

Simulación de la operación del horno de reformado de la unidad de hidrocraqueo moderado con adición de gases de cola de craqueo catalítico en la carga de alimentación en la gerencia refinería Barrancabermeja

Henry Mauricio Rodríguez Ardila

Proyecto de grado para optar al título de Magister en Ingeniería Química

Director:

Luis Javier López Giraldo

PhD en Ciencia de Alimentos - Ciencia de Procesos

Co-Director:

Hernán Darío Salazar

Ingeniero

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de ingeniería Química

Maestría en ingeniería Química

Bucaramanga

2019

Agradecimientos

Expreso mis profundos agradecimientos a mi esposa Lilibiana Sierra y mis hijas Luisa Fernanda Rodríguez y Valerie Rodríguez, por su constante apoyo e infinita comprensión durante el desarrollo de mis estudios de maestría.

También, mis agradecimientos al profesor Luis Javier López por su constante guía durante el desarrollo del presente trabajo de investigación final.

Contenido

	Pág.
1. Planteamiento del Problema	14
2. Marco Teórico	16
2.1 Reacción de reformado catalítico.....	16
2.2 Unidad HCM.....	20
2.3 Simulación de Procesos con Aspen Hysys y Validación de sus Resultados	23
2.4 Depuración y Análisis Estadístico de Datos	25
3. Estado del Arte	27
4. Objetivos	31
4.1 Objetivo General	31
4.2 Objetivos Específicos.....	31
5. Metodología	32
5.1 Conformación de una base de datos históricos de proceso para el horno de reformado de la unidad HCM.....	32
5.2 Simulación del horno de reformado en estado estacionario utilizando Aspen Hysys	33
5.3 Validación estadística de la simulación con datos históricos.....	34
5.4 Simulación de la inclusión de los gases de cola en la mezcla de reformado	35
5.5. Identificación y análisis de los escenarios de producción de hidrógeno según las proporciones de gases de cola en la carga combinada.	37

6. Resultados	39
6.1 Depuración y análisis base de datos de históricos	39
6.2 Simulación en estado estacionario.	41
6.3 Validación con datos históricos.....	47
6.4 Efecto de la inclusión de gases de cola en la reacción de reformado.	53
6.5 Superficie operacional con inclusión de gases de cola.	58
6.6 Potencial económico de la inclusión de gases de cola.	77
7. Conclusiones.....	81
8. Recomendaciones	82
Referencias Bibliográficas	84

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Diagrama de flujo de proceso de reformado catalítico de gas natural con vapor..	18
<i>Figura 2.</i> Diagrama de proceso sección de reformado catalítico unidad HCM.	22
<i>Figura 3.</i> Diagrama de flujo proceso en Hysys para la simulación del proceso de reformado catalítico de gas natural con vapor. En esta simulación tanto el reactor de reformado como el reactor de combustión son simulados por medio del reactor de conversión.....	25
<i>Figura 4.</i> Equipos utilizados en la simulación del reformado de metano; PFR y reactor de conversión utilizados en el reformado y en la combustión, respectivamente.	34
<i>Figura 5.</i> Definición flujos y composiciones en los reactores PFR y de conversión	36
<i>Figura 6.</i> Definición reactor de conversión para la combustión en el horno.	36
<i>Figura 7.</i> Aplicación Workbook utilizada en la validación del horno de reformado codificado en Hysys.....	37
<i>Figura 8.</i> PFD utilizado en el análisis del sistema alimentado con gases de cola de la UOPI.	38
<i>Figura 9.</i> Gas natural a reformado antes y después de la depuración de la base de datos históricos.	40
<i>Figura 10.</i> Contenido de metano en el gas a HCM e hidrógeno producido durante la ventana de operación.....	41
<i>Figura 11.</i> Diagrama de operación establecido en Hysys para la simulación del horno de HCM.	42

<i>Figura 12.</i> Perfiles de temperatura y flujo obtenidos en la simulación del horno según datos de diseño de horno de HCM.	44
<i>Figura 13.</i> Perfiles de velocidad de reacción y composición obtenidos en la simulación del horno según datos de diseño de horno de HCM.....	45
<i>Figura 14.</i> Condiciones de salida y composición del gas de síntesis según simulación.	47
<i>Figura 15.</i> Gráfico de paridad entre los resultados de simulación %H ₂ mol (1380 muestras) y los históricos medidos por análisis de cromatografía; existe solapamiento entre puntos en el gráfico.	48
<i>Figura 16.</i> Test estadísticos de comparación de medias y varianzas entre los resultados de simulación y los datos históricos para %H ₂ mol.....	49
<i>Figura 17.</i> Gráfico <i>boxplot</i> de comparación de rangos intercuartiles entre los resultados de simulación (0) y los históricos (1) para H ₂ %mol.	50
<i>Figura 18.</i> Gráfico de comparación de medias entre los resultados de simulación (0) y los históricos (1) para H ₂ %mol.....	50
<i>Figura 19.</i> Gráfico de datos históricos ordenados ascendentemente para H ₂ %mol.	52
<i>Figura 20.</i> Pruebas estadísticas considerando muestras de diferente tamaño.	52
<i>Figura 21.</i> Gráfico cuantil-cuantil de comparación entre las muestras de diferente tamaño.	53
<i>Figura 22.</i> Perfiles de temperatura y velocidades de reacción en el PFR con inclusión de gases de cola en una proporción GN/GC=4.	55
<i>Figura 23.</i> Perfiles de velocidades de producción por componente y de flujo volumétrico en el PFR con inclusión de gases de cola en una proporción GN/GC=4.	55
<i>Figura 24.</i> Perfiles de temperatura y velocidades de reacción en el PFR con inclusión de gases de cola en una proporción GN/GC=1.	56

<i>Figura 25.</i> Perfiles de velocidades de producción por componente y de flujo volumétrico en el PFR con inclusión de gases de cola en una proporción GN/GC=1.	56
<i>Figura 26.</i> Generación de hidrógeno, Lb/h, con la mezcla gas natural y gases de cola, Lb/h. En la figura se aprecia que existe generación de hidrógeno por encima de la condición de diseño.	59
<i>Figura 27.</i> Generación de hidrógeno, Lb/h, en términos del flujo de calor al reformador Q_c , kBTU/h. En la figura se aprecia que existe generación de hidrógeno por encima de la condición de diseño.	60
<i>Figura 28.</i> Generación de hidrógeno, Lb/h, en términos del flujo de gases de cola, Lb/h. En la figura se aprecia que existe generación de hidrógeno por encima de la condición de diseño.	60
<i>Figura 29.</i> Generación de hidrógeno, Lb/h, en términos del flujo de mezcla gas natural y gases de cola, Lb/h, y la relación GN/GC.	61
<i>Figura 30.</i> Generación de hidrógeno, Lb/h, en términos del flujo de vapor a reformado, Lb/h. En la figura se aprecia que existe generación de hidrógeno por encima de la condición de diseño. .	62
<i>Figura 31.</i> Generación de hidrógeno, Lb/h, en términos del flujo de vapor a reformado, Lb/h, y de valores de la relación GN/GC inferiores a 3.5.	62
<i>Figura 32.</i> Resultados del algoritmo de agrupación <i>kmean</i> con 4 clusters, considerando la región de mayor generación de hidrógeno.	63
<i>Figura 33.</i> Agrupaciones <i>kmean</i> con 4 clusters, considerando la región de mayor generación de hidrógeno para las conversiones reportadas en las dos reacciones de reformado.	64
<i>Figura 34.</i> Agrupaciones <i>kmean</i> con 4 clusters, considerando la región de mayor generación de hidrógeno para las variables gases de cola, vapor a reformador y Q_c	64
<i>Figura 35.</i> Agrupaciones <i>kmean</i> con 4 clusters, considerando la región de mayor generación de hidrógeno para las variables temperatura gas de síntesis, conversión reacción 1 y conversión	

reacción 2.	65
<i>Figura 36.</i> Perfiles de temperatura en el reformador para los picos de mayor generación de H ₂ (GN/GC=1.57, GN=5500 Lb/h, Q _c =-59000 kBTU/h) en el cluster 0.	67
<i>Figura 37.</i> Perfiles de velocidad de reacción en el reformador para los picos de mayor generación de H ₂ (GN/GC=1.57, GN=5500 Lb/h, Q _c =-59000 kBTU/h) en el cluster 0.	68
<i>Figura 38.</i> Perfiles de flujo molar por componente en el reformador para los picos de mayor generación de H ₂ (GN/GC=1.57, GN=5500 Lb/h, Q _c =-59000 kBTU/h) en el cluster 0.	69
<i>Figura 39.</i> Perfiles de velocidad de reacción por componente en el reformador para los picos de mayor generación de H ₂ (GN/GC=1.57, GN=5500 Lb/h, Q _c =-59000 kBTU/h) en el cluster 0. .	71
<i>Figura 40.</i> Perfiles de temperatura y velocidad de reacción en el reformador para los picos de mayor generación de H ₂ (GN/GC=1.57, GN=5500 Lb/h, Q _c =-59000 kBTU/h) en el cluster 1.	72
<i>Figura 41.</i> Perfiles de temperatura y velocidad de reacción en el reformador para los puntos de mayor generación de H ₂ (GN/GC=1.57, GN=5500 Lb/h, Q _c =-49000 kBTU/h) en el cluster 2.	74
<i>Figura 42.</i> Perfiles de temperatura y velocidad de reacción en el reformador para los picos de mayor generación de H ₂ (GN/GC=2.75, GN=5500 Lb/h, Q _c =-59000 kBTU/h) en el cluster 1.	80

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Valores de las constantes cinéticas y de las constantes de equilibrio incluidas en el modelo cinético de Xu & Froment.	19
Tabla 2. Propiedades y composición asumida para los gases de cola unidad UOPI.....	38
Tabla 3. Comparación rendimientos de diseño y resultados de simulación. Fuente: Autor.	46
Tabla 4. Comparación rendimientos con mezcla de gases de cola y gas natural según condiciones de diseño.	58
Tabla 5. Comparación resultados de la simulación para flujos mezcla GN+GC ($GN/GC=1.57$, $GN=5500$ Lb/h, $Q_c=-59000$ kBTU/h) y casos base ($GN=9000$ Lb/h, $Q_c=-59000$ kBTU/h) con diferentes valores de flujo de vapor. Delta reporta la diferencia de resultados entre la carga de mezcla GN+GC y la carga de GN.	78
Tabla 6. Precios de las corrientes analizadas en el presente documento. El precio del gas natural y del gas de cola se encuentran relacionados con su poder calorífico; el precio del vapor se relaciona con la masa, mientras el precio del hidrógeno se encuentra respecto al volumen en condiciones estándar. Fuente: Ecopetrol GRB.	79

Resumen

Titulo. Simulación de la operación del horno de reformado de la unidad de hidrocrackeo moderado con adición de gases de cola de craqueo catalítico en la carga de alimentación en la gerencia refinería Barrancabermeja*

Autor: Henry Mauricio Rodríguez Ardila**

Palabras Claves: Simulación, Hidrocrackeo, Catalítico, Refinería, Barrancabermeja

Descripción.

La unidad de hidrocrackeo moderado (HCM) de la Gerencia Refinería Barrancabermeja (GRB) puede incrementar su producción de hidrógeno; un incremento de 1 mpced de H_2 conduciría a un aumento económico de MUS \$0.6 mensual por tratamiento de diésel. Este incremento puede ser obtenido aprovechando el flujo de los gases de cola de la unidad de craqueo catalítico UOP1. Estos gases de cola contienen 43% vol de H_2 y 35% de metano, los cuales pueden conducir a un incremento en el flujo de hidrógeno a la salida de la unidad HCM. El presente documento analiza los resultados de una simulación para el horno de reformado de la unidad HCM, considerando una carga mezcla con los gases de cola de la unidad UOP1. En el presente documento se desarrolla y valida una simulación para el horno de reformado de la unidad HCM, considerando una carga de alimentación compuesta por la mezcla entre el flujo habitual de proceso (vapor y gas natural) y una parte de los gases de cola de la unidad UOP1. La simulación fue validada por comparación con datos históricos de proceso; el resultado de la prueba ANOVA condujo a la aceptación de la hipótesis nula. Según la simulación, la inclusión de los gases de cola (GC) en mezcla con el gas natural (GN) influye en un aumento en el perfil de temperatura en la reacción de reformado, debido al contenido previo de hidrógeno y de CO en el GC. La mayor generación de H_2 se establece con una relación $GN/GC=1.57$, $GN=5500$ Lb/h, $GC=3500$ Lb/h y vapor=40000 Lb/h. Los resultados de simulación validan que la inclusión de los gases de cola en el reformador de la unidad HCM, corresponde a una opción viable para el aprovechamiento de este flujo.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas Escuela de ingeniería química Maestría en ingeniería química Director: Luis Javier López Giraldo PhD en Ciencia de Alimentos - Ciencia de Procesos Co-Director: Hernán Darío Salazar Ingeniero

Abstract

Title. Simulation of the operation of the reforming furnace of the moderate hydrocracking unit with the addition of catalytic cracking tail gases in the feed load in the Barrancabermeja refinery management*

Author: Henry Mauricio Rodríguez Ardila**

Keywords: Simulation, Hydrocracking, Catalytic, Refinery, Barrancabermeja

Descripción.

Increasing hydrogen production in a refinery leads to an increase in gross margin due to diesel hydrotreatment; *e.g.* in GRB refinery, an increase of 1 scft of H₂ means a raise of MUS \$0.6 per month in the margin. An option for this increasing in the GRB is to feed product gas from fluidized catalytic cracking units; particularly, UOP1's product gas reports a content of H₂ and CH₄ of 43% and 35%, respectively, that can rise hydrogen production in steam methane reforming furnace at moderate hydrocracking unit (HCM). Herein, a simulation for the HCM's reforming furnace is developed for the analysis of hydrogen production considering a blending feed of natural gas, steam and UOP1's product gas. The developed simulation was statistically validated using process data; results from ANOVA indicated acceptance of null hypothesis. According to the results, inclusion of UOP1's product gas increased reforming reaction temperature profile furnace, due to the initial feed composition. Major hydrogen generation was reported by a product-gas-to-natural-gas relationship of 1.57, a UOP1's product gas flow of 3500 Lb/h, a natural gas flow of 5500 Lb/h and a steam flow of 40000 Lb/h. These results suggested that the option of UOP1's product gas inclusion led to an increase of hydrogen production in HCM unit.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas Escuela de ingeniería química Maestría en ingeniería química Director: Luis Javier López Giraldo PhD en Ciencia de Alimentos - Ciencia de Procesos Co-Director: Hernán Darío Salazar Ingeniero

1. Planteamiento del Problema

La cadena productiva de los hidrocarburos es un renglón principal en diversos sectores, aportando a la estabilidad económica y social de Colombia (UPME, 2015) (OCDE, 2017). Los ingresos por parte de la venta de combustible y productos de refinación aportaron el año anterior cerca del 35% del PIB industrial del País (Ministerio de Comercio, Industria y Turismo. Colombia, 2018). Por lo anterior, ECOPETROL en su plan de negocios 2017-2020 ha dispuesto para la Gerencia Refinería de Barrancabermeja (GRB) la conversión de corrientes intermedias con bajo valor comercial, en productos que incrementen su margen de refinación. Una de estas corrientes intermedias corresponde a los gases de cola de las unidades de craqueo catalítico fluidizado. Estos gases de cola, con un costo (U. S. Energy Information Administration , 2019) de US\$ 4 por 10000 pie³, contienen una cantidad apreciable de hidrógeno, que puede ser aprovechado en el hidrotratamiento de aceite liviano de ciclo para la producción de diésel de bajo contenido de azufre. Actualmente, el diésel de bajo contenido de azufre tiene un valor (U. S. Energy Information Administration, 2019) de US\$ 82 por barril, con lo cual, un leve incremento en la producción del mismo beneficia el margen neto de la GRB.

La unidad de hidro craqueo moderado (HCM) de la GRB cuenta con una capacidad instalada para la producción de 10 mpced (millones de pies cúbicos estándar día) de H₂, a partir del reformado catalítico de metano con vapor. Según el Departamento de Planeación de la GRB, un incremento de 1 mpced de H₂ habilitaría el tratamiento adicional de 1000 bpd de aceite liviano de ciclo (ALC), que conduciría a un aumento económico de MUS \$0.6 mensual. Este incremento

puede ser obtenido aprovechando el flujo de los gases de cola de la unidad de craqueo catalítico UOP1. La producción de los gases de cola de la UOP1 se encuentra en el orden de los 5 mpced, de los cuales el 43% vol y el 35% vol corresponden a H_2 y metano, respectivamente; el contenido restante de los gases de cola corresponden a una mezcla de hidrocarburos livianos. Con estos contenidos, los gases de cola pueden ser alimentados en mezcla con el flujo de proceso (vapor y metano) al horno de reformado de la unidad HCM, incrementando la generación de H_2 . El H_2 contenido en el alimento mezclado sería aprovechado (dependiendo de la proporción en mezcla que beneficie el equilibrio de las reacciones), mientras el metano y los otros gases minoritarios experimentarían el reformado con vapor conduciendo de esta forma a un incremento en el flujo de hidrógeno a la salida de la unidad HCM.

En efecto, pruebas realizadas con anterioridad en la GRB mostraron que, efectivamente, la mezcla de 2 mpced de gases de purga de reactor de HCM (composición mayoritaria de H_2) con el flujo de alimentación al horno de reformado, conducen a un aumento del 5% en la generación de hidrógeno a la salida de la unidad HCM. Sin embargo, las pruebas realizadas mantuvieron las variables de proceso en sus valores habituales. Un análisis de la influencia de las variables operacionales sobre los productos de la reacción de reformado de la mezcla vapor, gas natural y gases de cola de la UOP1, a partir de una simulación en un software especializado como Aspen Hysys, puede conducir a establecer escenarios operativos que conduzcan a una mayor generación de hidrógeno en la unidad HCM. Una simulación del horno de reformado que considere los balances de materia y energía, la cinética de reacción y la termodinámica (incluidos en un modelo Langmuir-Hinshelwood) conducirán a la identificación de las variables con mayor impacto en el sistema.

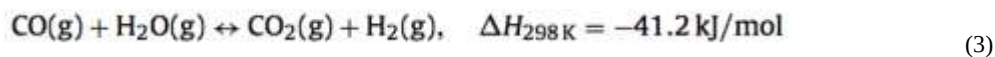
En el presente documento se desarrolla y valida una simulación para el horno de reformado de la unidad HCM, considerando una carga de alimentación compuesta por la mezcla entre el flujo habitual de proceso (vapor y gas natural) y una parte de los gases de cola de la unidad UOP1. La simulación es validada por comparación con datos históricos de proceso; los datos históricos fueron previamente depurados y analizados estadísticamente. La simulación validada soportó una exploración operacional que condujo a la definición de escenarios para el aprovechamiento de los gases de cola. La implementación de los escenarios en esta estrategia de aprovechamiento serán evaluados –en una etapa posterior al desarrollo de la presente propuesta– por los ingenieros de apoyo de la GRM, estableciendo un protocolo antes de su implementación industrial.

2. Marco Teórico

2.1 Reacción de reformado catalítico

Uno de los procesos más utilizados para la obtención de hidrógeno a nivel industrial corresponde a la reacción de reformado catalítico de gas natural con vapor (Fan y colaboradores, 2016; Rajesh y colaboradores, 2000). La Figura 1 ilustra el diagrama de flujo de un proceso industrial de reformado catalítico con vapor. En este proceso, el flujo de alimentación, gas natural y vapor, reacciona en presencia de un catalizador de níquel soportado en alúmina por dos rutas endotérmicas y una exotérmica para la generación de hidrógeno (H_2), monóxido de carbono

(CO) y dióxido de carbono (CO₂), según las ecuaciones (1) – (3): (Posada & Manousiouthakis, 2005; Rajesh y colaboradores, 2000; Xu & Froment, 1989):



Las dos primeras reacciones se efectúan en un horno denominado horno de reformado. Los gases de proceso de salida del horno son enfriados y enviados a un convertidor, en donde el vapor remanente y el CO conducen a más H₂ y CO₂, por medio de la tercera reacción. El hidrógeno contenido en el flujo de salida del convertidor es purificado por medio de absorción con aminas o en un equipo de adsorción por tamíz molecular denominado PSA (Behroozsarand & Zamaniyan, 2017). Este equipo funciona en ciclos presurización-despresurización, con lo cual, un tamiz molecular de zeolita permite el paso de H₂ mientras adsorbe los otros gases (Moskowitz y colaboradores, 2015). En la etapa de despresurización, los gases son desorbidos y enviados a los quemadores del horno de reformado.

Las reacciones se desarrollan en un estado cercano al equilibrio termodinámico, con lo cual, la composición del efluente del horno de reformado es calculada utilizando las respectivas constantes de equilibrio; esta aproximación ha sido aplicada en diferentes trabajos (Posada & Manousiouthakis, 2005; Rajesh y colaboradores, 2000; Xu & Froment, 1989). La entalpía de las reacciones de reformado (1)-(3) conduce a un proceso endotérmico con un requerimiento de 329.8 kJ/mol de metano. La relación vapor a carga de gas natural debe encontrarse entre 2 y 4 (Rajesh y colaboradores, 2000), lo cual evita la coquización y el correspondiente envenenamiento de los sitios activos del catalizador. Un valor en la relación vapor a gas natural

$$r_{r3} = \frac{k_3}{Den^2} \left(\frac{P_{CH4} P_{H2O}^2}{P_{H2}^{3.5}} - \frac{P_{H2}^{0.5} P_{CO2}}{K_3} \right) \quad (6)$$

$$Den = 1 + k_{CO} P_{CO} + k_{H2} P_{H2} + k_{CH4} P_{CH4} + k_{H2O} \left(\frac{P_{H2O}}{P_{H2}} \right)$$

Donde, P_i corresponde a la presión parcial del componente i . k_i^* corresponde a la constante de adsorción para el componente i . k_1 , k_2 , k_3 corresponden a las constantes cinéticas para las ecuaciones químicas (1), (2), (3), respectivamente. K_1 , K_2 , K_3 corresponden a las constantes de equilibrio para las reacciones (1), (2), (3), respectivamente. Los valores para las constantes cinéticas y las constantes de equilibrio del modelo cinético (4)–(6) son presentados en la Tabla 1.

Tabla 1.

Valores de las constantes cinéticas y de las constantes de equilibrio incluidas en el modelo cinético de Xu & Froment.

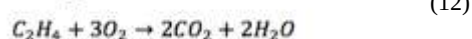
Coefficiente de reacción o constante de adsorción	Factor pre-exponencial	Unidades del factor pre-exponencial	Energía de activación o entalpía de adsorción, kJ/mol
k1	4.225*10 ¹⁵	kmol*bar ^{0.5} /(kgcat*h)	240.10
k2	1.955*10 ⁶	kmol/(kgcat*h*bar)	67.13
k3	1.020*10 ¹⁵	kmol*bar ^{0.5} /(kgcat*h)	243.90
kCO*	8.230*10 ⁻⁵	bar ⁻¹	-70.65*
kCH4*	6.650*10 ⁻⁴	bar ⁻¹	-38.28*
kH2O*	1.770*10 ⁵	Adimensional	88.68*
kH2*	6.120*10 ⁻⁹	bar ⁻¹	-82.90*
Constante de equilibrio			
K1	exp(-26830/T + 30.114)		bar ²

Coefficiente de reacción o constante de adsorción	Factor pre-exponencial	Unidades del factor pre-exponencial	Energía de activación o entalpía de adsorción, kJ/mol
K2	$\exp(4400/T - 4.036)$		Adimensional
K3	K1K2		bar ²

Nota. Tomado de: Fuente: Posada & Manousiouthakis, 2005.

* Valores correspondientes a adsorción.

Por su parte, las reacciones de combustión efectuadas en los quemadores de los hornos pueden ser representadas por el siguiente conjunto de ecuaciones químicas (Ecopetrol, 2018),



2.2 Unidad HCM

La unidad U-2600 o HCM se divide en las siguientes secciones (Ecopetrol, 2018):

- Sección de Desulfurización: en esta sección se remueve el azufre del flujo de gas natural, por medio de adsorción con óxido de zinc (ZnO) en reactores empacados; el azufre corresponde a un veneno para el catalizador del reformado. El gas natural de carga proveniente de los pozos Guajira y Payoa ingresa por la parte superior de los Reactores

Desulfurizadores R-2601A/B. La corriente de gas efluente continúa hacia la sección de reformado.

- Sección de Reformado con Vapor: El gas natural endulzado se mezcla con vapor antes de ingresar al horno reformador H-2601 para producir hidrógeno, por medio de las reacciones endotérmicas (1)-(2). Las reacciones de reformado ocurren dentro de los tubos del horno; estos tubos se encuentran rellenos con un catalizador de óxido de níquel (Ni/Mg soportado en alúmina). Una vez que ocurren las reacciones de reformado, las corrientes producto de reformado de los tubos se reúnen en un colector, en dirección a la Caldera Piro-tubular B-2601, la cual proporciona el vapor al proceso. El horno está provisto de un área de convección, formada por dos serpentines: el serpentín del generador de vapor y el serpentín del economizador. La corriente efluente del H-2601 continúa enfriándose, pasando por el lado de los tubos del Intercambiador de Calor E-2602, con el gas natural de carga hacia los Reactores R-2601A/B por el lado de la coraza. Luego de esto, la corriente de salida del horno continúa a la Sección de Conversión. La Figura 2 presenta un diagrama de proceso para esta sección.
- Sección de Conversión: La conversión es un proceso donde se transforma el monóxido de carbono en dióxido de carbono por la ruta descrita en la ecuación (3). La corriente gaseosa proveniente de la sección de reformado con vapor ingresa por la parte superior del Convertidor de Alta Temperatura R-2602, dentro del cual hace contacto con un lecho catalítico de óxido de hierro y cromo, promotor de la reacción de conversión. La corriente del efluente del R-2602 es enfriada en el Intercambiador E-2603, por transferencia de calor a la corriente de gas de hidrógeno que va hacia el Metanizador R-2604. La corriente de gas ingresa por la parte superior del Convertidor de Baja Temperatura

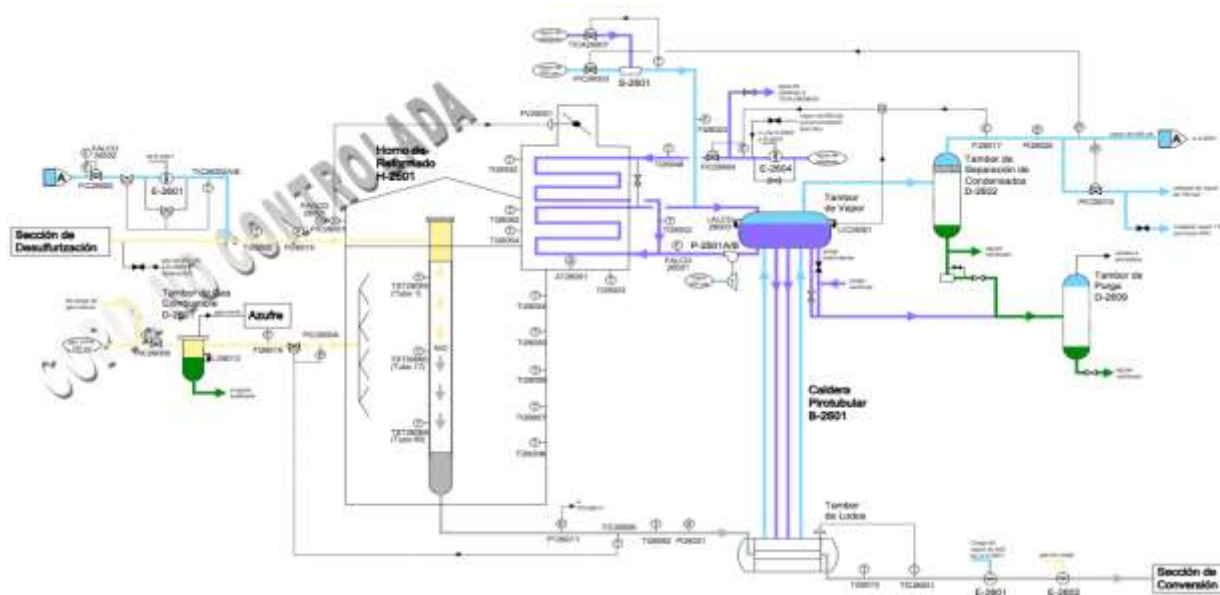


Figura 2. Diagrama de proceso sección de reformado catalítico unidad HCM. Adaptado de: Ecopetrol, 2018.

R-2603 con lecho catalítico de óxido de zinc y cobre. Aunque este convertidor opera con menor temperatura que el de alta, la reacción alcanza mayores niveles de conversión. La corriente de salida del convertidor de baja pasa por el Decalentador S-2604 (enfriador), en donde disminuye su temperatura y se satura con agua de calderas.

- Sección de Remoción de Dióxido de Carbono: En esta sección, el dióxido de carbono es retirado por medio de absorción con una amina líquida. La corriente de cima de salida del Tambor Separador de Condensados D-2604 ingresa por la parte inferior de la Torre Absorbedora T-2602. Esta torre contiene tres lechos empacados, los cuales facilitan el proceso de absorción. La amina pobre desciende por la torre y va absorbiendo el CO_2 de la corriente de hidrógeno que sube por el lecho empacado. La amina de salida es filtrada en un lecho de carbón activado para retirar el dióxido de carbono. El gas de cima se dirige a la sección de metanización.

- Sección de Metanización: la metanización convierte los óxidos de carbono remanentes en el gas de reformado, en metano. La corriente de hidrógeno ingresa por la parte superior del Metanizador R-2604, en cuyo lecho de catalizador de óxido de níquel ocurren las reacciones de metanización. La corriente de hidrógeno producto tiene una facilidad para enviar flujo de hidrógeno hacia las Unidades de Parafinas, Aromáticos y Azufre de la unidad de ruptura catalítica UOP II de la GRB.

2.3 Simulación de Procesos con Aspen Hysys y Validación de sus Resultados

Aspen Hysys es un ambiente de simulación de procesos fisicoquímicos especializado en equipos de refinación del petróleo. La aplicación de Aspen Hysys se divide, principalmente, en dos secciones: en la primera se definen los compuestos a partir de una base de datos de más de 1500 compuestos o por especificación de compuestos hipotéticos; asimismo, en esta sección también se selecciona el paquete termodinámico para representar las propiedades de las sustancias en los diferentes estados de agregación y las ecuaciones cinéticas relacionada con las unidades de reacción. En la segunda sección, los equipos que conforman el diagrama de proceso son colocados en una ventana de simulación denominada PFD (*process flow diagram*); estos equipos son representados por iconos relativos al proceso desarrollado, mientras que los flujos de masa y energía son representados por líneas que conectan a los equipos. Los balances de masa, las ecuaciones de equilibrio, las ecuaciones cinéticas, los balances de energía y las sumatorias de fracciones son aplicadas en cada equipo, con lo cual, Hysys predice las fases de las corrientes de masa, las composiciones, los rendimientos, las temperaturas, las presiones y los consumos energéticos, relacionados con el diagrama de proceso codificado (Giwa & Karacan, 2012;

Ehteshami & Chan, 2014). Aspen Hysys posee la versatilidad de analizar procesos tanto en estado estacionario como en estado dinámico; la simulación propuesta en el presente documento involucra el estado estacionario.

Debido a que Hysys es un software especializado para la industria de la refinación, éste contiene aplicaciones que analizan unidades enteras con sólo la especificación de flujos de entrada y referencias de flujos de salida. Ejemplos de unidades disponibles para su análisis en Hysys se encuentran las unidades de ruptura catilítica (FCC: *fluidized catalytic cracking*), unidades de viscorreducción, unidades de coquizado retardado y unidades de reformado catalítico de naftas con vapor. En el caso particular del alcance de la presente propuesta, la versatilidad de la aplicación desarrollada para las unidades de reformado catalítico de naftas con vapor no cubre la reacción de reformado catalítico de metano con vapor efectuada en el horno de la unidad HCM. Con esto, el horno de reformado y sus secciones de precalentamiento deberán ser representadas explícitamente utilizando los respectivos íconos para estos equipos; debido a que Hysys no cuenta con un horno de reformado, este deberá ser especificado por dos reactores, tal como es simulado en diferentes reportes de la literatura abierta (Boyano y colaboradores, 2012; Posada & Manousiouthakis, 2005; Behroozsarand & Zamaniyan, 2017). Los reactores corresponden a uno de flujo pistón (PFR) conformado por tuberías rellenas con el lecho catalítico, en donde se simulan las reacciones de reformado (1)-(2); y un reactor de conversión para la simulación de las reacciones de combustión efectuadas en los quemadores del horno; estos reactores son acoplados térmicamente para la representación completa del horno de reformado industrial, tal como se muestra en la Figura 3.

Por otra parte, la validación de las simulaciones desarrolladas en Aspen Hysys puede ser realizada por medio del cotejo de sus resultados con los datos históricos del respectivo proceso.

Este cotejo es efectuado por medio de un análisis de varianza (ANOVA) y por medio de la prueba F. La prueba ANOVA se efectúa con el fin de comparar las medias entre dos conjuntos de datos, los históricos y los de simulación; la hipótesis nula a validar en esta prueba corresponde a que las medias entre los conjuntos comparados sean iguales (Abebe *at al.*, 2001), con una tolerancia del 5% ($p\text{-value} \geq 0.05$). La prueba F es aplicada para comparar las varianzas entre conjuntos de datos; la hipótesis nula en esta prueba corresponde a que la relación de las varianzas es igual uno.

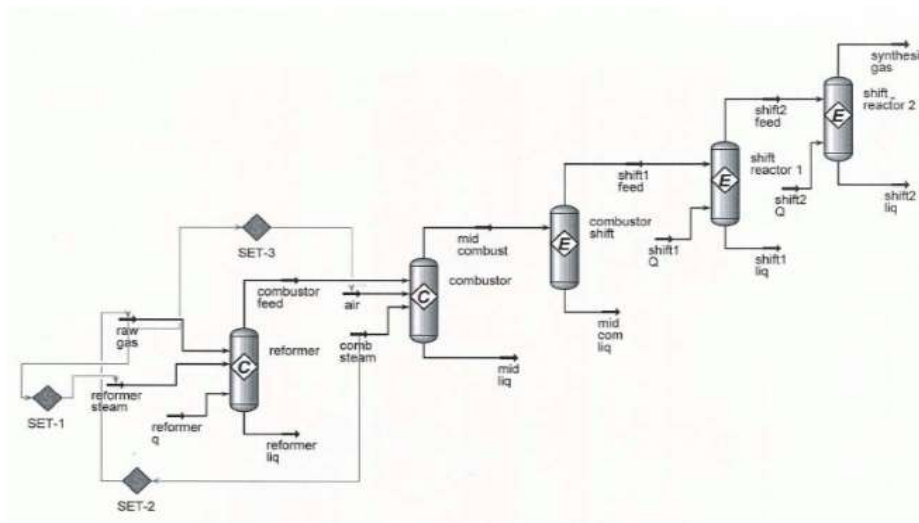


Figura 3. Diagrama de flujo proceso en Hysys para la simulación del proceso de reformado catalítico de gas natural con vapor. En esta simulación tanto el reactor de reformado como el reactor de combustión son simulados por medio del reactor de conversión. Tomado de: Vlădan y colaboradores, 2011.

2.4 Depuración y Análisis Estadístico de Datos

Las pruebas estadísticas dependen en gran medida de la representatividad que tengan los datos históricos respecto al escenario del proceso que se requiera validar. En un paso previo a esta

validación, otros procedimientos estadísticos permiten depurar y analizar los datos de proceso para determinar muestras con valores faltantes, erróneos o atípicos. La estadística univariada se centra en la determinación de los valores máximos y mínimos, valores promedio y sus desviaciones estándar para cada variable en las muestras. Asimismo, los datos atípicos desde un punto de vista univariado pueden ser descartados de los históricos a partir del rango intercuartil (RI); los datos con valores inferiores a $Q_1 - 1.5*RI$, o con valores superiores a $Q_3 + 1.5*RI$, son considerados como atípicos (Abebe *at al.*, 2001). El descarte de los atípicos conlleva a unificar los datos en el mismo estado estacionario.

Desde una visión multivariada, el método *kmean* ha sido utilizado en la identificación de agrupaciones con diversos objetivos como: definición de estados operacionales en procesos industriales (Lee y colaboradores, 2004, Liukkonen y colaboradores, 2011), identificación de fallas de procesos (Jyoti & Singh, 2011), identificación de estados estacionarios (Sliškovic y colaboradores, 2011) y detección de muestras atípicas (Pachgade & Dhande, 2012). Procedimentalmente, este método divide los datos en k agrupaciones, seleccionadas por el usuario. Una de las métricas más utilizada en *kmean* corresponde a la distancia euclidiana, definida según la ecuación (Thakare & Bagal, 2015),

$$d = \left(\sum_{j=1}^k \sum_{i \in C_j} (x_i - z_j)^2 \right)^{1/2} \quad (18)$$

Donde, c_j es la j -ésima agrupación, z_j es el centroide de la j -ésima agrupación, x_i es el dato de la i -ésima muestra. Las k agrupaciones son obtenidas en un algoritmo iterativo con un punto de k centroides como partida inicial. A partir de este punto, las distancias entre las agrupaciones y las distancias internas de las muestras a los centroides son calculadas; los nuevos centroides son determinados como el punto central de las agrupaciones. El proceso es repetido hasta un número

determinado de iteraciones o una tolerancia definida (Rousseeuw, 1987; Rao & Govardhan, 2015).

A nivel de procesos industriales, las anteriores k agrupaciones corresponderán a los estados o escenarios operacionales que ha presentado el proceso, a lo largo de la ventana de tiempo considerada en los datos históricos. Los desempeños del proceso se caracterizan por resultar diferentes según el escenario operativo. Con esto, la validación de una simulación debe realizarse para cada uno de los respectivos escenarios operativos (Lee y colaboradores, 2004, Liukkonen y colaboradores, 2011).

3. Estado del Arte

Entre la información encontrada en la literatura abierta, las siguientes referencias corresponden a las más relevantes para el estado del arte en cuanto al proceso de reformado catalítico de metano con vapor:

- Tindall & King, 1994, definieron la recuperación de calor en los gases de proceso y en los gases de chimenea, como uno de las temáticas de mayor cuidado durante el desarrollo de proyectos de diseño, de ampliación o de solución de problemas operacionales en las unidades de reformado; en operaciones rentables, los gases de proceso son enfriados, generando vapor sobrecalentado, mientras que los gases de chimenea son utilizados para precalentar la mezcla metano/vapor antes de la reacción de reformado.

- Rajesh y colaboradores, 2000, simularon una unidad industrial de reformado catalítico por medio de ecuaciones de balance y la expresión cinética propuesta por Xu & Froment, 1989, obteniendo diferentes estados estacionarios a partir de optimización vía algoritmos genéticos; con estos estados estacionarios Rajesh y colaboradores propusieron diferentes condiciones operativas para la planta de reformado con reducción de costos e incrementos en rendimientos de H_2 , con la respectiva elevación en las utilidades económicas.
- Posada & Manousiouthakis, 2005, propusieron y modelaron una red de intercambio de calor con mayor aprovechamiento de los gases de chimenea, reportando una posibilidad en la disminución de aproximadamente 36% del costo en los servicios industriales.
- Zheng y colaboradores, 2010, analizaron la distribución de temperatura y velocidad en los tubos de un horno de reformado por medio de la aplicación de la dinámica de fluidos computacional; estos autores concluyeron que la localización de los quemadores y la distribución inadecuada del gas de combustión conllevan a que los tubos presenten secciones con puntos calientes, y por lo tanto, con mayor probabilidad de falla; el trabajo no presenta validación con históricos.
- Er-rbib y colaboradores, 2012, analizaron el reformado de metano seco en la producción de combustibles sintéticos por medio de simulación computacional; según los resultados, el reformado de metano seco presenta menor emisión que el reformado de metano con vapor, pero mayor consumo de energía que este último; asimismo, según el esquema operacional propuesto, el reformado seco puede conducir a la generación de 72% de diésel sintético; la simulación no fue validada.
- Ehteshami & Chan, 2014, presentaron un análisis técnico-económico del proceso de reformado de metanol, etanol y diésel, basados en los resultados de simulación

computacional con el programa Hysys. Según los resultados, las bajas temperaturas para el reformado de metanol condujeron a una mayor eficiencia energética y un mayor beneficio económico.

- Moskowitz y colaboradores, 2015, modelaron el proceso reformado de metano con vapor, incluyendo la sección de purificación PSA, por medio de una metodología de análisis de riesgo dinámico; estos autores modelaron el horno de reformado y el equipo PSA utilizando ecuaciones algebraicas y en derivadas parciales (tiempo y espacio axial) obtenidas a partir de los balances de cantidad de movimiento, de energía y de componentes; el modelo consideró la expresión cinética propuesta por Xu & Froment, 1989.
- Song y colaboradores, 2015, propusieron mejoras en el proceso de reformado de metano con vapor incluyendo la sección de purificación de H_2 (PSA) a partir de la simulación de una integración energética; la propuesta se centró en la compresión de los gases de proceso provenientes del horno de reformado antes de ingresar a la sección de precalentamiento y, el recobro de energía en el equipo PSA por medio de una bomba de calor; según Song y colaboradores, la integración propuesta disminuye en un 40% los requerimientos energéticos (30% de los costos de operación) de un proceso industrial convencional.
- Fan y colaboradores, 2016, aplicaron un análisis de exergía a un proceso de reformado de metano con vapor considerando combustión con transportadores de oxígeno (CLC, *chemical looping combustion*) en el horno; con el esquema CLC (compuestos que contienen oxígeno), estos autores obtienen una separación de CO_2 con mínimo

requerimiento extra de energía, disminuyendo la generación de gases de efecto invernadero.

- Kumar y colaboradores, 2016, desarrollaron un modelo empírico para la optimización energética en línea; el modelo predice la distribución de temperatura en el horno basado en el flujo de combustible y en la calibración por medio de lecturas de temperatura con cámaras infrarrojas; el modelo fue validado con datos medidos de una muestra operativa sin presentar un análisis estadístico. Kumar y *colaboradores*, afirman que la aplicación del modelo empírico denominado EC-MR, condujo a la reducción en un 44% en la no uniformidad de la distribución de temperatura en un horno comercial. Estos mismos autores (Kumar y colaboradores, 2017) aplicaron un modelo detallado, con el cual analizaron la distribución espacial de temperatura en el horno de reformado; el modelo fue validado sin presentar un análisis estadístico. El modelo fue integrado a un programa de optimización de una planta de reformado estándar; Kumar y colaboradores concluyen que su modelo conduce a que el horno de reformado se encuentre balanceado en la distribución de temperatura, con la correspondiente elevación en la eficiencia del proceso.
- Asimismo, Challiwala y colaboradores, 2017, analizaron la integración del reformado de metano con vapor con el reformado de metano en seco, por medio de la simulación. Según los resultados de las simulaciones, la integración entre estos procesos puede conducir a la eliminación de la formación de depósitos de carbón en el catalizador y elevada conversión de CO₂ en productos valiosos con un moderado consumo de energía.

De la revisión de literatura se aprecia que los reportes que aplican la herramienta de la simulación han centrado su interés en el análisis de estrategias con mayor aprovechamiento energético, a una disminución en los costos y a un incremento del beneficio económico.

Asimismo, las simulaciones encontradas para el proceso de reformado de gas natural con vapor carecen de una validación explícita con datos históricos de proceso, utilizando pruebas estadísticas como el análisis de varianza (ANOVA) y la prueba F. Por último, la mayoría de las simulaciones han sido efectuadas en un estado estacionario único, sin analizar posibles modos de operación que pueden encontrarse en los datos históricos.

4. Objetivos

4.1 Objetivo General

Analizar la producción de hidrógeno en el horno de reformado de la unidad HCM en operación con carga combinada vapor, gas natural y gases de cola de la unidad de craqueo catalítico UOP1, utilizando una simulación en Aspen Hysys validada con datos históricos de proceso.

4.2 Objetivos Específicos

- Validar la simulación en estado estacionario del horno de reformado en Aspen Hysys por medio de pruebas estadísticas considerando los datos históricos en los diferentes escenarios de operación.

- Detallar los cambios en los perfiles de velocidad de reacción, temperatura y concentración obtenidos en el horno de reformado ocasionados con la inclusión de los gases de cola de la UOPI en la carga de alimentación.
- Identificar escenarios de mayor producción de hidrógeno del horno de reformado en operación con carga combinada de vapor, gas natural y gases de cola de la UOP1, utilizando la simulación en Aspen Hysys.

5. Metodología

5.1 Conformación de una base de datos históricos de proceso para el horno de reformado de la unidad HCM.

Una base de datos históricos para el horno de reformado de HCM (flujos, temperaturas y presiones) considerando la ventana de operación de enero de 2017 a diciembre de 2018 con intervalos de 2 horas, fue conformada a partir de los reportes del sistema de almacenamiento y gestión de datos de medidores de la GRB, denominado *PI*. Los históricos fueron depurados, con lo cual, muestras con valores vacíos o con errores y muestras con respuestas de sensores descalibrados o fuera de línea fueron omitidos de la base de datos; también, los análisis por cromatografía fueron considerados para determinar la composición de los gases de salida del horno. Los rangos intercuartiles fueron considerados en la definición del estado

pseudoestacionario (variación alrededor de un estado estacionario, identificado visualmente sobre la gráfica de dispersión).

5.2 Simulación del horno de reformado en estado estacionario utilizando Aspen Hysys

El horno de reformado fue simulado por medio de un reactor PFR y un reactor de conversión; el PFR consideró las reacciones de reformado de metano, mientras que el reactor de conversión (considerando 100%) fue aplicado para las respectivas reacciones de combustión (Figura 4). Las condiciones operacionales para la simulación fueron establecidas según la condición de diseño de la unidad; el flujo de calor suministrado por la combustión fue ajustado en -49.1 MBTU/hr (Figura 5), con lo cual la temperatura de salida del reformador alcanzó el valor reportado en la condición de diseño (el flujo de gas combustible 3500 lb/hr, aire 62000 lb/h para una relación másica de 17.7 y un exceso de aire de 15.6%). La información geométrica del horno fue utilizada en la codificación de los respectivos objetos para la simulación en Aspen Hysys (longitud de los tubos del horno 39 ft, diámetro interno 0.3542 ft y número de tubos 62).

Las composiciones de los flujos fueron establecidas según análisis de laboratorio realizados en la GRB, contenidos en los datos históricos. También, el paquete termodinámico definido fue el de Peng-Robinson debido a que los compuestos relacionados con la operación corresponden a hidrocarburos simples; diferentes reportes como en Vlădan y *colaboradores*, 2011, Ehteshami & Chan, 2014 y Challiwala y *colaboradores*, 2017, aplican este paquete termodinámico en el análisis del reformado de metano con vapor. La cinética para el reformado fue asumida según el modelo propuesto por Xu & Froment, 1989; los productos y la cinética de reacción fue definida en la sección “Reactions” de Hysys.

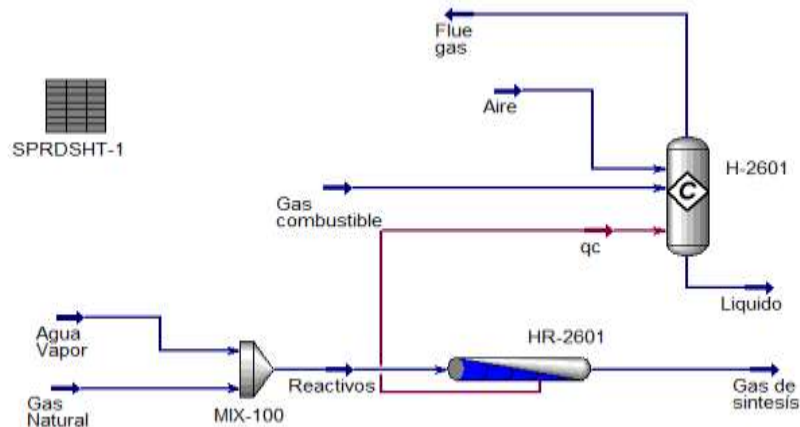


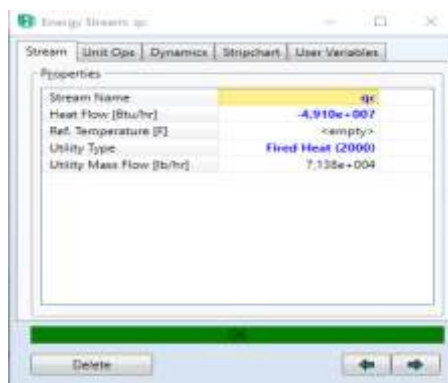
Figura 4. Equipos utilizados en la simulación del reformado de metano; PFR y reactor de conversión utilizados en el reformado y en la combustión, respectivamente.

5.3 Validación estadística de la simulación con datos históricos

Los resultados de la simulación fueron confrontados con los datos históricos. Las variables de operación establecidas en estas muestras fueron definidas en Aspen Hysys para la ejecución de las correspondientes simulaciones en estado estacionario por medio de la aplicación *Workbook* (Figura 7). Posteriormente, los resultados de las simulaciones y los históricos fueron confrontados por medio de una tabla ANOVA y una prueba F, con las hipótesis nulas de diferencia de medias igual a cero y relación entre las varianzas igual a la unidad, respectivamente.

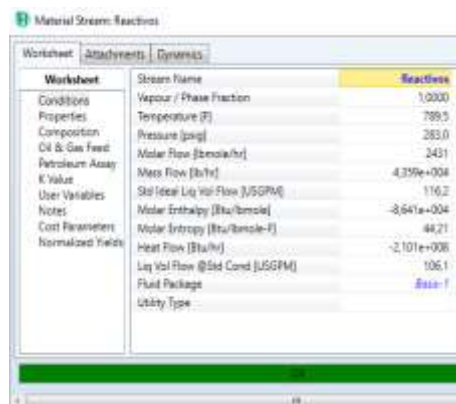
5.4 Simulación de la inclusión de los gases de cola en la mezcla de reformado

La simulación validada fue utilizada para analizar el impacto de la inclusión de los gases de cola en la mezcla a reformado. Un porcentaje del gas natural definido en diseño fue reemplazado por la misma cantidad másica de flujo de cola. El flujo de cola fue definido según la composición dada en la Tabla 2; las temperaturas, flujos, temperaturas y presiones fueron establecidas según diseño del horno. La variación en los perfiles de temperatura, velocidades de reacción y flujos fueron analizados y comparados con los obtenidos en la simulación en la condición de diseño (actividad anterior).



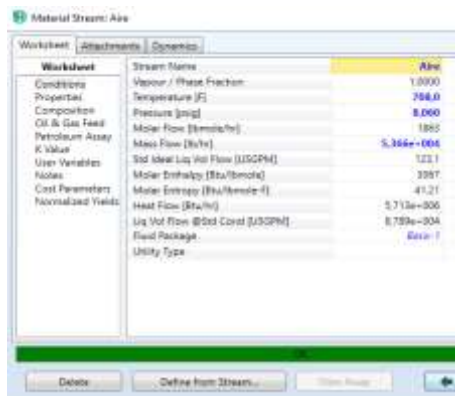
Energy Stream: Properties

Property	Value
Stream Name	RC
Heat Flow [Btu/hr]	-4.910e+007
Ref. Temperature [F]	<empty>
Utility Type	Fired Heat (2000)
Utility Mass Flow [lb/hr]	7.135e+004



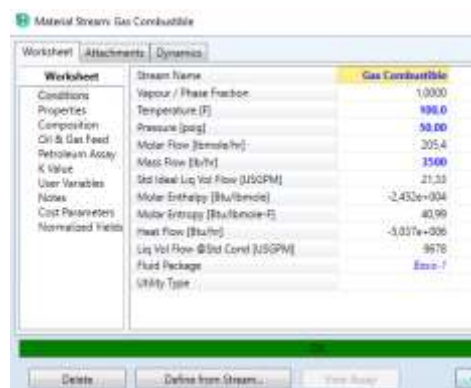
Material Stream: Reactives

Property	Value
Stream Name	Reactives
Conditions	Vapour / Phase Fraction
Properties	Temperature [F]
Composition	Pressure [psig]
Oil & Gas Feed	Molar Flow [lbmole/hr]
Petroleum Assay	Mass Flow [lb/hr]
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [USGPM]
User Variables	Molar Enthalpy [Btu/lbmole-F]
Notes	Molar Entropy [Btu/lbmole-F]
Cost Parameters	Heat Flow [Btu/hr]
Normalized Yields	Liq Vol Flow @ Std Cond [USGPM]
	Fluid Package
	Utility Type



Material Stream: Air

Property	Value
Stream Name	Air
Conditions	Vapour / Phase Fraction
Properties	Temperature [F]
Composition	Pressure [psig]
Oil & Gas Feed	Molar Flow [lbmole/hr]
Petroleum Assay	Mass Flow [lb/hr]
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [USGPM]
User Variables	Molar Enthalpy [Btu/lbmole-F]
Notes	Molar Entropy [Btu/lbmole-F]
Cost Parameters	Heat Flow [Btu/hr]
Normalized Yields	Liq Vol Flow @ Std Cond [USGPM]
	Fluid Package
	Utility Type



Material Stream: Gas Combustible

Property	Value
Stream Name	Gas Combustible
Conditions	Vapour / Phase Fraction
Properties	Temperature [F]
Composition	Pressure [psig]
Oil & Gas Feed	Molar Flow [lbmole/hr]
Petroleum Assay	Mass Flow [lb/hr]
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [USGPM]
User Variables	Molar Enthalpy [Btu/lbmole-F]
Notes	Molar Entropy [Btu/lbmole-F]
Cost Parameters	Heat Flow [Btu/hr]
Normalized Yields	Liq Vol Flow @ Std Cond [USGPM]
	Fluid Package
	Utility Type

Material Stream: Reactores

Component	Mass Flow
Methane	3378.4104
Hydrogen	0.0000
Ethane	857.0022
Propane	0.0000
Butane	182.8299
Pentane	0.0000
Hexane	0.0000
Heptane	0.0000
Octane	0.0000
Nonane	0.0000
Decane	0.0000
Undecane	0.0000
Dodecane	0.0000
Tridecane	0.0000
Tetradecane	0.0000
Pentadecane	0.0000
Hexadecane	0.0000
Heptadecane	0.0000
Octadecane	0.0000
Nonadecane	0.0000
Eicosane	0.0000
Arane	0.0000
Argon	0.0000
Helium	0.0000
Neon	0.0000
Fluorine	0.0000
Chlorine	0.0000
Bromine	0.0000
Iodine	0.0000
Sulfur	0.0000
Phosphorus	0.0000
Carbon	0.0000
Nitrogen	0.0000
Oxygen	0.0000
Water	0.0000
Ammonia	0.0000
Hydrogen Sulfide	0.0000
Methanol	0.0000
Ethanol	0.0000
Propanol	0.0000
Butanol	0.0000
Pentanol	0.0000
Hexanol	0.0000
Heptanol	0.0000
Octanol	0.0000
Nonanol	0.0000
Decanol	0.0000
Undecanol	0.0000
Dodecanol	0.0000
Tridecanol	0.0000
Tetradecanol	0.0000
Pentadecanol	0.0000
Hexadecanol	0.0000
Heptadecanol	0.0000
Octadecanol	0.0000
Nonadecanol	0.0000
Eicosanol	0.0000
Arane	0.0000
Argon	0.0000
Helium	0.0000
Neon	0.0000
Fluorine	0.0000
Chlorine	0.0000
Bromine	0.0000
Iodine	0.0000
Sulfur	0.0000
Phosphorus	0.0000
Carbon	0.0000
Nitrogen	0.0000
Oxygen	0.0000
Water	0.0000
Ammonia	0.0000
Hydrogen Sulfide	0.0000
Methanol	0.0000
Ethanol	0.0000
Propanol	0.0000
Butanol	0.0000
Pentanol	0.0000
Hexanol	0.0000
Heptanol	0.0000
Octanol	0.0000
Nonanol	0.0000
Decanol	0.0000
Undecanol	0.0000
Dodecanol	0.0000
Tridecanol	0.0000
Tetradecanol	0.0000
Pentadecanol	0.0000
Hexadecanol	0.0000
Heptadecanol	0.0000
Octadecanol	0.0000
Nonadecanol	0.0000
Eicosanol	0.0000

Total: 42507.75585 lb/hr

Material Stream: Gas Combustible

Component	Mass Flow
Methane	2394.8021
Hydrogen	51.3562
Ethane	111.4887
Propane	152.5122
Butane	46.2417
Pentane	46.8874
Hexane	0.0000
Heptane	0.0000
Octane	0.0000
Nonane	0.0000
Decane	0.0000
Undecane	0.0000
Dodecane	0.0000
Tridecane	0.0000
Tetradecane	0.0000
Pentadecane	0.0000
Hexadecane	0.0000
Heptadecane	0.0000
Octadecane	0.0000
Nonadecane	0.0000
Eicosane	0.0000
Arane	0.0000
Argon	0.0000
Helium	0.0000
Neon	0.0000
Fluorine	0.0000
Chlorine	0.0000
Bromine	0.0000
Iodine	0.0000
Sulfur	0.0000
Phosphorus	0.0000
Carbon	0.0000
Nitrogen	0.0000
Oxygen	0.0000
Water	0.0000
Ammonia	0.0000
Hydrogen Sulfide	0.0000
Methanol	0.0000
Ethanol	0.0000
Propanol	0.0000
Butanol	0.0000
Pentanol	0.0000
Hexanol	0.0000
Heptanol	0.0000
Octanol	0.0000
Nonanol	0.0000
Decanol	0.0000
Undecanol	0.0000
Dodecanol	0.0000
Tridecanol	0.0000
Tetradecanol	0.0000
Pentadecanol	0.0000
Hexadecanol	0.0000
Heptadecanol	0.0000
Octadecanol	0.0000
Nonadecanol	0.0000
Eicosanol	0.0000

Total: 1500.00000 lb/hr

Figura 5. Definición flujos y composiciones en los reactores PFR y de conversión

Reaction Rate

Component	Forward Order	Reverse Order
Methane	1.00	0.000
Hydrogen	1.00	0.000
CO	0.000	0.000
CO2	0.000	0.000
Water	0.000	0.000

Denominator: 2

Reaction Rate

Component	Forward Order	Reverse Order
Methane	1.00	0.000
Hydrogen	1.00	0.000
CO	0.000	0.000
CO2	0.000	0.000
Water	0.000	0.000

Denominator: 2

Figura 6. Definición reactor de conversión para la combustión en el horno.

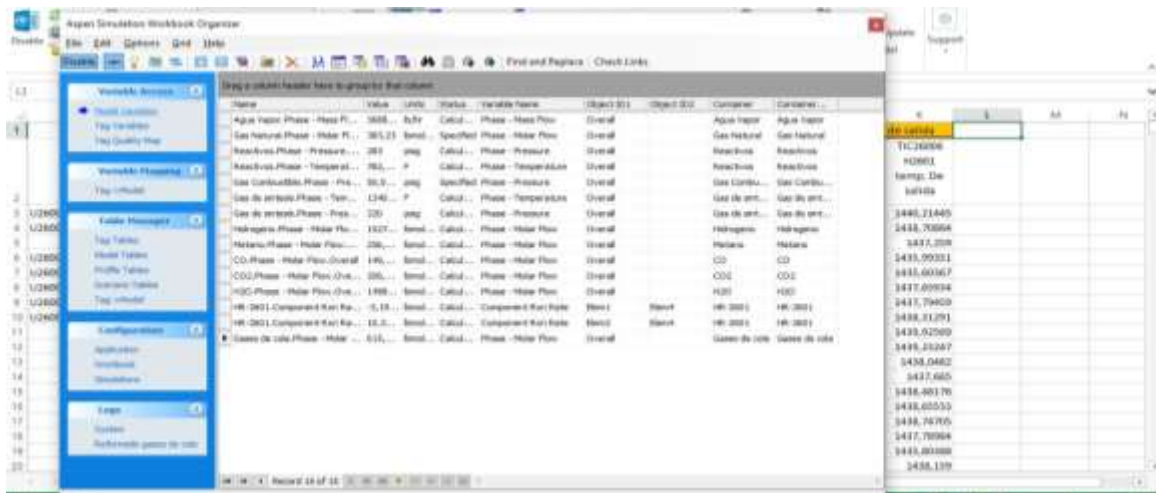


Figura 7. Aplicación Workbook utilizada en la validación del horno de reformado codificado en Hysys.

5.5. Identificación y análisis de los escenarios de producción de hidrógeno según las proporciones de gases de cola en la carga combinada.

El desempeño operacional del horno de reformado considerando una carga combinada de vapor, gas natural y gases de cola de la UOP1 fue analizado a partir de la simulación validada; el arreglo de objetos (PFD) utilizado en esta etapa consideró la alimentación de los gases de cola según la Figura 8. La composición del gas de cola fue definida según la Tabla 2. Diferentes relaciones entre la carga habitual (vapor + gas natural) y el flujo adicionado (gases de cola de la UOP1) fueron consideradas durante las simulaciones; los intervalos entre 20000 y 40000 Lb/h, 3500 y 5500 Lb/h y una relación entre 1 y 10 fueron considerados para el flujo de vapor, el flujo de gas natural y la relación gas natural/gas de cola. Asimismo, la operación del horno de reformado consideró variaciones en el flujo de vapor utilizado y en el flujo de calor al reactor PFR. Los desempeños y los perfiles de concentración a lo largo de los tubos del horno de

6. Resultados

6.1 Depuración y análisis base de datos de históricos

La base de datos de variables de proceso para el horno de reformado de HCM comprendieron los años 2017 y 2018 con muestras cada 2 horas de operación; un total de 8748 muestras conformaron la base de históricos inicial (Figura 9a). Estos datos fueron depurados, con lo cual las muestras con valores negativos de flujos o con valores alfanuméricos (“[-11059] No Good Data For Calculation” o “I/O Timeout”) fueron eliminadas de la base; asimismo, los valores de flujo de gas natural a reformado por debajo de 85000 y por encima de 130000 scfh (*standard cubic feet per hour*) fueron eliminados debido al rango intercuartíl (Figura 9b). Después de la depuración la base fue reducida a un tamaño de 7783 muestras (Figura 9c).

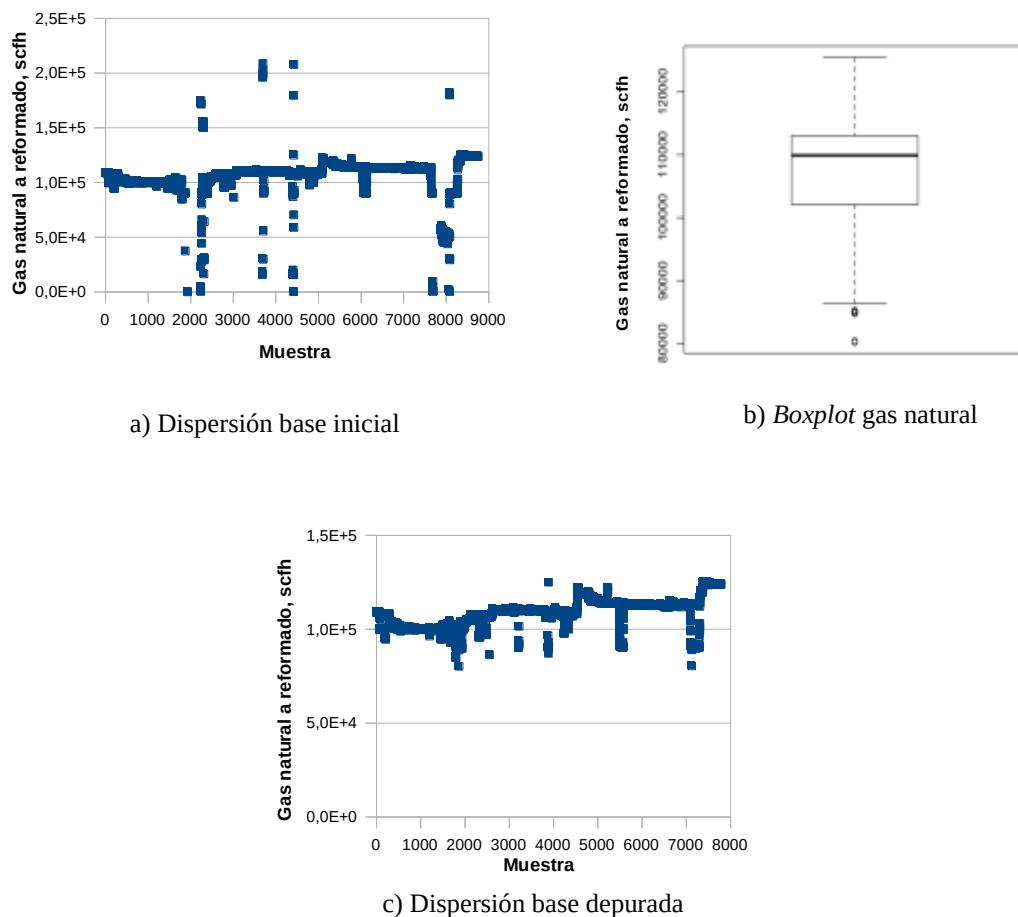


Figura 9. Gas natural a reformado antes y después de la depuración de la base de datos históricos.

En la base de datos de históricos se presentan 69 y 169 datos cromatográficos de los gases a reformado (entrada a HCM) y del gas de síntesis (salida del horno), respectivamente; las frecuencias de medición de la composición del gas natural a reformado y del gas reformado fue de 3 y 7 veces por mes, respectivamente, durante la ventana. Las Figuras 10a-b muestran las tendencias de las composiciones para el metano, en el gas entrada a HCM, y para el hidrógeno efluente del horno. Según la Figura 10a, la composición molar de metano en el gas natural a HCM en los años 2017 y 2018 correspondió a 95% (línea punteada); la producción de hidrógeno

en la ventana de operación registró un valor promedio de 76% molar base seca (Figura 10b, línea punteada). Estos valores se encuentran cercanos a los de diseño de la unidad (ver siguiente sección)

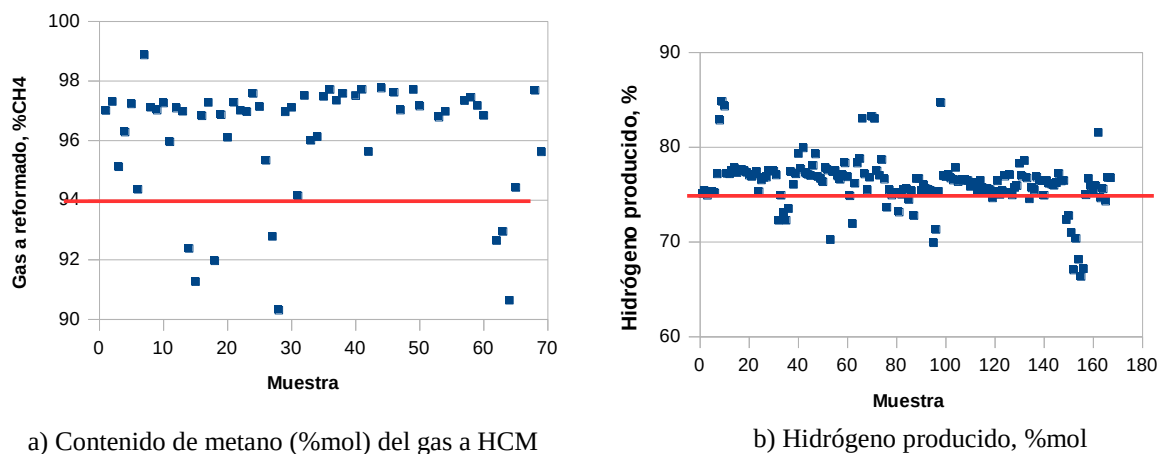


Figura 10. Contenido de metano en el gas a HCM e hidrógeno producido durante la ventana de operación.

6.2 Simulación en estado estacionario.

La simulación para el reformador fue desarrollada según lo definido en la metodología, definiendo las condiciones de diseño reportadas para la unidad HCM. El PFD desarrollado para la simulación en Hysys es presentado en la Figura 11. Los resultados obtenidos con el reformador, simulado como un PFR (HR-2601, Figura 11), son mostrados en las Figuras 12-13. Las Figuras 12a-d muestra los perfiles longitudinales de temperatura, flujos volumétricos, flujos másicos y de composiciones en el PFR. La Figura 12a reporta un incremento en la temperatura resultante de la transferencia de calor desde el horno (reactor de conversión H-2601, Figura 11);

este flujo de calor se suministra en contracorriente con el flujo de reactivos en el PFR y es utilizado en las reacciones de reformado (1–2). Las Figura 12b-c exhiben un incremento en los perfiles de flujos volumétrico y másico para el caso de los productos H_2 , CO_2 y CO , mientras que describe una disminución en los respectivos perfiles para los reactivos metano y agua; el incremento en el flujo volumétrico resulta de una combinación entre el aumento en el flujo molar, por efecto de la estequiometría, y el aumento en la temperatura producto del suministro de energía por parte de la combustión (las reacciones de reformado requieren 371 kJ por mol de metano consumido según resultados obtenidos con Hysys y por Posada & Manousiouthakis, 2005). Las tendencias en estos perfiles longitudinales del PFR se encuentran en concordancia con diferentes simulaciones reportadas en la literatura (ver Singh *et al.*, 2014 y Abbas *et al.*, 2017).

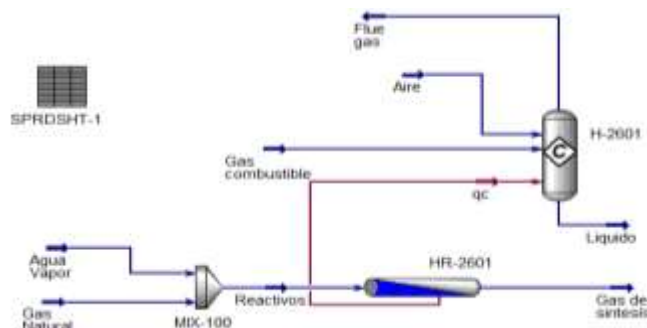
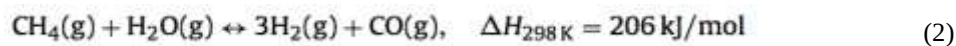
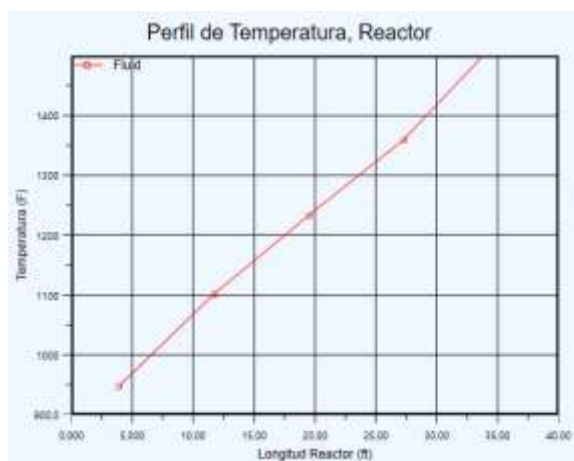


Figura 11. Diagrama de operación establecido en Hysys para la simulación del horno de HCM.

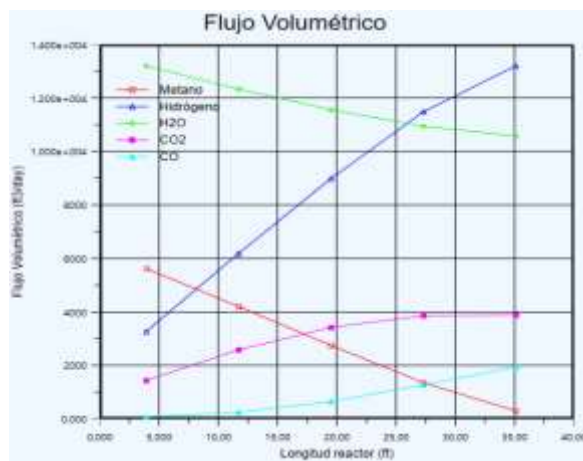
La influencia de la estequiometría y del peso molecular en los perfiles hace que la pendiente de disminución en el flujo másico del agua sea mayor que la correspondiente para el metano (Figuras 12c-d); la pendiente de consumo es más marcada para el metano en términos de flujos volumétricos (Figura 12b) debido al exceso de vapor de agua en la mezcla de reacción (vapor/gas natural =7).



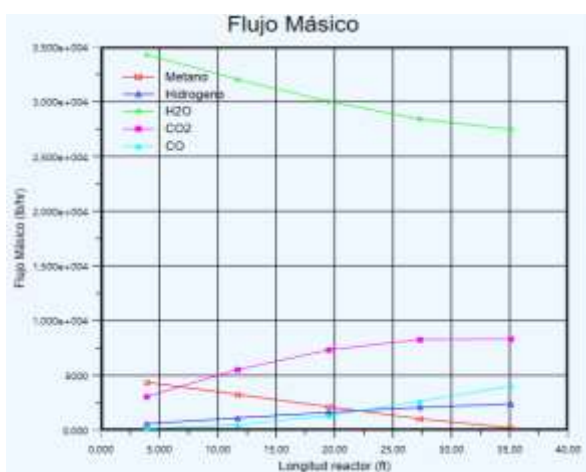
Las Figuras 13a-b presentan los perfiles de las velocidades de reacción. Según la Figura 13a, la reacción 1 muestra su mayor velocidad a la entrada del horno y disminuye con el avance en la longitud del PFR. Por su parte, la reacción 2 presenta un incremento en su velocidad a partir de la entrada del horno (Figura 13a). Las tendencias de las reacciones 1 y 2 con la longitud coinciden con el aumento en la temperatura (Figura 12a) a lo largo de la longitud de los tubos (Hou & Hughes, 2001; Singh *et al.*, 2014; chaliwala *et al.*, 2017; Amran *et al.*, 2017; Rajesh *et al.*, 2000; Abbas *et al.*, 2017; Singh *et al.*, 2014).



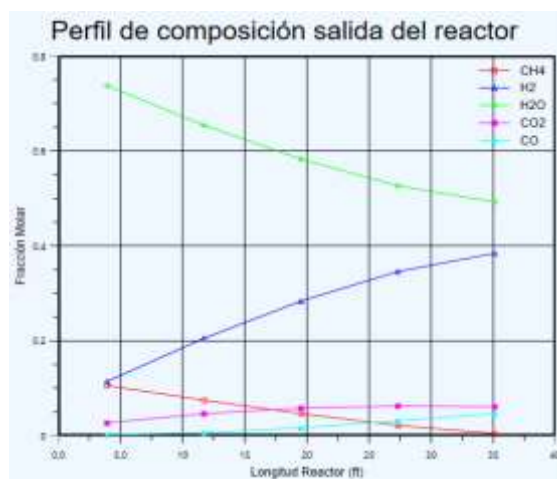
(a) Perfil de Temperatura



(b) Perfil de flujos volumétricos



(c) Perfil de flujos másicos



(d) Perfil de composición molar

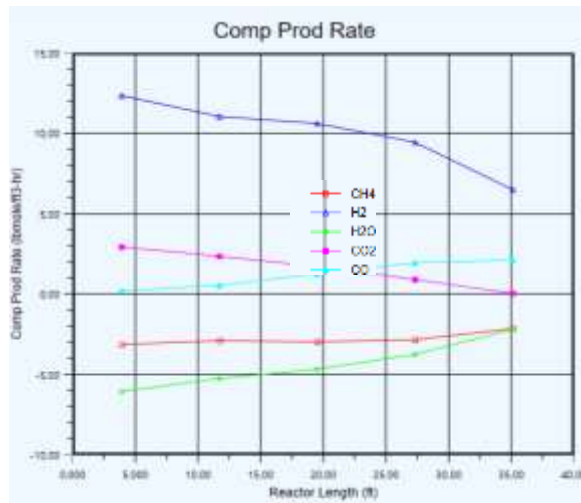
Figura 12. Perfiles de temperatura y flujo obtenidos en la simulación del horno según datos de diseño de horno de HCM.

En la condición de diseño, la velocidad de la reacción 1 cambia de signo a partir de los 36 ft de longitud del PFR, lo cual indica una disminución de la generación de H_2 por favorecimiento de la dirección reversible; a pesar del favorecimiento de la reacción reversible, la generación de H_2 es positiva en el resto de la longitud del PFR debido a la reacción 2 (Figura 13b). La dirección reversible afecta la tendencia de CO_2 , el cual pasa de producción a consumo (Figura 13b) a partir de los 36 ft; esta disminución en la selectividad hacia CO_2 coincide con los reportes de literatura

(Hou & Hughes, 2001). Debido a lo anterior, el perfil de flujo de CO_2 presenta una concavidad, disminuyendo a partir de los 36 ft (Figuras 12b-d); esta disminución en el flujo de CO_2 coincide con los resultados obtenidos por Abbas *et al.*, 2017, en experimentos efectuados a nivel de planta piloto.



(a) Perfil de velocidades de reacción



(b) Perfil de velocidades de reacción por componente

Figura 13. Perfiles de velocidad de reacción y composición obtenidos en la simulación del horno según datos de diseño de horno de HCM.

La velocidad de generación de H_2 disminuye con el avance en la longitud de la tubería (Figura 13b), debido a la disminución en la velocidad de la reacción 1; la reacción 1 presenta un mayor aporte en la generación de hidrógeno debido a su coeficiente estequiométrico (aporta 0.33 moles de H_2 más que la reacción 2 por cada mol de metano consumido). La disminución en la generación de H_2 no impacta en el perfil de consumo de metano, el cual permanece aproximadamente constante hasta los 30 ft de longitud del PFR (Figura 13b), como consecuencia del coeficiente estequiométrico unitario en cada reacción. A partir de los 30 ft, el consumo de

metano disminuye debido a la disminución en la velocidad de la reacción 2, provocada por un aumento en el perfil de temperatura por encima de 1500 °F; a partir de los 1500 °F la reacción 2 incrementa su conversión en la dirección reversible (Hou & Hughes, 2001). A diferencia del consumo de CH₄, el perfil de consumo de agua se presenta una tendencia decreciente (Figura 13b) debido al incremento en la velocidad de reacción 2, la cual requiere 1 mol de agua menos que la reacción 1.

La Tabla 3 presenta la comparación entre la información para la condición de diseño del reformado en la unidad HCM y los resultados obtenidos por la simulación desarrollada en Hysys; la Figura 14 muestra las condiciones de salida y la composición del gas de síntesis obtenido del PFR. Según la Tabla 3, la cantidad de H₂ generado y la cantidad de CH₄ consumido son reproducidos por la simulación con errores del 10% y 60%, respectivamente; sin embargo, los errores absolutos en las predicciones de estos flujos son bajos (136 lbmol/h y 22 lbmol/h para metano e hidrógeno, respectivamente) comparados con las magnitudes de los flujos manipulados. Los errores reportados en la reproducción de la condición de diseño son aceptables, considerando que el horno de reformado fue representado por medio de dos reactores acoplados térmicamente (Amran *et al.*, 2017; Abbas *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2015; Singh *et al.*, 2014), lo cual omite efectos de la distribución geométrica, coeficientes de transferencia de calor y zonas de turbulencia.

Tabla 3.

Comparación rendimientos de diseño y resultados de simulación. Fuente: Autor.

Flujo, Lbmol/hr	Diseño	Simulación	Error abs (%)
CH ₄	36.24	14.13	22.11 (60%)

Flujo, Lbmol/hr	Diseño	Simulación	Error abs (%)
CO ₂	199.13	189.39	9.91 (5%)
CO	102.53	144.27	38.66 (41%)
H ₂	1326.72	1190.39	136.33 (10%)

Stream Name	Gas de síntesis
Vapor / Phase Fraction	1.0000
Temperature [F]	1328
Pressure [psig]	220.3
Molar Flow [lbmole/hr]	3096
Mass Flow [lb/hr]	4.359e+004
Std Ideal Liq Vol Flow [USGPM]	160.5
Molar Enthalpy [Btu/lbmole]	-5.169e+004
Molar Entropy [Btu/lbmole-F]	64.26
Heat Flow [Btu/hr]	-1.607e+006
Liq Vol Flow @Std Cond [USGPM]	160.1
Units Package	Flow-1

Methane	14.1268
Hydrogen	1190.3938
Ethane	22.8472
Ethylene	0.0000
Propane	4.1461
Propene	0.0000
SO ₂	0.0000
Argon	0.0000
H ₂ O	15.046121
n-Butane	0.2130
i-Butane	0.0000
i-Pentane	0.0000
n-Pentane	0.0000
n-Hexane	0.0000
CO ₂	189.3919
CO	144.2749
Nitrogen	6.7210
H ₂ S	0.0000
Oxygen	1.0003
Cyclopentene	0.0000
1-Butene	0.0000

Figura 14. Condiciones de salida y composición del gas de síntesis según simulación.

6.3 Validación con datos históricos.

La validación de la simulación fue realizada utilizando 1380 muestras de las 7783 disponibles en la base de históricos; esto debido a los tiempos requeridos por simulación. El tiempo de muestreo de los datos cromatográficos fue cada 3 días; por lo cual, para la comparación con la simulación se asumió concentración constante entre los días de muestreo cromatográfico. La simulación fue ejecutada utilizando la herramienta *Workbook* que comunica los programas Excel y Hysys. Los resultados del porcentaje molar de H₂ obtenidos por la simulación fueron comparados con los 169 valores calculados a partir de análisis cromatográfico (Figura 10b). El gráfico de paridad, que compara los %H₂ de la simulación y los históricos, es mostrado en la Figura 15. Según esta figura, los datos históricos presentan una mayor dispersión comparada con

la reportada por la simulación; los datos históricos utilizados se encuentran en el rango entre 70 y 80% en mol de generación de H_2 , mientras que la simulación reporta valores entre 74 y 76% molar de composición del gas de síntesis. La tendencia mostrada en el gráfico de paridad indica que la simulación presenta resultados con órdenes de magnitud similares a los valores históricos; asimismo, la tendencia indica que la simulación puede reproducir los valores para datos históricos que se encuentren cercanos a una condición de estado estacionario.

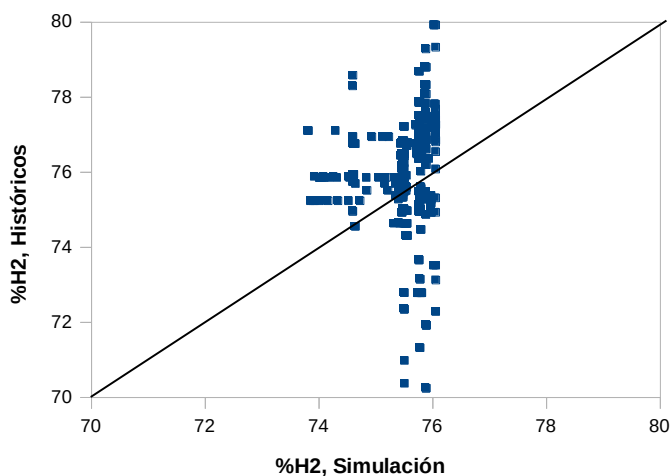


Figura 15. Gráfico de paridad entre los resultados de simulación $\%H_2$ mol (1380 muestras) y los históricos medidos por análisis de cromatografía; existe solapamiento entre puntos en el gráfico.

Los resultados de pruebas estadísticas de validación de hipótesis obtenidos con el software libre R son mostrados en la Figura 16. Según los resultados de esta validación, las hipótesis nulas de igualdad de medias (prueba t, Figura 16a) y de varianzas (prueba F, Figura 16b) son rechazadas debido a sus valores bajos de probabilidad (*p-value*). La no reproducción de valores por parte de Hysys se debe principalmente a muestras con características de operación dinámicas o con eventualidades operacionales no consideradas en la simulación en estado estacionario. La

Figura 17 presenta los gráficos *boxplot* de los datos históricos (1) y de los resultados de simulación (0) para la generación de H_2 ; de este gráfico se deduce que, a partir del rango intercuartíl los históricos exhiben mayor dispersión, la cual es característica de una operación industrial dinámica. A pesar de lo anterior, la Figura 18 muestra que los valores medios en la generación de hidrógeno de los resultados de la simulación (0) se encuentran cercanos a los históricos (1).

```
> with(ValReformado, (t.test(H2_Sim, H2_Hist, alternative='two.sided', conf.level=.95,
+   paired=TRUE)))

Paired t-test

data:  H2_Sim and H2_Hist
t = -6.5056, df = 1379, p-value = 1.08e-10
alternative hypothesis: true difference in means is not equal to 0
95 percent confidence interval:
 -0.6304045 -0.3383009
sample estimates:
mean of the differences
 -0.4843527
```

a) Comparación de medias

```
> var.test(H2 ~ X_1, alternative='two.sided', conf.level=.95, data=ValReformado2)

F test to compare two variances

data:  H2 by X_1
F = 0.020696, num df = 1379, denom df = 1379, p-value = 2.2e-16
alternative hypothesis: true ratio of variances is not equal to 1
95 percent confidence interval:
 0.01862192 0.02300117
sample estimates:
ratio of variances
 0.02069604
```

b) Comparación de varianzas

Figura 16. Test estadísticos de comparación de medias y varianzas entre los resultados de simulación y los datos históricos para % H_2 mol.

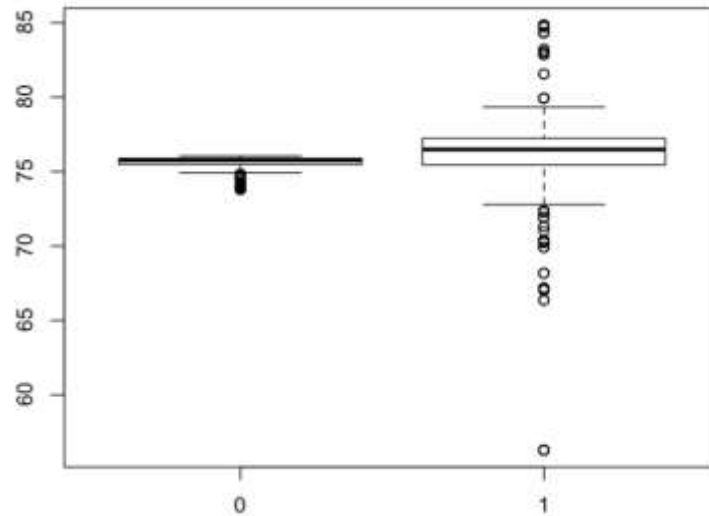


Figura 17. Gráfico *boxplot* de comparación de rangos intercuartiles entre los resultados de simulación (0) y los históricos (1) para H₂ %mol.

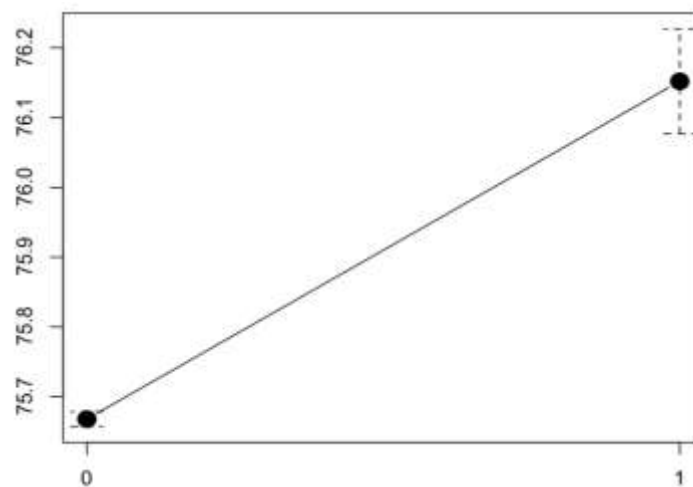


Figura 18. Gráfico de comparación de medias entre los resultados de simulación (0) y los históricos (1) para H₂ %mol.

La Figura 19, que presenta los datos de generación de hidrógeno en orden ascendente, diferencia las zonas de datos atípicos (círculos rojos) basados en el rango intercuartil de las muestras históricas seleccionadas para la validación. De acuerdo con esta figura, aparte de los atípicos, existe una gran cantidad de históricos con valores de generación entre 74.5 y 76, los

cuales pueden ser utilizados para la validación; también, con esta figura es posible afirmar que las tendencias el modelo de simulación construido representan el comportamiento del horno de la unidad HCM. La Figura 20 muestra los resultados de las pruebas estadísticas de hipótesis para medias y varianzas considerando los datos históricos sin atípicos. El resultado de la prueba de medias acepta la hipótesis nula de igualdad de medias entre los históricos y la simulación, sugiriendo que la simulación reproduce los valores y las tendencias de la operación del horno de reformado. En oposición, los resultados de la prueba F rechazan la hipótesis nula de relación de varianza igual a la unidad (Figura 20b); este rechazo de la hipótesis nula en la validación de varianzas es causado por las diferentes eventualidades operacionales. La Figura 21 presenta el gráfico cuartíl-cuartíl que agrupa y ordena las muestras tanto históricas como de simulación en un sólo conjunto; el valor 0 en el eje horizontal representa el valor de la mediana, mientras que los valores negativos y positivos representan la ubicación relativa de las muestras respecto a esta mediana. Con este gráfico es posible afirmar que los valores fluctúan alrededor de una distribución normal (línea diagonal), lo cual valida visualmente la aceptación de la hipótesis nula de igualdad de medias entre los históricos y la simulación. Las fluctuaciones manifiestan la diferencia en las respectivas varianzas.

.

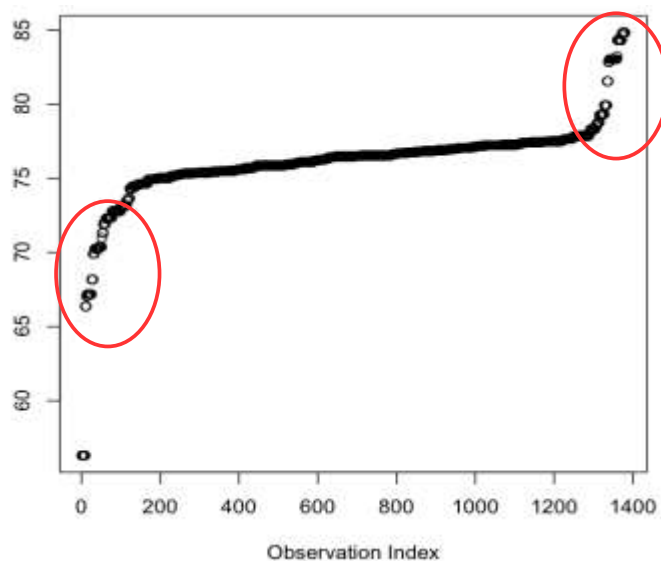


Figura 19. Gráfico de datos históricos ordenados ascendentemente para H2 %mol.

```
> summary(AnovaModel.5)
      Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
X_1      1      0.5  0.5269   2.888 0.0894
Residuals 1997 364.4  0.1825
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

> with(Rem4, numSummary(H2, groups=X_1, statistics=c("mean", "sd")))
      mean      sd data:n
0 75.70263 0.3214197  1352
1 75.73733 0.5899264   647

> oneway.test(H2 ~ X_1, data=Rem4) # Welch test

One-way analysis of means (not assuming equal variances)

data:  H2 and X_1
F = 1.9681, num df = 1.00, denom df = 834.53, p-value = 0.1619
```

a) Anova con varianzas diferentes

```
> with(Rem4, tapply(H2, X_1, var, na.rm=TRUE))
      0      1
0.1033106 0.3480132

> var.test(H2 ~ X_1, alternative='two.sided', conf.level=.95, data=Rem4)

F test to compare two variances

data:  H2 by X_1
F = 0.29686, num df = 1351, denom df = 646, p-value < 2.2e-16
alternative hypothesis: true ratio of variances is not equal to 1
95 percent confidence interval:
 0.2395624 0.3384458
sample estimates:
ratio of variances
 0.2968584
```

b) Prueba F

Figura 20. Pruebas estadísticas considerando muestras de diferente tamaño.

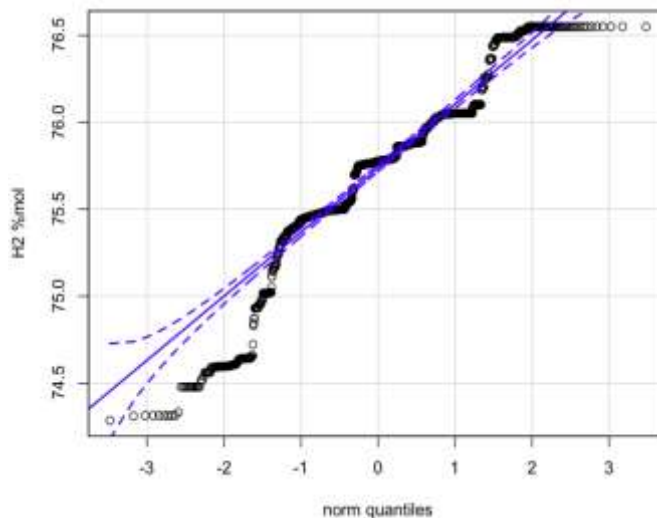


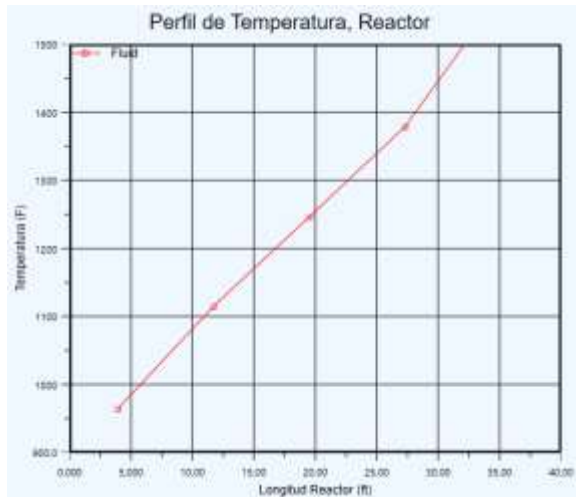
Figura 21. Gráfico cuantil-cuantil de comparación entre las muestras de diferente tamaño.

6.4 Efecto de la inclusión de gases de cola en la reacción de reformado.

Los gases de cola (GC) disponibles en la unidad UOP-I fueron definidos en la simulación como una porción de la carga, junto con el gas natural (GN) y el vapor, conducida a reformado. La Figura 22 presenta los perfiles obtenidos con la inclusión de GC en una relación GN/GC=4 (1340 Lb/h de GC respecto a la carga total GN+GC=6698 Lb/h) manteniendo los mismos valores de flujos másicos, temperaturas y presiones de diseño. Según esta figura, la inclusión de GC influye en un aumento en el perfil de temperatura, alcanzando valores por encima de 1500 °F a los 33 ft de longitud del PFR; con solo flujo de GN la temperatura alcanza los 1500 °F a los 36 ft de longitud del PFR (Figura 12a). Este incremento en la temperatura se explica por el contenido previo de hidrógeno y de CO en el GC alimentado en la mezcla. La cantidad de hidrógeno, 120 Lb/h, y la de CO, 60 Lb/h, en el GC desfavorece las velocidades de las reacciones (Figura 22b) comparado con el caso de diseño (Figura 13a); con esto, en los primeros 2 ft de longitud del PFR, la reacción 2 se efectúa en la dirección reversible generando metano y

agua y liberando energía, la cual se utiliza para el incremento en la temperatura del sistema. De igual forma, la velocidad de la reacción 1 decae a valores nulos en una longitud de PFR menor que en el caso de diseño (Figura 13a); con mezcla de GN y GC en una relación de $GN/GC=4$, la reacción 1 se torna desfavorable en una longitud de 34 ft, lo cual significa 2 ft antes que en el caso de diseño; este favorecimiento de la reacción reversible 1 ayuda en el incremento de la temperatura. Tanto los perfiles de velocidades de reacción, como los de velocidad de producción por componente mantienen sus tendencias en la mezcla GN+GC comparado con el caso de diseño.

Las Figuras 24 y 25 presentan los perfiles de temperatura, velocidades de reacción y flujos obtenidos por simulación para la inclusión de GC en una proporción $GN/GC=1$, considerando la condición de diseño. Según estas figuras, el aumento en la cantidad de gases de cola en la mezcla a reformado, redundará en un incremento en la temperatura del sistema; la temperatura alcanza los 1500 °F en una longitud de 30 ft (Figura 24a). Este aumento se debe a que a mayor cantidad de GC, la reacción reversible 2 domina en un mayor tramo de la parte inicial (Figura 24b); la reacción 2 alcanza valores positivos de reacción a los 4 ft de longitud del PFR. El desfavorecimiento de la reacción 2 al inicio del reformador impacta en una reducción en el perfil de velocidad de generación de hidrógeno (Figuras 23a y 25a). De igual manera, la dirección reversible de la reacción 1 alcanza valores positivos en una longitud de tubería menor (33 ft, Figura 24b).



a) Perfil de temperatura.

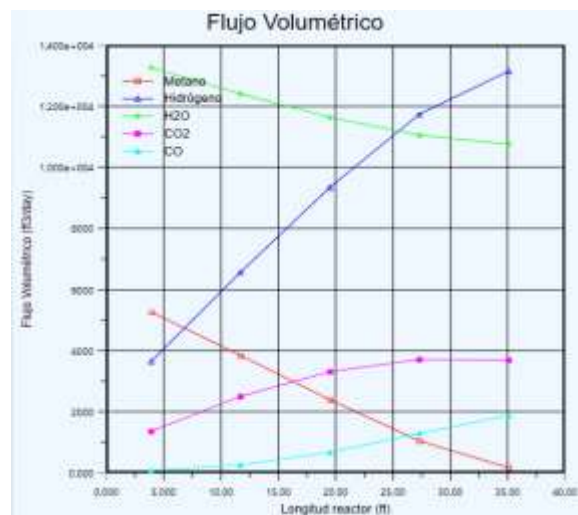


b) Perfil de velocidad de reacción.

Figura 22. Perfiles de temperatura y velocidades de reacción en el PFR con inclusión de gases de cola en una proporción GN/GC=4.

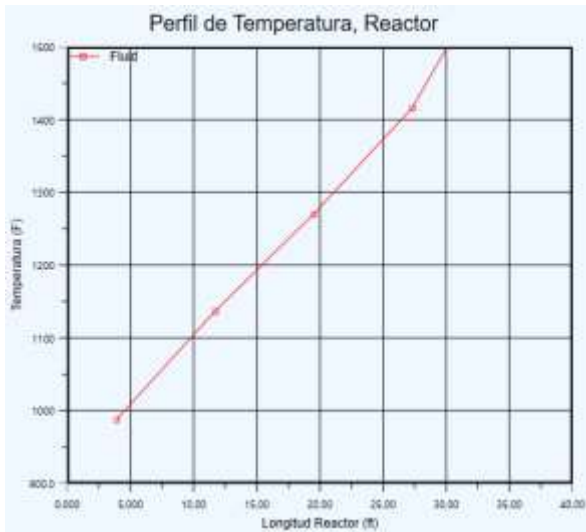


a) Perfiles de producción por componente.

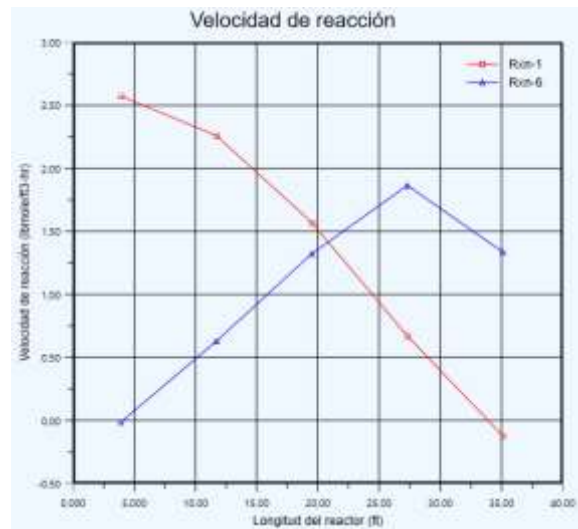


b) Perfiles de flujos volumétricos.

Figura 23. Perfiles de velocidades de producción por componente y de flujo volumétrico en el PFR con inclusión de gases de cola en una proporción GN/GC=4.

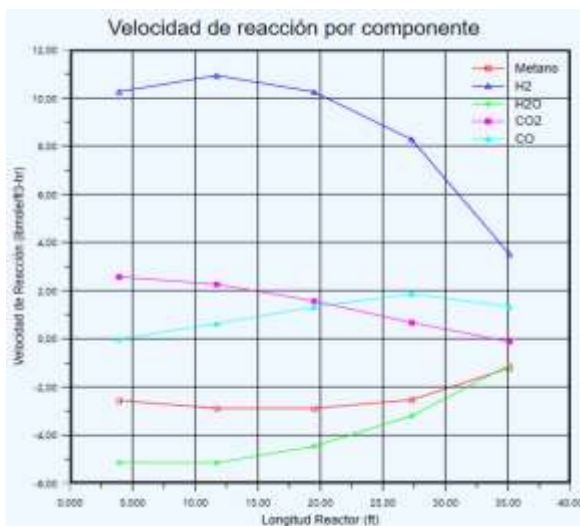


a) Perfil de temperatura.

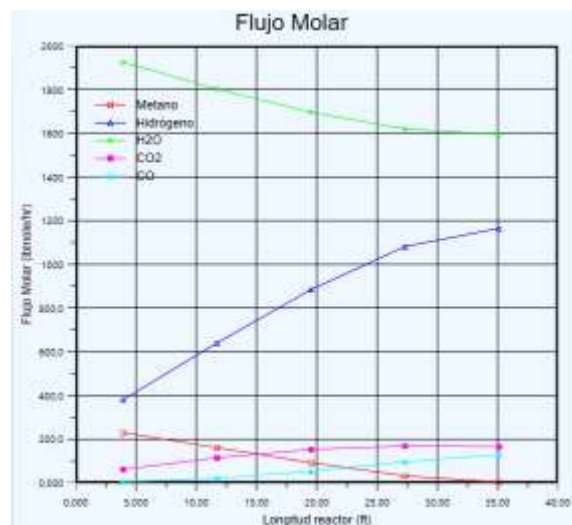


b) Perfil de velocidad de reacción.

Figura 24. Perfiles de temperatura y velocidades de reacción en el PFR con inclusión de gases de cola en una proporción GN/GC=1.



a) Perfiles de producción por componente.



b) Perfiles de flujos molares.

Figura 25. Perfiles de velocidades de producción por componente y de flujo volumétrico en el PFR con inclusión de gases de cola en una proporción GN/GC=1.

La Tabla 4 presenta los valores de los productos de las reacciones de reformado con la inclusión de los gases de cola según resultados de simulación. Según esta tabla, la inclusión de los gases de cola disminuye la generación de hidrógeno en el reformador; por cada disminución en uno del valor de GN/GC, la cantidad de hidrógeno a la salida del reformador disminuye en aproximadamente 7 Lb/h. Esta disminución es baja comparada con los flujos manejados y considerando que la cantidad de metano introducido con la mezcla es menor que con el caso de diseño. El impacto en la disminución del hidrógeno no es marcada con la reducción en la cantidad de metano de la mezcla, debido principalmente a la cantidad de CO alimentada con el GC. Este CO y el H_2 hace que la dirección reversible de la reacción 2 sea favorable en los primeros tramos del reformador, aumentando la cantidad de metano en el gas reaccionante; el metano generado por la reacción reversible 2 conduce a una mayor cantidad de hidrógeno que el contenido en la carga de GC por acción de la reacción directa 1 (diferencia entre los coeficientes estequiométricos). Por otro lado, la reducción en la cantidad de metano con el aumento en el GC de la carga es una consecuencia directa de las composiciones entre el gas de cola y el gas natural (ver composición gases de cola en Tabla 2).

Con lo analizado en esta sección es posible afirmar que la inclusión de los gases de cola en el flujo a reformado en las condiciones de diseño presenta una disminución baja en la generación de hidrógeno en el gas de síntesis, como consecuencia del equilibrio alcanzado por la presencia previa de CO y H_2 en el sistema reaccionante. Este equilibrio conlleva a un mayor perfil de temperatura en el PFR. La siguiente sección analiza el efecto de la inclusión de gases de cola de la UOP-I en un mayor panorama operativo.

Tabla 4.

Comparación rendimientos con mezcla de gases de cola y gas natural según condiciones de diseño.

Flujo, Lbmol/hr	GN	GN/GC=4	GN/GC=1
CH₄	14.1	8.0	2.9
CO₂	189.4	179.9	165.6
CO	144.3	139.6	128.4
H₂	1190.4	1185.0	1165.0

6.5 Superficie operacional con inclusión de gases de cola.

La superficie operacional considerando alimentación de mezcla gases de cola y gas natural fue explorada por medio de la herramienta *CaseStudy* de Aspen Hysys. Las variables consideradas correspondieron a flujo de gas natural a reformado (GN), flujo de gas de cola (GC), vapor de agua a reformado y calor suministrado por la combustión (Q_c); estas variables fueron exploradas en los intervalos 3500 – 5500 Lb/h, 500 – 3500 Lb/h, 20000 – 40000 Lb/h y 39000 – 59000 kBTU/h, respectivamente. Los pasos de avances correspondieron a 500 Lb/h, 500 Lb/h, 5000 Lb/h y 2500 kBTU/h, respectivamente, con lo cual, un total de 1575 puntos fueron calculados sobre la superficie de operación. La Figura 26 muestra los resultados de la generación de hidrógeno según el flujo mezcla de GN+GC (F_{Total}). En esta figura se aprecia un aumento en la generación de hidrógeno con el aumento en el flujo mezcla; los diferentes valores verticales de flujo mezcla constante indican condiciones diferentes en la relación GN/GC, en el flujo de vapor de agua y en Q_c .

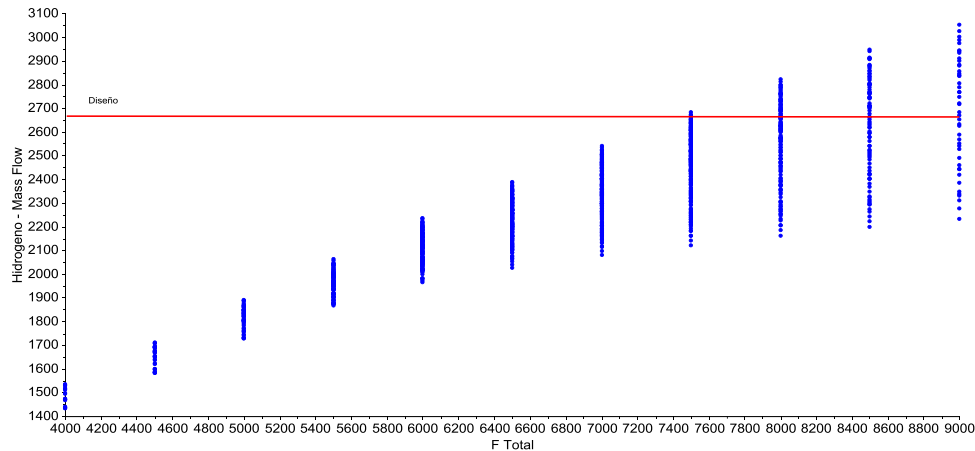


Figura 26. Generación de hidrógeno, Lb/h, con la mezcla gas natural y gases de cola, Lb/h. En la figura se aprecia que existe generación de hidrógeno por encima de la condición de diseño.

También, la Figura 26 representa, con una línea roja, el flujo de hidrógeno obtenido según diseño; de esta línea se infiere que a partir de un valor de 7500 Lb/h de flujo mezcla, F_{Total} , la combinación entre las diferentes condiciones de GN/GC, vapor de agua y Q_c conducen a sobrepasar la producción de H_2 obtenida según diseño; estas diferentes combinaciones pueden ser visualizadas en las Figuras 27–30. Según la Figura 27, el aumento en Q_c incrementa la generación de H_2 , dependiendo de los valores asumidos para las otras variables. El valor requerido para la generación de H_2 según diseño corresponde a -49000 kBTU/h; de la Figura 27 se infiere que a partir de -47500 BTU/h es posible generar una cantidad de H_2 igual o superior a la de diseño. De igual manera, de la Figura 28 es posible deducir que una cantidad de gases de cola superior a 2000 Lb/h supera a la generación de H_2 de diseño; para flujos de gases de cola iguales o superiores a 2000 Lb/h corresponden flujos iguales o superiores a 5500 Lb/h de gas natural (7500 Lb/h de flujo mezcla, Figura 26). Lo anterior muestra que los valores bajos de la relación GN/GC conducen a una mejora en el desempeño en la generación de H_2 según diseño, tal como es mostrado en la Figura 29; según esta figura las relaciones GN/GC inferiores a 3.5

generan las mayores cantidades de H_2 . Por su parte, la Figura 30 presenta la tendencia de la generación de H_2 con el flujo de vapor al reformador; según esta figura, cualquier valor de flujo de vapor al reformador, en el intervalo analizado, puede generar una cantidad de H_2 superior a la de diseño.

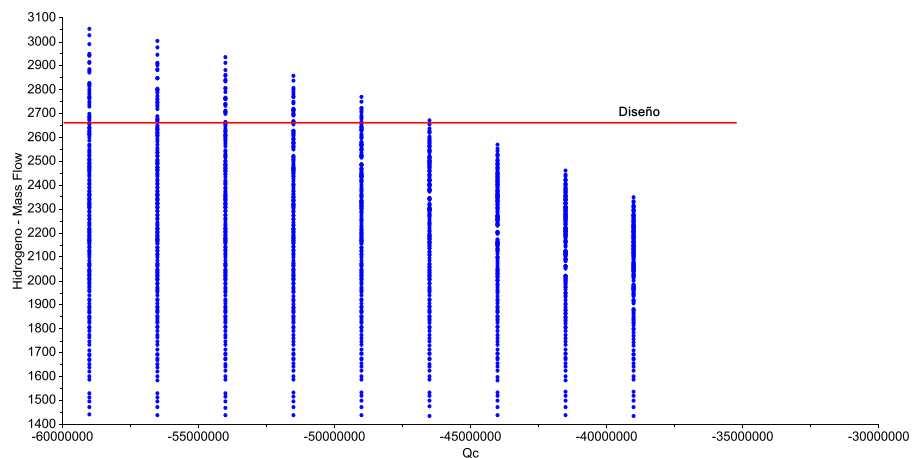


Figura 27. Generación de hidrógeno, Lb/h, en términos del flujo de calor al reformador Q_c , kBTU/h. En la figura se aprecia que existe generación de hidrógeno por encima de la condición de diseño.

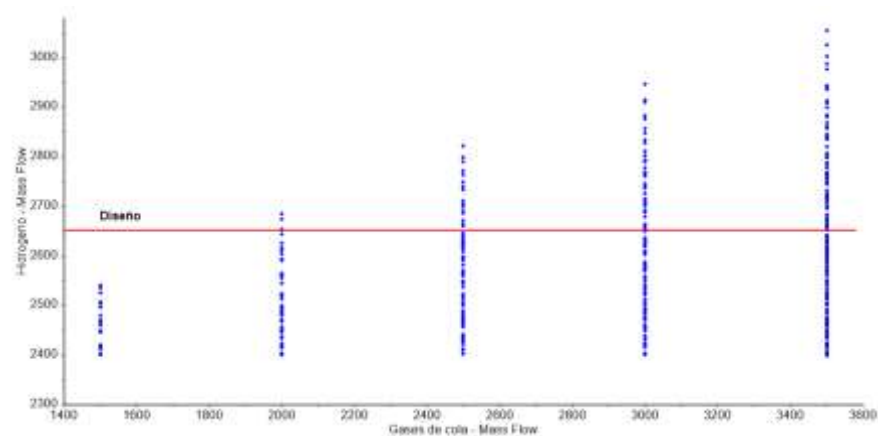


Figura 28. Generación de hidrógeno, Lb/h, en términos del flujo de gases de cola, Lb/h. En la figura se aprecia que existe generación de hidrógeno por encima de la condición de diseño.

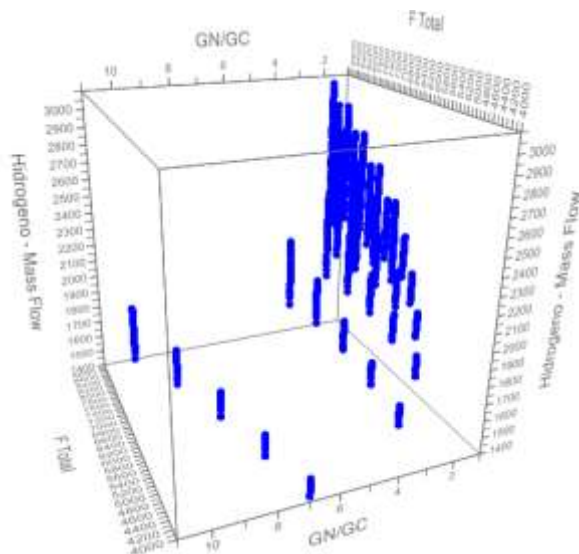


Figura 29. Generación de hidrógeno, Lb/h, en términos del flujo de mezcla gas natural y gases de cola, Lb/h, y la relación GN/GC.

El análisis anterior conduce a definir la región de mayor producción de H_2 (mayor que la de diseño), como aquella que presenta valores de GN/GC, Q_c y GN inferiores de 3.5, 47500 kBTU/h y 5500 Lb/h, respectivamente. Esta región es acotada también definiendo GC en valores superiores a 2000 Lb/h. La Figura 31 ilustra la región de mayor producción de H_2 en términos de la relación GN/GC y el flujo de vapor de agua. Las tendencias de generación de H_2 en la región de mayor producción pueden ser analizadas en términos del algoritmo *kmean*, definiendo 4 agrupaciones o clusters basados en la distancia euclidiana (ecuación 18). La Figura 32 presenta los cuatro clusters en las mismas coordenadas que en la Figura 31; los clusters son ilustrados utilizando diferentes colores y símbolos. De la Figura 32 es posible afirmar que la generación de H_2 se muestra como una curva gaussiana para cada nivel de vapor definido; estas curvas gaussianas tienen la característica común de presentar el pico de mayor generación en la relación GN/GC con valor de 1.57. Asimismo, la Figura 32 permite afirmar que los clusters definen diferentes niveles de conversión para las reacciones de reformado (1–2).

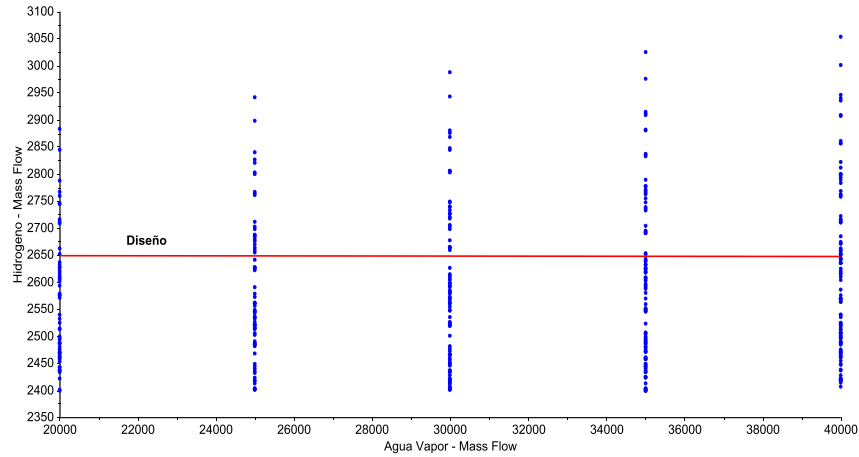


Figura 30. Generación de hidrógeno, Lb/h, en términos del flujo de vapor a reformado, Lb/h. En la figura se aprecia que existe generación de hidrógeno por encima de la condición de diseño.

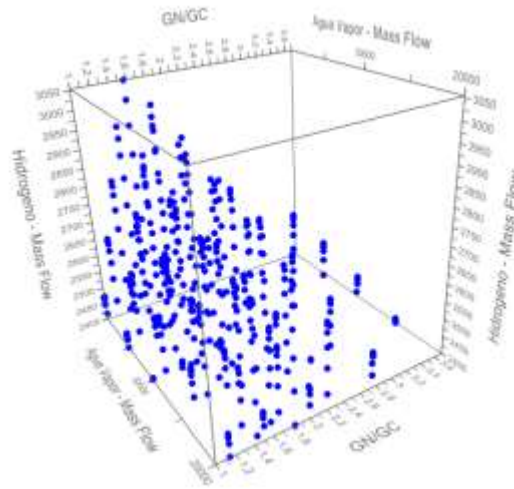


Figura 31. Generación de hidrógeno, Lb/h, en términos del flujo de vapor a reformado, Lb/h, y de valores de la relación GN/GC inferiores a 3.5.

El cluster 0 describe una superficie operacional definida por flujos de GC mayores de 2500 Lb/h, flujos de vapor mayores que 30000 Lb/h y flujos de Qc mayores que 50000 kBTU/h (Figura 34, símbolo cuadrado azul). La Figura 35 muestra que este cluster presenta temperaturas

de salida de gas de síntesis inferiores de 1700 °F, esto a pesar de una cantidad de Q_c superior a la definida en diseño (49000 kBUT/h). La razón de la baja temperatura en el gas de síntesis con las condiciones del cluster 0 radica en la cantidad elevada de flujo de vapor de agua, la cual conduce a valores de conversión elevados para la reacción 1; de las Figuras 33 y 35 se infiere que en el cluster 0 las conversiones obtenidas por la reacción 1, de formación de CO_2 , son las mayores (entre 38% y 60%), mientras que las conversiones reportadas por la reacción 2, de formación de CO , son intermedias entre 36.5% y 59%.

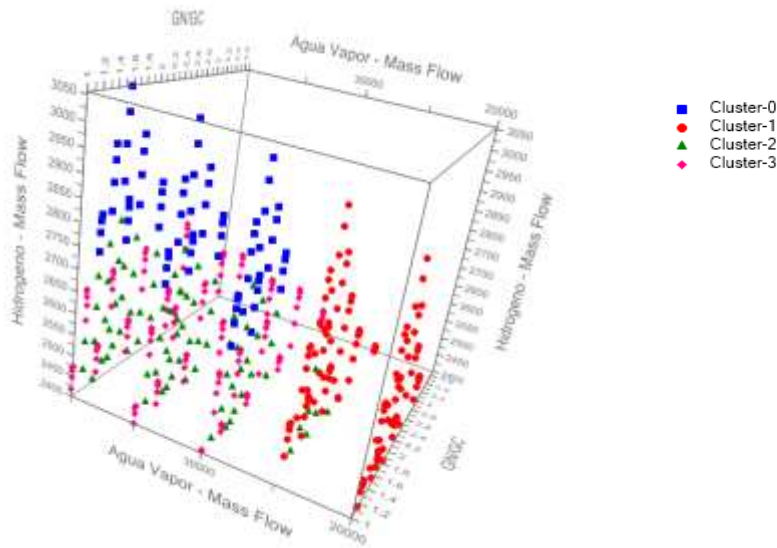


Figura 32. Resultados del algoritmo de agrupación *kmean* con 4 clusters, considerando la región de mayor generación de hidrógeno.

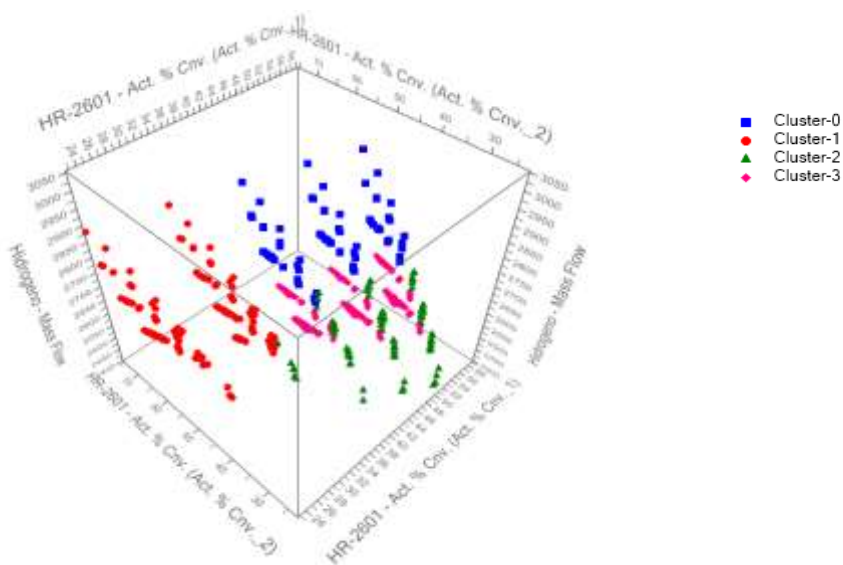


Figura 33. Agrupaciones *kmean* con 4 clusters, considerando la región de mayor generación de hidrógeno para las conversiones reportadas en las dos reacciones de reformado.

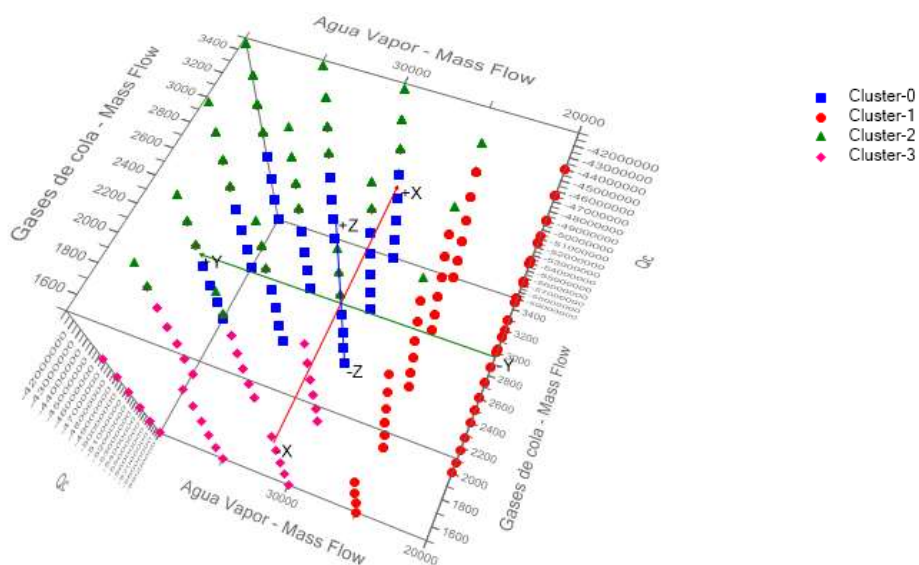


Figura 34. Agrupaciones *kmean* con 4 clusters, considerando la región de mayor generación de hidrógeno para las variables gases de cola, vapor a reformador y Qc.

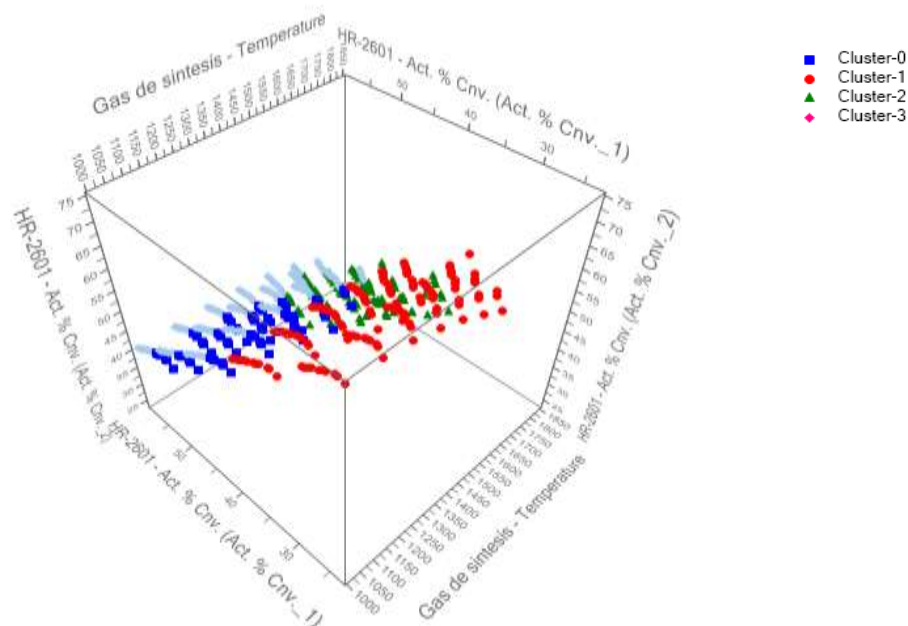
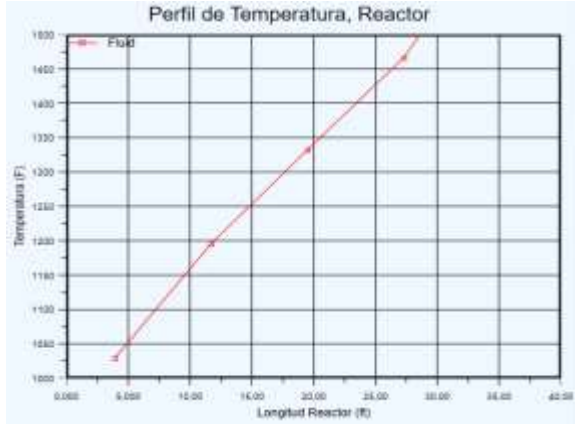


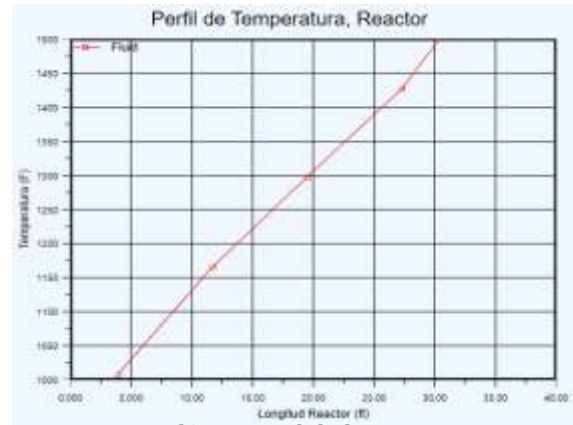
Figura 35. Agrupaciones *kmean* con 4 clusters, considerando la región de mayor generación de hidrógeno para las variables temperatura gas de síntesis, conversión reacción 1 y conversión reacción 2.

Con lo anterior, el cluster 0 reporta los mayores valores de generación de H_2 en la superficie operacional explorada; la Figura 32 presenta el cluster 0 conformando los picos de generación de H_2 en los flujos de vapor de 30000, 35000 y 40000 Lb/h, con valores de Q_c de 59000 kBTU/h y una relación de GN/GC alrededor de 1.57. El aumento en el flujo de vapor en este cluster impacta en un aumento en la generación de H_2 , con una disminución en la temperatura del gas de síntesis (Figura 36). La Figura 37 presenta los perfiles de velocidad de reacción de 1 y 2 en el reformador para los tres picos de mayor generación de H_2 (GN/GC=1.57, Figura 26); según la Figura 37, el aumento en el flujo de vapor impacta en un aumento en la velocidad de la reacción 1 (producción de CO_2) y en una disminución en la velocidad de la reacción 2 (producción de CO); lo anterior es motivado por una disminución en el perfil de temperatura con el aumento del flujo de vapor y en el menor requerimiento energético de la reacción 1 (165 kJ/mol).

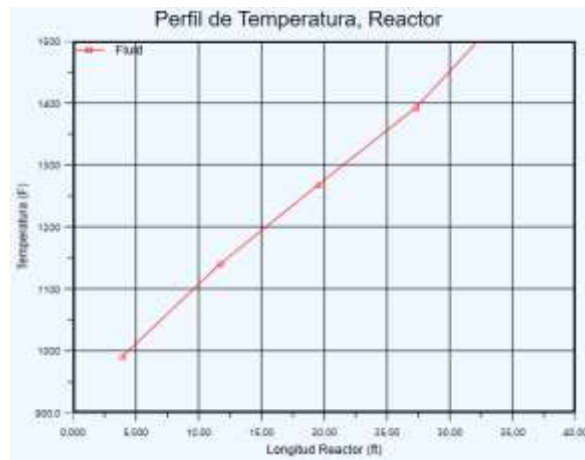
Asimismo, los perfiles de conversión muestran que la reacción 1 es desfavorable en la generación de H_2 a partir de una determinada longitud del reformador. La longitud requerida para el favorecimiento de la reacción reversible 1 (consumo de H_2) resulta mayor con el aumento en el flujo de vapor; para un flujo de 30000 Lb/h de vapor se requieren 30.5 ft de reactor, mientras que para 35000 y 40000 Lb/h se requieren 32.8 y 34.8 ft, respectivamente, para el favorecimiento de la reacción reversible. Con lo anterior, la longitud de reformador restante ocasiona una disminución en la tendencia de producción de H_2 (Figuras 38 y 39); aunque la reacción 2 presenta una velocidad favorable, su menor relación de moles de H_2 producidas (coeficiente estequiométrico 3), no compensa la reacción reversible 1 (coeficiente estequiométrico 4); asimismo, una temperatura superior a 1400 °F favorece la dirección reversible de la reacción 2 (Rxn-2), lo cual puede notarse en la pendiente negativa de la parte final de la curva de conversión en las Figuras 37a-b. En las condiciones de mayor generación de H_2 con un flujo de vapor de 30000 Lb/h, las conversiones corresponden a 49.7 y 58.5% para las reacciones 1 y 2, respectivamente, lo cual conlleva a un flujo de salida del reactor con 2988 Lb/h de H_2 , acompañados de 209.5, 6872, 6862 y 20100 Lb/h de CH_4 , CO_2 , CO y agua, respectivamente, a la salida del reactor. Con 35000 Lb/h de vapor, las reacciones exhiben 44.5 y 51.8% de conversión, respectivamente, lo cual genera 3025 Lb/h de H_2 , junto con 248.5, 7982, 6092 y 24700 Lb/h de CH_4 , CO_2 , CO y agua, respectivamente, a la salida del reformador. Con 40000 Lb/h de vapor, las conversiones corresponden a 38.3 y 46%, respectivamente, generando 3054 Lb/h de H_2 , acompañados de 283.3, 8917, 5432 y 29300 Lb/h de CH_4 , CO_2 , CO y agua, respectivamente, a la salida del reactor.



(a) 30000 Lb/h de vapor



(b) 35000 Lb/h de vapor



(c) 40000 Lb/h de vapor

Figura 36. Perfiles de temperatura en el reformador para los picos de mayor generación de H₂ (GN/GC=1.57, GN=5500 Lb/h, Q_c=-59000 kBTU/h) en el cluster 0.

Por otro lado, el cluster 1 se caracteriza por flujos de vapor inferiores a 25000 Lb/h, exponiendo la mayor generación de H₂ para los valores de GN/GC=1.57, GN=5500 Lb/h y GC=3500 Lb/h (Figura 32). La mayor cantidad de H₂ en este cluster corresponde a 2941 Lb/h, requiriendo 59000 kBTU/h de Q_c; con estas condiciones, la reacción 1 reporta una conversión de 31%, mientras que la reacción 2 reporta una conversión de 66.3% (Figura 33). Asimismo, con las mismas condiciones, pero disminuyendo el vapor a 20000 Lb/h, la generación de H₂ corresponde a 2884 Lb/h, resultante de una conversión de 22.65% para la reacción 1 y una conversión de

75.1% para la reacción 2 (Figura 33); los perfiles de las velocidades de reacción en este cluster son similares a los mostrados en la Figura 37a. A pesar de la elevada conversión de la reacción 2, la estequiometría de la misma hace que la mayor generación de H_2 en el cluster 1 sea inferior a las máximas obtenidas con las condiciones del cluster 0 (mayor conversión de la reacción 1).



(a) 30000 Lb/h de vapor

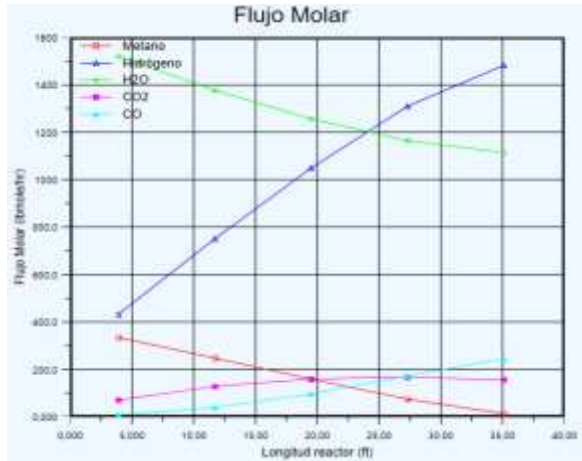


(b) 35000 Lb/h de vapor

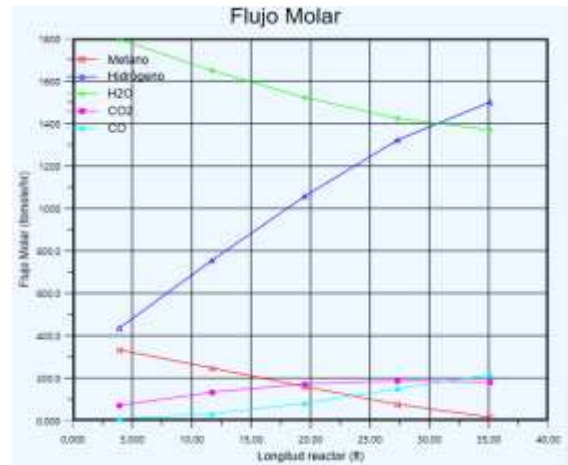


(c) 40000 Lb/h de vapor

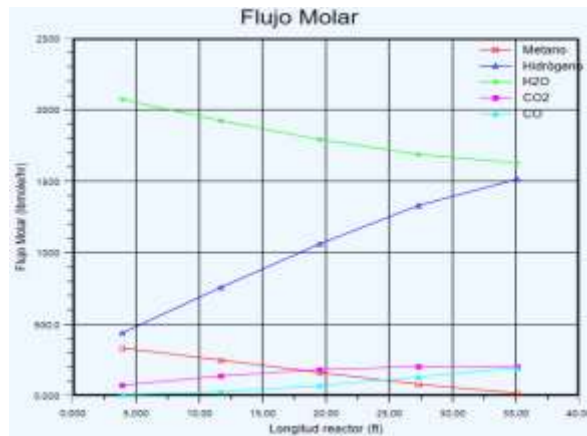
Figura 37. Perfiles de velocidad de reacción en el reformador para los picos de mayor generación de H_2 (GN/GC=1.57, GN=5500 Lb/h, Q_c =-59000 kBTU/h) en el cluster 0



(a) 30000 Lb/h de vapor



(b) 35000 Lb/h de vapor

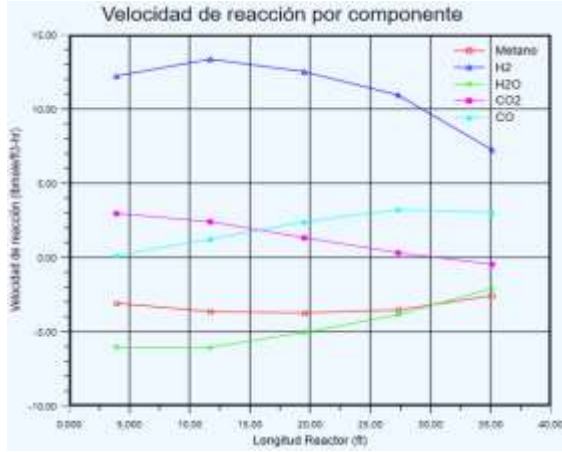


(c) 40000 Lb/h de vapor

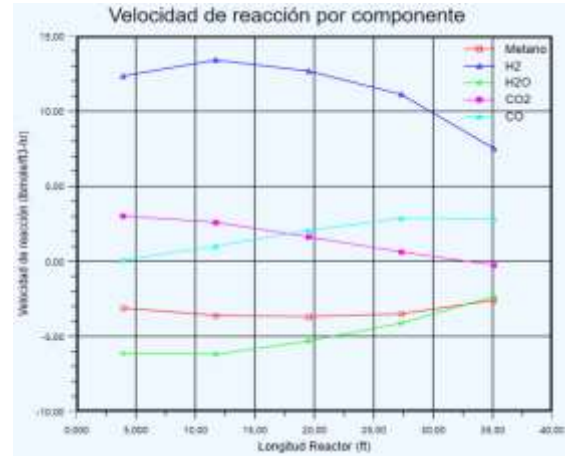
Figura 38. Perfiles de flujo molar por componente en el reformador para los picos de mayor generación de H₂ (GN/GC=1.57, GN=5500 Lb/h, Q_c=-59000 kBTU/h) en el cluster 0.

La mayor conversión de la reacción 2 se debe a los valores elevados de temperatura del sistema (mayores que 1500 °F, Figura 35), ocasionados por bajos flujos de vapor de entrada. Con el dominio de la reacción 2 en este cluster, el punto de mayor generación de H₂ (Figura 32) conduce a 7751 Lb/h de CO, en contraste con una producción de 5569 Lb/h de CO₂ proveniente de la reacción 1; los otros flujos de salida en este punto corresponden a 175.3 Lb/h de CH₄ y 15600 Lb/h de H₂O. Para el punto de mayor producción con 20000 Lb/h de vapor (Figura 32), los otros flujos de salida del reactor corresponden a 144 Lb/h de CH₄ y 11200 Lb/h de agua. La

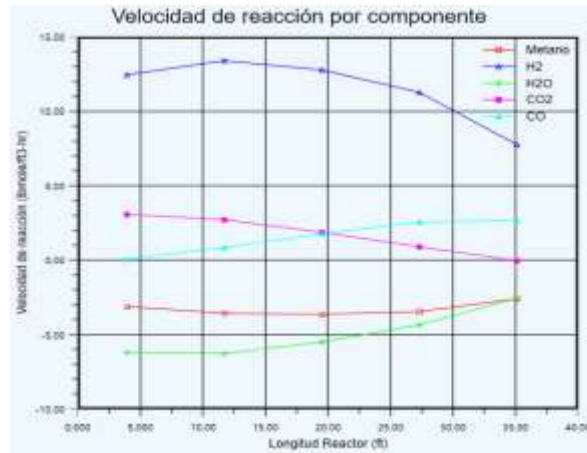
Figura 40 presenta los perfiles de temperatura y conversión para el reformado en los puntos de mayor generación de H_2 ; el perfil de temperaturas en la Figura 40a muestra que la temperatura alcanzada a los 27.5 ft (1550 °F) favorece la dirección reversible de la reacción 1 cuando el flujo de vapor corresponde a 25000 Lb/h (Figura 40b). A partir de esta longitud, la reacción 2 disminuye su velocidad debido también a la temperatura alcanzada por el flujo. Con la disminución en el flujo de vapor a 20000 Lb/h, la temperatura de 1550 °F es alcanzada en una longitud de reformador menor que para un flujo de vapor de 25000 Lb/h; la dirección reversible de la reacción 1 se favorece sobre la dirección directa en una longitud de 24 ft (Figura 40c). Con el menor flujo de vapor, la disminución en la velocidad de la reacción 2 es mayor a partir de los 27.5 ft.



(a) 30000 Lb/h de vapor



(b) 35000 Lb/h de vapor



(c) 40000 Lb/h de vapor

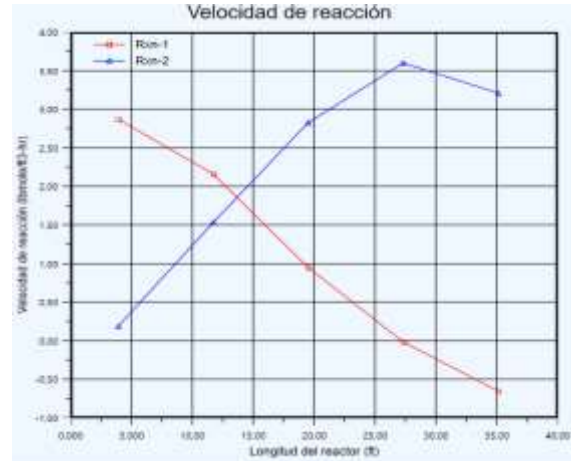
Figura 39. Perfiles de velocidad de reacción por componente en el reformador para los picos de mayor generación de H_2 ($GN/GC=1.57$, $GN=5500$ Lb/h, $Q_c=-59000$ kBTU/h) en el cluster 0.

De otro lado, algunos puntos del cluster 2 igualan o superan la generación de H_2 reportada por diseño (2650 Lb/h), utilizando valores de flujo de vapor superiores a 30000 Lb/h. Este cluster se caracteriza por aplicar valores bajos de Q_c , inferiores o iguales al de diseño de 49000 kBTU/h (Figura 34), con lo cual reporta las menores temperaturas para el gas de síntesis (Figura 35). El mayor valor de H_2 obtenido en este cluster corresponde a 2768 Lb/h, resultado de una conversión

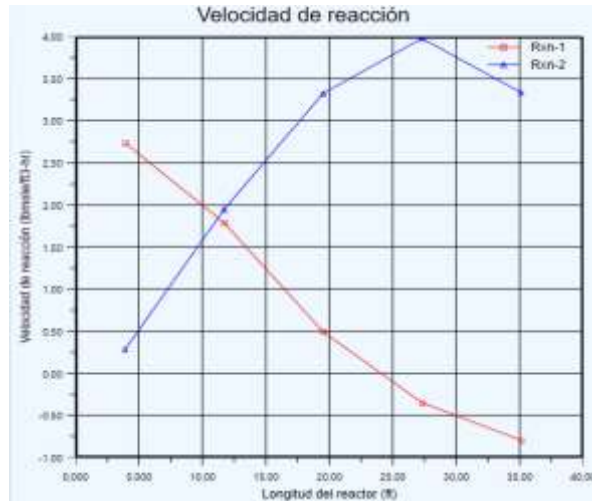
de 50.7% para la reacción 1 y 32.98% para la reacción 2, ocasionadas con un flujo de vapor de 40000 Lb/h, $Q_c=49000$ kBTU/h, $GN/GC=1.57$, $GN=5500$ Lb/h y $GC=3500$ Lb/h.



(a) 25000 Lb/h de vapor



(b) 25000 Lb/h de vapor



(c) 20000 Lb/h de vapor

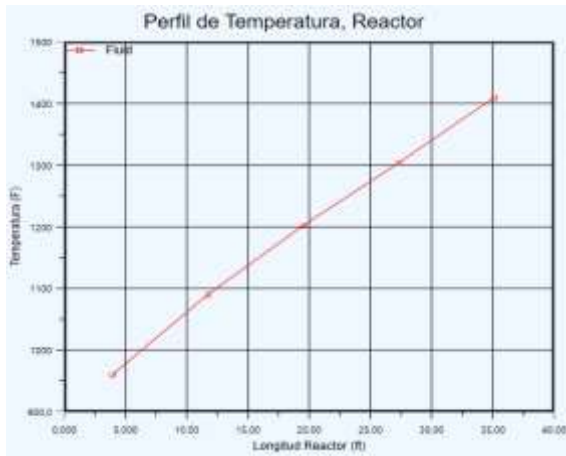
Figura 40. Perfiles de temperatura y velocidad de reacción en el reformador para los picos de mayor generación de H_2 ($GN/GC=1.57$, $GN=5500$ Lb/h, $Q_c=-59000$ kBTU/h) en el cluster 1.

La disminución a 35000 Lb/h y 30000 Lb/h de vapor conlleva a una disminución en la generación de H_2 de 20 y 125 Lb/h, respectivamente, resultado de una disminución en las

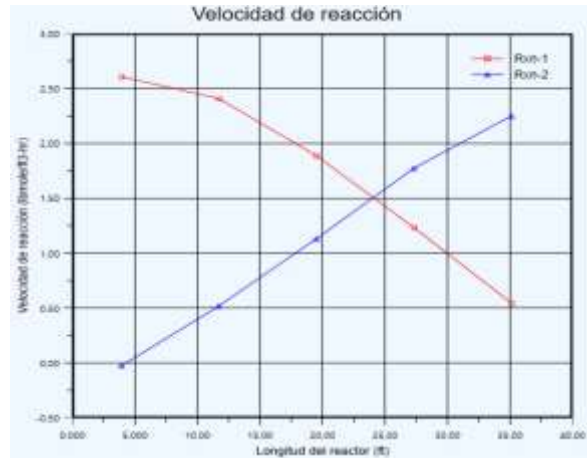
conversiones de la reacción 1 y un aumento en las conversiones de la reacción 2 (46.43% en la reacción 1 y 37.93% en la reacción 2, y 41.13% en la reacción 1 y 43.9% en la reacción 2, respectivamente). En el cluster 2 los flujos de salida de CH_4 son mayores que para los otros clusters; en la condición de mayor generación de H_2 , con 40000 Lb/h de vapor la cantidad de CH_4 de salida corresponde a 1065.5 Lb/h, mientras que con 35000 Lb/h y 30000 Lb/h la cantidad de CH_4 disminuye a 1023.5 y 981.5 Lb/h, respectivamente (Figura 40). La disminución anterior en el flujo de salida de CH_4 con la disminución en el flujo de vapor a reformado, no redunda en un aumento en el flujo de H_2 de salida, debido a la estequiometría de la reacción 2. Asimismo, el flujo de salida de CO_2 disminuye con el aumento en el flujo de vapor al reformador; los flujos de vapor de 40000, 35000 y 30000 Lb/h generan respectivamente, 9108, 8336 y 7383 Lb/h de CO_2 , lo cual es el resultado de la disminución en la conversión de la reacción 1 (Figura 41). Respecto al CO , la disminución en el flujo de vapor al reformador conlleva un aumento en el flujo de este producto; los flujos de vapor de 40000, 35000 y 30000 Lb/h generan 3944, 4510 y 5189 Lb/h de CO , respectivamente, resultado del favorecimiento de la reacción 2 (Figura 41).

El cluster 3 describe puntos operacionales similares al cluster 2, pero aplicando flujos de Q_c mayores que el definido en diseño. Sin embargo, el mayor Q_c no conduce a que el cluster 3 presente mayores valores de generación de H_2 que los del cluster 2, pero sí a mayores valores de temperatura del gas de síntesis que los obtenidos con este último cluster (Figura 32). Los valores de generación de H_2 en el cluster 3 que superan los de diseño se obtienen en las condiciones de entre 4500–5500 Lb/h de GN, valor constante de 7500 Lb/h de GN+GC, con flujos de vapor superiores a 30000 Lb/h y flujos de Q_c superiores a 54000 kBTU/h. Este cluster es el único que presenta una relación de $\text{GN/GC}=2.75$, en donde se obtiene la mayor generación de H_2 , manteniendo Q_c constante (Figura 32). El mayor valor de generación de H_2 en el cluster 3

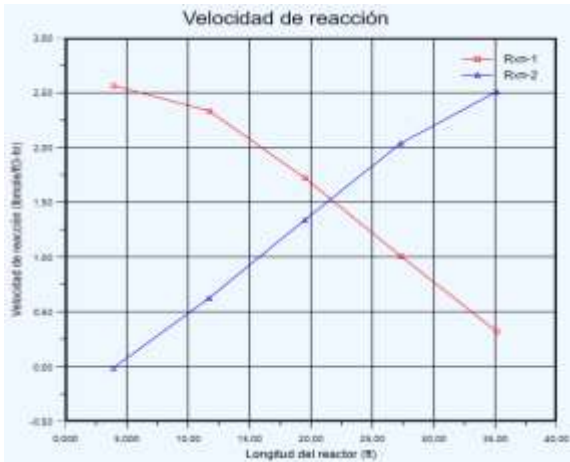
corresponde a 2685 Lb/h utilizando -59000 kBTU/h de Q_c , 5500 Lb/h de GN, 2000 Lb/h de GC y 40000 Lb/h de vapor; los otros flujos de salida corresponden a 32.1 Lb/h de CH_4 , 8440 Lb/h de CO_2 , 4168 Lb/h de CO y 30200 Lb/h de agua, mientras que la temperatura del gas de síntesis alcanza el valor de 1712 °F. Estos valores son el resultado de una conversión de 54% para la reacción 1 y de 45.4% para la reacción 2.



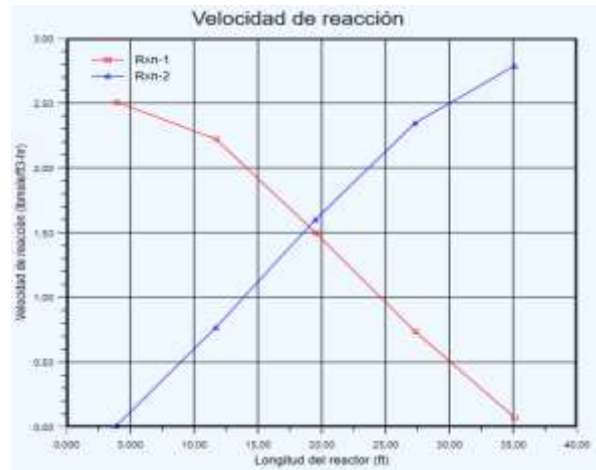
(a) 40000 Lb/h de vapor



(b) 40000 Lb/h de vapor



(c) 35000 Lb/h de vapor



(d) 30000 Lb/h de vapor

Figura 41. Perfiles de temperatura y velocidad de reacción en el reformador para los puntos de mayor generación de H_2 ($GN/GC=1.57$, $GN=5500$ Lb/h, $Q_c=-49000$ kBTU/h) en el cluster 2.

Los perfiles de temperatura, velocidades de reacción y flujos son mostrados en las Figuras 42a-f. En estos perfiles se observa que a partir de una longitud del reformador de 27.5 ft, la reacción 2 decrece su velocidad drásticamente debido al agotamiento del flujo de metano; con esto el flujo de H_2 alcanza un valor cercano al estacionario. El agotamiento de CH_4 a partir de los 27.5 ft influye en una elevación mayor en la temperatura del gas de síntesis. Asimismo, el CH_4 utilizado por la reacción 2, a partir de una longitud de 32.5 ft corresponde al producido a través de la reacción reversible de la ecuación 1. Una disminución en el flujo de GC a 1500 Lb/h impacta en el perfil de velocidad de la reacción 2 (Figura 42e); la parte final de la curva de velocidad para esta reacción presenta una mayor disminución debido al mayor agotamiento en la cantidad de CH_4 . También, una disminución en la cantidad de vapor, impacta en el perfil de velocidad de la reacción 1 (Figura 42f); con la disminución en el vapor a 35000 Lb/h, la parte final de la curva de velocidad de esta reacción decrece con mayor rapidez, favoreciendo la reacción reversible.

A nivel operacional, la conveniencia en la alimentación de los gases de cola puede ser determinada respecto a un caso base, el cual corresponde a considerar solo flujo de gas natural. Con esto, la mayor generación de H_2 obtenida en la superficie operacional del flujo mezcla GC+GN es cotejada respecto al mismo valor de flujo, pero en GN; como se presentó anteriormente, las mayores generaciones de H_2 en la superficie operacional se obtuvieron con la relación $GN/GC=1.57$, $GN=5500$ Lb/h ($GC=3500$ Lb/h) y $Q_c=59000$ kBTU/h considerando los flujos de vapor entre 20000 Lb/h y 40000 Lb/h (Figura 32). El cotejo fue realizado con la simulación estableciendo $GN=9000$ Lb/h y el mismo valor de Q_c , para los diferentes flujos de vapor a reformado. Los resultados de las simulaciones de los casos bases son presentados en la Tabla 5. Según esta tabla, la producción de hidrógeno es ligeramente superior en el reformado de

la mezcla GN+GC comparado con la alimentación de solo GN, para todos los flujos de vapor. El flujo de gas de cola contiene 287 Lb/h de H_2 (Tabla 2), con lo cual la carga de GN+GC al reformador recupera aproximadamente 40 Lb/h (12.8%) de ese H_2 (Tabla 5, Delta); el equilibrio de las reacciones de reformado no permite una mayor recuperación. La cantidad de metano alimentada con el flujo de GC corresponde a 1962 Lb/h, en contraste con los 3371 Lb/h que contendría el GN reemplazado; con esto, a pesar de suministrar una menor cantidad de reactivo, la mezcla GN+GC logra igualar y superar por 40 Lb/h la cantidad de hidrógeno que se obtendría sólo con una alimentación de GN. Sin embargo, la cantidad de hidrógeno obtenida de la mezcla GN+GC puede ser mayor ya que el flujo de GC posee alrededor de 1000 Lb/h de hidrocarburos como etano, etileno y propano, entre otros (Tabla 2), que experimentan reacciones de reformado (ver Borowiecki *et al.*, 1997). La inclusión de la cinética de reformado de hidrocarburos más pesados que el metano, contenidos en los gases de cola, es sugerido en un trabajo posterior, con lo cual se podrá aproximar la cantidad de hidrógeno real a partir del reformado de la mezcla GN+GC en la unidad HCM.

Por otro lado, el flujo de gas de síntesis obtenido con la mezcla GN+GC reporta menor cantidad de CH_4 , CO_2 y CO. Es decir, con la inclusión de GC en el reformado se presenta un mayor consumo de metano, lo cual conlleva a una mayor pureza en el H_2 final de la unidad. También, la reducción en el contenido de CO_2 conlleva a un menor consumo de amina en la torre de absorción y un menor requerimiento energético en la etapa de metanización; igualmente, la reducción en CO_2 implica una disminución en el impacto ambiental ocasionado por la unidad HCM. Respecto a la disminución en el contenido de CO, esta reducción podría no afectar el desempeño en la generación de H_2 en el convertidor posterior al reformador; una simulación del convertidor tendiente a la verificación de esta suposición es recomendada como complemento a

los resultados del presente trabajo. Desde luego, las etapas de purificación del hidrógeno dependen también de los otros componentes del GC; los contenidos de CH_4 , CO_2 y CO en desempeño real de la unidad están dependientes de las reacciones de reformado de los otros hidrocarburos livianos contenidos en el GC, por lo cual, un trabajo posterior es recomendado para su validación tanto experimental como computacional.

En este punto es importante acotar que el flujo de gas de cola es destinado como combustible. La cantidad de H_2 en el GC disminuye el poder calorífico comparado con el del gas natural; el gas de cola reporta un poder calorífico de 29310 BTU/lbmol, mientras que el gas natural es de 39590 BTU/lbmol (calculados por Hysys). Con lo anterior, las 3500 Lb/h de GC que, según los resultados del presente trabajo (con un flujo total de 9000 Lb/h para $\text{GN/GC}=1.57$, Figura 32), dejarían disponibles 3500 Lb/h de GN para ser aprovechados en otras unidades de proceso. Es decir, la inclusión de los GC en el flujo de alimentación al reformado en la unidad HCM aprovecharía la mitad de los gases de cola disponibles en la UOP I (Tabla 2), manteniendo la producción de hidrógeno requerido para hidrotratamiento.

6.6 Potencial económico de la inclusión de gases de cola.

El potencial económico considerando una mezcla de 5500 Lb/h de gas natural, 3500 Lb/h de gas de cola y 40000 Lb/h de vapor (condición de mayor generación de hidrógeno 3054 Lb/h, sección 6.5 y Tabla 5) fue obtenido según los datos consignados en la Tabla 6; en esta tabla, los precios del gas natural y del gas de cola se relacionan respecto a sus poderes caloríficos gruesos, mientras que los precios para el vapor y el hidrógeno se encuentran respecto a sus cantidades másicas y volumétricas (condiciones estándar), respectivamente. Con los valores de la Tabla 6, el

potencial económico de la inclusión de los gases de cola reporta el valor de \$ 1236 US/h. Por otra parte, el caso base asumido (Tabla 5) para las mismas condiciones reporta un valor de potencia económico de \$ 1220 US/h. Con esto, la inclusión de los gases de cola conlleva a una ganancia, según el potencial económico, de \$ 16 US/h, es decir \$ 138 mil US/año. La factibilidad económica de la aplicación de los resultados obtenidos en el presente documento debe también considerar la disponibilidad del gas natural por su reemplazo con el gas de cola. Con lo anterior, un estudio económico que incluya otras ventas, así como costos fijos y variables es sugerido para definir la cantidad de gases de cola que deben ser utilizados en la producción de H_2 en la unidad HCM.

Tabla 5.

Comparación resultados de la simulación para flujos mezcla GN+GC (GN/GC=1.57, GN=5500 Lb/h, Q_c =-59000 kBTU/h) y casos base (GN=9000 Lb/h, Q_c =-59000 kBTU/h) con diferentes valores de flujo de vapor. Delta reporta la diferencia de resultados entre la carga de mezcla GN+GC y la carga de GN.

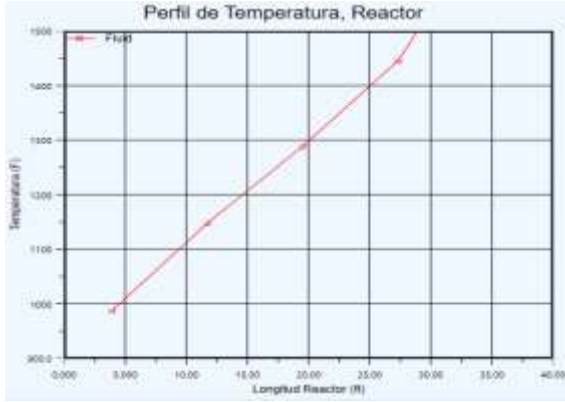
Vapor, Lb/h	Caso	H ₂ , Lb/h	CH ₄ , Lb/h	CO ₂ , Lb/h	CO, Lb/h	H ₂ O, Lb/h	Tsíntesis, °F
20000	GN+GC	2884	144	4066	8760	11200	1812
	GN	2832	526	4541	9281	10310	1691
	Delta	52	-382	-475	-521	890	121
25000	GN+GC	2941	175	5569	7751	15600	1732
	GN	2900	557	6203	8168	14670	1629
	Delta	41	-382	-634	-417	970	113
30000	GN+GC	2988	210	6872	6862	20100	1666
	GN	2949	602	7640	7176	19130	1576
	Delta	39	-392	-768	-306	970	90
35000	GN+GC	3025	249	7982	6092	24700	1611

Vapor, Lb/h	Caso	H2, Lb/h	CH4, Lb/h	CO2, Lb/h	CO, Lb/h	H2O, Lb/h	Tsíntesis, °F
	GN	2988	647	8852	6325	23680	1531
	Delta	37	-398	-870	-233	1020	80
	GN+GC	3054	283	8917	5432	29300	1563
40000	GN	3014	702	9869	5582	28330	1490
	Delta	40	-419	-952	-150	970	73

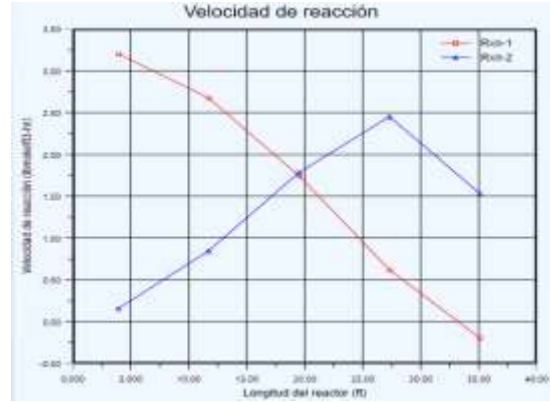
Tabla 6.

Precios de las corrientes analizadas en el presente documento. El precio del gas natural y del gas de cola se encuentran relacionados con su poder calorífico; el precio del vapor se relaciona con la masa, mientras el precio del hidrógeno se encuentra respecto al volumen en condiciones estándar. Fuente: Ecopetrol GRB.

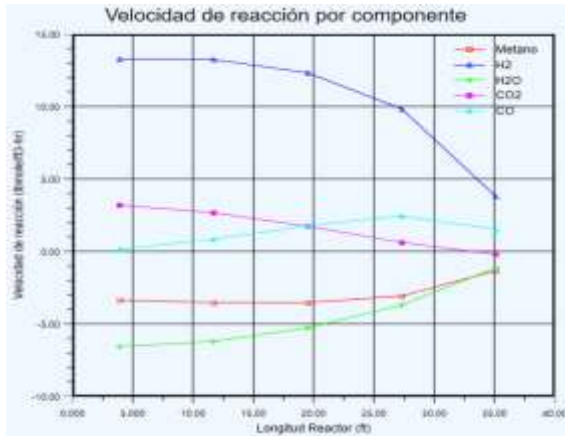
Corriente	Gas Natural	Gas de Cola UOPI	Vapor	Hidrógeno
Flujo, Lb/h	5500	3500	40000	3054
Precio	\$ 5 US/MBTU	\$ 5 US/MBTU	\$ 6 US/kLb	\$ 2.7 US/kSCF



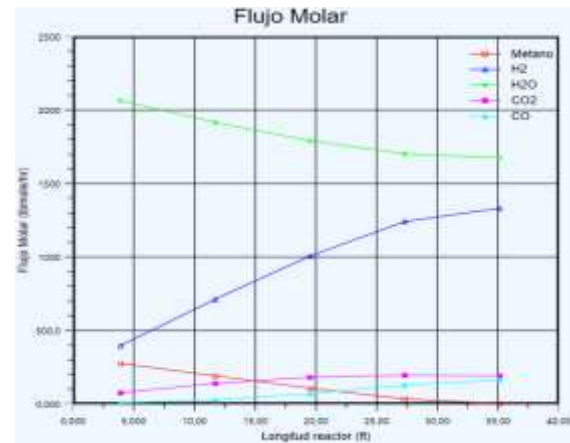
(a) 40000 Lb/h de vapor



(b) 40000 Lb/h de vapor



(c) 40000 Lb/h de vapor



(d) 40000 Lb/h de vapor



(e) 1500 Lb/h de GC



(f) 3500 Lb/h de vapor

Figura 42. Perfiles de temperatura y velocidad de reacción en el reformador para los picos de mayor generación de H₂ (GN/GC=2.75, GN=5500 Lb/h, Q_c=-59000 kBTU/h) en el cluster 1.

7. Conclusiones

Los simulación desarrollada en el presente trabajo reproduce los valores de H_2 generado y de CH_4 consumido en la condición de diseño especificada para el horno de reformado. Asimismo, los resultados obtenidos coinciden con las tendencias en los perfiles longitudinales para el reactor tubular de reformado reportadas en diferentes fuentes de literatura. De igual manera, el resultado de la prueba ANOVA conduce a la aceptación de la hipótesis nula de igualdad de medias entre los datos históricos y los resultados de simulación. Con lo anterior, la simulación reproduce los valores y las tendencias de la operación del horno de reformado industrial de la unidad HCM de la GRB.

Según la simulación, la inclusión de los gases de cola (GC) en mezcla con el gas natural (GN) influye en un aumento en el perfil de temperatura en la reacción de reformado. Este incremento en la temperatura se explica por el contenido previo de hidrógeno y de CO en el GC, lo cual favorece la ruta reversible de la reacción 2 y aumenta la cantidad de metano en la mezcla. A medida que aumenta la cantidad de GC en mezcla con GN, la reacción reversible 2 domina en un mayor tramo de la parte inicial del PFR.

De los resultados de la exploración de la superficie operacional es posible afirmar que las relaciones GN/GC inferiores a 3.5 generan las mayores cantidades de H_2 . La región de mayor producción de H_2 es definida por los valores de GN/GC, flujo de calor (Q_c) y GN inferiores de 3.5, 47500 kBTU/h y 5500 Lb/h, respectivamente. El pico de mayor generación de H_2 se presenta en la relación GN/GC con valor de 1.57. La generación de hidrógeno en esta relación es

mayor con el aumento en la cantidad de vapor utilizado, debido a una disminución en el perfil de temperatura en el gas de síntesis.

La mayor generación de H_2 en la superficie operacional explorada corresponde a 3054 Lb/h y se presenta cuando se establece $Q_c=59000$ kBTU/h, $GN/GC=1.57$, $GN=5500$ Lb/h, $GC=3500$ Lb/h y vapor=40000 Lb/h. En comparación con una alimentación de sólo gas natural ($GN=9000$ Lb/h $GC=0$) y los mismos valores de Q_c y vapor, la generación de hidrógeno decrece 40 Lb/h. Lo anterior muestra que a nivel de simulación (considerando la cinética de Xu & Froment), la inclusión de los gases de cola en el reformador de la unidad HCM, corresponde a una opción viable para el aprovechamiento de este efluente de la unidad UOPI.

8. Recomendaciones

La factibilidad económica de la aplicación de los resultados obtenidos en el presente documento debe también considerar la disponibilidad del gas natural por su reemplazo con el gas de cola. Con lo anterior, un estudio económico que incluya otras ventas, así como costos fijos y variables es sugerido para definir la cantidad de gases de cola que deben ser utilizados en la producción de H_2 en la unidad HCM.

De igual manera, una validación de los resultados del perfil de generación de hidrógeno en los tubos del horno de reformado es recomendada para una posible optimización de su configuración.

Asimismo, validaciones adicionales con la cinética de Xu & Froment considerando una mayor número de datos históricos en estado estacionario son recomendados para futuros trabajos relacionados con la unidad HCM.

Referencias Bibliográficas

- Abebe, A., Daniels, J., McKean, J.W., Kapenga, J.A. (2001). *Statistics and Data Analysis*. SCL, Western Michigan University. USA. <http://www.stat.wmich.edu/s160/hcopy/book.pdf>
- Behroozsarand, A. & Zamaniyan, A. (2017). Simulation and optimization of an integrated GTL process. *Journal of Cleaner Production*, 142, 2315-2327.
- Borowiecki, T., Gelebiowski, A., Stasińska, B. (1997). Effects of small MoO₃ additions on the properties of nickel catalysts for the steam-reforming of hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 153, 141-156.
- Boyano, A., Morosuk, T., Blanco-Marigorta, A.M., Tsatsaronis, G. (2012). Conventional and advanced exergoenvironmental analysis of a steam methane reforming reactor for hydrogen production. *Journal of Cleaner Production*, 20, 152-160.
- Challiwala, M.S., Ghouri, M.M., Linke, P., El-Halwagi, M.M., Elbashir, N.O. (2017). A combined thermo-kinetic analysis of various methane reforming technologies: Comparison with dry reforming. *Journal of CO₂ Utilization*, 17, 99–111.
- Ecopetrol. (2018). Manual de Descripción de Procesos de la Unidad de Hidrógeno. Capítulo 3. Descripción Detallada del Proceso.
- Ehteshami, S.M.M. & Chan, S.H. (2014). Techno-economic study of hydrogen production via steam reforming of methanol, ethanol, and diesel. *Energy Technology & Policy*, 1, p. 15–22.
- Er-rbib, H, Bouallou, C., Werkoff, F. (2012). Production of synthetic gasoline and diesel fuel from dry reforming of methane. *Energy Procedia*, 29, 156-165.
- Giwa, A. & Karacan, S. (2012). Simulation and Optimization of Ethyl Acetate Reactive Packed Distillation Process Using Aspen Hysys. *TOJSAT: The Online Journal of Science and*

- Technology*, 2, 57-63. <http://www.tojsat.net/journals/tojsat/volumes/tojsat-volume02-i02.pdf#page=57>.
- Jyoti, K. & Singh, S. (2011). Data Clustering Approach to Industrial Process Monitoring, Fault Detection and Isolation. *Int. J. Compt. App.*, 17, 41-45.
- Kumar, A., Baldea, M., Edgar, T.F., (2016). Real-time optimization of an industrial steam-methane reformer under distributed sensing. *Control Eng. Pract.*, 54, 140–153.
- Kumar, A., Edgar, T.F., Baldea, M. (2017). Multi-resolution model of an industrial hydrogen plant for plantwide operational optimization with non-uniform steam-methane reformer temperature field. *Comp. Chem. Eng.*, 107, 271-283.
- Lee, Y.H., Min, K.G., Han, C., Chang, K.S., Choi, T.H. (2004). Process improvement methodology based on multivariate statistical analysis methods. *Control Eng. Practice*, 12, 945.
- Liukkonen, M., Heikkinen, M., Hiltunen, T., Halikka, E., Kuivalainen, R., Hiltunen, Y. (2011). Artificial neural networks for analysis of process states in fluidized bed combustion. *Energy*, 36, 339-347.
- Moskowitz, I.H., Seider, W.D., Soroush, M., Oktem, U.G., Arbogast, J.E., (2015). Chemical process simulation for dynamic risk analysis: a steam-methane reformer case study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 4347–4359.
- Pachgade, S.D. & Dhande, S.S. (2012). Outlier detection over data using cluster-based and distance-based approach. *Int. J. Adv. Res. Compt. Sc. Soft. Eng.*, 2, 12-16.
- Posada, A., Manousiouthakis, V., (2005). Heat and power integration of methane reforming based hydrogen production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 9113–9119.
- Rajesh, J. K., Gupta, S. K., Rangaiah, G. P., Ray, A. K. (2000). Multi-Objective Optimization of Steam Reformer Performance using Genetic Algorithm. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 706.

- Rao, S.G. & Govardhan. (2015). Performance Validation of the Modified K-means Clustering Algorithm cluster Data. *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 6, 726-730.
- Rousseeuw, P.J. (1987). Silhouettes: A graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis. *J. comp. App. Math.*, 20, 53-65.
- Sliškovic, D., Grbić, R., Hocenski, Ž. (2011). Methods for Plant Data-Based Process Modeling in Soft-Sensor Development. *ATKAF*, 52, 306–318.
- Thakare, Y.S. & Bagal, S.B. (2015). Performance Evaluation of K-means Clustering Algorithm with Various Distance Metrics. *Int. J. Compt. App.*, 110, 12-16.
- Tindall, B. & King, D. (1994). Designing Steam Reformers for Hydrogen Production: Keep these Important Factors in Mind when Designing, Revamping or Troubleshooting. *Hydrocarbon Process*, 73, 69.
- Vlădan, S.I., Isopencu, G., Jinescu, C., Mareş, M.A. (2011). Process simulation to obtain a synthesis gas with high concentration of hydrogen. *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 73, p. 29-36.
- Xu, J., Froment, G. F. (1989). Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: i. Intrinsic kinetics. *AIChE J.* 1989, 35, 88.
- Zheng, D., Wu, B., Fleitz, J., Trajkovski, R., Zhou, C.Q. (2010). CFD simulation of a hydrogen reformer furnace. *Proceedings of the 14th International Heat Transfer Conference*, 3, 233–244.