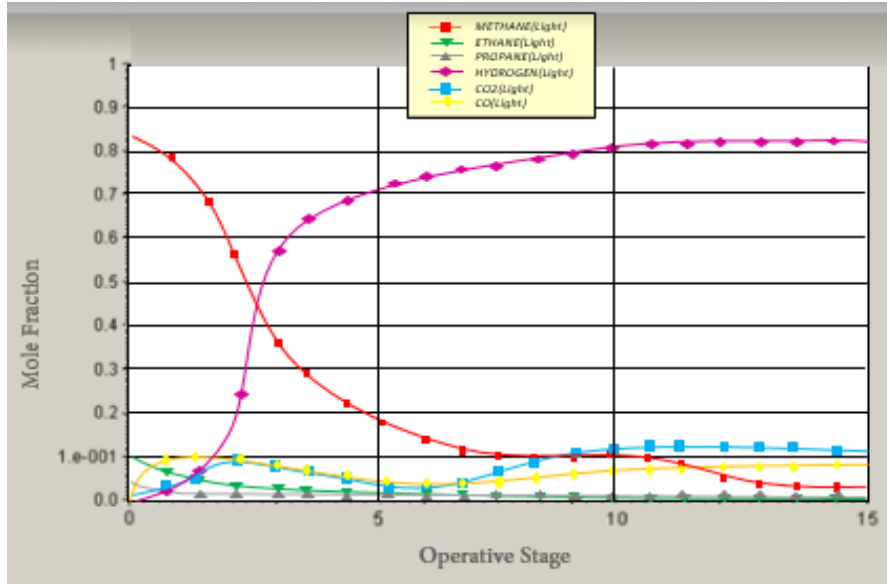
Se observa que la mayor recuperación de hidrógeno a la salida de este equipo, se da entre el segundo y tercer rango de variables dadas (335–340 PSig, y 1550–1650 °F), con una concentración molar de aproximadamente 84,4%, lo cual supone una mejora significativa con respecto a los valores obtenidos a las condiciones actuales de carga GC, también se puede visualizar en los perfiles de composición molar de todos los componentes de reacción.

Tabla 15. Ventanas operativas de temperatura (°F) y presión (PSig) utilizadas en *OPTIMIZER* para el HR-4651.

Ventana operativa evaluada	Rango de presión (PSig)	Rango de temperatura (°F)
00 - 05	345 - 340	0.000 - 1400
05 - 10	340 - 335	1400 - 1650
10 - 15	335 - 340	1650 - 1500
15 - 20	340 - 335	1500 - 1650
20 - 25	335 - 340	1650 - 1650

Los perfiles de concentración de hidrógeno y demás compuestos presentes en la salida del R-4652 en función de las ventanas operativas de temperatura (°F) y presión (PSig) evaluados se presentan en la Figura 10. Así mismo, los rangos de presión y temperatura para cada etapa operativa se muestran en la Tabla 16.

Figura 10. Perfiles de composición de los compuestos presentes en la corriente de salida del R-4652 en función de la temperatura (°F) y presión (PSIg) para cada etapa operativa evaluada con la herramienta *OPTIMIZER* de HYSYS.



Se observa que la mayor recuperación de hidrógeno a la salida de este equipo, se da en el tercer rango de variables dadas (335–340 PSig, y 675–775 °F), estabilizándose en una concentración molar de 82,1%.

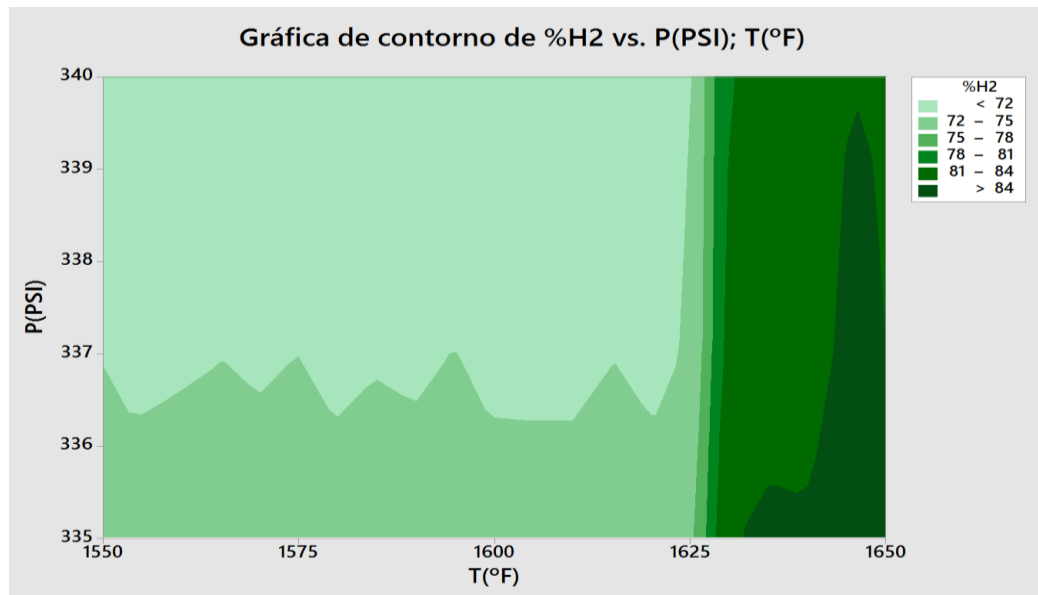
Tabla 16. Ventanas operativas de temperatura (°F) y presión (PSIg) utilizadas en *OPTIMIZER* para el R-4652.

Ventana operativa evaluada	Rango de presión (PSig)	Rango de temperatura (°F)
00 - 05	336 - 335	0.00 – 500
05 - 10	335 - 334	500 – 675
10 - 15	334 - 333	675 – 775

La gráfica de contorno presentada en la Figura 11 para el rango de operación anteriormente optimizado permite de visualizar el intervalo de la concentración de hidrógeno a la salida del HR-4651, siendo éste entre 72 y 84 %mol. De acuerdo con

la figura, la máxima concentración de hidrógeno es obtenida para un rango de temperatura de 1630 y 1650°F en un rango de presión entre 335,5 y 339,5 PSig.

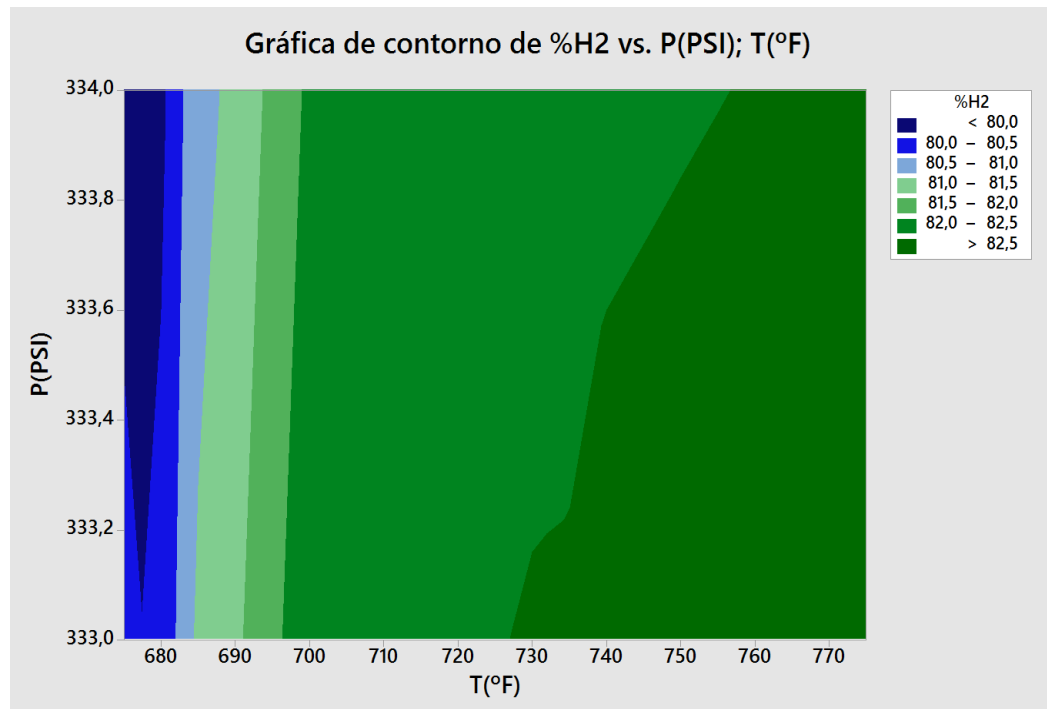
Figura 11. Fracción molar de H₂ a la salida de HR-4651 en función de la T (°F) y la P (PSig) de operación.



Como es de esperarse, la concentración de hidrógeno a la salida del equipo aumenta a medida que aumenta la temperatura. También se observa una leve variación en función de la presión, esto es debido a que es un proceso en fase gaseosa. Estas afecciones de presión y temperatura se evidencian a diario en planta, pero con las restricciones de ventanas operativas para GG como gas de carga.

En el caso del R-4652, de manera general la composición obtenida se encuentra en el rango de 80-82,5%mol de H₂, sin embargo, se observa una composición en H₂ máxima cuando los valores de presión y temperatura son aproximadamente 333 PSig y 728°F, respectivamente (Figura 12).

Figura 12. Fracción molar de H₂ a la salida del R-4652 en función de la Temperatura (°F) y la Presion (PSI) de operación.



3.6 DISEÑO DEL CONTROL DE CAMBIOS EN PLANTA PARA CARGA CON GC

Se desarrolló el análisis de factibilidad para el control de cambios a partir de los parámetros óptimos establecidos en el punto anterior y se pasó ha visto bueno de jefes de departamento, para luego ejecutarse en la planta tan pronto como se conozca fecha del cambio de carga a GC definitivo en la unidad

Tabla 17. Plan de control de cambios de Ventanas operativas en los equipos HR4651 y R4652.

ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD PARA CONTROL DE CAMBIOS DE PLANTA		
RESPONSABILIDAD INTEGRAL DIRECCIÓN DE HSE & GESTIÓN SOCIAL		
ECP-DHS-F-177	Elaborado 26/02/17	Versión: 1
1. Información general		
Localización: U650	Área: Departamento de Refinación de crudos	Planta / Equipo: HR4651 R4652
Proponente : HENRY OCHOA		
Nombre de la iniciativa: Cambio de ventanas operativas en HR4651 y R4652		
2. Descripción del proceso Actual		
<i>Descripción del sistema actual, características y forma de operación. Identificación de la necesidad del cambio. Descripción breve del problema</i>		
Reemplazo de gas Guajira (GG) por gas Cusiana (GC), como carga a la unidad de producción de hidrógeno, debido a que el agotamiento del pozo y la demanda para uso domiciliario a nivel nacional impiden seguir con la actual carga de la unidad. Como GC presenta un contenido de metano mucho más bajo que el GC, afecta la producción de hidrógeno de alta pureza. Por ende se propone el cambio de ventanas operativas en la unidad con GC como gas de carga.		
3. CONDICIONES GENERALES		
<i>Descripción y Alcance del sistema propuesto. Descripción breve de la solución planteada</i>		
Debido a la necesidad de realizar el cambio de materia prima en la unidad de generación de hidrógeno de gas guajira a gas cusiana se propone realizar el cambio de las siguientes ventanas operativas:		
° Ventanas operativas de temperatura (°F) y presión (PSig) optimizada para el R-4652.		
Ventana operativa evaluada Rango de presión (PSig) Rango de temperatura (°F)		
333 - 334 728 - 750		
° Ventanas operativas de temperatura (°F) y presión (PSig) utilizadas en OPTIMIZER para el HR-4651.		
Ventana operativa evaluada Rango de presión (PSig) Rango de temperatura (°F)		
335,5 - 339,5 1630 - 1650		
4. Objetivo del requerimiento		
<i>Para qué se hace el cambio</i>		
1. Evitar la formación de coque en el catalizador		
2. Conseguir los objetivos de producción de Hidrogeno de alta pureza propuestos		
3. Cumplir con los estándares de calidad de Diesel y Gasolina		
5. Beneficios esperados		
<i>Qué se espera ganar (o ahorrar) al ejecutar este cambio (tangibles o intangibles)</i>		
1. Cumplir el programa de producción de Hidrogeno del departamento		
2. Reducir los costos de mantenimiento asociados a reparaciones de equipos		
6. Formulación y análisis de alternativas		
<i>Otras opciones que se identifican para cumplir el objetivo propuesto o solucionar el problema actual</i>		
1. Realizar el cambio de Gas Guajira a Cualquier Gas con concentraciones de metano más bajas sin alterar la pureza del producto.		
2. Mantener la disponibilidad del equipo rotativo.		
7. Criterios de aceptación		
1. VALORACIÓN RAM (Impacto de No Realizar el Cambio)		
	Cat	Explicación de la calificación
	3B	
PERSONAS	3C	No aplica.
ECONOMÍA	3E	Pérdidas entre 100 mil y 1 millón de dólares, por daños en el catalizador de generación de hidrógeno. (parada de planta y cambio de catalizador)
		Pérdidas entre 100 mil y 1 millón de dólares, por salida de servicio de unidades de hidrotatamiento de combustibles o baja carga al no tener disponibilidad de hidrógeno. (U4650 F/S)
AMBIENTE	2C	No aplica
CLIENTES	2D	Efectos mayores en impactos a clientes por operar unidades de hidrotatamiento de combustibles a baja capacidad al no tener disponibilidad de hidrógeno de alta pureza de generación U4650
IMAGEN	2D	Se afectaría la imagen de la refinería al no cumplir con la demanda nacional de combustibles limpios.
RIESGO GLOBAL	M	RIESGO GLOBAL: Se toma el más crítico de las 5 categorías anteriores
2. CALCULO FACTOR "J"		
Valor riesgo antes del Cambio (calculado en matriz RAM secc.1)		
R1 = \$ 300,000		
Valor riesgo despues del Cambio		
R2 = \$ 1,000		
$J = \frac{\text{Valor riesgo antes} - \text{Valor riesgo despues}}{\text{Costo de la inversión}} = \frac{R1 - R2}{\text{Costo Inv.}} = 249,2$		
3. ESTIMATIVO DE COSTOS		
Costo materiales (US\$)	0	
Montaje (US\$)	1000	Grado precisión <input type="checkbox"/> +/- 50%
Ingenierías, estudios (US\$)	200	
Otros	0	
TOTAL COSTOS	\$ 1,200	\$ 1,200
Preparado por: HENRY OCHOA ORTIZ	Aprobado por: LUIS GIOVANNI BARBOSA	
Fecha de creación: 10/01/2017		
AL APROBARSE ESTA SOLICITUD PUEDE INCLUIRSE EN LA HERRAMIENTA INFORMÁTICA		
COMENTARIOS DE ACEPTACIÓN O RECHAZO		

4. CONCLUSIONES

Se desarrollaron dos simulaciones utilizando datos experimentales y operacionales de la unidad generadora de hidrógeno U-4650, las cuales permiten predecir las variables de respuesta de mayor interés (composiciones) usando cargas de gas variable (Gas Cusiana y Gas Guajira) a diferentes capacidades de producción.

El análisis estadístico permitió evidenciar que el simulador predice los datos experimentales con un error inferior al 1% en el horno de reformado HR-4651 y al 5% en el convertidor de alta temperatura R-4652 para la simulación con gas Guajira; y errores inferiores al 1% en el horno de reformado HR-4651 y 3% en el convertidor de alta temperatura R-4652 para la simulación con gas Cusiana.

Se realizó la evaluación de los parámetros óptimos de operación para la simulación con carga Gas Cusiana, enfocada en los equipos más relevantes del proceso (HR-4651 y R-4652). Se obtuvieron valores óptimos para la operación de planta con gas de composición rico en etano y propano, para ello se utilizó la herramienta optimizer de HYSYS. Los resultados obtenidos, fueron tabulados mediante graficas de la interfaz de la herramienta mencionada anteriormente y mediante graficas de contorno para descifrar valores óptimos de presión y temperatura.

Se realizó el control de cambios a partir de los parámetros óptimos establecidos y se puso en marcha el análisis de factibilidad para tal fin en la planta, su ejecución será tan pronto como se conozca fecha del cambio de carga definitivo a la unidad.

5. RECOMENDACIONES

El coque en el catalizador de níquel se genera con facilidad cuando se presentan altas composiciones de etano, propano y otros hidrocarburos pesados en el gas de carga, por lo cual se recomienda tener en cuenta su formación en el horno H-4651 en paradas de planta, ya que estas se deberán hacer más seguidas al implementar como carga Gas Cusiana.

En planta real para lograr un buen funcionamiento de los equipos se debe tener en cuenta:

- La relación vapor/carbono porque al cambiar el gas de carga, cambia el valor mínimo crítico de esta relación, si este es menor que el mínimo crítico, aumenta la formación de carbón, y si es mayor aumenta la caída de presión en los tubos.
- Etapas previas al reformado donde se eliminen compuestos que favorezcan la desactivación del catalizador y realización de paradas programadas para despojo de coque con vapor a altas temperaturas en el Horno de Reformado.

Es necesario evaluar el aumento de la relación de vapor / gas de carga a la unidad de generación de hidrogeno, debido a que una carga rica en etano y propano, conlleva estequiometricamente a una mayor necesidad de vapor de agua para la producción de hidrogeno de alta pureza. Esta evaluación debe realizarse entre 2,68 V/G y 4,5 V/G.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ECOPETROL Petroleo en Colombia [en línea] [citado el 23 de Agosto de 2014] disponible en: <http://www.ecopetrol.com.co:>
<http://www.ecopetrol.com.co/especiales/elpetroleoysumundo/petroleoencolombia3.htm>

[2] ECOPETROL. *Capítulo 2: Descripción general de proceso*. Manual de descripción de procesos de la unidad de generación de hidrógeno U-4650, Ecopetrol S.A, Santander, Barrancabermeja.

[3] OCHOA, H. Variables hidrógeno U-4650. Barrancabermeja. Enero-Agosto de 2014

[4] BP COLOMBIA. Cusiana facilities.Daily report. 2 de Abril de 2014

[5] WANG Y.H. & ZHANG J.C., Fuel 2005 84 (14-15) 1926-1932

[6] CHEN Yazhong, XU Hengyong, WANG Yuzhong, JIN Xianglan, XIONG Guoxing, Fuel Processing Technology 2006, en prensa

[7] MOGENSEN D, GRUNWALDT JD, HENDRIKSEN PV, DAM-JOHANSEN K, NIELSEN JU Internal steam reforming in solid oxide fuel cells: status and opportunities of kinetic studies and their impact on modelling. J Power Sources 2010 196(1):25–38

[8] SEHESTED J Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. Catal Today 2006 111(1–2):103–110

- [9] PEDERNERA MN, PIÑA J, BORIO DO Kinetic evaluation of carbon formation in a membrane reactor for methane reforming. *Chem Eng* 2007 J 134(1–3):138–144
- [10] BRAZ. SOC. OF MECHANICAL SCIENCES Proceedings of the 10th brazilian congress of thermal sciences and engineering -- encit 2004.
- [11] PEÑA M. A.. Instituto de catálisis y petroleoquímica, CSIC. Consejo Superior de Consejo Superior de Investigaciones CIENT investigaciones científicas. julio 2002
- [12] SCIENCE APPLICATION INTERNATIONAL CORPORATION, Fuel cell Handbook, 2000 (fifth edition)
- [13] SHARMA, M., & SCHOEGL, I. A comparative assessment of homogeneous propane reforming at intermediate temperatures. *International journal of hydrogen energy*, 38, 13272-13281. 2013
- [14] SIDJABAT, O., & TRIMM, D. L. Nickel–magnesia catalysts for the steam reforming of light hydrocarbons. *Topics in catalysis*, 11-12, 2000 279-282.
- [15] DAN, M., MIHET, M., BIRIS, A. R., MARGINEAN, P., ALMASAN, V., BORODI, G. LAZAR, M. D. Supported nickel catalysts for low temperature methane steam reforming: Comparison between metal additives and support modification. *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, 105, 2012 173–193. doi:10.1007/s11144-011-0406-0
- [16] NGUYEN, L. Q., ABELLAA, L. C., GALLARDOA, S. M., & HINODE, H. Effect of nickel loading on the activity of Ni/ZrO₂ for methane steam reforming at low temperature. *Reaction kinetics and catalysis letters*, 2008 93(2), 227-232. doi:10.1007/s11144-008-5253-2

- [17] ANGELI, S. D., PILITSIS, F. G., & LEMONIDOU, A. A. Methane steam reforming at low temperature: Effect of light alkanes'presence on coke formation. *Catalysis today*, 242, 2014 119-128. doi:10.1016/j.cattod.2014.05.043
- [18] M. MASUDA, T. TABATA, O. OKADA, Stud. Surf. Sci. Catal. 68 1991 185-193
- [19] Kohei URASAKI, Yasushi SEKINE, Sho KAWABE, Eiichi KIKUCHI, Masahiko MATSUKATA, Applied Catalysis A: General 2005 286 (1) 23-29
- [20] R.T. BAKER, I.S. METCALFE, Ind. Eng. Chem. Res. 34 1995 1558-1565
- [21] JOENSEN, F. and J.R. ROSTRUP-NIELSEN, "Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells." *Journal of Power Sources*, 2002. 105(2): p. 195-201
- [22] J. R. ROSTRUP NIELSEN. Appl. Catal. 1988 (43) 287-303
- [23] WAYNE BLAYLOCK, D., AN ZHU, Y., & GREEN, W. H. Computational investigation of the thermochemistry and kinetics of steam methane reforming over a multi-faceted nickel catalyst. *Topics in catalysis*, 54, Agosto de 2011 828-844. doi:10.1007/s11244-011-9704-z
- [24] KUZNETSOV, V. V., & KOSLOV, S. P. Modeling of methane steam reforming in a microchannel with a heat flow distributed in length. *Journal of engineering thermophysics*, 2008 17(1), 53-59.
- [25] Y.H. WANG AND J.C. ZHANG, FUEL 2005 84 (14-15) 1926-1932
- [26] YAZHONG CHEN, HENGYONG XU, YUZHONG WANG, XIANGLAN JIN, GUOXING XIONG, Fuel

- [27] ANTONUCI V. A., ARICO A. S., J. Power Sources 1996, 62, 95
- [28] S. AHMED, M. KRUMPELT, INT. J. OF HYDROGEN ENERGY 26 2001 291-301.
- [29] LUTZ A.E., BRADSHAW R.W., KELLER J.O., J. of hydrogen energy 28 2003 159-161
- [30] AITANI A.M., INT. J. Hydrogen Energy 21 1996 267
- [31] AHMED, S. AND KRUMPELT, M., 2001, HYDROGEN FROM HYDROCARBON FUELS FOR FUEL CELLS, INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, VOL. 26, PP. 291 - 301.
- [32] BEJAN, A, TSATSARONIS, G. AND MORAN, M., 1996, Thermal design and optimization, john wiley & sons, INC., NEW YORK, USA.
- [33] SOSA, M.I. Y FUSHIMI, A., La cogeneración en el contexto de las tecnologías de conversión 2000
- [34] Energética del futuro, averma, avances en energías renovables y medio ambiente, VOL. 4, N° II, ARGENTINA.
- [35] PRODUCTION FROM NATURAL GAS REFORMING, Proceedings of the 9th brazilian congress of engineering
- [36] XU, J., & FROMENT, G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. intrinsic kinetics. *AIChE journal*, Enero de 1989 35(1), 88-96.

[37] BOBROVA, I. I., CHESNOKOV, V. V., BOBROV, N. N., ZAIKOVSKII, V. I., & PARMON, V. N. (). New data on gas-phase radical reactions in the steam reforming of methane in the presence of catalysts: I. Nickel catalysts. *Kinetics and catalysis*, 2000 41(1), 19-24.

[38] SCHADEL B., DUISBERG M. y DEUTSCHMANN O., 2009

[39] FERNÁNDEZ ROCHA, R. A. Curso básico de simulación de procesos con Aspen Hysys 2006. 3.

[40] MONCADA ALBITRES, L. Fluid package. (U. t. química, Ed.) Trujillo, Perú.

[41] XU, J., & FROMENT, G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. intrinsic kinetics. *AIChE journal*, Enero de 1989 35(1), 88-96.

[42] MONTGOMERY, D. C., & RUNGER, G. C. *Probabilidad y estadística* aplicadas a la ingeniería. México D.F.: Mc Graw-Hill. 1996

[43] ACHARYA, C. K., LANE, A. M., & KRAUSE, T. R. (). Kinetic study of the steam reforming of isobutane using a Pt–CeO₂–Gd₂O₃ catalyst. *Catalysis letters*, Enero de 2006 106(1-2), 41-48. doi:10.1007/s10562-005-9188-1

BIBLIOGRFÍA

ACHARYA, C. K., LANE, A. M., & KRAUSE, T. R. Kinetic study of the steam reforming of isobutane using a Pt–CeO₂–Gd₂O₃ catalyst. *Catalysis letters*, Enero de 2006 106(1-2), 41-48. doi:10.1007/s10562-005-9188-1

AHMED S., KRUMPELT M., INT. J. OF HYDROGEN ENERGY 26 (2001) 291-301.

AHMED, S. and KRUMPELT, M., Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells, international journal of hydrogen energy, 2001 vol. 26, pp. 291 - 301.

AITANI A.M., INT. J. HYDROGEN ENERGY 21 1996 267

ANGELI, S. D., PILITSIS, F. G., & LEMONIDOU, A. A. Methane steam reforming at low temperature: Effect of light alkanes' presence on coke formation. *Catalysis today*, 2014 242, 119-128. doi:10.1016/j.cattod.2014.05.043

ANTONUCCI V. A., ARICO A. S., J. POWER SOURCES 1996, 62, 95

BAKER R.T., METCALFE I.S., Ind. Eng. Chem. Res. 34 1995 1558-1565

BEJAN, A, TSATSARONIS, G. and MORAN, M., Thermal design and optimization, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA. 1996

BOBROVA, I. I., CHESNOKOV, V. V., BOBROV, N. N., ZAIKOVSKII, V. I., & PARMON, V. N. New data on gas-phase radical reactions in the steam reforming of methane in the presence of catalysts: I. Nickel catalysts. *Kinetics and catalysis*, 2000 41(1), 19-24.

BOBROVA, I. I., CHESNOKOV, V. V., BOBROV, N. N., ZAIKOVSKII, V. I., & PARMON, V. N. New data on gas-phase radical reactions in the steam reforming of methane in the presence of catalysts: I. Nickel catalysts. *Kinetics and catalysis*, 2000 41(1), 19-24.

BP COLOMBIA. Cusiana facilities. Daily report. 2 de Abril de 2014

BRAZ. SOC. OF MECHANICAL SCIENCES. Proceedings of the 10th brazilian congress of thermal sciences and engineering -- ENCIT 2004

CHEN Yazhong, XU Hengyong, WANG Yuzhong, JIN Xianglan, XIONG Guoxing, Fuel Processing Technology 2006, en prensa

CHEN, Yazhong XU, Hengyong WANG, Yuzhong JIN, Xianglan XIONG Guoxing, Fuel

DAN, M., MIHET, M., BIRIS, A. R., MARGINEAN, P., ALMASAN, V., BORODI, G., LAZAR, M. D. Supported nickel catalysts for low temperature methane steam reforming: Comparison between metal additives and support modification. *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, 2012 105, 173–193. doi:10.1007/s11144-011-0406

ECOPETROL Petrole en Colombia [en línea] [citado el 23 de Agosto de 2014] disponible en: <http://www.ecopetrol.com.co/especiales/elpetroleoysumundo/petroleoencolombia3.htm>

ECOPETROL. *Capítulo 2: Descripción general de proceso*. Manual de descripción de procesos de la unidad de generación de hidrógeno U-4650, Ecopetrol S.A, Santander, Barrancabermeja.

ECOPETROL. *Capítulo 4: Química y procesos unitarios*. Manual de descripción de procesos de la unidad de generación de hidrógeno U-4650, Ecopetrol S.A, Santander, Barrancabermeja.

ECOPETROL. *Capítulo 5: Descripciones de relación de parámetros y diagramas (DRP&Ds)*. Manual de descripción de procesos de la unidad de generación de hidrógeno U-4650, Ecopetrol S.A, Santander, Barrancabermeja.

ENERGÉTICA DEL FUTURO, Averma, avances en energías renovables y medio ambiente, Vol. 4, N° II, Argentina.

FERNÁNDEZ ROCHA, R. A. Curso básico de simulación de procesos con Aspen Hysys 2006. 3.

FERNÁNDEZ ROCHA, R. A. Curso básico de simulación de procesos con Aspen Hysys 2006. 3.

JOENSEN, F. and J.R. ROSTRUP-NIELSEN, "Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells." *Journal of Power Sources*, 2002. 105(2): p. 195-201

KUZNETSOV, V. V., & KOSLOV, S. P. Modeling of methane steam reforming in a microchannel with a heat flow distributed in length. *Journal of engineering thermophysics*, 2008 17(1), 53-59.

LUTZ A. E., BRADSHAW R.W., KELLER J.O., J. OF HYDROGEN ENERGY 28 2003 159-161

MASUDA M., TABATA T., OKADA O., Stud. Surf. Sci. Catal. 68 1991 185-193

MOGENSEN D, GRUNWALDT JD, HENDRIKSEN PV, DAM-JOHANSEN K, NIELSEN JU Internal steam reforming in solid oxide fuel cells: status and opportunities of kinetic studies and their impact on modelling. *J Power Sources* 2010 196(1):25–38

MONCADA ALBITRES, L. Fluid package. (U. t. química, Ed.) Trujillo, Perú. [en línea] [citado el 2 de Octubre de 2014] disponible en: <https://procesosbio.wikispaces.com/Fluid+Package>

MONCADA ALBITRES, L. Fluid package. (U. t. química, Ed.) Trujillo, Perú.

MONTGOMERY, D. C., & RUNGER, G. C. *Probabilidad y estadística* aplicadas a la ingeniería. México D.F.: Mc Graw-Hill. 1996

MOON, D. J. Hydrogen production by catalytic reforming of gaseous hydrocarbons (methane & LPG). *Catalysis surveys* 2008 (12), 188-202. doi:10.1007/s10563-008-9051-7

MORLANÉS SÁNCHEZ, N. *Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua*. Tesis doctoral, Universidad politécnica de Valencia, Departamento de química, Valencia.

NGUYEN, L. Q., ABELLAA, L. C., GALLARDOA, S. M., & HINODE, H. Effect of nickel loading on the activity of Ni/ZrO₂ for methane steam reforming at low temperature. *Reaction kinetics and catalysis letters*, 2008 93(2), 227-232. doi:10.1007/s11144-008-5253-2

OCHOA, H. Variables hidrógeno U-4650. Barrancabermeja. Enero-Agosto de 2014

PEDERNERA MN, PIÑA J, BORIO DO Kinetic evaluation of carbon formation in a membrane reactor for methane reforming. Chem Eng J 2007 134(1–3):138–144

PEÑA M. A.. Instituto de catálisis y petroleoquímica, CSIC. Consejo Superior de Consejo Superior de Investigaciones CIENT Investigaciones Científicas Ficas. julio 2002

PRODUCTION FROM NATURAL GAS REFORMING, Proceedings of the 9th Brazilian Congress of Engineering

RODRIGUEZ, J. AGUILAR J. Evaluación técnica de la unidad generadora de hidrógeno U-4650 de la planta de hidrot ratamiento en la refinera de barrancabermeja-ecopetrol operando con gas guajira.

ROSTRUP J. R. Nielsen. Appl. Catal. 1988 (43) 287-303

SCHADEL B., DUISBERG M. y DEUTSCHMANN O., 2009

SCIENCE APPLICATION INTERNATIONAL CORPORATION, Fuel Cell Handbook, 2000 (Fifth Edition)

SEHESTED J Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. Catal Today 2006 111(1–2):103–110

SHARMA, M., & SCHOEGL, I. A comparative assessment of homogeneous propane reforming at intermediate temperatures. *International journal of hydrogen energy*, 2013 38, 13272-13281.

SIDJABAT, O., & TRIMM, D. L. Nickel–magnesia catalysts for the steam reforming of light hydrocarbons. *Topics in catalysis*, 2000 11-12, 279-282.

SOSA, M.I. Y FUSHIMI, A. La cogeneración en el contexto de las tecnologías de conversión 2000

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR. *Simulación de procesos.Wiki estudiantil*. Quito, Ecuador. [en línea] [citado el 12 de Noviembre de 2014] disponible en: <https://simulacionprocesos.wikispaces.com/introducci%C3%B3n+Hysys>

URASAKI Kohei, SEKINE Yasushi, KAWABE Sho, KIKUCHI Eiichi, MATSUKATA Masahiko, *Applied Catalysis A: General* 2005 286 (1) 23-29

WANG Y.H. & ZHANG J.C., *Fuel* 2005 84 (14-15) 1926-1932

WAYNE BLAYLOCK, D., AN ZHU, Y., & GREEN, W. H. Computational investigation of the thermochemistry and kinetics of steam methane reforming over a multi-faceted nickel catalyst. *Topics in catalysis*, Agosto de 2011 54, 828-844. doi:10.1007/s11244-011-9704-z

XU, J., & FROMENT, G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift:I. intrinsic kinetics. *AIChE journal*, Enero de 1989 35(1), 88-96.

ANEXOS

ANEXO A. DIAGRAMA GRANDE DE CONTROL (DGC) DE LA U-4650.

Diagrama A1. DGC Generación de hidrógeno U4650, sección de carga. Fuente: Ecopetrol S.A.

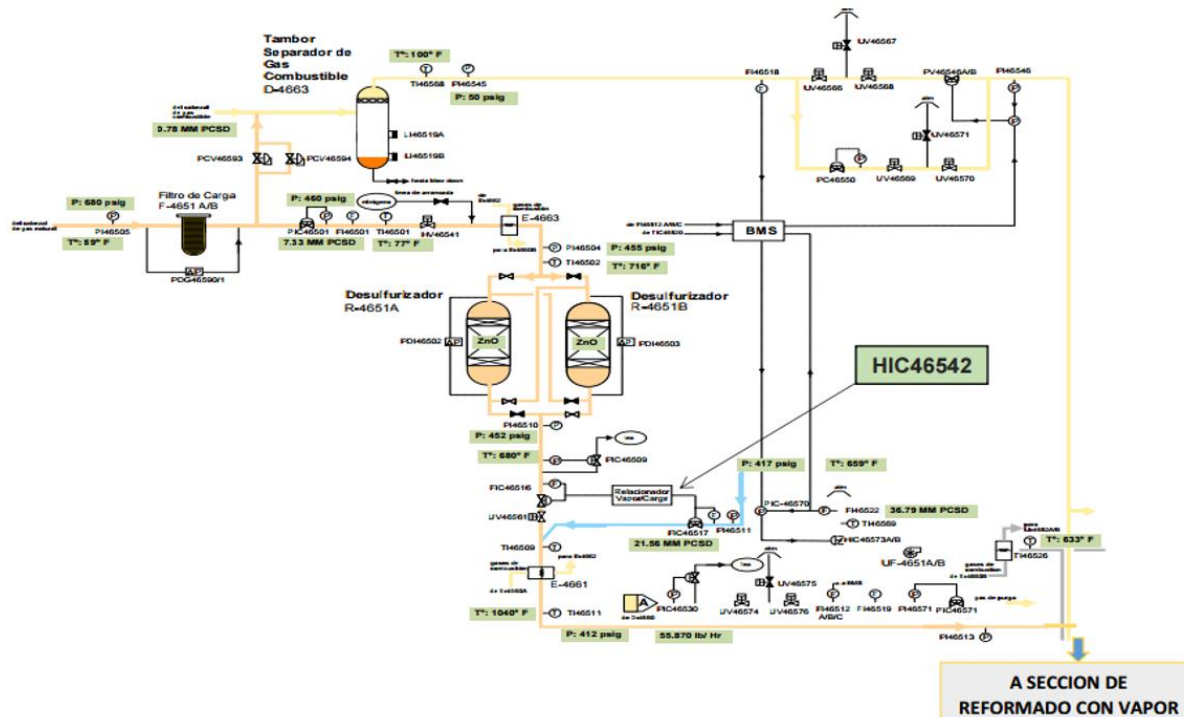
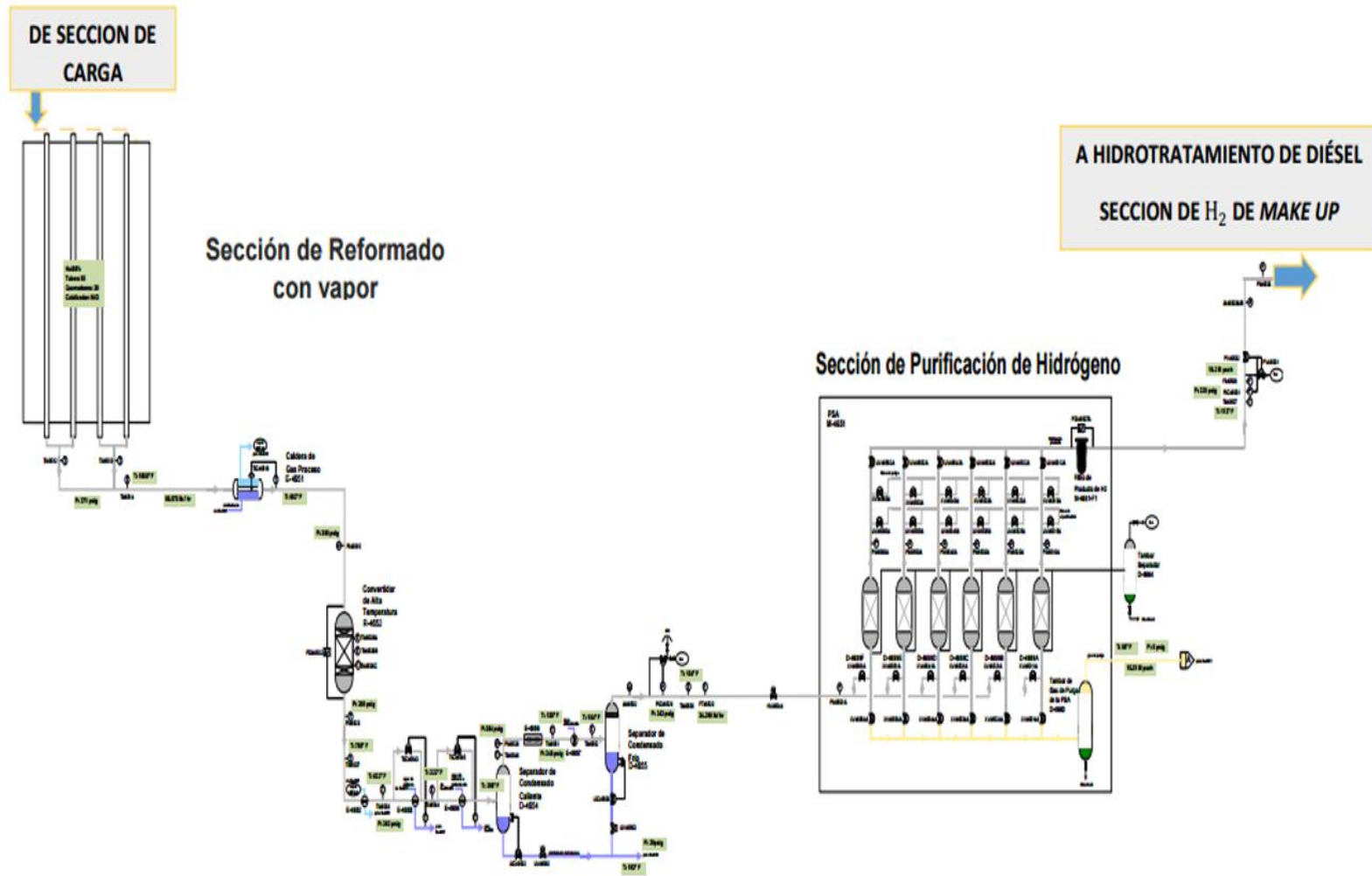


Diagrama A2. DGC Generación de hidrógeno U4650, sección de reformado con vapor y purificación



Fuente: **Ecopetrol S.A**

**ANEXO B. VALORES DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO VS TEMPERATURA
PARA EL VAPOR REFORMADO Y WATER GAS SHIFT.**

VAPOR REFORMADO:

Temp. °C	+ 0 °C	+1 °C	+2 °C	+3 °C	+4 °C
650	3.5971	3.4849	3.3765	3.2716	3.1702
655	3.0721	2.9773	2.8856	2.7969	2.7111
660	2.6281	2.5478	2.4701	2.3950	2.3223
665	2.2519	2.1838	2.1179	2.0541	1.9924
670	1.9326	1.8748	1.8188	1.7646	1.7121
675	1.6612	1.6120	1.5644	1.5182	1.4735
680	1.4302	1.3882	1.3476	1.3082	1.2701
685	1.2331	1.1973	1.626	1.1290	1.0964
690	1.0648	1.0342	1.0045	0.9758	0.9479
695	9.2085	8.9464	8.6922	8.4458	8.2068
700	7.9751	7.7503	7.5323	7.3209	7.1158
705	6.9168	6.7238	6.5365	6.3548	6.1785
710	6.0074	5.8414	5.6803	5.5240	5.3722
715	5.2249	5.0819	4.9431	4.8084	4.6776
720	4.5506	4.4272	4.3075	4.1912	4.0783
725	3.9686	3.8621	3.7587	3.6582	3.5606
730	3.4657	3.3736	3.2841	3.1971	3.1126
735	3.0305	2.9508	2.8732	2.7979	2.7246
740	2.6534	2.5842	2.5170	2.4516	2.3880
745	2.3262	2.2661	2.2077	2.1509	2.0957
750	2.0420	1.9897	1.9389	1.8895	1.8414
755	1.7946	1.7492	1.7049	1.6618	1.6200
760	1.5792	1.5396	1.5010	1.4634	1.4269
765	1.3913	1.3567	1.3230	1.2902	1.2583
770	1.2273	1.1970	1.1676	1.1389	1.1110
775	1.0838	1.0573	1.0316	1.0065	0.9820
780	9.5823	9.3504	9.1246	8.9047	8.6904
785	8.4817	8.2784	8.0803	7.8873	7.6992
790	7.5160	7.3375	7.1635	6.9939	6.8287
795	6.6677	6.5107	6.3577	6.2086	6.0633

Fuente: Ecopetrol

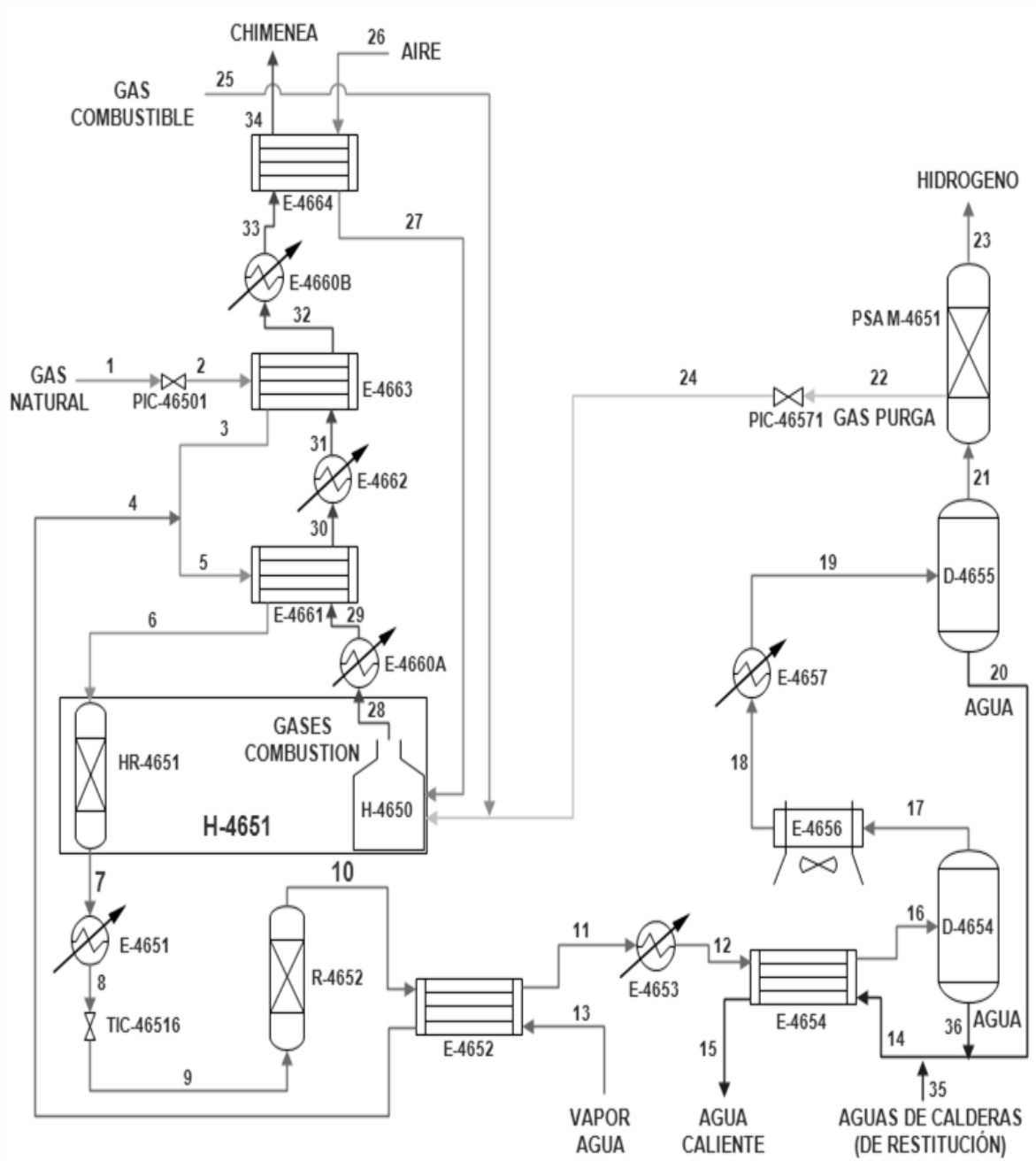
Temp. °C	+ 0 °C	+1 °C	+2 °C	+3 °C	+4 °C
800	5.9216	5.7835	5.6488	5.5175	5.3895
805	5.2647	5.1430	5.0243	4.9086	4.7957
810	4.6856	4.5783	4.4736	4.3715	4.2718
815	4.1747	4.0799	3.9874	3.8972	3.8092
820	3.7233	3.6395	3.5578	3.4780	3.4001
825	3.3241	3.2500	3.1776	3.1070	3.0381
830	2.9708	2.9051	2.8410	2.7784	2.7173
835	2.6576	2.5994	2.5425	2.4870	2.4328
840	2.3798	2.3281	2.2776	2.2283	2.1802
845	2.1331	2.0872	2.0423	1.9985	1.9557
850	1.9139	1.8730	1.8331	1.7941	1.7560
855	1.7188	1.6824	1.6468	1.6121	1.5782
860	1.5450	1.5126	1.4809	1.4499	1.4196
865	1.3901	1.3611	1.3329	1.3052	1.2782
870	1.2518	1.2260	1.2008	1.1791	1.1519
875	1.1283	1.1053	1.0827	1.0606	1.0390
880	1.0179	0.9973	0.9771	0.9574	0.9380
885	9.1915	9.0067	8.8259	8.6490	8.4760
890	8.3067	8.1410	7.9790	7.8204	7.6653
895	7.5134	7.3649	7.2195	7.0772	6.9380
900	6.8017	6.6683	6.5378	6.4100	6.2850
905	6.1625	6.0427	5.9254	5.8105	5.6981
910	5.5880	5.4803	5.3748	5.2714	5.1703
915	5.0712	4.9742	4.8792	4.7862	4.6951
920	4.6059	4.5185	4.4330	4.3491	4.2670
925	4.1866	4.1078	4.0307	3.9551	3.8810
930	3.8085	3.7374	3.6678	3.5995	3.5327
935	3.4672	3.4030	3.3401	3.2785	3.2181
940	3.1589	3.1009	3.0440	2.9883	2.9337
945	2.8802	2.8277	2.7763	2.7259	2.6765

Fuente: Ecopetrol

WATER GAS SHIFT:

Temp. ° C	+ 0 °C	+1 °C	+2 °C	+3 °C	+4 °C
200	2.1082	2.0663	2.0254	1.9855	1.9464
205	1.9083	1.8711	1.8347	1.7991	1.7643
210	1.7304	1.6972	1.6648	1.6331	1.6021
215	1.5718	1.5421	1.5132	1.4849	1.4572
220	1.4301	1.4036	1.3777	1.3524	1.3276
225	1.3034	1.2797	1.2565	1.2338	1.2116
230	1.1899	1.1686	1.1478	1.1274	1.1075
235	1.0880	1.0689	1.0502	1.0319	1.0139
240	9.9638	9.7919	9.6236	9.4588	9.2973
245	9.1392	8.9843	8.8325	8.6839	8.5383
250	8.3956	8.2558	8.1188	7.9846	7.8530
255	7.7241	7.5977	7.4738	7.3524	7.2334
260	7.1167	7.0023	6.8901	6.7801	6.6723
265	6.5665	6.4628	6.3610	6.2613	6.1634
270	6.0674	5.9732	5.8808	5.7902	5.7012
275	5.6140	5.5284	5.4443	5.3619	5.2809
280	5.2015	5.1235	5.0470	4.9719	4.8981
285	4.8257	4.7546	4.6848	4.6163	4.5490
290	4.4829	4.4180	4.3543	4.2916	4.2301
295	4.1697	4.1104	4.0521	3.9949	3.9386
300	3.8833	3.8290	3.7756	3.7232	3.6716
305	3.6210	3.5712	3.5222	3.4741	3.4269
310	3.3804	3.3347	3.2898	3.2456	3.2022
315	3.1595	3.1175	3.0762	3.0356	2.9957
320	2.9564	2.9178	2.8798	2.8424	2.8057
325	2.7695	2.7339	2.6989	2.6645	2.6306
330	2.5973	2.5645	2.5322	2.5004	2.4691
335	2.4384	2.4081	2.3783	2.3489	2.3200
340	2.2916	2.2636	2.2360	2.2089	2.1822
345	2.1559	2.1300	2.1045	2.0794	2.0546

ANEXO C. DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE LA U-4650.



ANEXO D. COMPOSICIONES REALES DE SALIDA DE LAS SECCIONES DE REFORMADO CON VAPOR Y DE CONVERSIÓN A ALTA TEMPERATURA, NOV. 2012- NOV. 2014

SECCIÓN DE REFORMADO CON VAPOR

FECHA	CH₄	CO	CO₂	H₂	N₂
NOV-14	4.41	12.28	9.19	73.56	0.56
NOV-14	4.46	12.08	9.41	73.17	0.88
NOV-14	4.78	12.6	8.78	73.43	0.41
NOV-14	4.36	12.73	8.73	73.76	0.42
NOV-14	4.3	12.7	8.58	73.97	0.45
NOV-14	4.8	12.65	9.08	73.07	0.4
NOV-14	4.78	12.57	9.4	72.77	0.48
NOV-14	5.43	6.33	9.49	78.27	0.48
OCT-14	4.9	12.31	9.01	72.97	0.81
OCT-14	4.65	12.41	8.98	73.33	0.63
OCT-14	4.8	12.34	8.87	73.4	0.59
OCT-14	4.89	12.46	8.92	73.24	0.49
OCT-14	4.77	0	8.87	85.91	0.45
OCT-14	5.57	13.49	11.63	68.83	0.48
OCT-14	4.23	8.68	8.41	78.32	0.36
OCT-14	4.64	12.38	8.74	73.65	0.59
OCT-14	4.63	12.41	8.73	74.23	0
OCT-14	4.71	12.49	8.53	73.69	0.58
OCT-14	4.63	13.44	8.42	73.07	0.44
SEP-14	4.74	12.93	8.43	73.38	0.52
SEP-14	4.4	12.74	8.99	73.29	0.58
SEP-14	4.82	12.17	8.53	73.86	0.62
SEP-14	4.94	13.43	8.51	72.67	0.45
SEP-14	5.07	13.46	8.5	72.33	0.64
SEP-14	4.83	13.96	8.4	72.38	0.43
SEP-14	4.81	13.56	8.52	72.38	0.73
SEP-14	4.86	12.75	8.71	73.09	0.59
SEP-14	4.78	12.89	8.54	73.24	0.55

FECHA	CH₄	CO	CO₂	H₂	N₂
SEP-14	5.03	12.58	8.64	73.14	0.61
AGO-14	4.95	12.51	8.52	73.43	0.59
AGO-14	5.05	12.5	8.64	73.34	0.47
AGO-14	4.94	12.87	8.53	73.14	0.52
AGO-14	4.88	12.71	8.57	73.33	0.51
AGO-14	4.99	12.89	8.46	72.34	1.32
AGO-14	4.91	12.58	8.57	73.27	0.67
AGO-14	4.95	12.92	8.42	73.11	0.6
AGO-14	5	13.19	8.81	72.68	0.32
AGO-14	4.28	11.51	7.83	75.65	0.73
AGO-14	4.93	12.68	8.46	72.99	0.94
AGO-14	4.68	12.61	8.36	74.01	0.34
AGO-14	4.83	12.69	8.58	72.89	1.01
JUL-14	4.64	13.01	8.68	73.12	0.55
JUL-14	4.61	12.76	8.71	73.15	0.77
JUL-14	4.13	13.14	8.44	73.82	0.47
JUL-14	4.45	13.04	8.66	73.34	0.51
JUL-14	4.6	13.14	8.55	73.16	0.55
JUL-14	4.44	12.82	8.29	73.79	0.66
JUL-14	4.41	13.12	8.49	73.44	0.54
JUL-14	5.05	0	9.87	84.47	0.61
JUL-14	4.55	13.07	8.34	73.46	0.58
JUL-14	4.73	12.93	8.64	73.18	0.52
JUN-14	4.63	14.35	8.64	71.61	0.77
JUN-14	4.65	14.48	8.47	71.96	0.44
JUN-14	4.82	14.73	8.5	71.33	0.62
JUN-14	4.73	12.95	8.74	72.88	0.7
JUN-14	4.87	12.9	8.68	73	0.55
JUN-14	4.61	12.69	8.3	74.1	0.3
JUN-14	4.79	12.17	8.68	73.54	0.82
JUN-14	4.64	12.38	8.95	73.5	0.53
JUN-14	4.86	12.26	8.66	73.75	0.47
JUN-14	4.93	13.49	8.63	72.53	0.42
MAY-14	4.85	13.46	8.69	72.34	0.66
MAY-14	5.12	0	9.9	84.44	0.54
MAY-14	4.99	12.27	8.55	73.73	0.46
MAY-14	4.63	12.23	8.36	74.18	0.6
MAY-14	4.55	13.22	8.36	73.53	0.34

FECHA	CH₄	CO	CO₂	H₂	N₂
MAY-14	4.9	12.56	8.53	73.6	0.41
MAY-14	4.72	12.58	8.31	73.73	0.66
MAY-14	5.03	0	9.17	85.01	0.79
MAY-14	4.56	12.86	8.55	73.18	0.85
MAY-14	4.39	13.17	8.5	73.51	0.43
ABR-14	4.25	12.53	8.57	74.1	0.55
ABR-14	4.09	3.4	15.61	76.48	0.42
ABR-14	4.55	12.79	8.67	73.54	0.45
ABR-14	3.93	12.08	8.61	74.7	0.68
ABR-14	4.19	12.7	8.61	74.02	0.48
ABR-14	4.41	13.51	0	81.59	0.49
ABR-14	4.15	12.1	8.53	74.8	0.42
ABR-14	3.21	11.84	9	75.37	0.58
ABR-14	4.19	11.6	9.44	74.11	0.66
ABR-14	5.19	0	9.82	84.43	0.56
MAR-14	4.37	12.5	8.5	74.16	0.47
MAR-14	4.46	11.99	8.96	74.16	0.43
MAR-14	4.39	12.6	8.46	73.72	0.83
MAR-14	4.33	12.75	8.36	74.13	0.43
MAR-14	4.44	12.59	8.56	73.99	0.42
MAR-14	4.47	13.27	8.88	73.16	0.22
MAR-14	4.5	12.5	8.49	74.04	0.47
MAR-14	0	12.4	8.68	78.4	0.52
FEB-14	4.41	12.84	9.05	73.47	0.23
FEB-14	4.3	14.1	8.25	72.47	0.88
FEB-14	5	1.53	9.6	83.45	0.42
FEB-14	4.37	13.54	8.48	73.12	0.49
FEB-14	4.91	0	9.93	84.72	0.44
FEB-14	4.27	13.13	8.65	73.49	0.46
FEB-14	4.03	13	8.5	73.87	0.6
FEB-14	4.12	12.4	8.38	74.65	0.45
ENE-14	4.3	12.32	7.94	74.9	0.54
ENE-14	4.38	12.57	7.94	74.41	0.7
ENE-14	4.23	12.21	8.7	74.44	0.42
ENE-14	3.94	14.49	8.52	72.56	0.49
ENE-14	4.91	0.01	10.17	84.31	0.6
ENE-14	4.47	13.61	9.21	72.24	0.47
ENE-14	4.3	14.25	8.36	72.46	0.63

FECHA	CH₄	CO	CO₂	H₂	N₂
ENE-14	4.31	14.6	8.27	72.39	0.43
ENE-14	4.38	12.89	8.78	73.49	0.46
ENE-14	4.37	12.54	8.66	74	0.43
ENE-14	4.24	14.43	8.59	72.29	0.45
DIC-13	4.19	14.48	8.48	72.35	0.5
DIC-13	4.36	12.01	8.92	74.27	0.44
DIC-13	4.39	13.82	8.49	72.81	0.49
DIC-13	4.57	11.84	9.51	73.63	0.45
DIC-13	4.89	15.27	10.65	68.42	0.77
DIC-13	4.58	13.66	8.36	73	0.4
DIC-13	4.56	12.22	8.87	73.63	0.72
DIC-13	4.79	14.33	9.79	70.6	0.49
NOV-13	4.78	0.74	13.32	81.16	0
NOV-13	4.44	13.43	8.24	73.49	0.4
NOV-13	4.45	13.37	8.49	73.23	0.46
NOV-13	4.5	14.37	9.96	70.63	0.54
NOV-13	4.23	12.94	8.43	73.88	0.52
NOV-13	4.3	12.78	8.34	74.13	0.45
NOV-13	4.7	14.44	10.43	69.71	0.72
NOV-13	3.89	13.35	8.62	73.64	0.5
NOV-13	4.43	12.99	9.08	73.02	0.48
OCT-13	4.37	13.06	8.6	73.51	0.46
OCT-13	4.38	15.59	10.43	69.61	-0.01
OCT-13	3.32	12.34	9.59	74.31	0.44
OCT-13	3.93	13.44	10.12	72.51	0
OCT-13	4.04	4.63	5.28	85.39	0.66
OCT-13	3.96	11.92	9.21	74.5	0.41
OCT-13	4.43	13.33	8.13	74.1	0.01
OCT-13	5.23	17.73	12.32	64.11	0.61
OCT-13	4.05	11.59	7.31	76.64	0.41
OCT-13	4.09	3.46	15.46	75.5	1.49
SEP-13	4.16	12.84	8.87	73.67	0.46
SEP-13	4.3	12.35	8.74	74.17	0.44
SEP-13	4.28	11.84	9.03	74.25	0.6
SEP-13	4.31	14	8.18	72.62	0.89
SEP-13	4.6	14.06	9.48	71.34	0.52
SEP-13	4.61	13.89	8.39	72.58	0.53
SEP-13	4.59	12.33	8.84	73.77	0.47

FECHA	CH₄	CO	CO₂	H₂	N₂
SEP-13	5.12	18.91	12.71	62.61	0.65
SEP-13	4.12	12.29	8.73	74.42	0.44
SEP-13	4.45	13.41	8.27	73.31	0.56
AGO-13	4.64	14.1	8.21	72.22	0.83
AGO-13	4.6	13.08	8.34	73.07	0.91
AGO-13	4.92	13.98	9.92	70.68	0.5
AGO-13	4.6	12.37	8.97	73.62	0.44
AGO-13	4.59	13.15	9.53	72.26	0.47
AGO-13	4.63	12.91	8.5	73.4	0.56
AGO-13	4.68	12.16	9	73.47	0.69
AGO-13	4.69	13.03	9.46	72.29	0.53
AGO-13	4.52	14.45	8.27	72.34	0.42
AGO-13	4.27	13.13	8.41	73.73	0.46
JUL-13	4.47	11.81	9.08	73.58	1.06
JUL-13	4.4	12.4	9.87	72.82	0.51
JUL-13	4.71	12.8	8.53	73.47	0.49
JUL-13	4.39	12.7	8.44	74	0.47
JUL-13	4.48	12.72	8.5	73.83	0.47
JUL-13	4.58	11.69	8.91	74.16	0.66
JUL-13	4.4	11.66	8.75	74.73	0.46
JUL-13	4.04	11.48	9.31	74.72	0.45
JUL-13	4.15	1.54	16.81	76.94	0.56
JUL-13	4.15	12.44	0	82.9	0.51
JUL-13	4.41	12.31	8.35	74.44	0.49
JUL-13	4.38	11.9	8.88	74.11	0.73
JUN-13	4.41	12.57	9.45	73.11	0.46
JUN-13	4.34	13.57	9.49	72.31	0.29
JUN-13	4.37	12.31	9.33	73.61	0.38
JUN-13	4.39	12.35	8.92	74.05	0.29
JUN-13	2.95	12.8	7.69	76.15	0.41
JUN-13	4.18	12.29	8.33	74.59	0.61
JUN-13	3.75	12.67	9.77	73.52	0.29
JUN-13	3.56	11.7	9.03	75.19	0.52
MAY-13	3.72	11.64	9.51	74.86	0.27
MAY-13	3.62	11.57	9.21	75.19	0.41
MAY-13	4.09	11.93	9.19	74.52	0.27
MAY-13	4.14	12.59	9.08	73.93	0.26
MAY-13	4.28	12.23	9.18	74	0.31

FECHA	CH₄	CO	CO₂	H₂	N₂
MAY-13	4.52	12.43	8.77	74	0.28
MAY-13	5	15.08	10.72	68.86	0.34
MAY-13	4.83	13.81	0	80.86	0.5
ABR-13	4.04	11.52	14.62	69.38	0.44
ABR-13	4.52	12.33	9.68	73.15	0.32
ABR-13	4.11	12.8	9.18	73.63	0.28
ABR-13	4.37	12.27	9.51	73.58	0.27
ABR-13	4.62	12.64	0	82.29	0.45
ABR-13	4.29	11.51	14.58	69.22	0.4
ABR-13	5.4	16.93	12.36	64.89	0.42
MAR-13	4.74	12.93	9.71	72.15	0.47
MAR-13	4.33	12.69	8.93	73.68	0.37
MAR-13	4.37	12.91	9.57	72.82	0.33
FEB-13	5.25	18.5	12.11	63.62	0.52
FEB-13	4.44	12.4	8.61	74.18	0.37
FEB-13	4.67	12.77	8.69	73.38	0.49
FEB-13	4.76	12.78	8.56	73.55	0.35
FEB-13	5.03	15.63	10.53	68.38	0.43
FEB-13	4.73	14.66	8.7	71.48	0.43
FEB-13	4.94	14.64	8.46	71.58	0.38
FEB-13	4.78	14.73	8.48	71.9	0.11
FEB-13	4.54	14.7	8.71	71.67	0.38
FEB-13	4.13	13.37	8.84	73.18	0.48
ENE-13	4.45	12.86	8.63	73.71	0.35
ENE-13	4.21	12.46	7.98	74.91	0.44
ENE-13	4.81	14.06	9.27	71.65	0.21
ENE-13	4.33	12.63	9.33	73.35	0.36
ENE-13	4.52	13.02	9.13	72.84	0.49
ENE-13	4.48	14.89	10.12	70.13	0.38
ENE-13	4.42	13.09	8.62	73.36	0.51
ENE-13	4.36	12.85	8.57	73.87	0.35
ENE-13	4.27	12.55	9.14	73.56	0.48
ENE-13	4.26	16.57	10.83	67.78	0.56
ENE-13	4.27	13.41	9.17	72.78	0.37
ENE-13	4.25	12.66	8.71	73.87	0.51
ENE-13	4.48	12.62	8.78	73.79	0.33
ENE-13	4.61	12.79	8.72	73.57	0.31
DIC-12	4.55	12.60	8.65	73.78	0.42

FECHA	CH₄	CO	CO₂	H₂	N₂
DIC-12	4.43	12.89	8.88	73.34	0.46
DIC-12	4.61	13.65	9.34	72.03	0.37
DIC-12	4.60	12.57	8.57	73.66	0.6
DIC-12	4.20	12.89	8.71	73.80	0.4
DIC-12	4.39	12.71	8.56	73.77	0.57
DIC-12	4.38	12.84	8.59	73.66	0.53
DIC-12	4.40	12.83	8.63	73.67	0.47
DIC-12	4.15	13.10	8.81	72.96	0.98
NOV-12	4.59	12.87	8.41	73.67	0.46
NOV-12	4.67	12.80	8.49	73.54	0.5
NOV-12	4.46	12.89	9.35	72.83	0.47
NOV-12	4.37	13.00	8.50	73.83	0.3
NOV-12	4.51	13.63	9.12	72.42	0.32

Fuente: Ecopetrol

SECCIÓN DE CONVERSIÓN A ALTA TEMPERATURA:

FECHA	CH₄	CO	CO₂	H₂	N₂
NOV-14	3.94	2.81	16.59	76.15	0.51
NOV-14	3.57	2.46	16.12	77.39	0.46
NOV-14	4.4	3.05	16.61	75.38	0.56
NOV-14	4.03	2.82	16.48	76.27	0.4
NOV-14	3.89	2.77	16.38	76.44	0.52
NOV-14	4.32	2.78	16.82	75.7	0.38
NOV-14	4.33	2.87	16.73	75.32	0.75
NOV-14	4.53	5.28	16.08	73.69	0.42
OCT-14	4.51	2.8	16.71	75.49	0.49
OCT-14	4.28	2.72	16.58	75.68	0.74
OCT-14	4.42	2.87	16.13	75.94	0.64
OCT-14	4.46	2.9	16.27	75.96	0.41
OCT-14	4.48	2.97	16.15	75.95	0.45
OCT-14	4.25	3.08	15.83	76.28	0.56
OCT-14	5.7	5.27	22.7	65.85	0.48
OCT-14	4.25	3.11	15.65	76.49	0.5
OCT-14	3.61	2.59	13.77	80.03	0
OCT-14	4.43	3.08	16.14	75.89	0.46
OCT-14	4.33	4.56	14.92	75.79	0.4
SEP-14	4.36	4.69	14.78	75.76	0.41

FECHA	CH₄	CO	CO₂	H₂	N₂
SEP-14	4.35	3.73	15.98	75.38	0.56
SEP-14	4.32	3.69	15.51	75.9	0.58
SEP-14	4.74	4.82	14.86	75.03	0.55
SEP-14	4.54	4.67	14.74	75.6	0.45
SEP-14	5.87	4.59	14.88	74.06	0.6
SEP-14	4.48	4.06	15.5	75.22	0.74
SEP-14	5.98	6.97	0	86.11	0.94
SEP-14	4.71	4.47	14.68	75.51	0.63
SEP-14	4.65	4.57	14.93	75.34	0.51
AGO-14	4.67	4.65	14.97	75.19	0.52
AGO-14	4.64	4.09	15.36	75.45	0.46
AGO-14	4.58	4.24	15.28	75.05	0.85
AGO-14	4.55	4.43	14.99	75.58	0.45
AGO-14	4.89	0	15.31	78.88	0.92
AGO-14	6.44	4.49	14.85	73.56	0.66
AGO-14	4.61	4.31	14.87	75.86	0.35
AGO-14	4.51	2.8	16.41	75.99	0.29
AGO-14	4.88	3.71	17.06	73.53	0.82
AGO-14	4.56	3.41	15.82	75.69	0.52
AGO-14	4.33	3.33	15.35	76.68	0.31
AGO-14	4.26	3.82	14.84	76.42	0.66
JUL-14	4.19	3.94	15.76	75.54	0.57
JUL-14	4.19	3.73	15.4	76.2	0.48
JUL-14	3.93	3.9	15.81	75.83	0.53
JUL-14	4.12	3.77	15.9	75.56	0.65
JUL-14	4.13	3.88	15.7	75.85	0.44
JUL-14	5.96	3.74	15.05	74.55	0.7
JUL-14	4.1	3.86	15.56	75.88	0.6
JUL-14	4.23	0	15.87	79.51	0.39
JUL-14	3.87	4.1	15.3	75.95	0.78
JUL-14	4.58	3.97	14.85	75.98	0.62
JUN-14	4.4	4.9	15.64	74.43	0.63
JUN-14	4.48	4.68	15.3	74.76	0.78
JUN-14	4.64	4.58	15.63	74.44	0.71
JUN-14	4.48	3.06	17.14	74.89	0.43
JUN-14	4.39	3.35	16.09	75.48	0.69
JUN-14	4.18	2.92	15.51	77.1	0.29
JUN-14	4.33	2.85	16.33	75.39	1.1

FECHA	CH₄	CO	CO₂	H₂	N₂
JUN-14	4.2	2.83	17.27	75.32	0.38
JUN-14	4.39	2.91	16.3	76	0.4
JUN-14	4.57	3.4	16.68	74.91	0.44
MAY-14	4.37	3.32	16.53	75.38	0.4
MAY-14	4.12	3.31	16.35	75.83	0.39
MAY-14	4.52	3.08	15.73	76.22	0.45
MAY-14	4.45	3.28	15.26	76.47	0.54
MAY-14	4.3	3.47	15.42	76.46	0.35
MAY-14	4.48	3.41	15.48	76.27	0.36
MAY-14	4.34	3.4	15.66	76.23	0.37
MAY-14	4.09	3.56	14.83	77.07	0.45
MAY-14	4.24	3.15	15.86	76.31	0.44
MAY-14	4.08	3.29	15.9	76.35	0.38
ABR-14	4	3.29	15.42	76.68	0.61
ABR-14	4.37	13.16	8.54	73.44	0.49
ABR-14	3.89	3.44	15.05	76.56	1.06
ABR-14	3.38	2.85	15.55	77.83	0.39
ABR-14	3.97	2.76	16.1	76.74	0.43
ABR-14	4.38	3.47	0	91.6	0.55
ABR-14	3.99	3.38	15.47	76.67	0.49
ABR-14	3.95	2.96	15.89	77.17	0.03
ABR-14	3.81	3.04	16.01	76.76	0.38
ABR-14	5.15	0	0	93.93	0.92
MAR-14	4.06	2.36	15.95	77.19	0.44
MAR-14	4.22	3.4	15.46	76.52	0.4
MAR-14	3.98	3.18	15.74	76.71	0.39
MAR-14	4.33	2.6	15.51	77.08	0.48
MAR-14	4.12	3.69	15.51	76.27	0.41
MAR-14	4.46	3.73	17.42	73.99	0.4
MAR-14	4.15	3.48	15.44	76.23	0.7
MAR-14	4.09	2.96	15.6	76.96	0.39
FEB-14	4.04	2.14	16.89	76.72	0.21
FEB-14	3.99	3.6	15.56	76.04	0.81
FEB-14	4.11	3.72	15.33	76.32	0.52
FEB-14	3.74	3.16	15.56	75.71	1.83
FEB-14	4.1	3.19	15.86	76.14	0.71
FEB-14	3.89	3.39	14.93	75.16	2.63
FEB-14	4.17	3.32	15.72	76.37	0.42

FECHA	CH₄	CO	CO₂	H₂	N₂
FEB-14	4.23	3.14	15.5	76.56	0.57
ENE-14	4.05	3.28	14.53	77.25	0.89
ENE-14	4.11	3.43	14.51	77.5	0.45
ENE-14	4	2.23	16.33	76.13	1.31
ENE-14	3.52	3.58	15.95	76.43	0.52
ENE-14	4.61	0.01	16.71	77.43	1.24
ENE-14	4.1	1.88	16.09	77.42	0.51
ENE-14	4.07	1.99	16.43	77.03	0.48
ENE-14	4.02	3.59	16.03	75.95	0.41
ENE-14	4.05	2.51	16.52	76.49	0.43
ENE-14	4.01	2.25	16.76	76.56	0.42
ENE-14	4.01	3.37	16.22	75.96	0.44
DIC-13	3.74	3.21	15.01	77.63	0.41
DIC-13	4	1.99	16.73	76.83	0.45
DIC-13	4.12	3.33	15.96	76.15	0.44
DIC-13	4.41	2.11	18.01	75.03	0.44
DIC-13	4.22	2.62	15.8	76.83	0.53
DIC-13	4.3	3.07	15.43	76.82	0.38
DIC-13	4.12	2.4	16.63	76.12	0.73
DIC-13	4.29	2.56	17	75.72	0.43
NOV-13	4.48	0.66	26.28	68.58	0
NOV-13	4.05	3.43	15.55	76.56	0.41
NOV-13	4.45	2.68	15.72	76.78	0.37
NOV-13	3.88	2.1	16.49	77.09	0.44
NOV-13	3.94	2.4	16.04	77.18	0.44
NOV-13	4.01	2.82	15.83	76.7	0.64
NOV-13	4.14	2.15	18.35	74.86	0.5
NOV-13	4.05	2.46	17.4	75.64	0.45
NOV-13	4.67	3.26	21.8	69.72	0.55
OCT-13	3.56	2.29	16.38	77.35	0.42
OCT-13	3.56	2.28	18.12	75.3	0.74
OCT-13	3.86	3.15	27.48	64.78	0.73
OCT-13	3.42	1.87	16.89	77.42	0.4
OCT-13	3.59	1.69	13.51	80.82	0.39
OCT-13	3.59	1.81	16.75	77.46	0.39
OCT-13	4.67	3.83	0	91.08	0.42
OCT-13	4.06	2.81	16.52	76.18	0.43
OCT-13	4.26	3.04	15.82	76.48	0.4

FECHA	CH₄	CO	CO₂	H₂	N₂
OCT-13	3.86	2.74	15.71	77.3	0.39
SEP-13	3.86	2.87	16.72	75.95	0.6
SEP-13	3.96	2.36	16.01	77.28	0.39
SEP-13	3.94	2.42	17.71	75.21	0.72
SEP-13	3.95	3.89	15.7	76.06	0.4
SEP-13	4.48	3.17	16	75.4	0.95
SEP-13	4.32	4.23	15.18	75.84	0.43
SEP-13	3.7	1.81	16.64	77.44	0.41
SEP-13	3.76	1.94	16.95	76.95	0.4
SEP-13	3.94	2.14	16.98	76.53	0.41
SEP-13	4.16	3.63	15.3	76.47	0.44
AGO-13	4.36	3.7	15.27	75.9	0.77
AGO-13	4.28	3.42	15.37	76.15	0.78
AGO-13	4.21	2.39	16.07	76.93	0.4
AGO-13	4.16	2.11	16.8	76.5	0.43
AGO-13	4.19	1.99	16.74	76.66	0.42
AGO-13	4.32	2.96	15.76	76.51	0.45
AGO-13	4.21	2.16	16.21	76.82	0.6
AGO-13	4.57	2.51	18.28	74.29	0.35
AGO-13	4.18	2.53	15.48	77.38	0.43
AGO-13	3.92	2.64	16.09	76.9	0.45
JUL-13	4.12	1.78	16.77	76.9	0.43
JUL-13	3.88	1.48	15.38	78.03	1.23
JUL-13	4.27	3.21	15.44	76.48	0.6
JUL-13	4.05	2.78	15.74	77.01	0.42
JUL-13	3.96	2.73	15.95	76.94	0.42
JUL-13	4.27	1.5	16.92	76.78	0.53
JUL-13	3.75	0.97	18.1	76.72	0.46
JUL-13	3.65	1.11	16.43	78.21	0.6
JUL-13	4.16	12.84	9.32	73.15	0.53
JUL-13	4.17	1.89	0	93.5	0.44
JUL-13	4.07	2.94	15.7	76.81	0.48
JUL-13	4.11	1.89	16.53	77.05	0.42
JUN-13	3.97	2	16.75	76.88	0.4
JUN-13	3.99	0	17.54	74.61	3.86
JUN-13	4.07	1.51	17.5	76.65	0.27
JUN-13	3.96	1.42	16.94	77.41	0.27
JUN-13	2.5	2.63	14.68	79.82	0.37

FECHA	CH₄	CO	CO₂	H₂	N₂
JUN-13	4.01	1.92	19.79	73.88	0.4
JUN-13	3.34	0.94	17.62	77.85	0.25
JUN-13	3.23	2.24	16.45	77.56	0.52
MAY-13	3.35	0.74	17.86	76.68	1.37
MAY-13	3.4	2.18	16.54	77.5	0.38
MAY-13	3.7	1.01	17.56	77.49	0.24
MAY-13	3.71	0	17.38	76.77	2.14
MAY-13	4.04	1.57	18.24	75.83	0.32
MAY-13	4.16	2.03	16.88	76.67	0.26
MAY-13	4.45	2.26	19.48	73.49	0.32
MAY-13	4.77	4.17	0	90.57	0.49
ABR-13	3.6	2.82	25.84	67.37	0.37
ABR-13	4	1.74	16.68	77.33	0.25
ABR-13	3.74	1.29	17.58	77.12	0.27
ABR-13	4.13	0	17.42	75.72	2.73
ABR-13	4.39	3.11	0	92.05	0.45
ABR-13	3.7	2.71	25.68	67.54	0.37
ABR-13	4.6	2.85	21	71.22	0.33
MAR-13	4.11	2.13	17.41	75.91	0.44
MAR-13	3.83	0	16.51	76.87	2.79
MAR-13	4.03	1.93	16.43	77.37	0.24
FEB-13	4.26	2.97	17.11	75.34	0.32
FEB-13	4.27	0	15.84	77.22	2.67
FEB-13	4.29	3.99	15.48	75.47	0.77
FEB-13	4.28	2.21	15.93	77.26	0.32
FEB-13	4.67	3.19	16.99	74.77	0.38
FEB-13	4.59	5.32	15.31	74.18	0.6
FEB-13	4.32	6.81	15.46	72.93	0.48
FEB-13	4.67	6.33	15.35	73.46	0.19
FEB-13	3.83	4.66	15.58	75.54	0.39
FEB-13	3.99	2.71	17.48	75.38	0.44
ENE-13	4.19	0	17.49	75.97	2.35
ENE-13	4.6	3.83	15.95	75	0.62
ENE-13	4.18	3.18	16.78	75.55	0.31
ENE-13	4.02	1.61	17.28	76.35	0.74
ENE-13	4.41	2.63	21.44	71.07	0.45
ENE-13	4.60	3.74	19.46	71.78	0.42
ENE-13	4.07	3.56	16.21	75.74	0.42

FECHA	CH₄	CO	CO₂	H₂	N₂
ENE-13	4.10	2.05	16.01	77.53	0.31
ENE-13	3.77	2.69	17.32	75.58	0.64
ENE-13	3.57	1.33	17.29	77.48	0.33
ENE-13	3.91	1.50	16.66	77.59	0.34
ENE-13	4.03	2.75	16.08	75.84	1.3
ENE-13	4.10	0.00	16.38	77.93	1.59
ENE-13	4.25	2.19	16.48	76.79	0.29
DIC-12	4.27	3.33	15.77	76.19	0.44
DIC-12	3.98	0.00	16.94	77.01	2.07
DIC-12	4.20	1.82	16.51	77.14	0.33
DIC-12	4.29	3.76	15.53	75.95	0.47
DIC-12	3.95	1.85	16.23	77.68	0.29
DIC-12	4.06	3.15	16.07	76.19	0.53
DIC-12	3.99	3.31	15.92	76.31	0.47
DIC-12	4.10	3.28	16.15	76.43	0.04
DIC-12	4.73	3.99	0.00	90.74	0.54
NOV-12	4.05	3.16	15.85	76.50	0.44
NOV-12	4.07	3.10	15.96	76.31	0.56
NOV-12	3.91	3.13	15.64	76.88	0.44
NOV-12	4.13	2.23	16.65	76.69	0.3
NOV-12	4.17	3.31	14.60	77.48	0.44

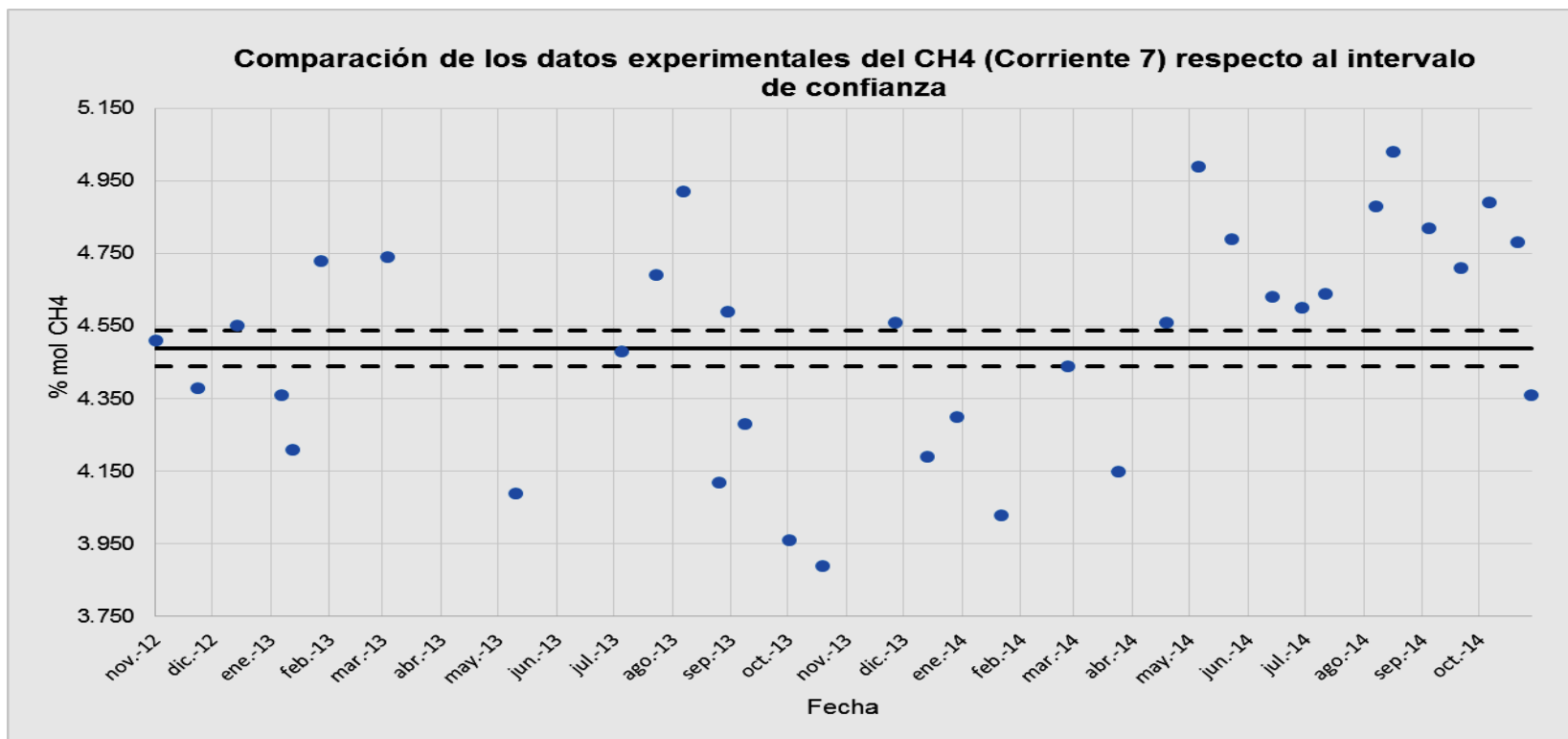
ANEXO E. COMPOSICIONES DE SALIDA DE LAS SECCIONES DE REFORMADO CON VAPOR Y DE CONVERSIÓN A ALTA TEMPERATURA, JULIO 01- JULIO 12 DE 2014.

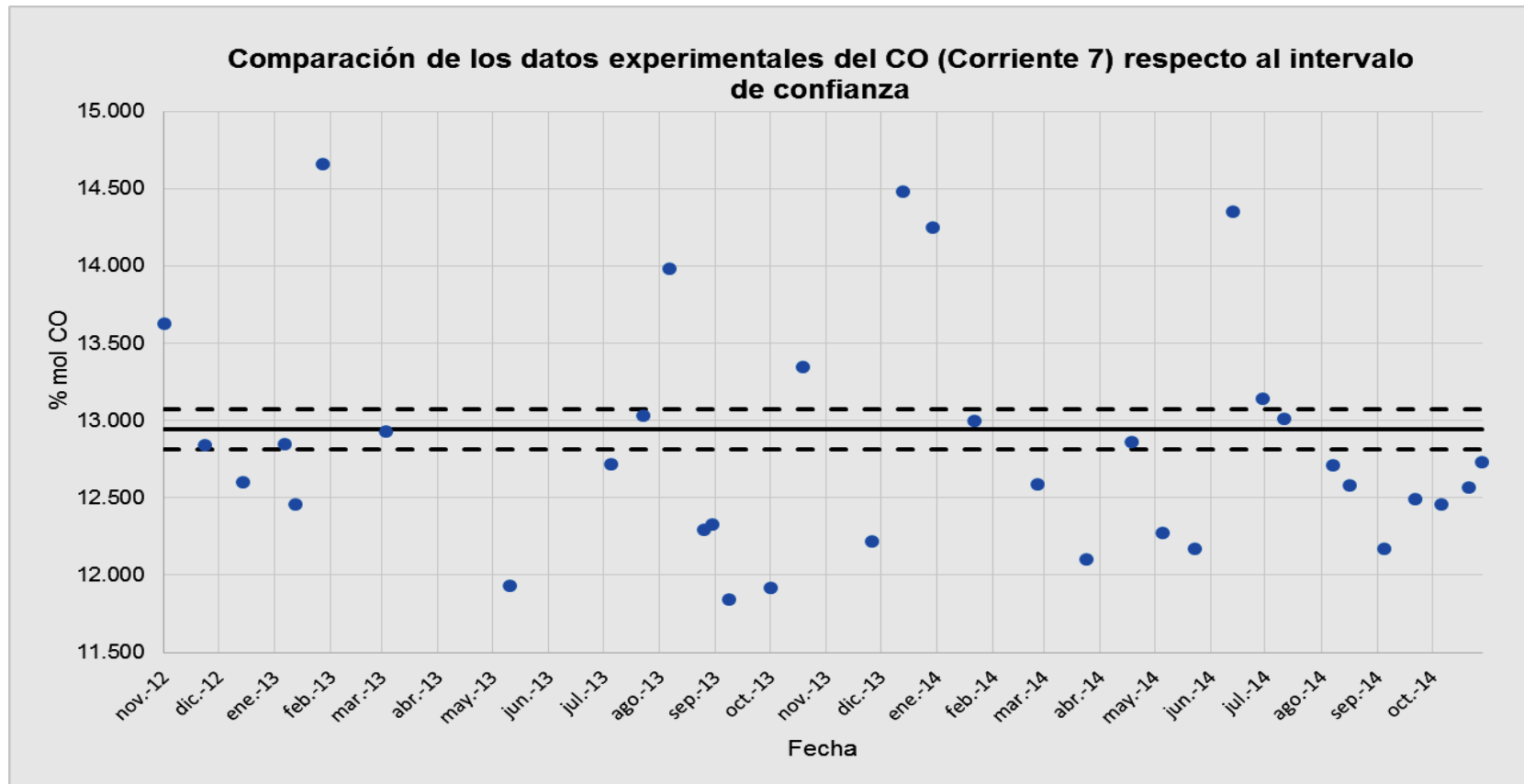
FECHA	CH4	CO	CO2	H2	N2
01/07/2014	4.61	13.19	8.81	72.68	0.32
01/07/2014	4.79	11.51	7.83	75.65	0.73
01/07/2014	4.64	12.68	8.46	72.99	0.94
01/07/2014	4.86	12.61	8.36	74.01	0.34
01/07/2014	4.93	12.69	8.58	72.89	1.01
01/07/2014	4.85	13.01	8.68	73.12	0.55
01/07/2014	5.12	12.76	8.71	73.15	0.77
01/07/2014	4.99	13.14	8.44	73.82	0.47
01/07/2014	4.63	13.04	8.66	73.34	0.51
02/07/2014	4.55	13.14	8.55	73.16	0.55
02/07/2014	4.9	12.82	8.29	73.79	0.66
02/07/2014	4.89	13.12	8.49	73.44	0.54
02/07/2014	4.77	12.7	9.87	84.47	0.61
02/07/2014	5.57	13.07	8.34	73.46	0.58
02/07/2014	4.23	8.68	8.41	78.32	0.36
02/07/2014	4.64	12.38	8.74	73.65	0.59
02/07/2014	4.63	12.41	8.73	74.23	0.65
02/07/2014	4.71	12.49	8.53	73.69	0.58
03/07/2014	3.93	13.44	8.42	73.07	0.44
03/07/2014	4.19	12.93	8.43	73.38	0.52
03/07/2014	4.41	12.74	8.99	73.29	0.58
03/07/2014	4.15	12.17	8.53	73.86	0.62
03/07/2014	3.21	13.43	8.51	72.67	0.45
03/07/2014	4.8	13.46	8.5	72.33	0.64
03/07/2014	4.78	13.96	8.4	72.38	0.43
03/07/2014	5.43	12.08	9.41	73.17	0.88
04/07/2014	4.9	12.6	8.78	73.43	0.41
04/07/2014	4.65	12.73	8.73	73.76	0.42
04/07/2014	4.8	12.7	8.58	73.97	0.45
04/07/2014	4.89	12.65	9.08	73.07	0.4

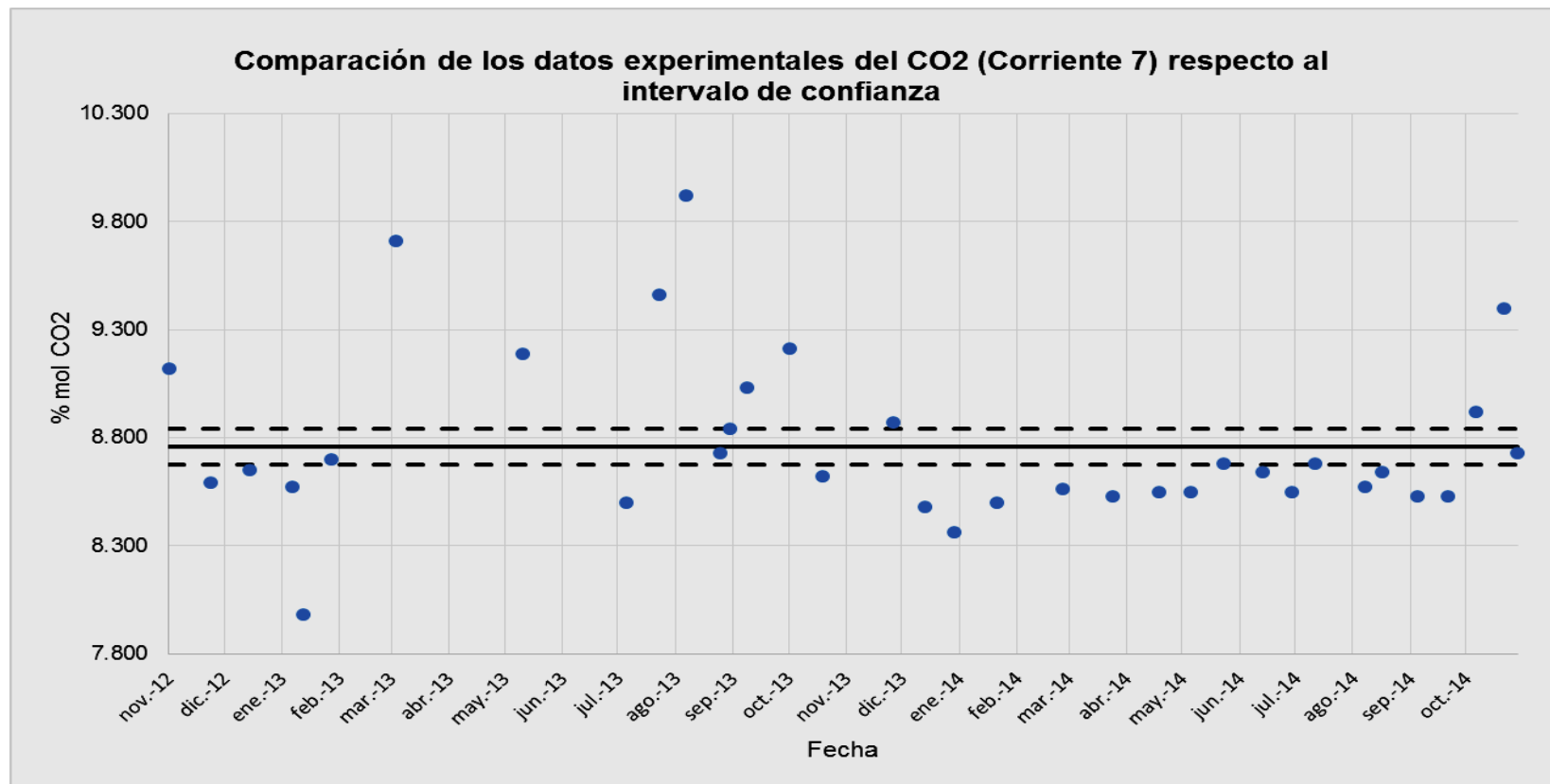
FECHA	CH4	CO	CO2	H2	N2
04/07/2014	4.77	12.57	9.4	72.77	0.48
04/07/2014	5.57	6.33	9.49	78.27	0.48
04/07/2014	4.23	12.31	9.01	72.97	0.81
04/07/2014	4.64	12.41	8.98	73.33	0.63
04/07/2014	4.63	12.34	8.87	73.4	0.59
05/07/2014	4.71	12.46	8.92	73.24	0.49
05/07/2014	5	13.19	8.81	72.68	0.32
05/07/2014	4.28	11.51	7.83	75.65	0.73
05/07/2014	4.93	12.68	8.46	72.99	0.94
05/07/2014	4.68	12.61	8.36	74.01	0.34
05/07/2014	4.83	12.69	8.58	72.89	1.01
05/07/2014	4.64	13.01	8.68	73.12	0.55
05/07/2014	4.61	12.76	8.71	73.15	0.77
05/07/2014	4.13	13.14	8.44	73.82	0.47
06/07/2014	4.45	13.04	8.66	73.34	0.51
06/07/2014	4.6	13.14	8.55	73.16	0.55
06/07/2014	4.44	12.82	8.29	73.79	0.66
06/07/2014	4.41	13.12	8.49	73.44	0.54
06/07/2014	5.05	12.7	9.87	84.47	0.61
06/07/2014	4.55	13.07	8.34	73.46	0.58
06/07/2014	4.73	12.93	8.64	73.18	0.52
06/07/2014	4.37	14.35	8.64	71.61	0.77
06/07/2014	4.46	14.48	8.47	71.96	0.44
07/07/2014	4.39	14.73	8.5	71.33	0.62
07/07/2014	4.33	12.95	8.74	72.88	0.7
07/07/2014	4.44	12.9	8.68	73	0.55
07/07/2014	4.47	12.69	8.3	74.1	0.3
07/07/2014	4.5	12.17	8.68	73.54	0.82
07/07/2014	4.36	12.38	8.95	73.5	0.53
07/07/2014	4.41	12.26	8.66	73.75	0.47
07/07/2014	4.19	13.49	8.63	72.53	0.42
07/07/2014	5.19	13.46	8.69	72.34	0.66
08/07/2014	4.37	0	9.9	84.44	0.54
08/07/2014	4.46	12.27	8.55	73.73	0.46
08/07/2014	4.39	12.23	8.36	74.18	0.6
08/07/2014	4.33	13.22	8.36	73.53	0.34
08/07/2014	4.44	12.56	8.53	73.6	0.41
08/07/2014	4.47	12.58	8.31	73.73	0.66

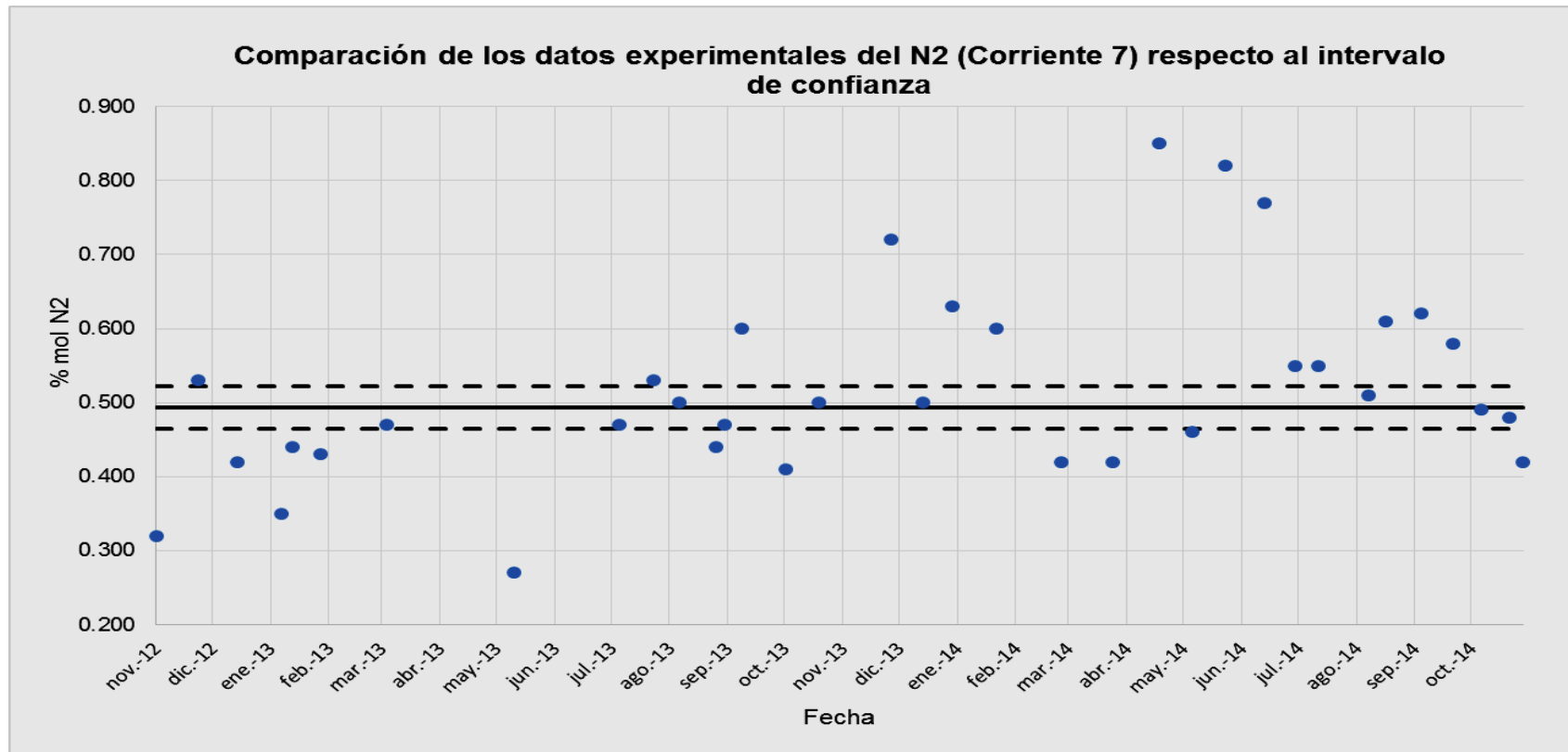
FECHA	CH4	CO	CO2	H2	N2
08/07/2014	4.56	0	9.17	85.01	0.79
08/07/2014	4.71	12.86	8.55	73.18	0.85
08/07/2014	4.41	13.17	8.5	73.51	0.43
09/07/2014	4.25	12.53	8.57	74.1	0.55
09/07/2014	4.09	3.4	15.61	76.48	0.42
09/07/2014	4.55	12.79	8.67	73.54	0.45
09/07/2014	3.93	12.08	8.61	74.7	0.68
09/07/2014	4.19	12.7	8.61	74.02	0.48
09/07/2014	4.41	13.51	9.01	81.59	0.49
09/07/2014	4.15	12.1	8.53	74.8	0.42
09/07/2014	3.21	11.84	9	75.37	0.58
09/07/2014	4.19	11.6	9.44	74.11	0.66
10/07/2014	5.19	12.56	9.82	84.43	0.56
10/07/2014	4.37	12.5	8.5	74.16	0.47
10/07/2014	4.46	11.99	8.96	74.16	0.43
10/07/2014	4.39	12.6	8.46	73.72	0.83
10/07/2014	4.33	12.75	8.36	74.13	0.43
10/07/2014	4.44	12.59	8.56	73.99	0.42
10/07/2014	4.47	13.27	8.88	73.16	0.22
10/07/2014	4.5	12.5	8.49	74.04	0.47
10/07/2014	4.65	12.4	8.68	78.4	0.52
11/07/2014	4.41	12.84	9.05	73.47	0.23
11/07/2014	4.19	11.6	9.44	74.11	0.66
11/07/2014	5.19	12.34	9.82	84.43	0.56
11/07/2014	4.37	12.5	8.5	74.16	0.47
11/07/2014	4.46	11.99	8.96	74.16	0.43
11/07/2014	4.39	12.6	8.46	73.72	0.83
11/07/2014	4.33	12.75	8.36	74.13	0.43
11/07/2014	4.44	12.59	8.56	73.99	0.42
11/07/2014	4.47	13.27	8.88	73.16	0.22
12/07/2014	4.5	12.5	8.49	74.04	0.47
12/07/2014	4.54	12.4	8.68	78.4	0.52
12/07/2014	4.41	12.84	9.05	73.47	0.23
12/07/2014	4.41	12.84	9.05	73.47	0.23

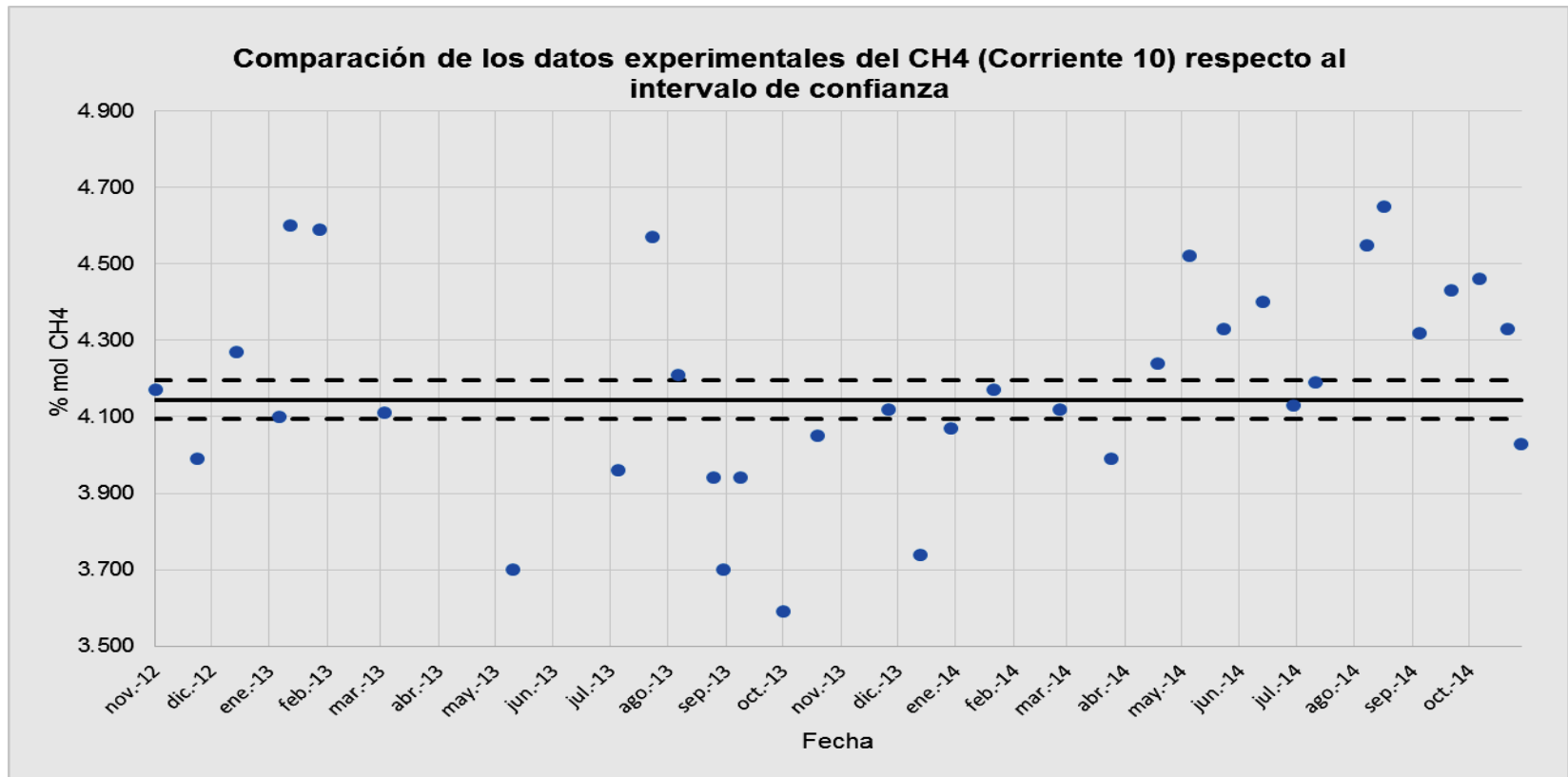
ANEXO F. VERIFICACIÓN DEL INTERVALO CALCULADO PARA LA VALIDACIÓN DE LA SIMULACIÓN CON GAS GUAJIRA COMO GAS DE CARGA

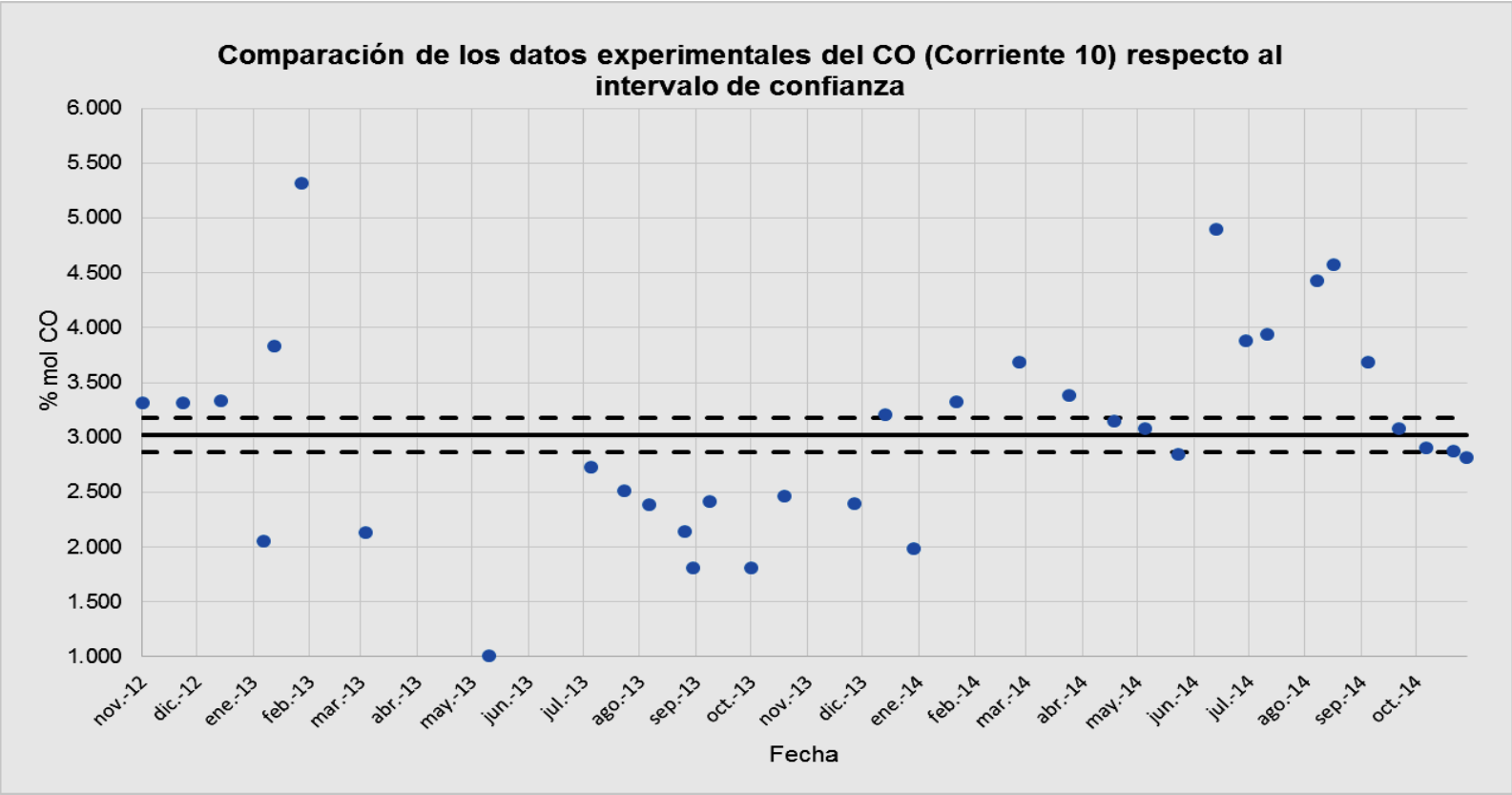


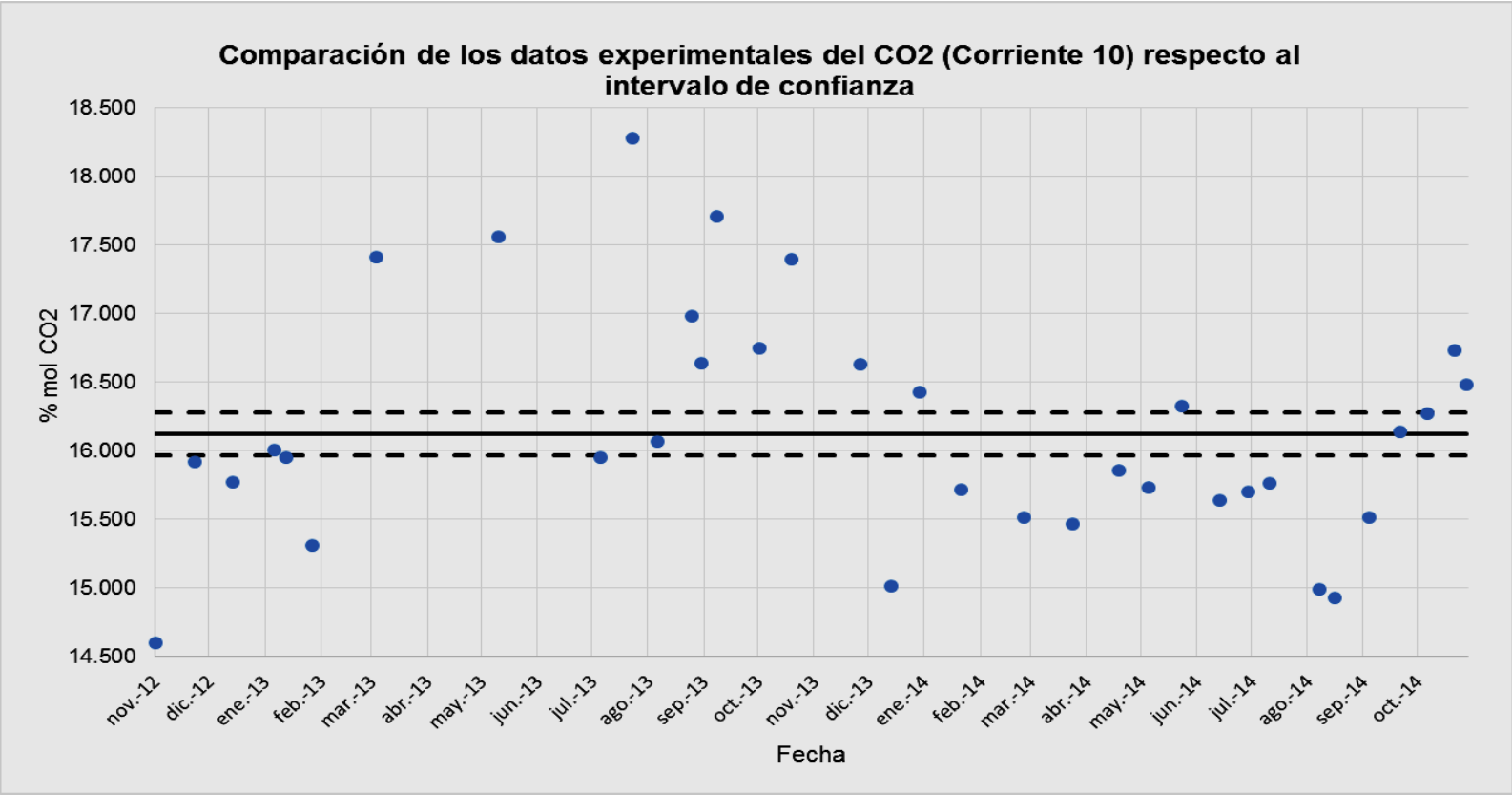


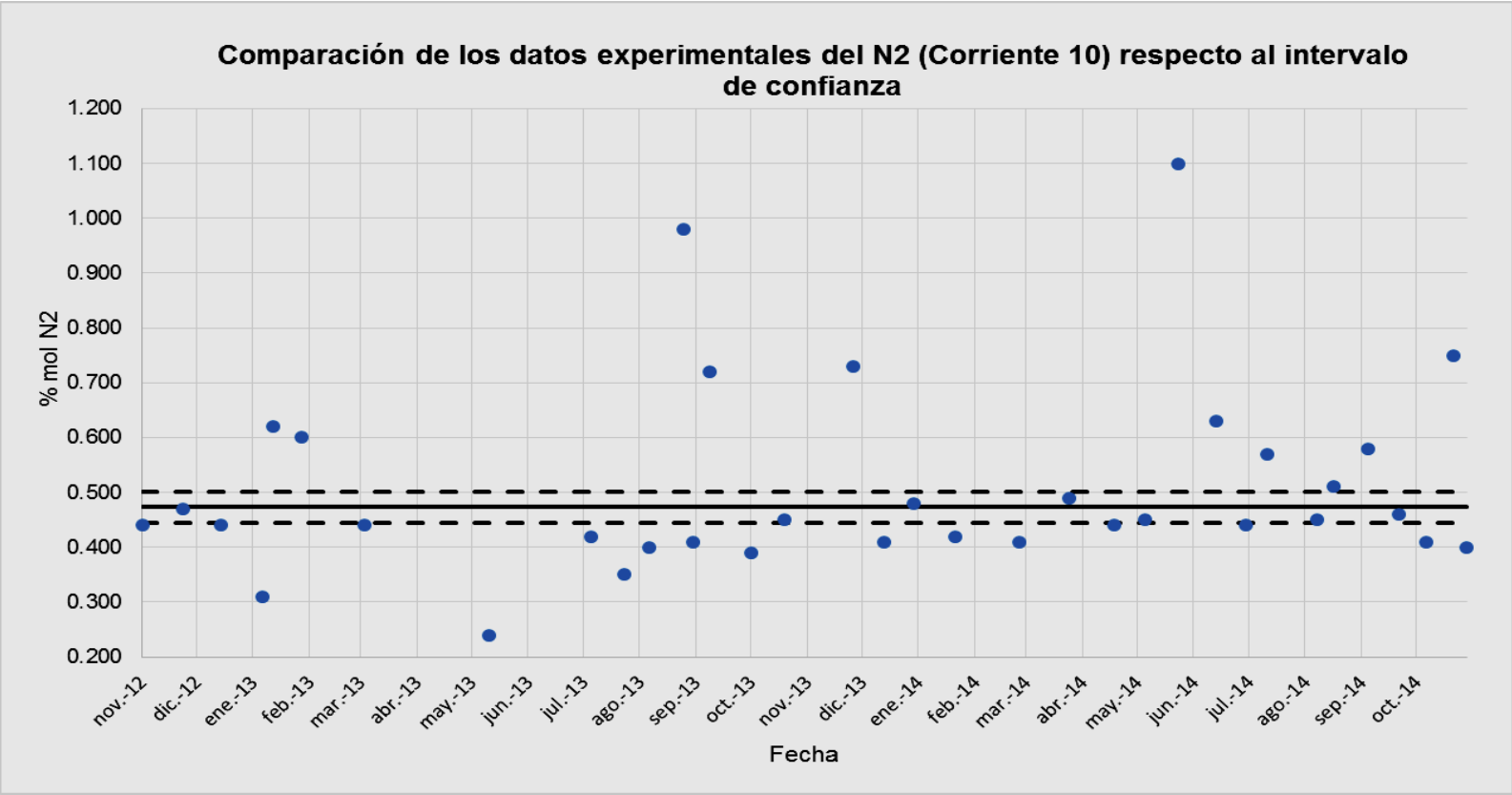




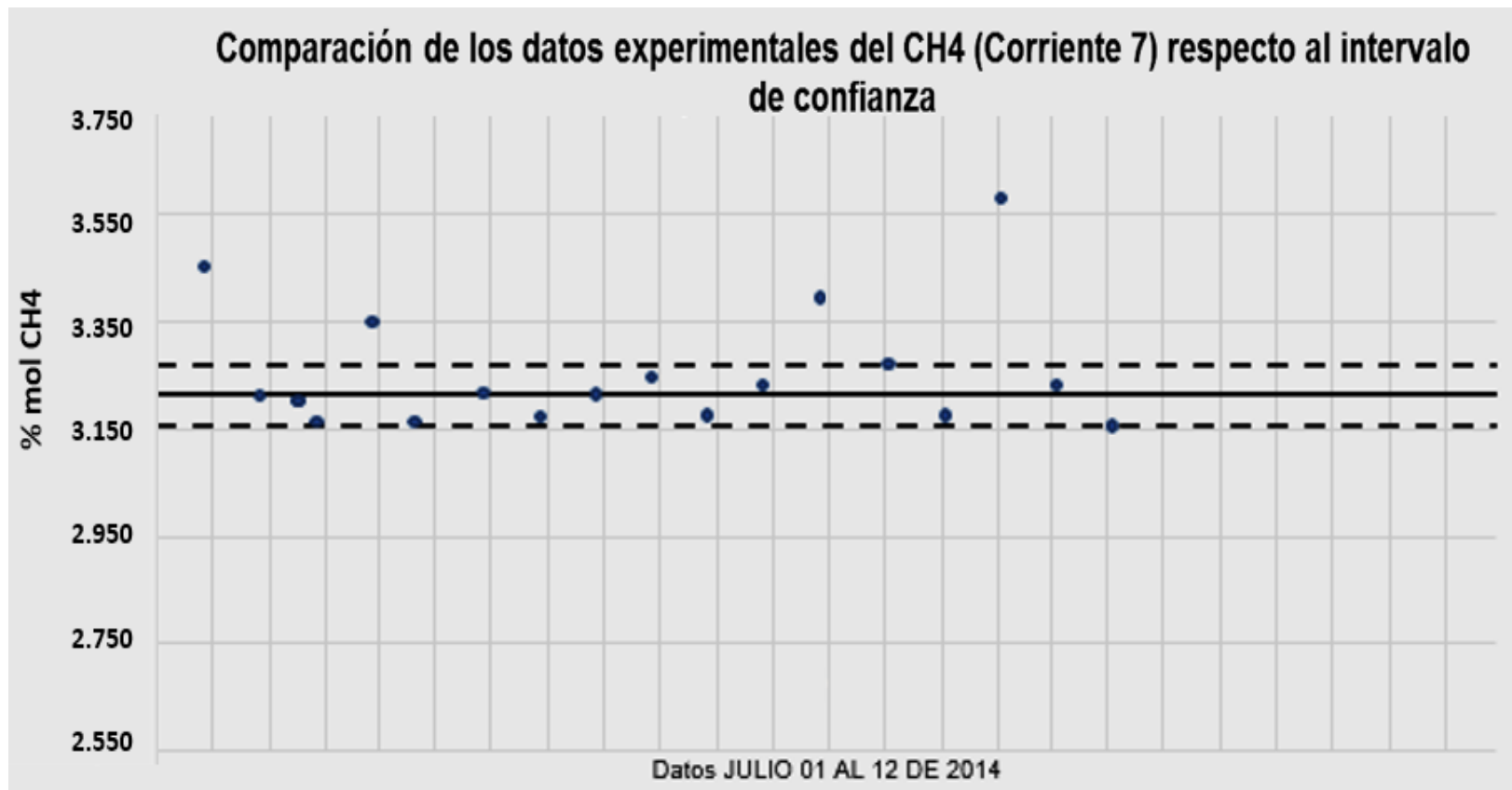




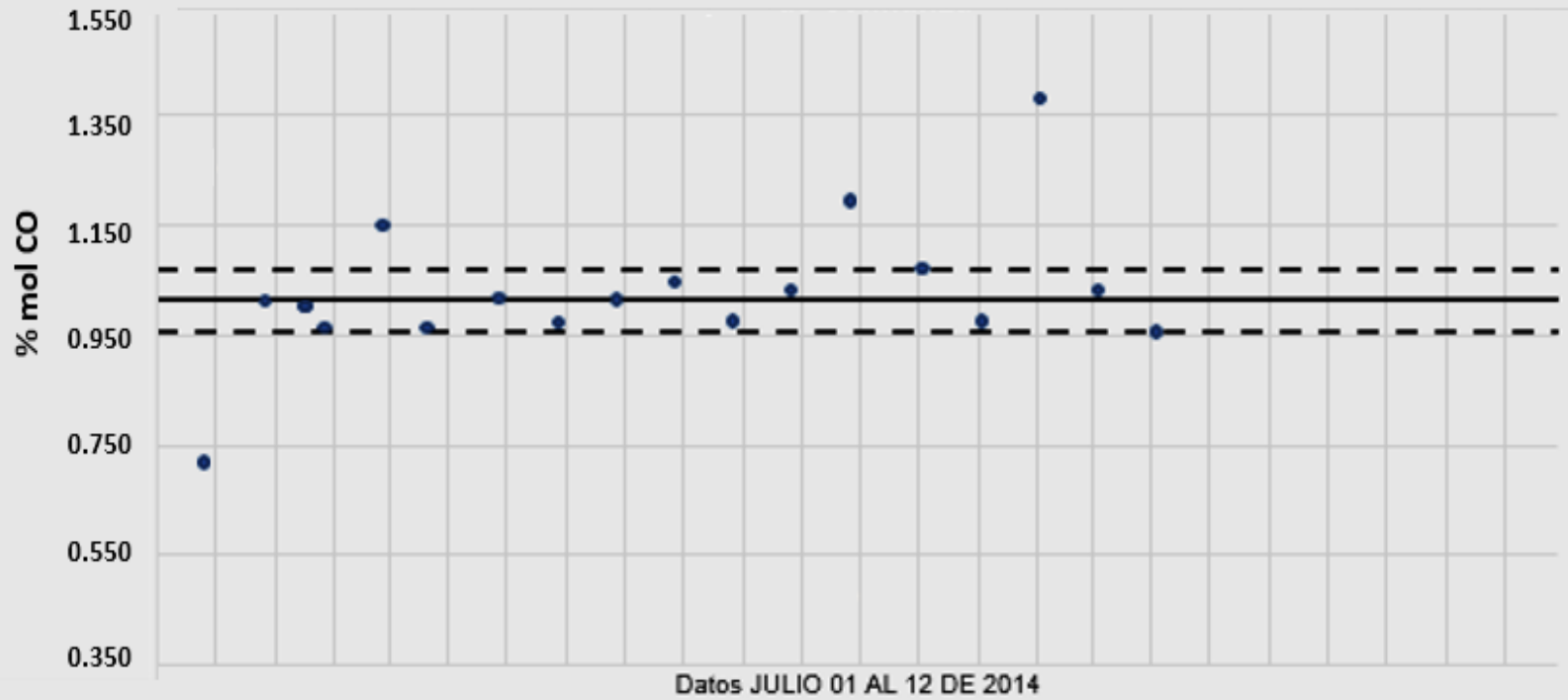




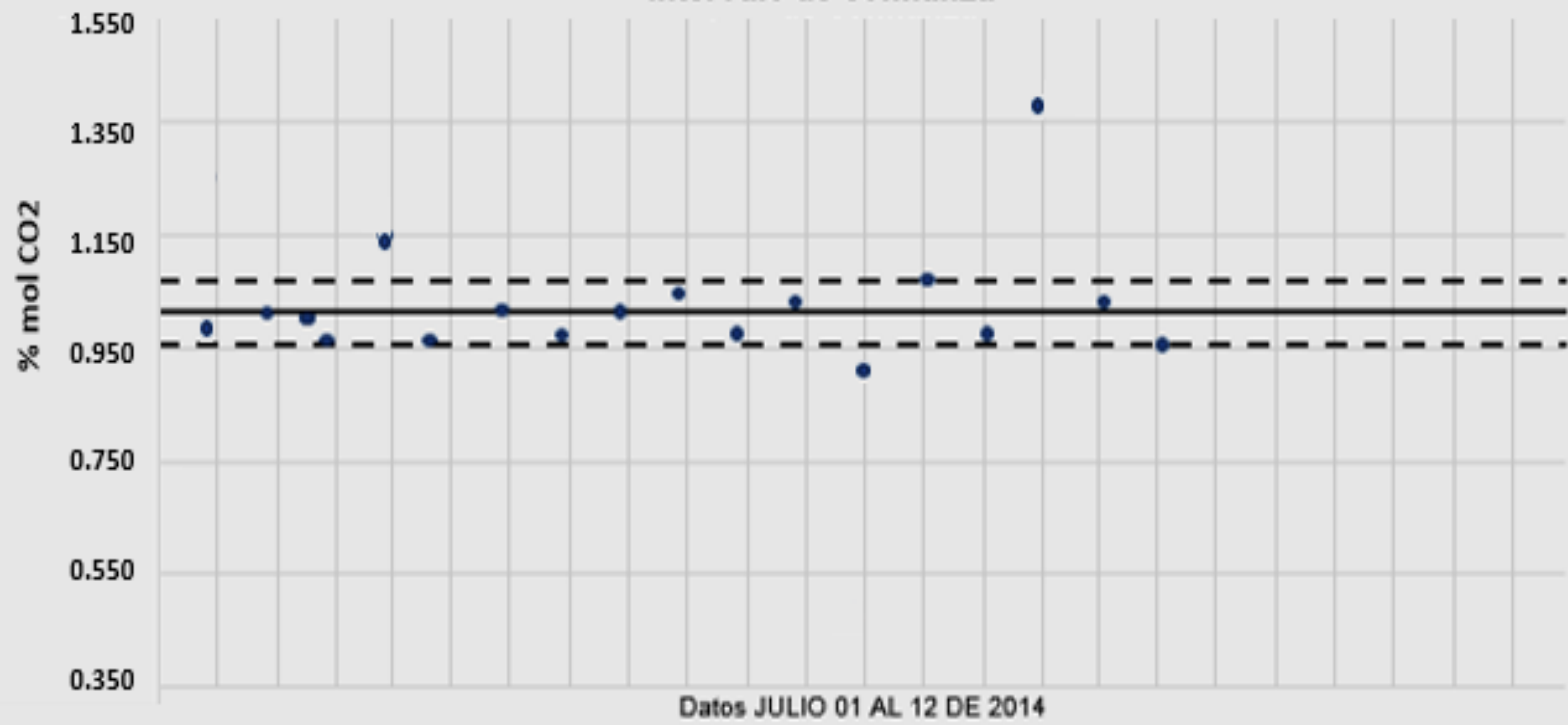
ANEXO G. VERIFICACIÓN DEL INTERVALO CALCULADO PARA LA VALIDACIÓN DE LA SIMULACIÓN CON GAS CUSIANA COMO GAS DE CARGA

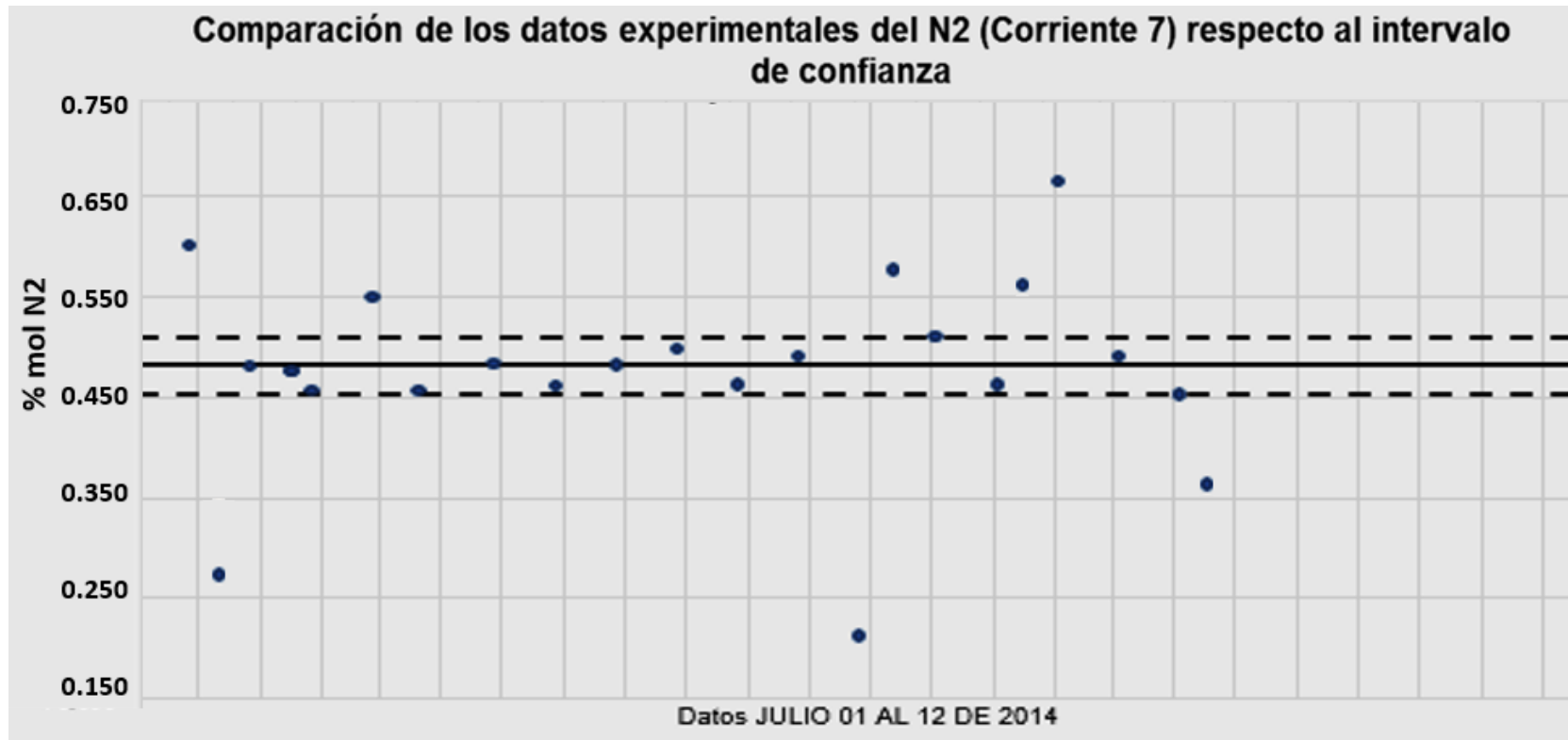


Comparación de los datos experimentales del CO (Corriente 7) respecto al intervalo de confianza

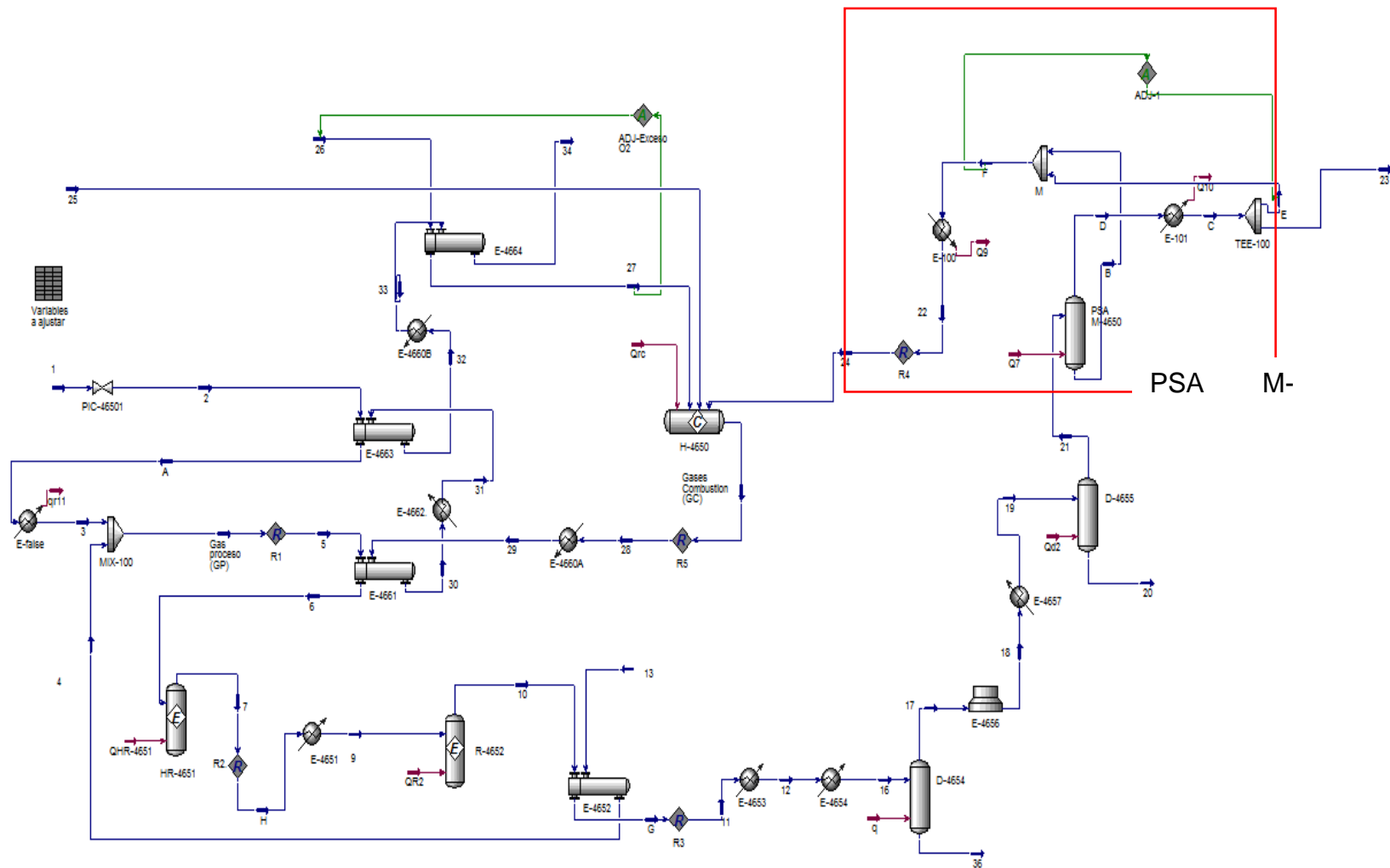


Comparación de los datos experimentales del CO2 (Corriente 7) respecto al intervalo de confianza





ANEXO H. DISEÑO DE LA UNIDAD DE GENERACIÓN DE HIDROGENO U-4650 CON GAS GUAJIRA COMO CARGA EN ASPEN HYSYS



ANEXO I. DISEÑO DE LA UNIDAD DE GENERACIÓN DE HIDROGENO U-4650 EN ASPEN HYSYS TENIENDO EN CUENTA LA CINÉTICA DE REACCIÓN PARA GASES DE CARGA CON COMPOSICIONES SIGNIFICATIVAS DE ETANO Y PROPANO COMO EL GAS CUSIANA.

