

Análisis de alternativas de incremento en la producción de hidrogeno a partir de la simulación de la operación del horno de reformado catalítico y del tren de precalentamiento de la u-4650 de la gerencia refinería Barrancabermeja

Oscar Emilio Martínez Gonzalez

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

Director:

Dionisio Laverde Cataño

PhD en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga

2018

Contenido

	Pág.
Introducción	15
1. Objetivos	18
1.1 Objetivo General	18
1.2 Objetivos Específicos.....	18
2. Marco Teórico	19
2.1 Reformado catalítico con vapor	19
1.2 Breve descripción de la unidad U-4650 (Vicepresidencia Refinación y Petroquímica, GRB, ECOPETROL, 2018).....	22
1.3 Estado del Arte	24
1.4 Análisis de datos	28
1.5 Simulación de procesos en Aspen Hysys.....	30
2. Metodología	31
2.1 Recopilación y análisis estadístico de los datos históricos	31
2.2 Simulación del horno de reformado y el tren de precalentamiento	32
2.3 Validación de la simulación	34
2.4. Obtención y análisis de la superficie operacional a partir de la simulación.	40
2.5. Proposición de rangos operacionales para el aumento de H ₂ en la U-4650.....	41
3. Análisis de Resultados	42

3.1 Depuración y Análisis Estadístico de Datos Históricos.....	42
3.1.1. Escenarios operativos o modos de operación	48
3.2 Simulación del horno y el tren de precalentamiento.....	56
3.3 Validación simulación.....	65
3.4 Superficie operacional	69
3.5 Proposición de rangos operacionales para el incremento de hidrógeno	74
3.6 Aplicación de resultados en planta industrial.....	83
4. Resumen de Resultados	86
5. Conclusiones.....	90
6. Recomendaciones	93
Referencias Bibliográficas	94
Apéndices.....	98

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Diagrama de proceso resumido para el reformado de metano con vapor.	20
<i>Figura 2.</i> Plano horno de reformado H-4651 (zona radiante), tren de precalentamiento que utiliza los gases de combustión (zona de convección) y sistema de tiro forzado (chimenea) de la unidad de hidrógeno U-4650 de la GRB.	33
<i>Figura 3.</i> Definición de los flujos de reformado para el reactor PFR en la simulación	35
<i>Figura 4.</i> Definición de los flujos de combustión al reactor de conversión en la simulación.....	35
<i>Figura 5.</i> Definición del modelo cinético propuesto por Xu & Froment en Hysys, sección <i>Property Package</i> . Unidades especificadas A, kmol/m ³ h, E, kJ/kmol. Densidad del catalizador 1870 kg/m ³	36
<i>Figura 6.</i> Diagrama de flujo de proceso definido en Aspen Hysys para el horno y el tren de precalentamiento de la unidad generadora de hidrógeno U-4650.	37
<i>Figura 7.</i> Diagrama de flujo de proceso definido en Aspen Hysys para el horno y el tren de precalentamiento de la unidad generadora de hidrógeno U-4650 (continuación).	38
<i>Figura 8.</i> Condiciones operacionales definidas en la simulación flujo de vapor y gas natural para el reformado.	38
<i>Figura 9.</i> Parámetros dimensionales definidos en la simulación del reactor de reformado PFR.	39
<i>Figura 10.</i> Reacciones de combustión para el metano y el etano incluidas en el reactor de conversión.....	39

<i>Figura 11.</i> Condiciones operacionales para el reactor de combustión.	40
<i>Figura 12.</i> Ventana de verificación del complemento <i>Aspen Simulation Workbook</i> . F.....	40
<i>Figura 13.</i> Ventana de verificación de la herramienta <i>Case Study</i>	42
<i>Figura 14.</i> Depuración datos históricos basada en la variable capacidad (Cap)	46
<i>Figura 15.</i> Valores mínimos, máximos y cuartiles reportados para cada variable de la Tabla 3.1.	46
<i>Figura 16.</i> Gráficos boxplot de las variables SC y Air_Com.....	47
<i>Figura 17.</i> Gráficos de dispersión para las variables TsRX vs ABB y Air_Com vs ABA.	47
<i>Figura 18.</i> Matriz de correlación variables base de datos históricos.....	48
<i>Figura 19.</i> Variación del cuadrado de la suma de las distancias internas vs agrupaciones por <i>kmeans</i>	49
<i>Figura 20.</i> Coeficiente silueta promedio para dos – cinco agrupaciones	50
<i>Figura 21.</i> Tendencias capacidad de producción de hidrógeno indicando las dos agrupaciones. 52	
<i>Figura 22.</i> Tendencias en la ventana de operación según las dos agrupaciones	58
<i>Figura 23.</i> Tendencias en la ventana de operación según las dos agrupaciones (continuación).. 59	
<i>Figura 24.</i> Tendencias en la ventana de operación según las dos agrupaciones	60
<i>Figura 25.</i> Resultados reportados por R de las pruebas estadísticas ANOVA y <i>F</i> para las medias y las varianzas, respectivamente, de los dos esquemas operativos; hipótesis nulas correspondientes a medias iguales y relación entre varianzas igual a la unidad	60
<i>Figura 26.</i> Resultados de los flujos de salida de los reactores PFR y de conversión obtenidos en convergencia de la simulación	62
<i>Figura 27.</i> Perfiles de flujo másico por componente y fracción másica en el reactor de reformado	62

<i>Figura 28.</i> Perfiles de velocidades de reacción en el reactor de reformado PFR.....	63
<i>Figura 29.</i> Perfiles de flujo volumétrico y de temperatura en el reactor de reformado PFR.	64
<i>Figura 30.</i> Resultados de extensión de las reacciones en el reactor de conversión.....	65
<i>Figura 31.</i> Comparación datos de diseño con resultados de la simulación en Aspen Hysys	65
<i>Figura 32.</i> Comparación valores de flujo de hidrógeno de históricos y de resultados de la simulación para las 5061 muestras seleccionadas aleatoriamente en la ventana de operación 2010-2018.	67
<i>Figura 33.</i> Comparación valores de flujo de hidrógeno de históricos y de resultados de la simulación para las 5061 muestras seleccionadas aleatoriamente en la ventana de operación 2010-2018 (continuación).	68
<i>Figura 34.</i> Resultados reportados por R de las pruebas estadísticas t y F para las medias y las varianzas, respectivamente, de los dos esquemas operativos; hipótesis nulas (H_0) correspondientes a la diferencia de medias igual a cero y relación entre varianzas igual a la unidad.....	68
<i>Figura 35.</i> Resultados no factibles del análisis Case Study en Aspen Hysys.....	72
<i>Figura 36</i> Casos factibles con convergencia en la simulación.	77
<i>Figura 37.</i> Casos factibles con convergencia en la simulación (continuación).....	78
<i>Figura 38.</i> Resultados promedios de los efectos según los resultados factibles de <i>Case Study</i> . ..	79
<i>Figura 39.</i> Resultados promedios de los efectos según los resultados factibles de <i>Case Study</i> (continuación).	80
<i>Figura 40.</i> Relación entre las variables de respuesta según los resultados factibles de <i>Case Study</i>	81

*Figura 41. Resultados con los nuevos niveles y los anteriores niveles que reportaron
convergencia según los resultados de Case Study 82*

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Constantes para el modelo cinético propuesto por Xu & Froment.</i>	22
Tabla 2. <i>Variables de operación horno de reformado y tren de precalentamiento</i>	45
Tabla 3. <i>Definición de los modos o esquemas operativos de la unidad U-4650 entre 2010-2018.</i>	53
Tabla 4. <i>Comparación datos de diseño con resultados de la simulación en Aspen Hysys.</i>	69
Tabla 5. <i>Análisis de riesgos en la manipulación del aire a quemadores en la unidad industrial.</i>	83
Tabla 6. <i>Resultados manipulación del aire de combustión en la unidad de producción de hidrógeno.</i>	84

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Tabla A1. Variables operacionales de los flujos en la simulación de la condición de diseño de la U-4650.	98
Apéndice B. Tabla A2. Composiciones molares de los flujos en la simulación de la condición de diseño de la U-4650.	99
Apéndice C. Tabla A3. Resultados Case Study para el análisis de la superficie operacional.....	101

Glosario

EOR: Siglas en inglés de “*end of run*”; término utilizado en la industria de refinación y petroquímica que hace alusión al final de la vida útil de la operación actual de un proceso.

Gas de síntesis (Syngas): Término utilizado para identificar el gas de proceso saliente del horno de reformado y que ingresa a la PSA. El gas es una mezcla de hidrógeno, CO, CO₂ y vapor de agua.

GRB: Siglas que hacen referencia a Gerencia Refinería Barrancabermeja, nombre corporativo para identificar la refinería.

Mpced: Siglas que significan, millones de pies cúbicos estándar día; unidad de medida para cuantificar los gases.

PSA: Siglas en inglés de *Pressure Swing Adsorption*; sección de la planta de generación de hidrógeno que se encarga de purificar el hidrógeno proveniente del gas de síntesis, por medio de unos tambores que contienen tamices moleculares de zeolita.

Tiro Combinado: Sistema combinado que regula el aire que ingresa al horno (con ventiladores de tiro inducido) y sale (mediante ventiladores de tiro forzado).

Resumen

TITULO: Análisis de alternativas de incremento en la producción de hidrogeno a partir de la simulación de la operación del horno de reformado catalítico y del tren de precalentamiento de la u-4650 de la gerencia refinería Barrancabermeja*

AUTORES: Oscar Emilio Martínez Gonzalez**

PALABRAS CLAVE: Reformado, hidrógeno, metano, kmean, simulación, superficie operacional.

DESCRIPCION:

La unidad U-4650 de la GRB genera de hidrógeno a partir de la reacción entre metano y vapor en presencia de un catalizador de Ni-Al₂O₃. La GRB utiliza este hidrógeno en el hidrot ratamiento para la producción de diésel de bajo azufre. La U-4650 se encuentra en su final de corrida, por lo cual su capacidad se ha mantenido alrededor de 79%; un incremento en H₂ conllevaría a aumentos en la generación de diésel y en el margen de refinación. En el presente trabajo se analiza la superficie operacional de la U-4650 a partir de una simulación del sistema horno-tren de precalentamiento, validada con datos históricos (años 2010-2018). Según los resultados, los históricos presentan 2 esquemas operativos representativos de la operación de la unidad; el esquema 1 se caracteriza por presentar operaciones que conducen a mayores valores de producción de hidrógeno. Los dos esquemas operativos exhiben una tendencia decreciente en la producción de hidrógeno con el avance del tiempo, asociada al ensuciamiento de los equipos de intercambio de calor. Por otra parte, la simulación desarrollada para el sistema reporta tendencias para los flujos de metano e hidrógeno en concordancia con la literatura. Las pruebas estadísticas t y F confirmaron la aceptación de las medias y las varianzas entre los históricos y la simulación. La obtención de la superficie operacional consideró cinco variables operacionales, conduciendo a la definición de los niveles adecuados para la elevación de la generación de H₂ en la planta U-4650. La aplicación de las tendencias obtenidas por simulación en la unidad U-4650, condujo a un aumento en la generación de hidrógeno y una elevación en las utilidades por un flujo de diésel adicional en la GRB.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico – Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química Director: Carlos Jesús Muvdi Nova. Ingeniero Químico

Abstract

Title: Analysis of alternatives of increase in hydrogen production from the simulation of the operation of the catalytic reforming furnace and the preheating train of the U-4650 of the Barrancabermeja refinery management*

Authors: Oscar Emilio Martínez Gonzalez**

Keywords: Reforming, hydrogen, methane, kmean, simulation, operational surface.

Description:

Hydrogen is produced in GRB refinery by the U-4650 unit, in which steam vapor reforming is applied using a Ni-Al₂O₃ catalyst. The hydrogen is utilized in hydrotreating diesel fractions to produce low-sulfur fuel. The U-4650 operation is in end-of-run condition and therefore its capacity of production has been limited to about 79%; a rising in H₂ would allow major production of low-sulfur fuel and refinery margin improvement. Herein operational surface of U-4650 was analyzed by a simulation of the reforming furnace, which was validated with plant historical data (years 2010-2018). According to results, two operation modes were enclosed in historical data; operation mode 1 was characterized by major levels of hydrogen production. The two operation modes showed a decreasing tendency in hydrogen production with time due to fouling of heat transfer equipment. By the other hand, the simulation developed for the reforming furnace predicted tendencies for both methane and hydrogen flows that were in agreement with literature reports. Statistical tests t and F confirmed the null hypothesis of no difference between simulation results and data. Operational reforming surface was explored by considering five variables, yielding an appropriate surface region for the increase in hydrogen production in U-4650 unit. A test-run was carried out at plant level reporting an increase in the capacity of the U-4650, with the corresponding rising in the low-sulfur fuel production in the hydrotreating unit of the GRB.

* Degree work

** Faculty of Physical – Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Magister of Chemical Engineering
Director: Carlos Jesús Muvdi Nova. Chemical Engineer

Introducción

El presupuesto de la economía colombiana actual depende considerablemente de los ingresos petroleros (Estudios Económicos de la OCDE:, 2017); en efecto, los productos de la refinación del petróleo aportaron durante el 1^{er} semestre de 2017, cerca del 31% del PIB proveniente de la industria del país (Ministerio de Comercio, Industria y Turismo. Colombia, 2018). Lo anterior hace que la cadena productiva de los hidrocarburos juegue un papel principal para diversos sectores y por lo tanto, soporte la estabilidad económica y social del país (UPME, 2015). Según el DANE, las importaciones de combustible de enero a agosto de 2017 reportaron valores de US\$ 3109 millones, lo cual, significó un crecimiento de 1% en gasolinas, de 5% en diésel y de 2% en Jet, respecto al mismo periodo en 2016 (Vicepresidencia De Asuntos Económicos. Asociación Colombiana del Petróleo, 2017). Esta demanda creciente de combustibles genera una oportunidad en la producción de ECOPETROL y en lo referente a su aporte económico y social en el país.

Dentro del marco de actualización de su plan de negocios 2017-2020, ECOPETROL ha aplicado los procesos de hidrotratamiento, convirtiendo corrientes intermedias y de bajo valor comercial en productos valiosos, como diésel de bajo contenido de azufre. La unidad U-4650 de la Gerencia Refinería Barrancabermeja (GRB) de ECOPETROL posee una capacidad instala para la producción de 20 Mpced (millones de pies cúbicos estándar día) de H₂ a partir de reformado catalítico con vapor (SMR, *steam methane reforming*); sin embargo, su eficiencia actual en producción corresponde a 79%, lo cual, significa un potencial de incremento de 4 mpced de H₂. Un incremento en la producción de H₂ conlleva a una incremento en la generación de productos

valiosos, con el correspondiente aumento en el margen de refinación; el Departamento de Planeación de la GRB afirma que un incremento de 10% (2 Mpced de H₂) de la capacidad de producción de H₂ actual de la planta, habilitaría el tratamiento adicional de 60000 bls/mes de aceite liviano de ciclo (ALC), aumentando el margen grueso de refinación en 1.4 \$MUSD/mes, según los precios actuales del mercado.

La operación actual de la U-4650 ha sido limitada a un 79% de su desempeño en la generación de H₂, principalmente por el ensuciamiento en los equipos del tren de precalentamiento; la unidad U-4650 ha sido operada en forma continua desde el año 2011, sin la aplicación de mantenimientos a los equipos, ni cambio de catalizador, condición cuya operación es denominada EOR (*end of run*), ya que prontamente conducirá a una parada de planta. En la operación EOR de la unidad, los gases de combustión están saliendo a la atmósfera a una temperatura elevada debido a que la transferencia de calor en el tren de precalentamiento se encuentra disminuida por el ensuciamiento en los intercambiadores. El mantenimiento del tren de precalentamiento involucra una logística y un costo económico importantes, ya que los intercambiadores se encuentran dentro de la zona de convección del horno de reformado, lo cual hace que la planta deba parar por completo. La dependencia de los combustibles hace que la operación de la planta de reformado sea crítica para el sostenimiento económico y social del país, restringiendo las paradas de planta de la U-4650 a las mínimas posibles.

Una posibilidad para la operación de la U-4650 en condiciones actuales –manteniendo los flujos de metano, de vapor y de combustible y, considerando las restricciones en la transferencia de calor–, corresponde a la identificación de condiciones operacionales que conlleven al incremento en la producción de H₂ a valores por encima del 79% de la capacidad instalada. Esta identificación envuelve el análisis de las variables que afectan el suministro de calor a la reacción de reformado

en el horno, así como, la transferencia de calor en el tren de precaliente utilizando las ecuaciones de balance respectivas. Una simulación del sistema horno-tren de precalentamiento que considere los balances de materia y energía, la cinética de reacción y los impedimentos de transferencia de calor conducirán a la identificación de las variables con mayor impacto en el sistema.

El presente documento expone los resultados más importantes de un análisis realizado al proceso de combustión en el horno de reformado catalítico y la transferencia de calor en el tren de precalentamiento, por medio de la herramienta de la simulación computacional. La simulación propuesta para el sistema horno-tren de precalentamiento fue validada por comparación con datos históricos de proceso; los datos históricos fueron previamente depurados y analizados estadísticamente. La exploración de la superficie operacional fue realizada según la simulación validada para la identificación de condiciones con mayor producción de H_2 considerando las restricciones actuales de la unidad. La implementación de las condiciones identificadas serán evaluadas –en una etapa posterior– por el Departamento de Materias Primas de la GRB estableciendo un protocolo antes de su implementación en la U-4650.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Analizar los desempeños en la generación de hidrógeno del sistema horno de reformado y tren de precalentamiento de la unidad U-4650, a partir de los resultados de un código de simulación validado con datos históricos de proceso.

1.2 Objetivos Específicos

- Dilucidar tendencias en generación de hidrógeno y consumos de energía, así como, esquemas operativos de la unidad U-4650 durante la ventana operativa de 2100 a 2108.
- Validar un código de simulación que represente la operación del horno de reformado catalítico y el tren de precalentamiento de la U-4650.
- Proponer rangos operacionales que conduzcan al incremento de hidrógeno a partir de la superficie operacional definida por el código de simulación.

2. Marco Teórico

2.1 Reformado catalítico con vapor

El reformado de metano con vapor (SMR: *steam methane reforming*) es la ruta de obtención de hidrógeno más aplicada a nivel industrial; cerca del 75% de la producción mundial de H₂ es realizada por este medio (Fan *et al.*, 2016); la fuente de CH₄ más utilizada para el proceso corresponde al gas natural (Rajesh *et al.* 2000). El proceso SMR consiste en hacer reaccionar una mezcla metano/vapor en presencia de un catalizador, usualmente Ni soportado en alúmina (KTI, 2004); la reacción es endotérmica e incompleta y genera H₂, CO y CO₂. Los gases de proceso (gas de síntesis) son enfriados y enviados al convertidor (*water-gas shift*), en donde el agua y el CO dan paso a más H₂ y CO₂. El flujo de salida del convertidor es utilizado para generar vapor, por intercambio calórico, antes de ser purificado en el equipo PSA. Este equipo funciona en un ciclo presurización-despresurización, con lo cual, durante la operación un lecho de zeolita permite el paso de H₂ mientras adsorbe los otros gases (Moskowitz *et al.*, 2015); durante el ciclo de despresurización, los gases son desorbidos y enviados como combustible al horno de reformado. La Figura 1.1 ilustra el diagrama de flujo de un proceso industrial SMR.

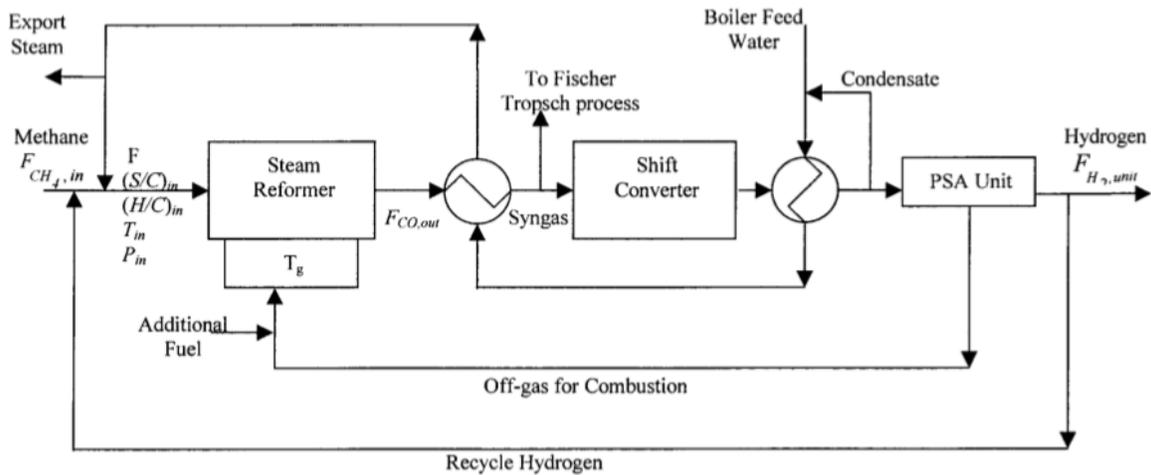
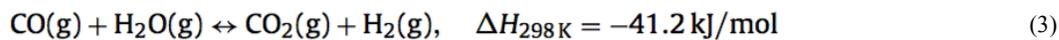
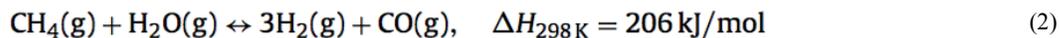
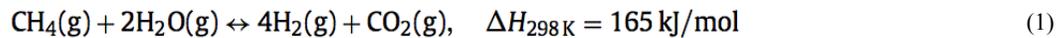


Figura 1. Diagrama de proceso resumido para el reformado de metano con vapor.

Nota. Tomado de: Rajesh et al., 2000.

En las reacciones de reformado, el metano genera H_2 , CO y CO_2 según el esquema presentado en las siguientes ecuaciones químicas,



Las reacciones de SMR pueden ser consideradas en equilibrio, con lo cual, la composición del efluente del horno de reformado es calculada utilizando las respectivas constantes de equilibrio. Las reacciones de reformado son endotérmicas con un requerimiento de 329.8 kJ/mol de metano (Posada & Manousiouthakis, 2005). La conversión de CH_4 se favorece por exceso de vapor, disminución en la presión total y aumento de temperatura. Asimismo, la conversión de CO (*water-gas shift*) es favorecida por el exceso de vapor y disminución en la temperatura (KTI, 2004). Con lo anterior, la relación vapor a carga (CH_4) corresponde a una variable clave para ajustar los desempeños de H_2 obtenidos del proceso SMR. La relación vapor a carga calculada como moles

de vapor/moles de carbono debe encontrarse entre 2 y 6 (Rajesh *et al.*, 2000); la carga se coquiza envenenando los sitios activos del catalizador, si la relación se encuentra por debajo de su valor mínimo; un valor en la relación vapor a carga por encima del límite superior aumentara el consumo de vapor, el requerimiento energético y la caída de presión en los tubos del horno, repercutiendo en un mayor costo de producción y en un menor beneficio económico.

Respecto a la cinética de reacción, Xu & Froment, 1989, desarrollaron un modelo tipo Langmuir-Hinshelwood, considerando la ocurrencia en paralelo de las reacciones de reformado con vapor sobre un catalizador de Ni/Mg soportado en alúmina y la reacción *water-gas shift*, ecuación (3). El modelo es presentado en las ecuaciones 1–3, en relación a las correspondientes ecuaciones química (1) y (2), las cuales son las predominantes en las condiciones del horno de reformado (Barelli *et al.*, 2008). Este modelo cinético es considerado adecuado para su aplicación en las simulaciones del proceso SMR a nivel industrial (Rajesh *et al.*, 2000; Fan *et al.*, 2016; Shillawala *et al.*, 2017; Amran *et al.*, 2017). Este modelo se representa por medio de las siguientes ecuaciones,

$$r_{r1} = \frac{k_3}{Den^2} \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^{3.5}} - \frac{P_{H_2}^{0.5} P_{CO_2}}{K_3} \right) \quad (4)$$

$$r_{r2} = \frac{k_1}{Den^2} \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{2.5}} - \frac{P_{H_2}^{0.5} P_{CO}}{K_1} \right) \quad (5)$$

$$Den = 1 + k_{CO}^* P_{CO} + k_{H_2}^* P_{H_2} + k_{CH_4}^* P_{CH_4} + k_{H_2O}^* \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \quad (6)$$

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 reacciones 1, 2, 3, respectivamente (ecuaciones químicas (1) - (3)). 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 (1–3) son presentados en la Tabla 1.1.

Tabla 1.

Constantes para el modelo cinético propuesto por Xu & Froment.

k_1	$4.225 * 10^{15}$	$kmol\ bar^{0.5}/kg_{cat}h$	240.1
k_2	$1.955 * 10^6$	$kmol /kg_{cat}h\ bar$	67.13
k_3	$1.020 * 10^{15}$	$kmol\ bar^{0.5}/kg_{cat}h$	243.9
k_{CO}^*	$8.23 * 10^{-5}$	bar^{-1}	-70.65*
$k_{CH_4}^*$	$6.65 * 10^{-4}$	bar^{-1}	-38.28*
$k_{H_2O}^*$	$1.77 * 10^5$	<i>dimensionales</i>	88.68*
$k_{H_2}^*$	$6.12 * 10^{-9}$	bar^{-1}	-82.90*

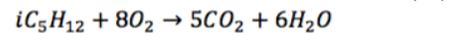
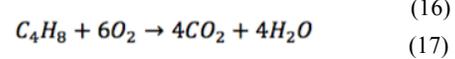
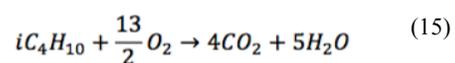
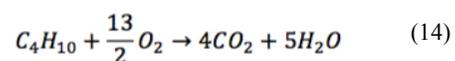
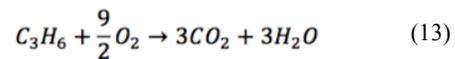
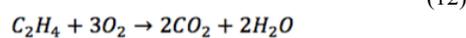
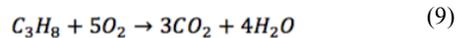
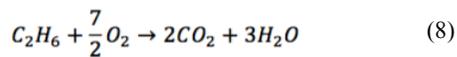
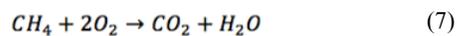
K_1	$\exp\left(-\frac{26830}{T} + 30.114\right)$	bar^2
K_2	$\exp\left(\frac{4400}{T} - 4.036\right)$	<i>dimensionales</i>
K_3	$K_1 K_2$	bar^2

Nota. Tomado de: Posada & Manousiouthakis, 2005.

1.2 Breve descripción de la unidad U-4650 (Vicepresidencia Refinación y Petroquímica, GRB, ECOPETROL, 2018)

La unidad de generación de hidrógeno U-4650 se encuentra constituida por seis secciones: desulfurización, reformado con vapor, conversión a alta temperatura, purificación de hidrógeno (PSA), generación de vapor y recuperación de hidrógeno. El objetivo de la sección de Desulfurización es remover el azufre de la corriente de carga debido a que este elemento envenena el catalizador del horno de reformado; para ello se utilizan reactores empacados con óxido de zinc (ZnO) que absorben el H₂S, formando sulfuro de zinc (ZnS). La composición del gas de carga al proceso es una variable muy importante que influye en la pureza del hidrógeno como producto

final. En la actualidad la U-4650 se alimenta con gas Guajira (GG), el cual tiene una concentración de metano de hasta un 97,5% mol, lo cual favorece la producción de hidrógeno de alta pureza. El gas natural desulfurizado se mezcla con el flujo de vapor de alta presión para ser alimentados al horno de reformado H-4651; los flujos de carga y vapor están determinados y controlados por un relacionador de vapor/carga. Las reacciones de combustión efectuadas en el horno son presentadas en las ecuaciones (7) - (17)⁵.



El horno H-4651 es de tiro combinado, tiene 30 quemadores ubicados en la parte superior, y los gases de combustión son llevados a la zona de convección por dos ventiladores en paralelo de tiro inducido UI-4652A/B. El control del tiro está a cargo de un paquete de control lógico llamado BMS que tiene como variable manipulada el ajuste de las válvulas PV-46526A/B en la succión de los ventiladores inducidos (KTI, 2004). El flujo de gases sede calor en un tren de intercambiadores ubicados dentro del horno, antes de la chimenea. También, en el horno de reformado posee 80 tubos verticales ubicados en la zona de radiación; la mezcla vapor/carga pasa a través de estos tubos generando las respectivas reacciones de reformado por contacto con el catalizador de óxido de níquel.

El producto de la reacción (gas de síntesis), una mezcla de H₂, CO, CO₂, el residual de CH₄ que no reaccionó y el vapor en exceso que se inyectó, sale por la parte inferior de los tubos y es colectado en dos cabezales que dirigen el flujo hacia la caldera de gas de proceso, generando vapor

por el lado casco. El gas de proceso enfriado llega al Convertidor de Alta Temperatura R-4652, en donde entra en contacto con un lecho de catalizador de óxido de hierro, cobre y cromo para generar la reacción *vapor gas shift*. El gas de proceso sale del separador hacia el enfriador con aire. El aire impulsado por un ventilador enfría el gas de proceso que va por los tubos del intercambiador.

La corriente de gas de proceso libre de agua entra a la sección de purificación de hidrógeno PSA M-4651, en donde los contaminantes de la misma son retirados a través del proceso de adsorción por cambio de presión (PSA). El sistema consta de 6 adsorbedores que operan automática y cíclicamente. La purificación se realiza a través de 6 subciclos, controlando la duración de cada uno según la capacidad del adsorbedor. Cada subciclo consta de purga, drenado y ecualización (igualación de presiones a través de represurización y despresurización). Un ciclo incluye la secuencia de adsorción y regeneración utilizando los 6 adsorbedores. En la sección de generación de vapor se aprovecha la energía de los gases de combustión y del gas de proceso para producir vapor de alta presión que se utiliza dentro de la unidad. Por último, en la sección de recuperación de Hidrógeno se aprovecha el hidrógeno presente en los gases residuales de refinería.

1.3 Estado del Arte

La generación de hidrógeno ha cobrado importancia en los últimos años debido a su opción como fuente de energía de bajo impacto ambiental (Fan *et al.*, 2016). Los análisis en la producción de H₂ por medio del proceso SMR utilizando herramientas de simulación han sido dirigidos a:

- **Integración energética:** Tindall & King, 1994, presentan a la recuperación de calor –tanto de los gases de proceso como de los gases de chimenea–, entre los tópicos de mayor impacto durante el desarrollo de proyectos de diseño, de ampliación o de solución de problemas

operacionales; 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. 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. Por su parte, Song *et al.*, 2015, propusieron mejoras en el proceso SMR incluyendo la sección PSA de purificación de H₂ 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 *et al.*, la integración propuesta disminuye en un 40% los requerimientos energéticos (30% de los costos de operación) de un proceso industrial convencional.

- **Disminución del impacto ambiental:** Fan *et al.*, 2016, aplicaron un análisis de exergía a un proceso SMR considerando combustión con transportadores de oxígeno (CLC, *chemical looping combustion*) en el horno; con el esquema CLC, estos autores obtienen una separación de CO₂ con mínimo requerimiento extra de energía, disminuyendo la generación de gases de efecto invernadero. Asimismo, Chilliwala *et al.*, 2017, analizaron la integración del SMR 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 en la formación de depósitos de carbón en el catalizador y elevada conversión de CO₂ en productos valiosos con un moderado consumo de energía.

- **Análisis de estados estacionarios con mayor beneficio económico:** Rajesh *et al.*, 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 *et al.* propusieron diferentes condiciones operativas para la planta de reformado con reducción de costos e incrementos en rendimientos de H₂, con la respectiva elevación en las utilidades económicas.
- **Cambio de materia prima:** Er-rbib *et al.*, 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 SMR, 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. Por su parte, Ehteshami & Chan, 2014, presentan 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 conducen a una mayor eficiencia energética y un mayor beneficio económico.
- **Modelos matemáticos avanzados para el horno de reformado:** Zheng *et al.*, 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 (CFD); estos autores concluyen 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. Por

su parte, Moskowitz *et al.*, 2015, modelaron el proceso SMR, 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. Asimismo, Kumar *et al.*, 2016, desarrollaron un modelo empírico para la optimización energética en línea del proceso SMR; 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 *et al.*, 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 *et al.*, 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 *et al.* 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.

Según la revisión de literatura, los reportes que aplican la herramienta de la simulación han centrado su interés en el análisis de estrategias con mayor aprovechamiento energético, con lo cual, la operación conlleve a una disminución en los costos y un incremento del beneficio económico. Una oportunidad identificada es esta revisión corresponde a que las simulaciones del proceso SMR carecen de una validación explícita con datos históricos de proceso por medio del análisis de

varianza (ANOVA) y/o una prueba F . Asimismo, las simulaciones han sido efectuadas sobre condiciones definidas para el proceso industrial, sin mencionar posibles esquemas operativos diferentes que subyacen en los datos históricos.

1.4 Análisis de datos

La estadística permite 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 *et al.*, 2001).

Con la estadística multivariada, el método *kmean* ha sido utilizado en la identificación de agrupaciones con diferentes propósitos como: definición de estados operacionales en procesos industriales (Lee *et al.*, 2004, Liukkonen *et al.*, 2011), identificación de fallas de procesos (Jyoti & Singh, 2011), identificación de estados estacionarios (Sliškovic *et al.*, 2011) y detección de muestras atípicas (Pachgade & Dhande, 2012). El método *kmean* divide los datos en k agrupaciones de tal forma que la suma de las distancias entre los datos de las agrupaciones sea máxima, mientras las distancias internas (de los datos a su centro en una agrupación) sean mínimas (Thakare & Bagal, 2015). Una de las distancias más utilizadas corresponde a la euclidiana, la cual se encuentra definida según,

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

Donde, c_j es la j -ésima agrupación, z_j es el centroide de la j -ésima agrupación, x_j 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 k , las distancias entre las agrupaciones y las distancias internas de las muestras a los centroides son estimadas; los nuevos centroides son determinados como el punto central de las distancias internas. El proceso es repetido hasta un número determinado de iteraciones o una tolerancia definida. La obtención del número de agrupaciones adecuadas se puede obtener por medio del coeficiente silueta, S_i (*silhouette coefficient*), el cual determina si las muestras son agrupadas en una forma acertada (Rousseeuw, 1987; Rao & Govardhan, 2015); una muestra es agrupada acertadamente si S_i es cercano a la unidad. Para la observación i , el coeficiente silueta se define como,

$$s(i) = \frac{b(i) - a(i)}{\max\{a(i), b(i)\}} \quad (19)$$

Donde $a(i)$, $b(i)$ corresponden a la distancia promedio a otros puntos en la agrupación, la distancia promedio a los puntos en la agrupación más cercana. El número adecuado de agrupaciones fue seleccionado según el máximo valor de los promedios de los $s(i)$ sobre los datos totales (Kaufman & Rouseeuw, 1990). Por otra parte, un valor de S_i cercano a 0 indica una muestra perteneciente a varios clústeres; un valor de S_i negativo indica una agrupación errónea para la muestra respectiva (Rousseeuw, 1987).

Por otra parte, la validación de las simulaciones con datos históricos puede ser efectuada por medio de la prueba F y por un análisis de varianza (*one-way ANOVA*). La prueba F es aplicada para comparar las varianzas entre conjuntos de datos; la hipótesis nula (H_0) corresponde a que la relación de varianzas entre los conjuntos es igual a la unidad (Box *et al.*, 2008). Complementariamente, la prueba *one-way ANOVA* se efectúa para comparar las medias entre dos

conjuntos de datos; la hipótesis nula (H_0) corresponde a que las medias entre los conjuntos son iguales (Abebe *et al.*, 2001; Box *et al.*, 2008).

1.5 Simulación de procesos en Aspen Hysys

Aspen Hysys es un ambiente de simulación de procesos diseñado para una variedad de industrias químicas. La filosofía de *Aspen Hysys* es la misma que la mayoría de los simuladores, en donde dos etapas dividen su uso; en la primera se definen los compuestos a partir de una base de datos de más de 1500 compuestos (en *Hysys* también se pueden definir compuestos hipotéticos), así como, el paquete termodinámico para representar la propiedades de las sustancias en los diferentes equipos de proceso y la ecuación cinética relacionada con las unidades de reacción. En la segunda etapa, los equipos que conforman el diagrama de proceso son definidos en un espacio amplio de la ventana de simulación; 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 a cada equipo, con lo cual, *Hysys* predice las fases de las corrientes de masa, las composiciones, los rendimientos y los consumos energéticos tanto en estado estacionario como en estado dinámico, relacionados con el diagrama de proceso codificado (Giwa & Karacan, 2012; Ehteshami & Chan, 2014).

También, *Aspen Hysys* proporciona un modelo de cinética de reacción catalítica heterogénea para describir la tasa de reacciones catalíticas que implican un catalizador sólido. La ecuación definida en el simulador asume la expresión de Langmuir-Hinshelwood de la siguiente forma (Aspen Hysys version 10 Manual de Usuario. Aspentech.),

$$r = \frac{k_f \prod_{i=1}^{reactants} C_i^{\alpha_i} - \prod_{j=1}^{products} C_j^{\beta_j}}{(1 + \sum_{k=1}^M \{K_k \prod_{g=1}^M C_g^{\gamma_{kg}}\})^n} \quad (20)$$

Donde, las constantes de velocidad k_f y k_k están en la forma matemática de la ecuación de velocidad de Arrhenius; con lo anterior, los parámetros factor preexponencial, A , y energía de activación, E , son requeridos para cada una de estas constantes. C corresponde a las concentraciones de los productos o reactivos según el caso; los exponentes de las C son los correspondientes ordenes según el reactivo o producto. M corresponde al número de reactivos y productos adsorbidos más especies inertes adsorbidas.

2. Metodología

2.1 Recopilación y análisis estadístico de los datos históricos

Esta etapa comprendió la formación de una base de datos históricos para el horno de reformado y su tren de precalentamiento. Los históricos durante la ventana de operación entre enero 2010 a junio 2018 fueron descargados del sistema de gestión de datos de sensores de la GRB, denominado *PI Data Link*. Las muestras con datos atípicos contenidos en la base de datos históricos, desde un punto de vista univariado, fueron eliminados por medio del rango intercuartil. Después, la base de datos fue analizada con el método de agrupamientos *kmean*, con lo cual fue posible la identificación de esquemas o modos operativos representativos de la U-4650. El número adecuado de agrupaciones o esquemas operativos fue establecido según el estadístico denominado como

coeficiente silueta (sección 1.4). Los diferentes desempeños en la generación de H_2 obtenidos con los esquemas operativos identificados fueron validados por medio de las pruebas estadísticas ANOVA y F , tomando como H_0 la igualdad de medias y la relación entre varianzas igual a la unidad (sección 1.4). Los procedimientos estadísticos fueron aplicados según los códigos del programa de uso libre R (<http://cran.r-project.org>).

2.2 Simulación del horno de reformado y el tren de precalentamiento

El horno de reformado, así como, el tren de precalentamiento de la U-4650 (Figura 2.1) fueron simulados en el programa *Aspen HYSYS* licenciado para ECOPEPETROL. Los aspectos geométricos de los equipos fueron tomados de las hojas de especificaciones respectivas; de igual forma, las condiciones operacionales para la simulación fueron establecidas según la condición operativa de diseño definida en el manual de la unidad U-4650; los valores de los flujos de entrada son establecidos en las Figuras 2.2 y 2.3. También, el paquete termodinámico seleccionado fue Peng-Robinson debido a que los flujos corresponden a hidrocarburos simples (Vlădan *et al.*, 2011; Ehteshami & Chan, 2014; Challiwala *et al.*, 2017). La cinética de reformado fue establecida según el modelo de Xu & Froment, tomando sólo las reacciones entre el metano y el agua (Sección 1.1), las cuales son las predominantes en la condiciones del horno (Barelli *et al.*, 2008); para el simulador, la reacción corresponde a la de tipo catalítica heterogénea, según Langmuir-Hinshelwood (ecuación 6) (Figura 2.4). Asimismo, las reacciones de combustión en el horno fueron tomadas del manual de operación de la unidad (sección 1.2).

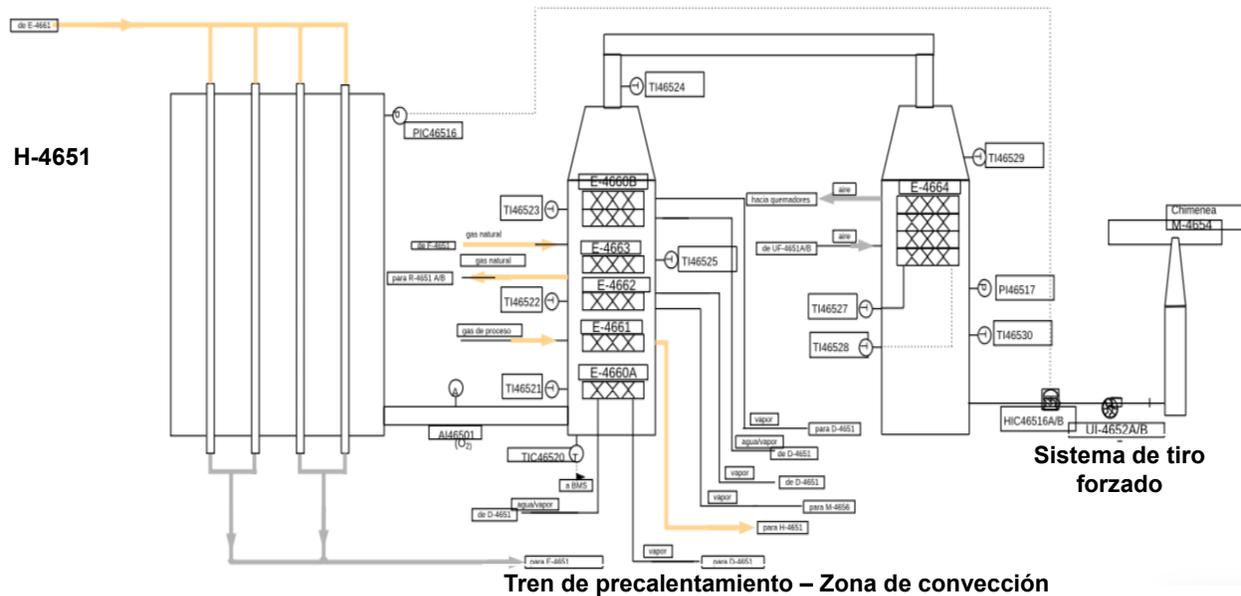


Figura 2. Plano horno de reformado H-4651 (zona radiante), tren de precalentamiento que utiliza los gases de combustión (zona de convección) y sistema de tiro forzado (chimenea) de la unidad de hidrógeno U-4650 de la GRB.

Fuente: Ecopetrol, diagrama de control DGC U-4650, año 2009.

El diagrama de proceso y las diferentes secciones consideradas para la U-4650 son presentados en las Figura 2.5a–d. Los relacionadores representados por los objetos ADJ-1 y ADJ-2 definen los flujos de gas natural a reformado y el flujo de aire a combustión, respectivamente (Figura 2.5a). En la sección de carga, el relacionador ADJ-1 define una relación de 3.33 veces el flujo de vapor a gas natural, base másica (Figuras 2.5b y 2.6a). Por su parte, el objeto ADJ-2 establece un flujo másico de aire de 3.7 veces el flujo másico de mezcla combustible en la sección de precalentamiento (Figura 2.5d). Los flujos gas natural y vapor son definidos según lo mostrado en la Figura 2.6b y su mezcla es efectuada con el objeto Mix-100 (Figura 2.5a-b), el cual envía la corriente de masa al intercambiador E-4661 (Figura 2.5b) antes de llevar la mezcla al reactor PFR, HR- 4650, para las correspondientes reacciones de reformado (Figura 2.5c); los parámetros definidos para el catalizador y los tubos del horno son mostrados en la Figura 2.7, mientras que la

caída de presión es establecida según la ecuación de Ergun. El objeto PFR recibe 78.56 MMBTU/hr del reactor de conversión H-4651 producto de la quema de combustible (en la Figura 2.8 se detallan la combustión para el metano y el etano). Las condiciones operacionales del reactor de conversión son presentadas en el Figura 2.9.

2.3 Validación de la simulación

La simulación desarrollada en la actividad anterior fue validada utilizando muestras de los datos históricos para cada esquema operativo dilucidado en el análisis estadístico (actividad 2.1). La selección de los datos históricos fue realizada según la siguiente fórmula para el cálculo del tamaño de una muestra finita (Valdivieso *et al.*, 2011),

$$n = \frac{k^2 * p * q * N}{(e^2 * (N - 1)) + k^2 * p * q} \quad (7)$$

Donde, n , k , p , q , N y e corresponden a tamaño de la muestra reducida, parámetro según el nivel de confianza (para 0.05, $k=1.96$), probabilidad a favor (0.5), probabilidad en contra (0.5), tamaño de la muestra inicial y error de estimación (0.05), respectivamente. Con las n muestras se efectuaron las respectivas simulaciones para obtener el flujo de hidrógeno generado; las simulaciones de las n muestras fueron ejecutadas con el protocolo de comunicación entre Excel y Aspen Hysys establecido en el complemento *Aspen Simulation Workbook* (Figura 2.10). Los resultados de las simulaciones y los históricos fueron confrontados por medio de la prueba t y la prueba F , con las hipótesis nulas de igualdad de medias y relación entre las varianzas igual a la unidad.

(a) Flujo de gas natural a reformado

Input Composition for Stream: Material Stream: Gas Natural ent

	Comp Mass Flow
Methane	12056.0000
Hydrogen	0.0000
Ethane	461.0000
Ethylene	0.0000
Propane	0.0000
Propene	0.0000
SO2	0.0000
Argon	0.0000
H2O	0.0000
n-Butane	0.0000
i-Butane	0.0000
i-Pentane	0.0000
n-Pentane	0.0000
n-Hexane	0.0000
CO2	0.0000
CO	0.0000
Nitrogen	0.0000
H2S	0.0000
Oxygen	0.0000
Cyclopentene	0.0000
1-Butene	0.0000

Composition Basis

Mole Fractions

Mass Fractions

Liq Volume Fractions

Mole Flows

Mass Flows

Liq Volume Flows

Composition Controls

Erase

Equalize Composition

Cancel

Normalize Total 12517.0000 lb/hr OK

(b) Flujo de vapor a reformado

Input Composition for Stream: Material Stream: Agua Vapor

	Comp Mass Flow
Methane	0.0000
Hydrogen	0.0000
Ethane	0.0000
Ethylene	0.0000
Propane	0.0000
Propene	0.0000
SO2	0.0000
Argon	0.0000
H2O	41916.8824
n-Butane	0.0000
i-Butane	0.0000
i-Pentane	0.0000
n-Pentane	0.0000
n-Hexane	0.0000
CO2	0.0000
CO	0.0000
Nitrogen	0.0000
H2S	0.0000
Oxygen	0.0000
Cyclopentene	0.0000
1-Butene	0.0000

Composition Basis

Mole Fractions

Mass Fractions

Liq Volume Fractions

Mole Flows

Mass Flows

Liq Volume Flows

Composition Controls

Erase

Equalize Composition

Cancel

Normalize Total 41916.8824 lb/hr OK

Figura 3. Definición de los flujos de reformado para el reactor PFR en la simulación

(a) Flujo de gas combustible

Input Composition for Stream: Material Stream: Gas combustible

	Comp Mass Flow
Methane	1481.0000
Hydrogen	33.0000
Ethane	213.0000
Ethylene	98.0000
Propane	31.0000
Propene	30.0000
SO2	0.0000
Argon	0.0000
H2O	0.0000
n-Butane	16.0000
i-Butane	16.0000
i-Pentane	10.0000
n-Pentane	0.0000
n-Hexane	0.0000
CO2	0.0000
CO	17.0000
Nitrogen	202.0000
H2S	51.0000
Oxygen	30.0000
Cyclopentene	0.0000
1-Butene	21.0000

Composition Basis

Mole Fractions

Mass Fractions

Liq Volume Fractions

Mole Flows

Mass Flows

Liq Volume Flows

Composition Controls

Erase

Equalize Composition

Cancel

Normalize Total 2249.0000 lb/hr OK

(b) Flujo de aire a combustión

Input Composition for Stream: Material Stream: 5

	Comp Mass Flow
Methane	0.0000
Hydrogen	0.0000
Ethane	0.0000
Ethylene	0.0000
Propane	0.0000
Propene	0.0000
SO2	0.0000
Argon	1487.1437
H2O	1035.2272
n-Butane	0.0000
i-Butane	0.0000
i-Pentane	0.0000
n-Pentane	0.0000
n-Hexane	0.0000
CO2	0.0000
CO	0.0000
Nitrogen	8673.1379
H2S	0.0000
Oxygen	26572.4911
Cyclopentene	0.0000
1-Butene	0.0000

Composition Basis

Mole Fractions

Mass Fractions

Liq Volume Fractions

Mole Flows

Mass Flows

Liq Volume Flows

Composition Controls

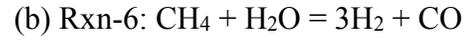
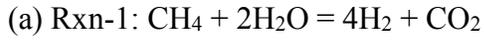
Erase

Equalize Composition

Cancel

Normalize Total 115826.0000 lb/hr OK

Figura 4. Definición de los flujos de combustión al reactor de conversión en la simulación.



Numerator

Forward Reaction

A	1,0262e+18
E	2,4390e+005
B	0,00000

Reverse Reaction

A'	4,8494e+006
E'	57415
B'	0,00000

Components	Forward Order	Reverse Order
Methane	1,000	0,0000
H2O	2,000	0,0000
Hydrogen	-3,500	0,5000
CO2	0,0000	1,000
CO	0,0000	0,0000
<empty>		

Denominator

A	E [kJ/kgmole]	Methane	Denominator Exponent
6,6500e-004	-38280	1,0000	2
1,7700e+005	88680	0,00000	
6,1200e-009	-82900	0,00000	
1,0000	0,00000	0,00000	
8,2300e-005	-70650	0,00000	

Numerator

Forward Reaction

A	4,2506e+18
E	2,4010e+005
B	0,00000

Reverse Reaction

A'	3,5490e+005
E'	17035
B'	0,00000

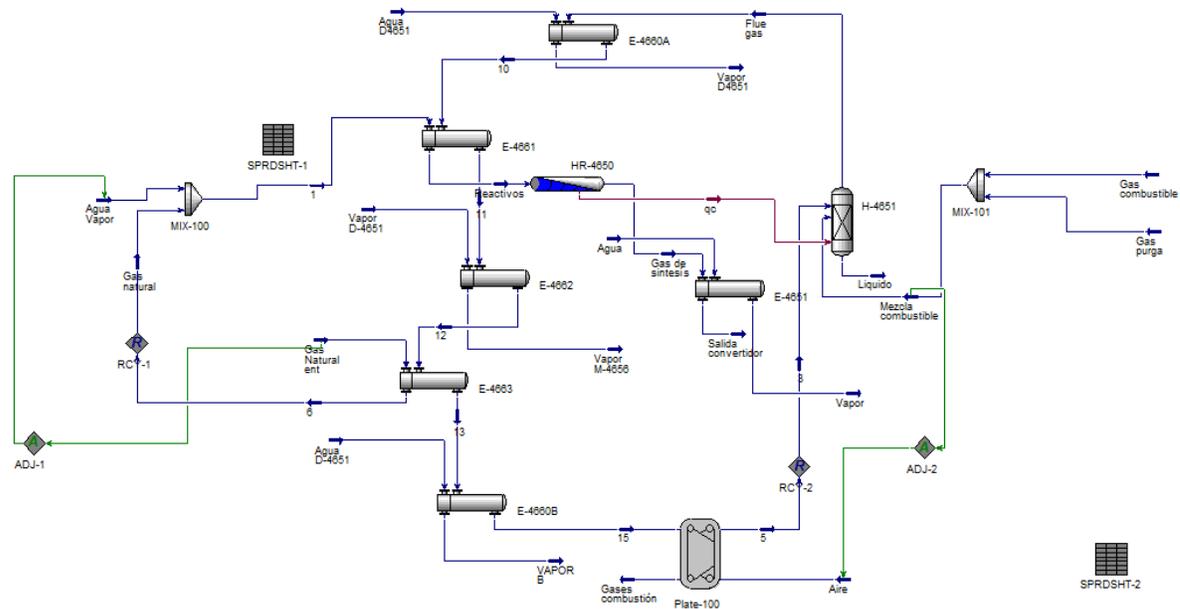
Components	Forward Order	Reverse Order
Methane	1,000	0,0000
H2O	1,000	0,0000
Hydrogen	-2,500	0,5000
CO2	0,0000	0,0000
CO	0,0000	1,000
Oxygen	0,0000	0,0000
<empty>		

Denominator

A	E [kJ/kgmole]	Methane	Denominator Exponent
6,6500e-004	-38280	1,0000	2
1,7700e+005	88680	0,00000	
6,1200e-009	-82900	0,00000	
8,2300e-005	-70650	0,00000	
1,0000	0,00000	0,00000	

Figura 5. Definición del modelo cinético propuesto por Xu & Froment en Hysys, sección *Property Package*. Unidades especificadas A, kmol/m³ h, E, kJ/kmol. Densidad del catalizador 1870 kg/m³.

(a) PFD general



(b) Sección de carga

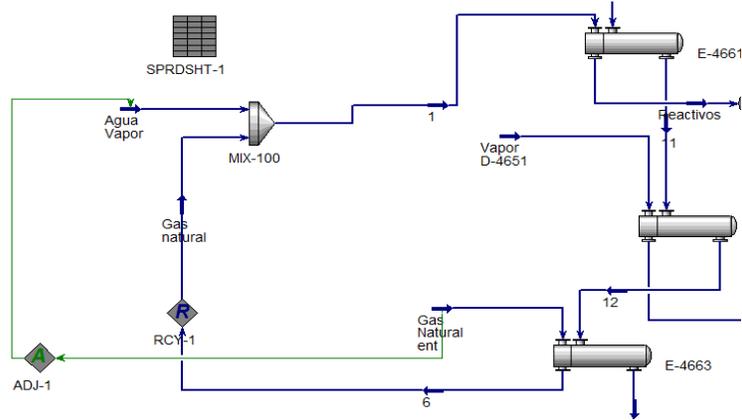
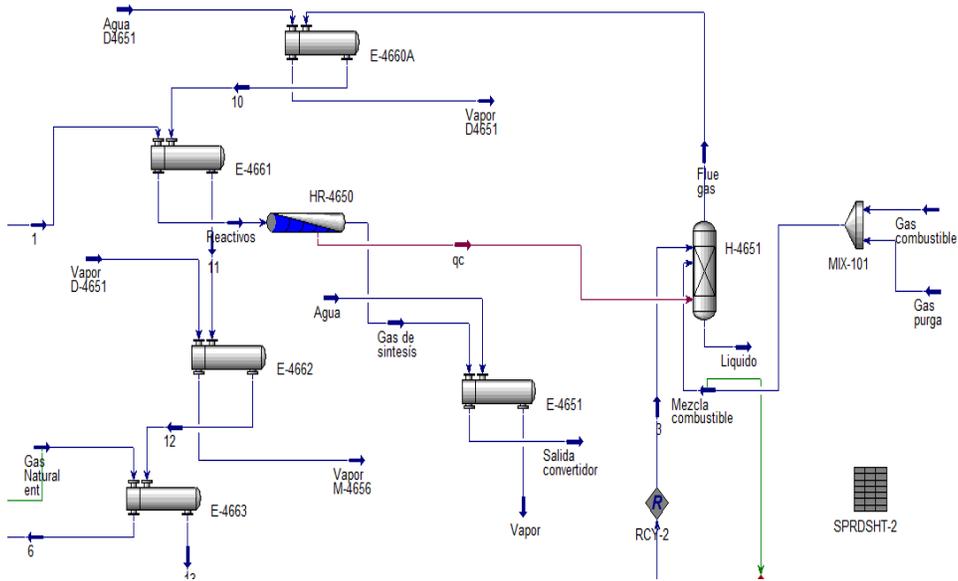


Figura 6. Diagrama de flujo de proceso definido en Aspen Hysys para el horno y el tren de precalentamiento de la unidad generadora de hidrógeno U-4650.

(c) Sección de reformado y combustión (horno de reformado).



(d) Sección de precalentamiento.

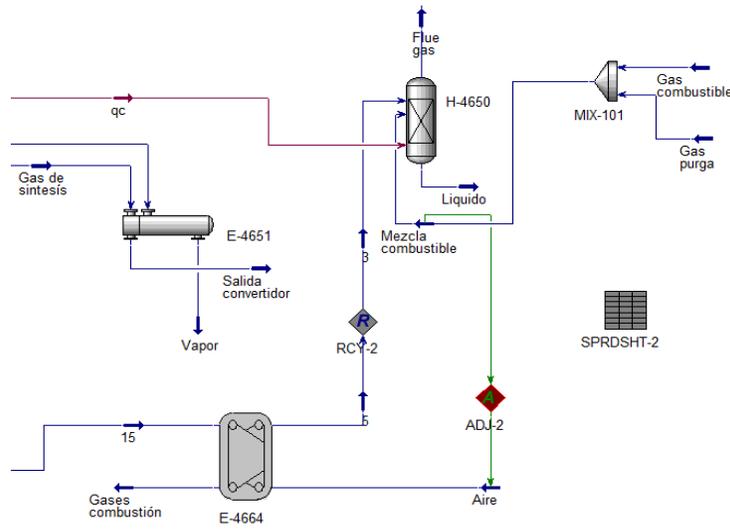


Figura 7. Diagrama de flujo de proceso definido en Aspen Hysys para el horno y el tren de precalentamiento de la unidad generadora de hidrógeno U-4650 (continuación).

(a) Relacionador flujos másicos a reformado, ADJ-1.

(b) Condiciones en las corrientes.

Connections Parameters Formulas Spreadsheet Calculation Order User Variables Notes				
Current Cell				
Variable Type: <input type="text"/> Exportable <input checked="" type="checkbox"/>				
B3 Variable: Relación Angles in: Rad				
	A	B	C	D
1	Flujo Agua vapor	4,127e+004 lb/hr		
2				
3	Relación buscada	3,330		
4				
5	Flujo requerido Ga...	1,239e+004 lb/hr		

Design Rating Worksheet Dynamics				
Worksheet				
Name	Agua Vapor	Gas natural	1	
Conditions	Vapour	1,000	1,000	1,000
Properties	Temperature [F]	658,6	150,0	509,4
Composition	Pressure [psig]	417,0	455,0	417,0
PF Specs	Molar Flow [lbmole/hr]	2291	765,8	3057
	Mass Flow [lb/hr]	4,127e+004	1,250e+004	5,377e+004
	Std Ideal Liq Vol Flow [USGPM]	82,59	82,90	165,5
	Molar Enthalpy [Btu/lbmole-F]	-9,953e+004	-3,185e+004	-8,258e+004
	Molar Entropy [Btu/lbmole-F]	40,60	38,08	41,42
	Heat Flow [Btu/hr]	-2,280e+008	-2,439e+007	-2,524e+008

Figura 8. Condiciones operacionales definidas en la simulación flujo de vapor y gas natural para el reformado.

(a) Datos del catalizador.

Plug Flow Reactor: HR-4650 - Set-1

Design Reactions Rating Worksheet Performance Dynamics

Reactions

Reaction Info
Reaction Set: Set-1

Initialize segment reactions from:
 Current Previous Re-init

Integration Information

Number of Segments	5
Minimum Step Fraction	1.0e-06
Minimum Step Length	3.937e-005 ft

Catalyst Data

Particle Diameter	1.444e-002 ft
Particle Sphericity	1.000
Solid Density	156.1 lb/ft ³
Bulk Density	78.03 lb/ft ³
Solid Heat Capacity	59.71 Btu/lb-F

(b) Información de los tubos.

Design Reactions Rating Worksheet Performance Dynamics

Rating

Sizing Nozzles

Tube Dimensions

Total Volume	404.1 ft ³
Length	39.37 ft
Diameter	0.4042 ft
Number of Tubes	80
Wall Thickness	1.640e-002 ft

Tube Packing

Void Fraction	0.500
Void Volume	202.1 ft ³

Delete OK

Figura 9. Parámetros dimensionales definidos en la simulación del reactor de reformado PFR.

(a) Combustión metano.

Design Reactions Rating Worksheet Dynamics

Reactions

Conversion Reaction Details

Reaction Set: Set-2 Reaction: Rxn-7

Stoichiometry Basis Conversion %

Stoichiometry Info

Component	Mole Wgt.	Stoich Coeff
Methane	16,043	-1,000
Oxygen	32,000	-2,000
CO2	44,010	1,000
H2O	18,015	2,000
Add Comp		

Balance Error: 0.00000
Reaction Heat (25 C): -3.5e+05 Btu/lbmole

Delete OK

(b) Combustión etano.

Design Reactions Rating Worksheet Dynamics

Reactions

Conversion Reaction Details

Reaction Set: Set-2 Reaction: Rxn-8

Stoichiometry Basis Conversion %

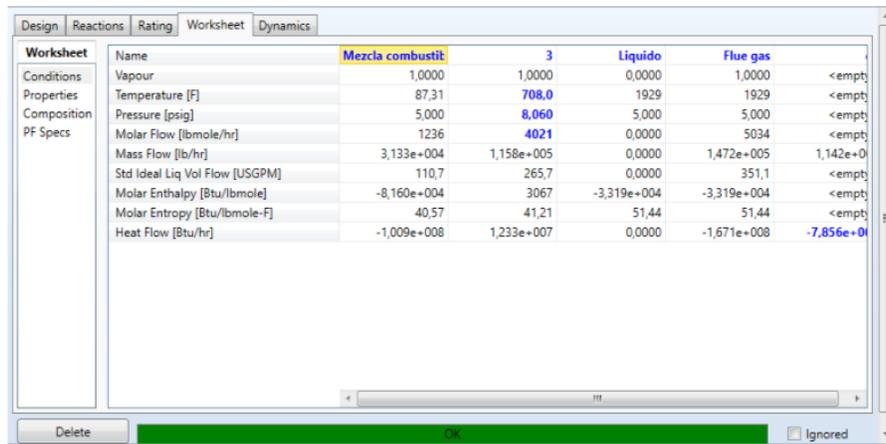
Stoichiometry Info

Component	Mole Wgt.	Stoich Coeff
Ethane	30,070	-1,000
Oxygen	32,000	-3,500
CO2	44,010	2,000
H2O	18,015	3,000
Add Comp		

Balance Error: 0.00000
Reaction Heat (25 C): -6.1e+05 Btu/lbmole

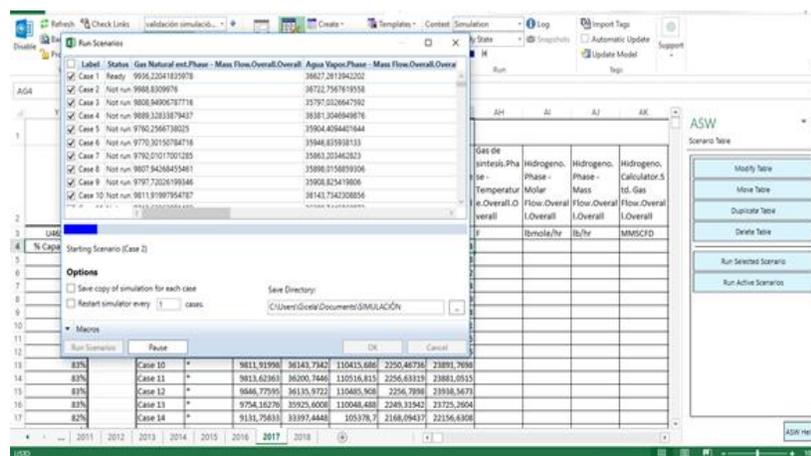
Delete OK

Figura 10. Reacciones de combustión para el metano y el etano incluidas en el reactor de conversión



Worksheet	Name	Mezcla combustil	3	Líquido	Flue gas	
Conditions	Vapour	1,0000	1,0000	0,0000	1,0000	<empty>
Properties	Temperature [F]	87,31	708,0	1929	1929	<empty>
Composition	Pressure [psig]	5,000	8,060	5,000	5,000	<empty>
PF Specs	Molar Flow [lbmole/hr]	1236	4021	0,0000	5034	<empty>
	Mass Flow [lb/hr]	3,133e+004	1,158e+005	0,0000	1,472e+005	1,142e+005
	Std Ideal Liq Vol Flow [USGPM]	110,7	265,7	0,0000	351,1	<empty>
	Molar Enthalpy [Btu/lbmole]	-8,160e+004	3067	-3,319e+004	-3,319e+004	<empty>
	Molar Entropy [Btu/lbmole-F]	40,57	41,21	51,44	51,44	<empty>
	Heat Flow [Btu/hr]	-1,009e+008	1,233e+007	0,0000	-1,671e+008	-7,856e+007

Figura 11. Condiciones operacionales para el reactor de combustión.



Case	Status	Gas Natural ent.Phase - Mass Flow Overall	Overall	Agua Vapor Phase - Mass Flow Overall	Densidad
Case 1	Ready	9956,22041822978	38672,2811942202		
Case 2	Not run	9968,8209978	38722,758191958		
Case 3	Not run	9808,84094787718	35797,2020647192		
Case 4	Not run	9889,3283879437	36381,3048949876		
Case 5	Not run	9762,256738025	35904,4054407644		
Case 6	Not run	9770,30150784718	35948,855938133		
Case 7	Not run	9762,01017001285	35863,203462823		
Case 8	Not run	9672,3428454881	35088,0158919956		
Case 9	Not run	9797,72024199346	35928,825419856		
Case 10	Not run	9811,91987954787	36141,7342308856		

Case	Label	Status	Gas Natural ent.Phase - Mass Flow Overall	Overall	Agua Vapor Phase - Mass Flow Overall	Densidad
Case 10	*	9811,9198	36141,7342	33043,688	2250,46738	23891,7698
Case 13	*	9813,6236	36200,7446	33051,815	2256,63319	23881,0513
Case 12	*	9866,7795	36115,9722	33045,968	2256,7998	23918,3479
Case 13	*	9754,16276	35923,6008	33048,488	2248,33942	23725,2604
Case 14	*	9131,75831	33397,4448	305378,7	2168,09437	22156,6308

Figura 12. Ventana de verificación del complemento Aspen Simulation Workbook. F

2.4. Obtención y análisis de la superficie operacional a partir de la simulación.

A partir de la simulación validada, la superficie operacional del horno de reformado y el tren de precalentamiento fueron obtenidos por variación de: flujo de aire de combustión, flujo de calor desde el reactor de conversión al reactor PFR, flujo de gas natural, relación aire a gas combustible total y relación vapor a gas natural. La variable de respuesta principal que forma la superficie operacional fue el flujo de hidrógeno a la salida del PFR; también se calcularon las producciones

de CO₂ y CO, los consumos de CH₄, las temperaturas de entrada y salida al PFR y, la temperatura de chimenea (TEUI). La superficie operacional fue obtenida por medio de la herramienta *Case Study* del mismo *Aspen Hysys*; la Figura 2.11 detalla la ventana de definición de casos con esta herramienta. Los relacionadores ADJ-1 y ADJ-2 referentes a las relaciones vapor a gas natural y aire a gas de combustión fueron deshabilitados para la ejecución del *Case Study*. Los diferentes efectos resultantes de los factores fueron validados por medio de una prueba estadística *t*.

2.5. Proposición de rangos operacionales para el aumento de H₂ en la U-4650.

La superficie operacional fue analizada en un rango más reducido, con lo cual se aumentó el detalle respecto a la generación de hidrógeno. A partir de la superficie operacional obtenida con la simulación, los rangos operacionales fueron propuestas para la consecución de zonas de generación elevada de hidrógeno en la planta industrial U-4650 de la GRB.

(a) Selección de variables

Variable Selection | Case Study Setup | Results | Plots

Independent Variables					
	Name	Tag	Current Value	Units	Delete
1	Aire - Mass Flow		1.152e+005	lb/hr	X
2	H-4651 - Heat Flow		-7.785e+007	Btu/hr	X
3	SPRDSHT-1 - B3: Relación		4,000		X
4	Gas Natural ent - Mass Flow		1.277e+004	lb/hr	X
5	SPRDSHT-2 - B2:		3.700		X

Dependent Variables					
	Name	Tag	Current Value	Units	Delete
1	Reactivos - Temperature		871,3	F	X
2	Flue gas - Temperature		1949	F	X
3	Gas de síntesis - Temperature		1492	F	X
4	Gas de síntesis - Master Comp Mass Flow (Hydrogen)		4100,3678	lb/hr	X
5	Gas de síntesis - Master Comp Mass Flow (Methane)		2985,0565	lb/hr	X
6	Gas de síntesis - Master Comp Mass Flow (H2O)		36031,0328	lb/hr	X
7	Gas de síntesis - Master Comp Mass Flow (CO)		8049,9914	lb/hr	X
8	Gas de síntesis - Master Comp Mass Flow (CO2)		12892,0755	lb/hr	X
9	Gases combustión - Temperature		387,7	F	X

(b) Resultados

State	Aire - Mass Flow [lb/hr]	H-4651 - Heat Flow [Btu/hr]	SPROGHT-1 - B3 - Relación	Gas Natural ent - Mass Flow [lb/hr]	SPROGHT-2 - B2:	Reactivos - Temperature [F]	Flue gas - Temperature [F]	Gas de síntesis - Temperature [F]
Case 228	1.390e+005	-9.427e+007	3.500	1.127e+004	5.000	792.8	1468	1782
Case 229	1.390e+005	-9.427e+007	3.500	1.252e+004	2.500	778.1	1468	1661
Case 230	1.390e+005	-9.427e+007	3.500	1.252e+004	3.750	778.1	1468	1661
Case 231	1.390e+005	-9.427e+007	3.500	1.252e+004	5.000	778.1	1468	1661
Case 232	1.390e+005	-9.427e+007	3.500	1.377e+004	2.500	763.7	1468	1579
Case 233	1.390e+005	-9.427e+007	3.500	1.377e+004	3.750	763.7	1468	1579
Case 234	1.390e+005	-9.427e+007	3.500	1.377e+004	5.000	763.7	1468	1579
Case 235	1.390e+005	-9.427e+007	4.000	1.127e+004	2.500	786.4	1468	1725
Case 236	1.390e+005	-9.427e+007	4.000	1.127e+004	3.750	786.4	1468	1725
Case 237	1.390e+005	-9.427e+007	4.000	1.127e+004	5.000	786.4	1468	1725
Case 238	1.390e+005	-9.427e+007	4.000	1.252e+004	2.500	772.3	1468	1615
Case 239	1.390e+005	-9.427e+007	4.000	1.252e+004	3.750	772.3	1468	1615
Case 240	1.390e+005	-9.427e+007	4.000	1.252e+004	5.000	772.3	1468	1615
Case 241	1.390e+005	-9.427e+007	4.000	1.377e+004	2.500	758.5	1468	1537
Case 242	1.390e+005	-9.427e+007	4.000	1.377e+004	3.750	758.5	1468	1537
Case 243	1.390e+005	-9.427e+007	4.000	1.377e+004	5.000	758.5	1468	1537

Figura 13. Ventana de verificación de la herramienta *Case Study*.

3. Análisis de Resultados

3.1 Depuración y Análisis Estadístico de Datos Históricos

Los datos históricos fueron recolectados en la ventana de operación 2010 – 2018; en total 68399 muestras con 22 variables que describen la operación del horno de reformado y su tren de precalentamiento (Tabla 3.1) fueron recolectadas para el periodo mencionado. Las muestras fueron depuradas, con lo cual se eliminaron datos vacíos o con caracteres no numéricos; asimismo, el rango intercuartil fue utilizado en la depuración de las muestras atípicas en las variables capacidad (Cap) y relación flujos máxicos vapor a gas natural (SC) (Figuras 3.1a–b). También, la depuración consideró el proceso de imputación de variables con celdas vacías; las siguientes regresiones

derivadas con la misma base de datos fueron utilizadas para el procedimiento de imputación en las fechas definidas,

$$\text{Septiembre 2012 – noviembre 2014: } TE60B = 1.055 TEs60B - 14.45, \quad R^2 = 0.987 \quad (6)$$

$$\text{Noviembre 2013 - noviembre 2014: } TE64 = 1.090 TE60B - 435.00, \quad R^2 = 0.965 \quad (7)$$

$$\text{Agosto 2013 – noviembre 2014: } TEs60B = 0.990 TE60B - 214.00, \quad R^2 = 0.991 \quad (8)$$

$$\text{Enero – diciembre 2016: } MgasC = 0.037 Mair - 1873.26, \quad R^2 = 0.961 \quad (9)$$

$$\text{Enero – diciembre 2016: } Mpurga = 0.711 Mair - 52852.7, \quad R^2 = 0.972 \quad (10)$$

Después de la depuración, la base de datos disminuyó a 65329 muestras, sin presentar datos vacíos, como tampoco, datos atípicos univariados (Figura 3.1). Los valores mínimos, máximos y los cuartiles para las 22 variables reportados por R pueden ser visualizados en la Figura 3.2; según esta figura los valores de SC (relación vapor a gas natural al reformador) varían entre 2.53 y 5.72, con valor medio en 3.6, mientras que la variable Air_Com (relación aire a gas combustible y gas de purga) presenta valores entre 15.6 y 45.6, con promedio en 21; esta relación es calculada con la siguiente ecuación derivada del aporte del gas de purga al proceso, según el manual de proceso de la unidad U-4650.

$$Air_Com = \frac{Mair}{0.14 Mpurga + MgasC} \quad (11)$$

Asimismo, las dos variables presentan una gran concentración de puntos (entre el primer y tercer cuartil) en los intervalos 3.59–3.68 y 19.9–21.8, respectivamente (Figura 3.3). Los valores fuera de estas zonas denotan operaciones en donde la unidad se encuentra en estado dinámico o posibles alteraciones en la calibración de los respectivos sensores. Particularmente, los valores elevados que presenta la variable Air_Com pueden relacionar una saturación del sistema de gases de combustión HIC-46516A/B que controla el flujo del sistema de tiro forzado a la chimenea

(apertura 100%) (ver diagrama del sistema, Figura 2.1); este sistema se encuentra representado por las variables ABA y ABB, cuyos valores exhiben el porcentaje de apertura de las válvulas del sistema de control HIC-46516A/B, que permiten el paso de los gases de combustión a la chimenea, impulsados por los ventiladores UI-4652A/B (ver diagrama del sistema, Figura 2.1). Los valores que toman las variables ABA y ABB se encuentran entre 0 y 100; sin embargo, el valor mínimo se refiere a una falla de registro de la apertura del HIC-46516A/B, debido a que la unidad de generación de hidrógeno ha operado de manera ininterrumpida desde el año 2010. Analizando las tendencias de ABA y ABB se encuentran valores de cero en el periodo enero 2010 a enero 2013, los cuales son tomados como errores de registro del respectivo sensor; la imputación de los valores para ABA y ABB no fue posible debido a su tendencia dispersa y altamente no lineal (Figura 3.4).

Por parte de la estadística bivariada, la matriz de correlación (Figura 3.5) muestra relaciones de dependencia importantes entre las variables que conforman la base de datos históricos. Los coeficientes de correlación revelan que las variables ABA y ABB y, QH2 y Cap presentan una correlación perfecta. También, las temperaturas exhiben elevadas correlaciones entre ellas, así como los flujos de reformado y los flujos de combustión presentan un coeficiente por encima de 0.9. Según las tendencias, todas las variables de la base de datos, excepto Air_Com, presentan una relación directamente proporcional; la variable Air_Com exhibe una relación inversa con todas las variables, menos con SC. Con esto, al aumentar la relación másica de aire a combustible total, disminuyen las temperaturas y la cantidad de hidrógeno producido en la unidad. También, la operación contenida en los históricos muestra que un aumento en la relación vapor a gas natural corresponde con un aumento en la variable Air_Com; ante una disminución en las temperaturas (aumento Air_Com) el sistema reaccionante requiere mayores valores de reactivos (aumento vapor) para mantener la producción de hidrógeno.

Tabla 2.

VARIABLES DE OPERACIÓN HORNO DE REFORMADO Y TREN DE PRECALENTAMIENTO

Variable	Descripción
ABA	Porcentaje de apertura válvula A salida gases de chimenea. HIC-46516A/B. Figura 2.1
ABB	Porcentaje de apertura válvula B salida gases de chimenea. HIC-46516A/B. Figura 2.1
Agua	Agua desmineralizada a la caldera del tren de precalentamiento (gpm).
Air_Com	Relación másica flujo de aire a flujo combustible y flujo de purga
Cap	Capacidad de generación de H ₂ reportada por la operación (fracción o %).
Mair	Flujo másico de aire a combustión (lb/h).
MgasC	Flujo másico de gas combustible a combustión (lb/h).
Mpurga	Flujo másico de gas de purga a combustión (lb/h).
P51	Flujo másico de agua condensada efluente de reformado (gpm).
Qgas	Flujo másico de gas natural afluente de reformado (lb/h).
QH₂	Flujo volumétrico de hidrógeno en el gas de síntesis efluente de reformado (MMPCSD).
QPSA	Flujo volumétrico gas de síntesis efluente de reformado (MMPCSD).
Qvap	Flujo másico de vapor de agua afluente de reformado (lb/h).
SC	Relación flujos másicos de vapor a gas natural afluentes de reformado.
TE60	Temperatura gases de combustión salida intercambiador E-4660A (°F).
TE60B	Temperatura gases de combustión salida intercambiador E-4660B (°F).
TE62	Temperatura gases de combustión entrada intercambiador E-4662 (°F).
TE63	Temperatura gases de combustión entrada intercambiador E-4663 (°F).
TE64	Temperatura gases de combustión entrada intercambiador E-4664 (°F).
TEs60B	Temperatura gases de combustión salida intercambiador E-4660B (°F).
TEUI	Temperatura gases de combustión ventiladores salida a chimenea (°F).
TsRX	Temperatura salida gases de reacción efluente de reformado (°F).

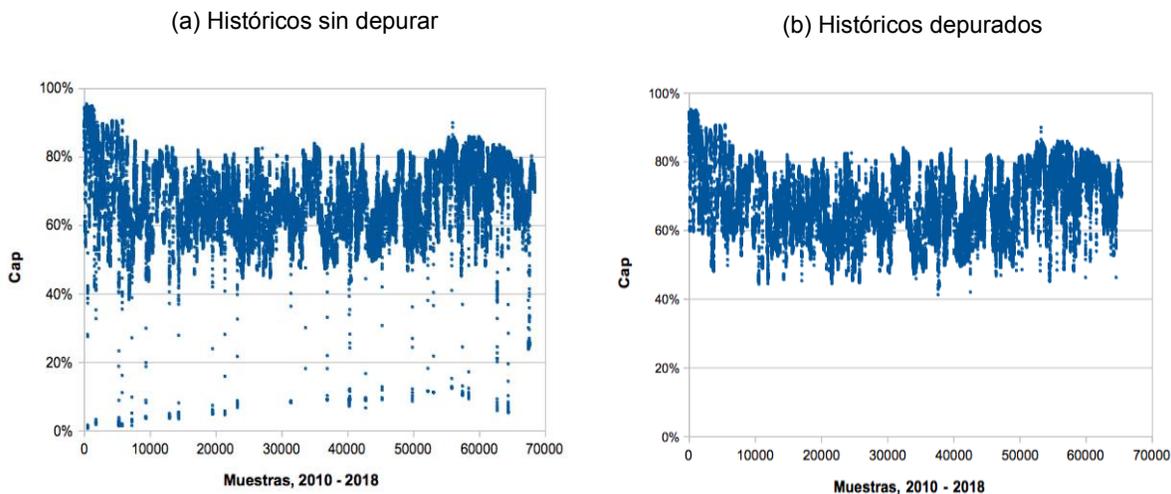


Figura 14. Depuración datos históricos basada en la variable capacidad (Cap)

TsRX	TE60	TE62	TE63	TE60B	Tes60B
Min. :1552	Min. :1233	Min. :1061	Min. :1024	Min. : 942.7	Min. :727.2
1st Qu.:1684	1st Qu.:1324	1st Qu.:1131	1st Qu.:1092	1st Qu.:1020.2	1st Qu.:798.4
Median :1717	Median :1346	Median :1147	Median :1107	Median :1043.6	Median :820.3
Mean :1719	Mean :1346	Mean :1147	Mean :1108	Mean :1047.4	Mean :824.2
3rd Qu.:1752	3rd Qu.:1370	3rd Qu.:1166	3rd Qu.:1126	3rd Qu.:1074.7	3rd Qu.:850.6
Max. :1855	Max. :1629	Max. :1203	Max. :1174	Max. :1124.9	Max. :897.3
TE64	TEUI	ABA	ABB	Qgas	Qvap
Min. :595.7	Min. :356.5	Min. : 0.00	Min. : 0.00	Min. : 5059	Min. :19800
1st Qu.:681.0	1st Qu.:397.0	1st Qu.: 0.00	1st Qu.: 0.00	1st Qu.: 7512	1st Qu.:27258
Median :704.0	Median :409.9	Median : 42.35	Median : 42.35	Median : 8303	Median :30364
Mean :707.9	Mean :412.0	Mean : 36.72	Mean : 36.73	Mean : 8365	Mean :30500
3rd Qu.:735.8	3rd Qu.:425.9	3rd Qu.: 51.00	3rd Qu.: 51.00	3rd Qu.: 9255	3rd Qu.:33803
Max. :784.4	Max. :460.2	Max. :100.00	Max. :100.00	Max. :12735	Max. :45811
SC	QPSA	Agua	P51	Mair	MgasC
Min. :2.531	Min. :13.67	Min. : 58.4	Min. :102.9	Min. : 74355	Min. :1121
1st Qu.:3.591	1st Qu.:18.69	1st Qu.:127.0	1st Qu.:193.3	1st Qu.: 97536	1st Qu.:1896
Median :3.650	Median :20.52	Median :136.0	Median :203.8	Median :100634	Median :1995
Mean :3.650	Mean :20.61	Mean :136.4	Mean :203.8	Mean :100964	Mean :1990
3rd Qu.:3.681	3rd Qu.:22.68	3rd Qu.:146.0	3rd Qu.:215.0	3rd Qu.:104687	3rd Qu.:2094
Max. :5.272	Max. :29.70	Max. :181.2	Max. :277.3	Max. :119479	Max. :2757
Mpurga	QH2	Cap	Air_Com	QH2_Horno	
Min. : 4680	Min. : 8.26	Min. :0.4130	Min. :15.57	Min. : 0.2394	
1st Qu.:18390	1st Qu.:12.31	1st Qu.:0.6155	1st Qu.:19.90	1st Qu.: 4.6381	
Median :20217	Median :13.59	Median :0.6794	Median :20.74	Median : 6.8165	
Mean :20377	Mean :13.67	Mean :0.6837	Mean :20.98	Mean : 6.9024	
3rd Qu.:22549	3rd Qu.:15.17	3rd Qu.:0.7584	3rd Qu.:21.83	3rd Qu.: 9.2633	
Max. :30731	Max. :19.03	Max. :0.9517	Max. :45.57	Max. :17.6401	

Figura 15. Valores mínimos, máximos y cuartiles reportados para cada variable de la Tabla 3.1.

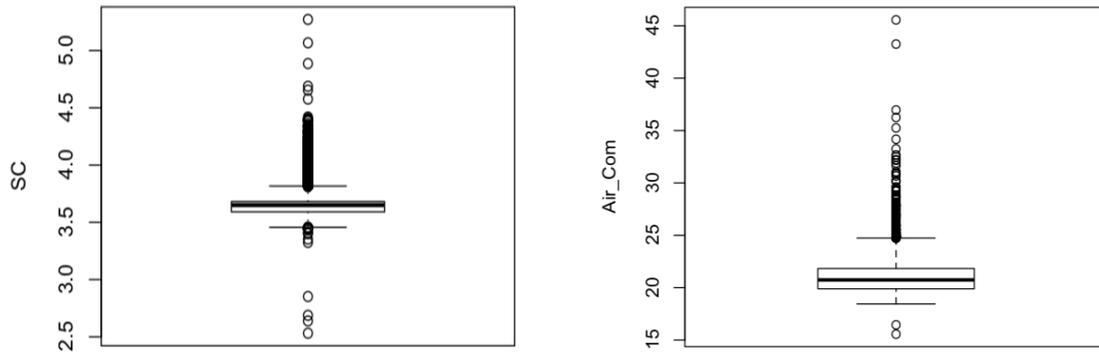


Figura 16. Gráficos boxplot de las variables SC y Air_Com

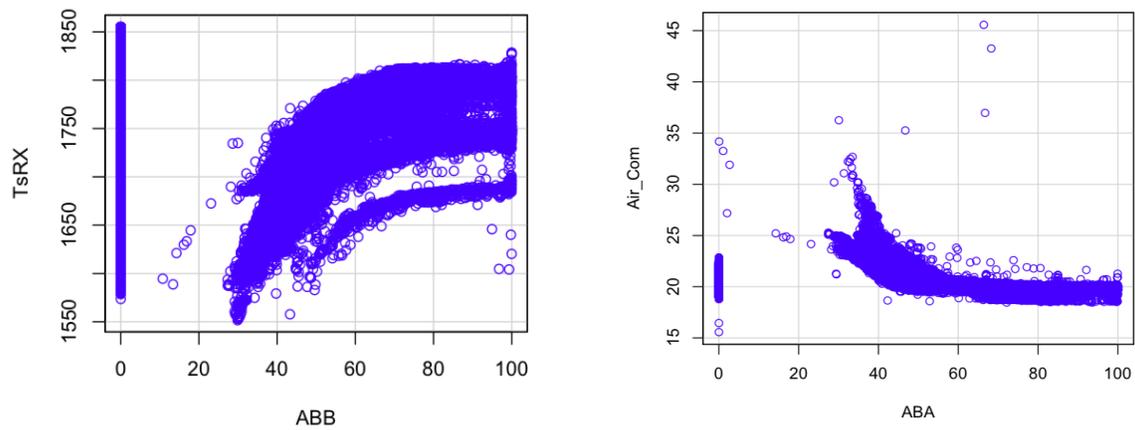


Figura 17. Gráficos de dispersión para las variables TsRX vs ABB y Air_Com vs ABA.

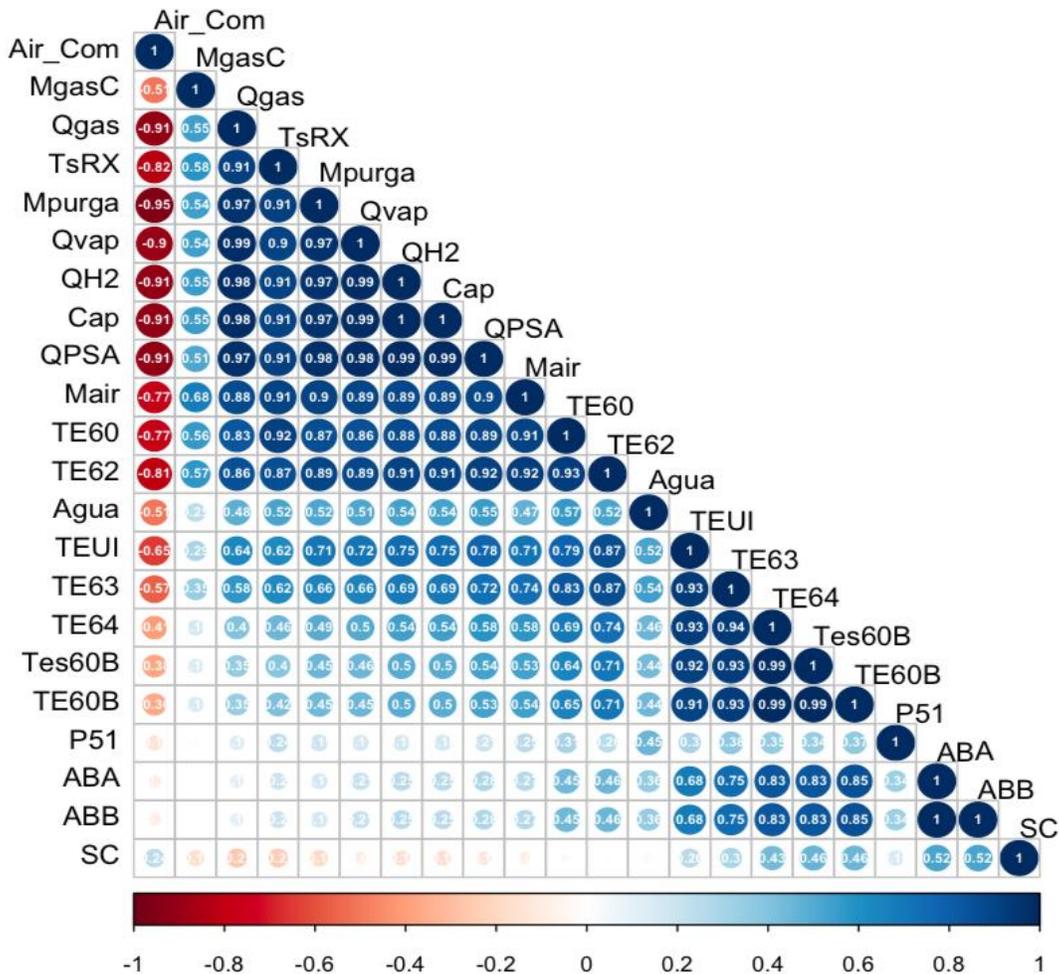


Figura 18. Matriz de correlación variables base de datos históricos.

3.1.1. Escenarios operativos o modos de operación Los datos históricos fueron analizados utilizando estadística multivariada según los códigos del método de agrupación *kmeans*; las agrupaciones identificadas con este método corresponden a diferentes modos de operación o escenarios operativos para la unidad de generación de hidrógeno U-4650 de la GRB. Las variables de la base de datos, excepto ABA, ABB, QH2 y Cap, fueron utilizadas para la ejecución del método *kmeans*; las variables ABA y ABB presentan datos faltantes, mientras que QPSA, QH2 y Cap corresponden a las variables de salida (es decir consecuencia del modo operativo). Los resultados de las distancias intra-agrupaciones son presentados en forma gráfica en la Figura 3.6. Esta figura

muestra la variación de la distancia interna con el número de agrupaciones; el método del codo, *elbow* (Thorndike, 1953; Madhulatha, 2012), conduce a proponer 2 agrupaciones como las representativas para los modos operacionales de la U-4650; la información ganada con la tercera agrupación es insignificante comparada con la obtenida definiendo dos agrupaciones.

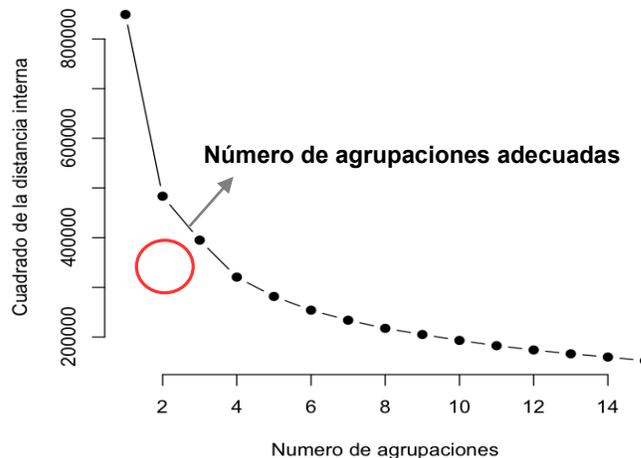


Figura 19. Variación del cuadrado de la suma de las distancias internas vs agrupaciones por *kmeans*.

La verificación del número de agrupaciones adecuadas puede ser realizada utilizando el promedio de los coeficientes silueta (Tibshirani *et al.*, 2001; Kaufman & Rousseeuw, 1990). La Figura 3.7 presenta el coeficiente silueta promedio para dos y tres agrupaciones; según esta figura, el mayor valor de coeficiente silueta promedio se encuentra con la formación de dos agrupaciones con los históricos; con un número mayor de agrupaciones el coeficiente silueta promedio disminuye. El coeficiente silueta define que tan adecuada es la división de los dato en las agrupaciones respectivas, considerando la cohesión en las agrupaciones y la separación entre las agrupaciones. La disminución en el coeficiente silueta promedio con la formación de tres agrupaciones muestra un aumento en las distancias internas (cohesión) en las agrupaciones y una

disminución en la separación entre las mismas; un aumento en el número de agrupaciones no aumenta el valor del coeficiente promedio. Con esto, dos agrupaciones corresponde al número adecuado de modos o esquemas que describen la operación de la unidad de generación de hidrógeno U-4650 de la GRB en el periodo entre 2010 y 2018.

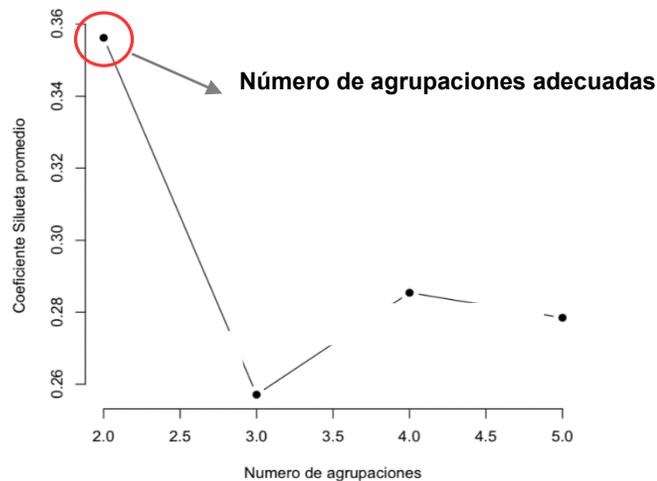


Figura 20. Coeficiente silueta promedio para dos – cinco agrupaciones

Las tendencias de las variables según las dos agrupaciones definidas con *kmeans* son mostradas en las Figuras 3.8; según estas figuras, la agrupación 1 (30534 muestras), se caracteriza por presentar operaciones que conducen a mayores valores de producción de hidrógeno que la agrupación 2 (34795 muestras); la agrupación 1 exhibe valores altos para las variables Mair, Qgas y ABA (Figuras 3.8a,c,e), mientras que la relación Air_Com presenta valores bajos (Figura 3.8b). Los flujos de gas natural a reformado y los flujos de aire de combustión por encima de 9000 lb/h y 105000 lb/h, respectivamente, conllevan a capacidades de generación de H₂ superiores a 80% (Figuras 3.8a-e). También, para estas capacidades, el sistema de control de flujo inducido de gases de chimenea HIC-46516A/B reporta aperturas de válvula por encima de 60% (Figura 3.8c). Asimismo, para un flujo de gas natural a reformado la operación reporta el uso de un valor de aire

de combustión en intervalo entre ± 10000 lb/h (Figura 3.8d). Por otra parte, la variable SC no exhibe intervalos característicos según las agrupaciones; sin embargo, de la Figura 3.8f es posible inferir que las mayores producciones de hidrógenos se obtienen con valores bajos de SC. La Tabla 3.2 define los intervalos, 95% confianza, de las variables que conducen a cada una de las agrupaciones o esquemas operativos de la unidad U-4650.

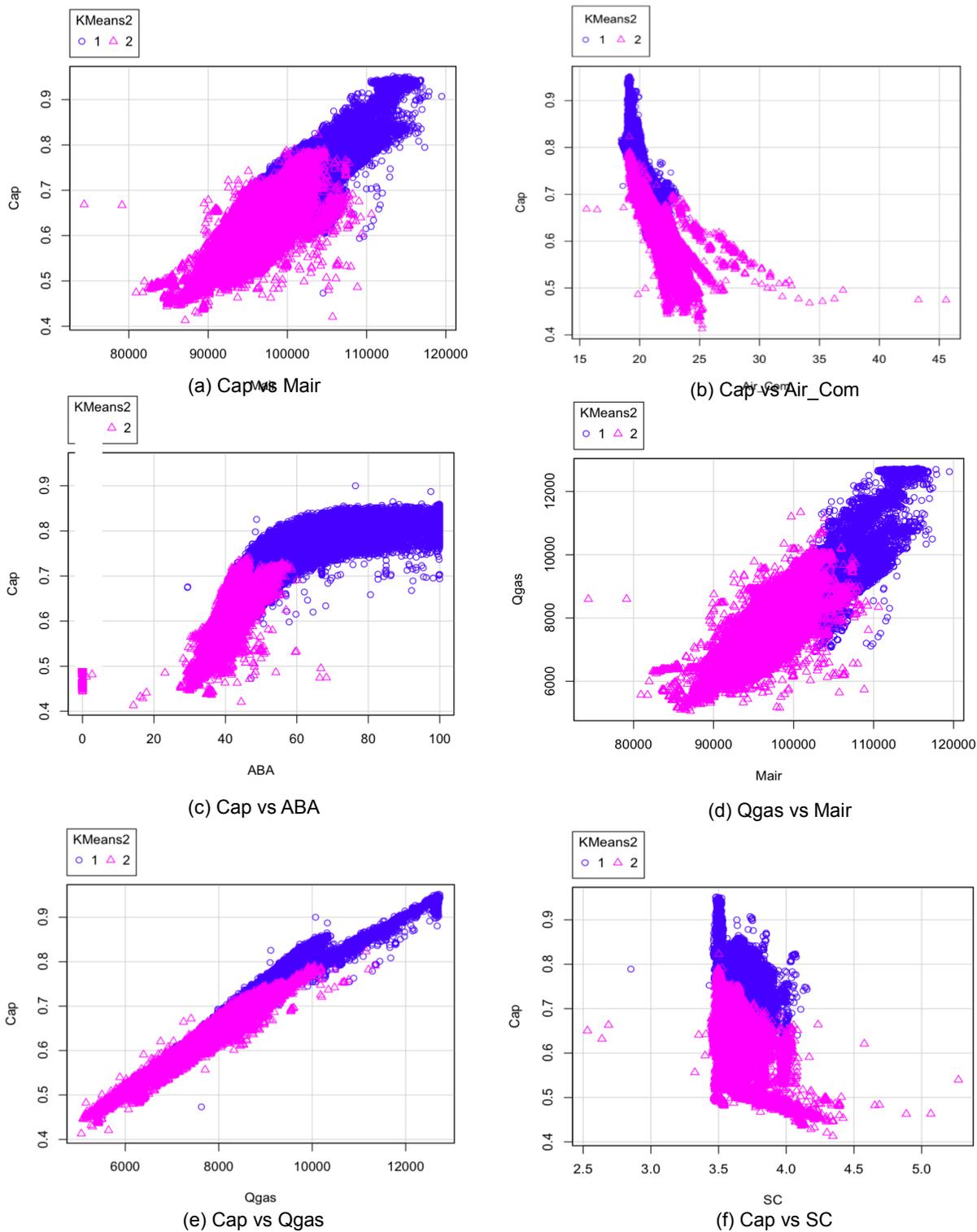


Figura 21. Tendencias capacidad de producción de hidrógeno indicando las dos agrupaciones.

Tabla 3.

Definición de los modos o esquemas operativos de la unidad U-4650 entre 2010-2018.

Modo Operativo	ABA – ABB	Agua, gpm	Air_Co m	Cap, %	Mair, lb/h	MgasC, lb/h
1	[40, 100]	[122, 166]	[18.7, 21.5]	[64, 88]	[97680, 112504]	[1803, 2315]
2	[25, 60]	[105, 155]	[19.1, 24.4]	[50, 74]	[90320, 104360]	[1629, 2229]

Modo Operativo	Mpurga, lb/h	P51, gpm	Qgas, lb/h	QH2, MMPCSD	QPSA, MMPCSD	Qvap, lb/h
1	[18643, 26643]	[174, 244]	[7443, 11213]	[12.8, 17.6]	[19.5, 26.1]	[28092, 40135]
2	[14317, 22317]	[154, 253]	[5834, 9214]	[9.9, 12.7]	[15.4, 22.0]	[21690, 32959]

Modo Operativo	TE60, °F	TE60B, °F	TE62, °F	TE63, °F	TE64, °F	TEs60B, °F
1	[1335, 1409]	[1010, 1134]	[1140, 1196]	[1096, 1160]	[674, 794]	[790, 906]
2	[1281, 1365]	[978, 1074]	[1101, 1159]	[1059, 1123]	[637, 733]	[758, 848]

Modo Operativo	TEUI, °F	TsRX, °F	QH2_Horno, MMPCSD
1	[401, 457]	[1683, 1828]	[5.1, 13.9]
2	[374, 422]	[1625, 1759]	[0.6, 8.7]

De igual manera, las Figuras 3.9a-h presentan las muestras por esquema operativo distribuidas en la ventana de operación; según la Figura 3.9a, los dos esquemas se presentan indistintamente a lo largo del periodo analizado, mostrando una tendencia decreciente en la producción de hidrógeno con el avance del tiempo. Esta disminución en la generación de hidrógeno se encuentra asociada con la reducción en el suministro de energía al reformado debido al ensuciamiento de los equipos de intercambio de calor; esto se sustenta en la tendencia decreciente en la temperatura de salida del gas de síntesis (Figura 3.9b) y en las tendencias crecientes de las temperaturas de los gases de combustión a la entrada y a la salida de la zona de convección (Figuras 3.9c y 3.9d, respectivamente) (ver zona de convección y salida chimenea en la Figura 2.2). La tendencia creciente en la temperatura de los gases de combustión influye en la saturación del controlador del sistema de tiro forzado HIC-46516A/B, particularmente en el esquema operativo 1 (Figura 3.9e); el sistema de control posee un rango de temperatura de gases de combustión entre 370 °F y 412 °F. Esta saturación impide una mayor alimentación de aire a la combustión y por lo tanto una mayor cantidad de gas combustible, con la consecuente limitante en la elevación de la capacidad de generación de hidrógeno; las capacidades de generación de hidrógeno durante la ventana de operación se presentan como consecuencia de una relación baja Air_Com (Figura 3.8b). Esta limitante operativa y la limitante en la transferencia de calor ocasionada por el ensuciamiento han conducido a una tendencia decreciente en los flujos de aire (Figura 3.9f) y de gas combustible total (Figura 3.9g). Asimismo, la Figura 3.9h muestra una tendencia en aumento para la relación Air_Com en los dos esquemas operativos; no obstante, el esquema operativo 1 presenta los menores valores en Air_Com, conduciendo a mayores transferencias de energía a la reacción de reformado con la correspondiente elevación en la generación de hidrógeno. En lo referente a la relación vapor a gas natural de reformado (SC), la tendencia de este parámetro para la ventana de

operación no distingue entre los diferentes modos operativos (Figura 3.9i); se aprecia un aumento en este parámetro con el tiempo en la ventana de operación. Igualmente, las tendencias según análisis gráfico con tres variables indican que la mayor generación de hidrógeno (Figura 3.10a) se obtiene cuando la operación se efectúa estableciendo una relación baja entre aire y gas total a combustión (Air_Com) para relaciones de vapor a gas natural a reformador (SC) entre 3.5 y 4 (Figuras 3.8f y 3.9i). Igualmente, la operación con generación elevada de hidrógeno conlleva a elevadas temperaturas de reacción y de gases de combustión (Figura 3.10b-c).

Por otra parte, las Figuras 3.11a-b presentan la validación de las diferencias en desempeños de los dos esquemas operativos por medio de las pruebas estadísticas ANOVA y F ; según los resultados, la H_0 de igualdad de las medias de producción de hidrógeno (Cap) es rechazada debido al valor del estadístico p ($p < 0.05$) (Figura 3.11a); asimismo, la H_0 de relación entre varianzas poblacionales de las producciones de hidrógeno igual a la unidad es rechazada según el valor p respectivo ($p < 0.05$) (Figura 3.11b). Con lo anterior, los dos esquemas conllevan a diferentes medias poblacionales y sus distribuciones presentan diferentes varianzas; es decir, los esquemas operacionales obtenidos con el método *kmeans* generan desempeños diferentes. La distribución del esquema operacional 1 presenta mayores valores de rendimientos de generación de hidrógeno. Aunque la gran cantidad de datos son generados con la misma unidad, los rangos de las variables conducen a que los esquemas operacionales posean diferente media poblacional (Tabla 3.2), debido a fenómenos fisicoquímicos diferentes en alguna extensión. Con esto, los dos esquemas pueden involucrar diferencias en las conversiones de las dos reacciones, las cuales son apreciadas con la diferencia de medias y las diferentes varianzas de los esquemas operacionales; aunque el H_2 es generado en las dos reacciones, diferencias cuantitativas apreciables son obtenidas debido a la estequiometría de las reacciones. La diferencia entre las medias de los dos esquemas

operacionales puede ser apreciada también considerando los productos de las reacciones, por lo cual, los flujos de CO y CO₂ deberían ser incluidos en las pruebas estadísticas. Con esto, las pruebas ANOVA y *F* considerando las variables de respuesta CO y CO₂ son recomendadas para profundizar en las diferencias entre los dos esquemas operacionales descritos en el presente documento. En la carencia de estas respuestas, la diferencia entre los esquemas operacionales es asumida basada en las pruebas estadísticas aplicadas (Figuras 3.11a-b), en los rangos obtenidos para las variables operacionales (Tabla 3.2) y las tendencias cualitativas reportadas de la generación de hidrógeno (Figuras 3.9a y 3.9j).

3.2 Simulación del horno y el tren de precalentamiento

La simulación definida según la actividad 2 de la metodología reportó convergencia para las condiciones operativas de diseño tomadas del respectivo manual de la unidad U-4650. La Figura 3.12a presenta los flujos de los componentes del gas de síntesis a la salida del reactor PFR, mientras que las Figuras 3.13a–b ilustran los perfiles longitudinales de flujos másicos y de composiciones para el mismo reactor. Según la Figura 3.13a, los flujos másicos de los reactivos metano y agua disminuyen, lo cual genera un aumento en los flujos de los productos H₂, CO₂ y CO con la longitud del reactor, en concordancia con los trabajos de Singh *et al.*, 2014 y Abbas *et al.*, 2017. La pendiente másica de disminución del agua es mayor que la pendiente másica de disminución de CH₄ (Figura 3,13a), lo cual se esperaba debido a la estequiometría de las reacciones y al peso molecular de estos reactivos; esta disminución es menos marcada en términos de fracciones másicas (Figura 3,13b) debido al exceso de vapor de agua en la mezcla de reacción (aproximadamente 70%). Estos perfiles de consumo y de generación indican el avance de las

reacciones de reformado en las tuberías del horno industrial H-4650. En concordancia con diferentes referencias (chaliwala *et al.*, 2017; Amran *et al.*, 2017; Rajesh *et al.*, 2000; Abbas *et al.*, 2017; Singh *et al.*, 2014), la reacción 1, $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$, presenta su mayor velocidad a la entrada del horno y disminuye con el avance en la longitud de la tubería (Figura 3.14a).

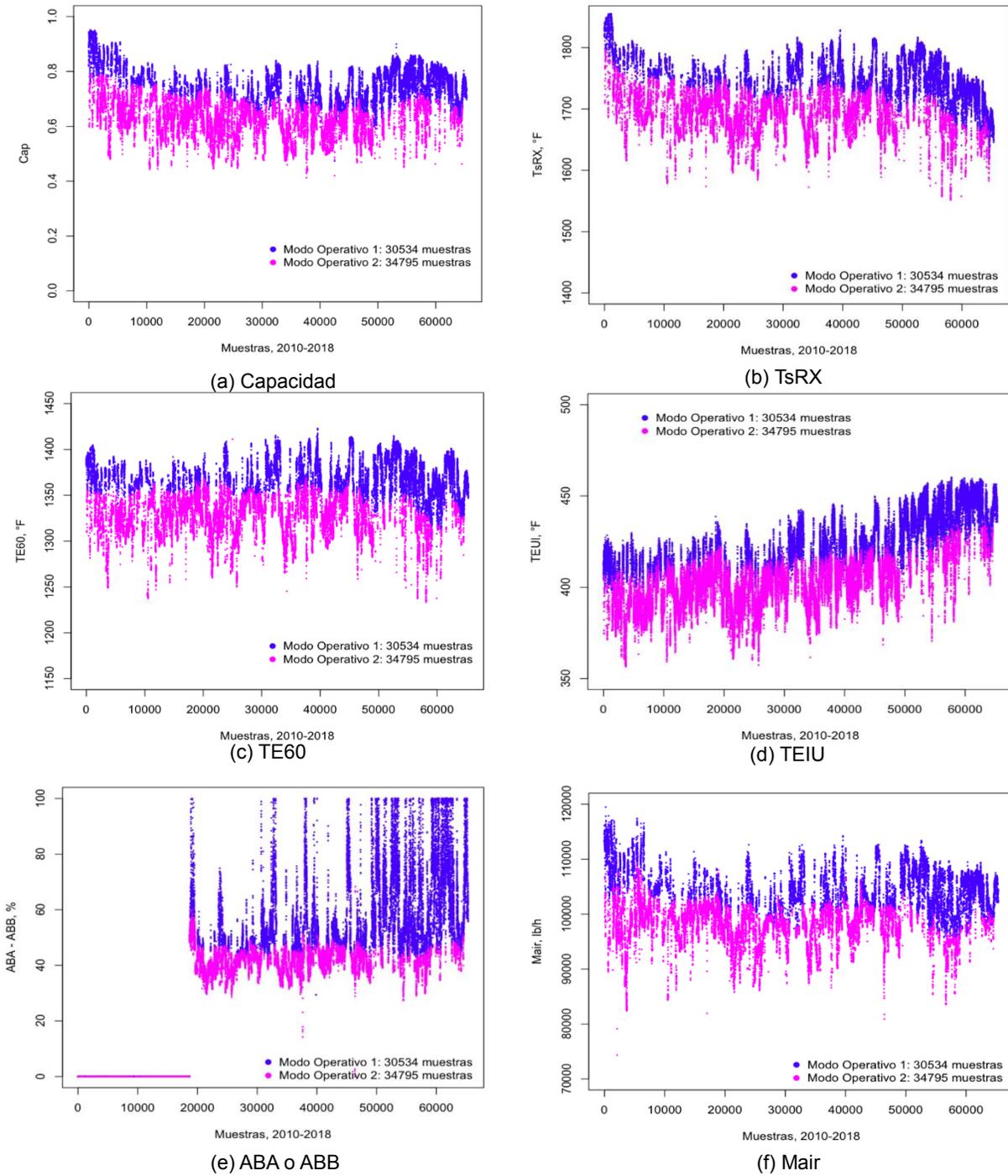
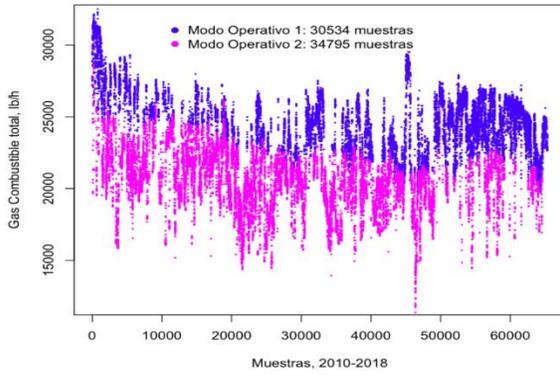
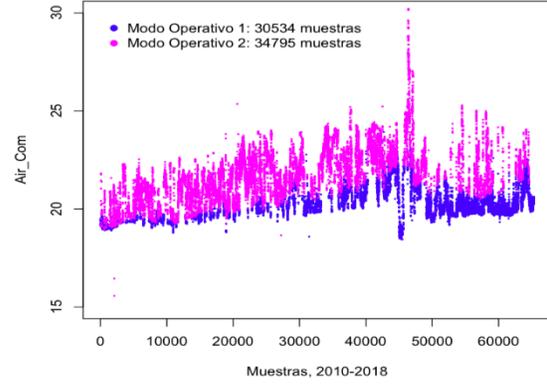


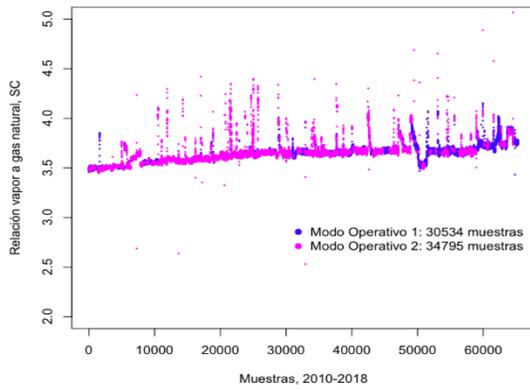
Figura 22. Tendencias en la ventana de operación según las dos agrupaciones



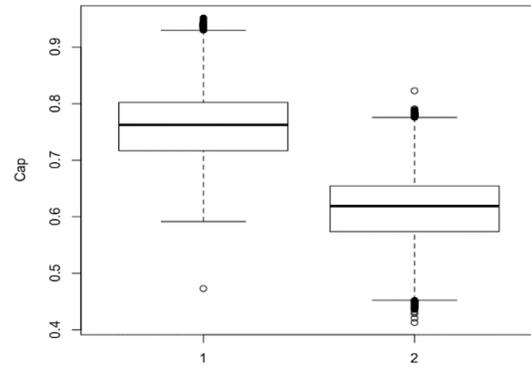
(g) MgasC + Mpurga



(h) Air_Com



(i) SC



(j) Boxplot

Figura 23. Tendencias en la ventana de operación según las dos agrupaciones (continuación).

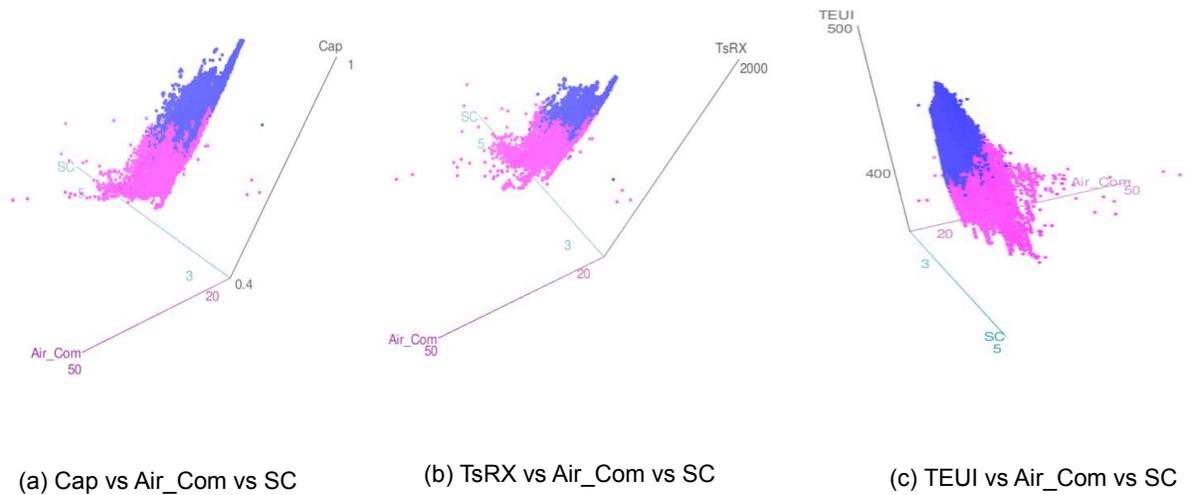


Figura 24. Tendencias en la ventana de operación según las dos agrupaciones

```
> res.aov<-aov(Cap~KMeans2,data=Init)
> summary(res.aov)
          Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
KMeans2   1  348.0     348   94575 <2e-16 **
Residuals 65327  240.4         0
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

(a) Prueba ANOVA para la comparación de medias muestrales. H_0 es rechazada.

```
> var.test(y1, y2, ratio=1,alternative='two.sided',conf.level=0.95)
      F test to compare two variances

data:  y1 and y2
F = 0.79729, num df = 30533, denom df = 34794, p-value < 2.2e-16
alternative hypothesis: true ratio of variances is not equal to 1
95 percent confidence interval:
 0.7801553 0.8148182
sample estimates:
ratio of variances
 0.7972922
```

(b) Prueba F para la relación entre las varianzas. H_0 es rechazada.

Figura 25. Resultados reportados por R de las pruebas estadísticas ANOVA y F para las medias y las varianzas, respectivamente, de los dos esquemas operativos; hipótesis nulas correspondientes a medias iguales y relación entre varianzas igual a la unidad

La velocidad de la reacción 1 cambia de signo a partir de los 32 ft de longitud de tubería, con lo cual la dirección reversible comienza a dominar disminuyendo la cantidad de H₂ generado por esta reacción; a pesar de este consumo, la producción de H₂ sigue en incremento debido al avance de la reacción 2 (Abbas *et al.*, 2017; Singh *et al.*, 2014). Igualmente, el cambio en la tendencia de CO₂ de producción a consumo se aprecia en la Figura 14b a partir de los 32 ft; esta disminución en la selectividad hacia CO₂ coincide con los reportes de literatura (Hou & Hughes, 2001). Este cambio de dirección afecta el perfil de flujo de CO₂ presentando una disminución a partir de los 32 ft (Figuras 3.13a-b); esta disminución en el flujo de CO₂ es reportada también por Abbas *et al.*, 2017, en experimentos en planta piloto. Por su parte, la reacción 2, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$, presenta su menor velocidad a la entrada del horno, aumentando su perfil con el avance en la longitud (Figura 3.14a). Las tendencias de las reacciones 1 y 2 con la longitud coinciden con el aumento en la temperatura (Figura 3.15b) a lo largo de la longitud de los tubos (Hou & Hughes, 2001; Singh *et al.*, 2014). Considerando el efecto combinado de la reacción 1 y la reacción 2, la velocidad de generación de H₂ disminuye con el avance en la longitud de la tubería (Figura 3.14b), como consecuencia de la disminución en la velocidad de la reacción 1, la cual aporta 0.33 moles de H₂ más que la reacción 2 por cada mol de metano consumido. La tendencia decreciente en la velocidad de generación de H₂ no afecta el perfil de velocidad de consumo de metano, el cual permanece *cuasi*-constante desde los 10 ft de longitud de tubería (Figura 3.14b); cada reacción presenta un coeficiente estequiométrico unitario para el metano. A diferencia en el consumo de CH₄, el consumo de agua es decreciente (Figura 3.14b) debido al incremento en la velocidad de reacción 2, la cual requiere 1 mol de agua menos que la reacción 1 (Figura 3.14a).

(a) Reactor PFR, gas de síntesis.

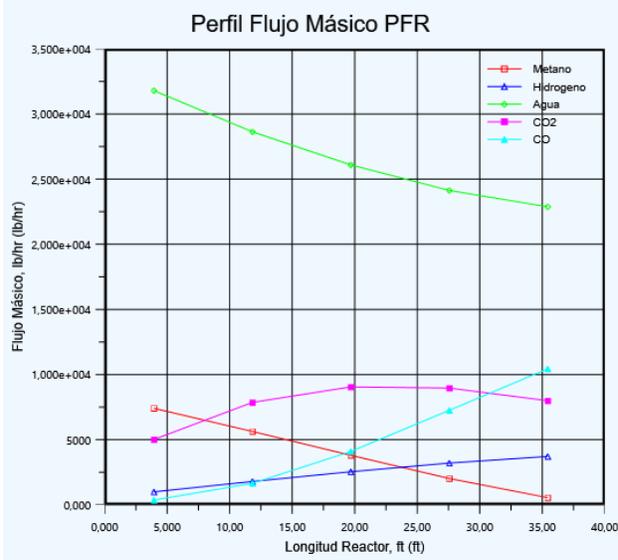
Species	Total In	Total Rxn	Total Out
Methane	750.5	-591.5	159.0
Hydrogen	0.0000	2012	2012
Ethane	15.31	6.884e-015	15.31
Ethylene	0.0000	0.0000	0.0000
Propane	0.0000	0.0000	0.0000
Propene	0.0000	0.0000	0.0000
SO2	0.0000	0.0000	0.0000
Argon	0.0000	0.0000	0.0000
H2O	2327	-829.5	1497
n-Butane	0.0000	0.0000	0.0000
i-Butane	0.0000	0.0000	0.0000
i-Pentane	0.0000	0.0000	0.0000
n-Pentane	0.0000	0.0000	0.0000
n-Hexane	0.0000	0.0000	0.0000
CO2	0.0000	238.0	238.0
CO	0.0000	353.5	353.5
Nitrogen	0.0000	0.0000	0.0000
H2S	0.0000	0.0000	0.0000
Oxygen	0.0000	0.0000	0.0000
Cyclopentene	0.0000	0.0000	0.0000
1-Butene	0.0000	0.0000	0.0000

(b) Reactor de conversión, gas de chimenea.

Species	Total Inflow	Total Rxn	Total Outflow
Methane	237.6	-237.6	0.0000
Hydrogen	328.9	-328.9	0.0000
Ethane	7.083	-7.083	0.0000
Ethylene	3.493	-3.493	0.0000
Propane	0.7030	-0.7030	0.0000
Propene	0.7129	-0.7129	0.0000
SO2	0.0000	0.0000	0.0000
Argon	37.23	0.0000	37.23
H2O	66.96	842.4	909.3
n-Butane	0.2753	-0.2753	0.0000
i-Butane	0.2753	-0.2753	0.0000
i-Pentane	0.1386	-0.1386	0.0000
n-Pentane	0.0000	0.0000	0.0000
n-Hexane	0.0000	0.0000	0.0000
CO2	507.2	397.7	904.9
CO	130.3	-130.3	0.0000
Nitrogen	3103	0.0000	3103
H2S	1.496	0.0000	1.496
Oxygen	831.3	-753.7	77.6
Cyclopentene	0.0000	0.0000	0.0000
1-Butene	0.3743	-0.3743	0.0000

Figura 26. Resultados de los flujos de salida de los reactores PFR y de conversión obtenidos en convergencia de la simulación

(a) Perfiles de flujos másicos.



(b) Perfiles de fracciones másicas.

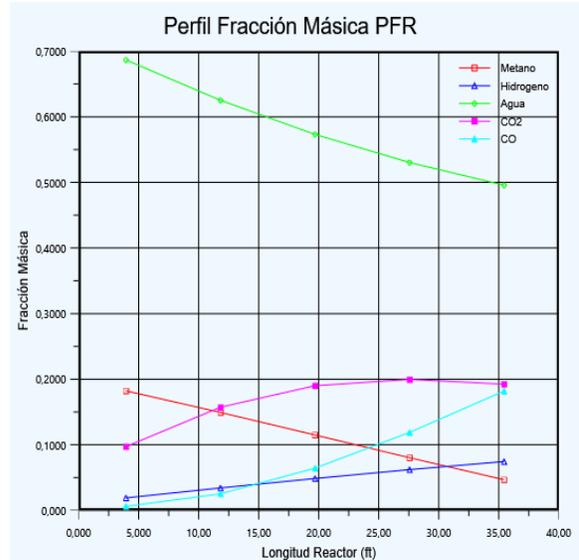


Figura 27. Perfiles de flujo másico por componente y fracción másica en el reactor de reformado

(a) Reacción 1: $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$

(b) Perfiles por componente Reacción 2:

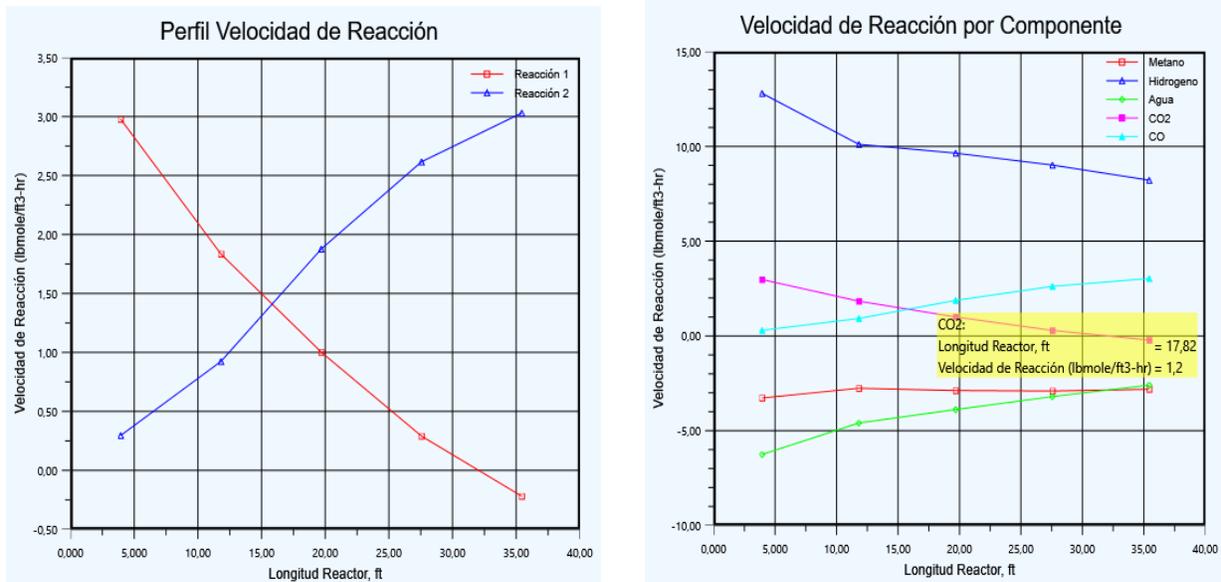
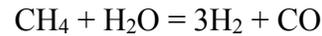


Figura 28. Perfiles de velocidades de reacción en el reactor de reformado PFR

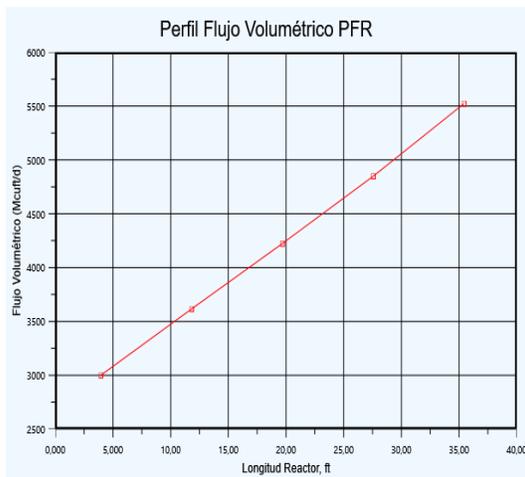
Igualmente, el avance de las reacciones de reformado ocasionan un incremento en los perfiles de flujo volumétrico y de temperatura (Figura 3.15). El incremento en el flujo volumétrico resulta de una combinación entre el aumento en el flujo molar, por efecto de la estequiometría, y el aumento en la temperatura 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).

Por otra parte, la Figura 3.12b ilustra los flujos de salida de los componentes del gas de chimenea a la salida del reactor de conversión. Las once reacciones que representan la combustión en el horno (ecuaciones química (7) – (17)) fueron establecidas con una conversión del 100% (Figura 3.16). El aire de combustión es alimentado con un exceso de 10%, por lo cual a la salida del reactor de conversión se tienen flujos de 77.6 y 3103 lbmol/h de oxígeno y nitrógeno,

respectivamente; también, el flujo de salida contiene 904.9 lbmol/h de CO₂ (Figura 3.12b) producto de la oxidación de todos los hidrocarburos presentes en el flujo de entrada.

La comparación entre la información para la condición de diseño de la unidad U-4650 y los resultados obtenidos por la simulación con Aspen Hysys son presentados en la Tabla 3.3. Según esta tabla, la cantidad de H₂ generado y la cantidad de CH₄ consumido son reproducidos con errores del 5% y 10%, respectivamente; sin embargo, en promedio los errores en las predicciones de flujos corresponde a un 3.5%, lo cual es aceptable (Amran *et al.*, 2017; Abbas *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2015; Singh *et al.*, 2014) considerando que el horno de reformado fue representado por medio de dos reactores acoplados térmicamente. Una validación estadística de la simulación es presentada en la siguiente sección.

(a) Perfil de flujo volumétrico



(b) Perfil de temperatura

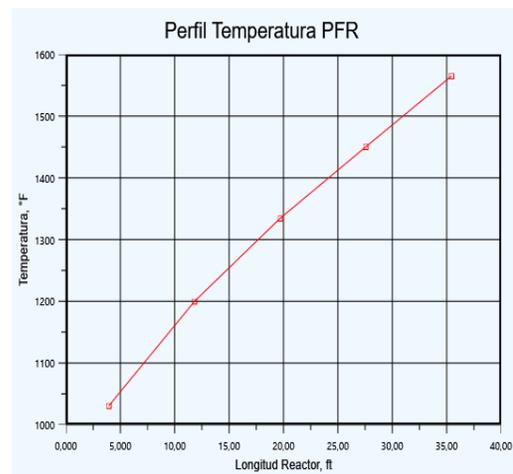


Figura 29. Perfiles de flujo volumétrico y de temperatura en el reactor de reformado PFR.

Rank	Act %Cnv	Base Comp	Rxn Extent
0	100,0	Methane	237,6
0	100,0	Ethane	7,083
0	100,0	Propane	0,7030
0	100,0	CO	130,3
0	100,0	Hydrogen	328,9
0	100,0	Ethylene	3,493
0	100,0	Propene	0,7129
0	100,0	n-Butane	0,2753
0	100,0	i-Butane	0,2753
0	100,0	1-Butene	0,3743
0	100,0	i-Pentane	0,1386

Figura 30. Resultados de extensión de las reacciones en el reactor de conversión

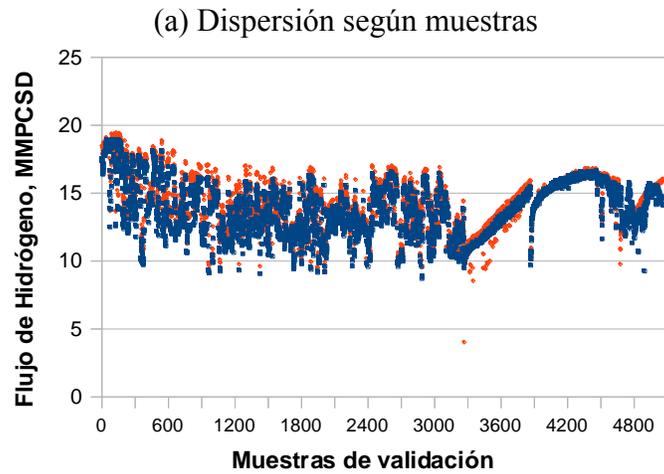
Variable	Simulación	Diseño	% Error
T Reactivos a reformado, °F	887,2	1040,0	15%
T Gas de síntesis, °F	1562,6	1580,0	1%
T Gas de Combustión, °F	1929,2	1848,2	4%
P Reactivos a reformado, psig	416,1	412,0	1%
P Gas de síntesis, psig	390,1	371,0	5%
Flujo Gas de síntesis, lbmol/h	4294,6	4386,9	2%
Flujo H2 Gas de síntesis, lbmol/h	2013,7	2130,4	5%
Flujo CH4 Gas de síntesis, lbmol/h	159,3	145,3	10%
Flujo H2O Gas de síntesis, lbmol/h	1515,1	1474,4	3%
Flujo CO Gas de síntesis, lbmol/h	351,1	401,7	13%
Flujo CO2 Gas de síntesis, lbmol/h	240,1	235,2	2%
Flujo Gas de combustión, lbmol/h	5033,8	5033,0	0%
Flujo CO Gas de combustión, lbmol/h	0,0	0,0	-----
Flujo CO2 Gas de combustión, lbmol/h	904,9	904,9	0%
Flujo H2O Gas de combustión, lbmol/h	909,3	910,5	0%
Flujo N2 Gas de combustión, lbmol/h	3103,3	3103,3	0%
Flujo O2 Gas de combustión, lbmol/h	77,6	75,6	3%

Figura 31. Comparación datos de diseño con resultados de la simulación en Aspen Hysys

3.3 Validación simulación

Diferentes muestras aleatorias de los datos históricos de proceso fueron ingresados a la simulación para la respectiva predicción del flujo de hidrógeno obtenido con el reactor PFR; el tamaño de la muestra fue de 5097, según cálculos con la ecuación 7; este tamaño consideró muestras sin distinguir entre los esquemas operativos 1 y 2 (sección 3.2). La ejecución de la simulación fue

dirigida desde Excel por el complemento *Aspen Simulation Workbook*, el cual envía los flujos másicos de gas natural, de vapor, de gas combustible, de gas de purga y de aire de combustión al archivo de *Hysys* de la simulación, ejecuta la simulación y devuelve a Excel el flujo de hidrógeno obtenido. De las muestras tomadas para la validación, 36 reportaron convergencia nula en la simulación, lo cual representa 0.7% del total de la validación. La Figura 3.17a presenta la dispersión de flujo de hidrógeno de los datos históricos y los resultados de simulación para las 5061 muestras que resultaron con convergencia, mientras que la Figura 3.17b compara los valores de estos flujos en la gráfica *boxplot*. Según estas figuras, la predicción de la simulación muestra un acercamiento a los datos históricos. Las pruebas estadísticas t y F comparan las medias y las varianzas de las 5061 muestras de históricos con los resultados de las simulaciones; las H_0 corresponden a la diferencia entre las medias igual a cero y la relación entre varianzas poblacionales igual a la unidad, respectivamente. Los resultados de las pruebas estadísticas son presentados en las Figuras 3.18a-b; según la Figura 3.18a, la H_0 de diferencia de medias poblacionales igual a cero es rechazada ($p < 0.05$), lo cual es una consecuencia de la inclusión de muestras de los dos esquemas operativos en la simulación; el test fue repetido con las muestras correspondientes a cada esquema, reportando valores $p > 0.05$, lo cual confirma la aceptación de las medias iguales entre los históricos y la simulación. Por otro lado, según la Figura 3.18b la relación entre las varianzas poblacionales corresponde a la unidad ($p > 0.05$ acepta la H_0). Con lo anterior, la simulación desarrollada reproduce los valores de los datos históricos para la generación de H₂ en la U-4650 de la GRB. Es importante mencionar que la validación rigurosa presentada en este documento es la primera reportada en la literatura, según la revisión de referencias realizada.



(b) Gráfico *boxplot*

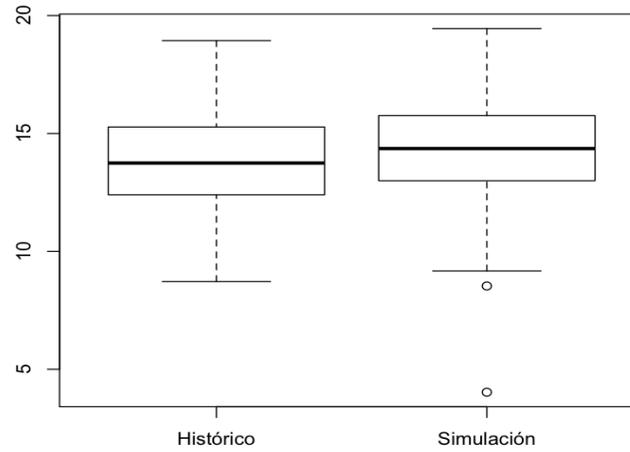


Figura 32. Comparación valores de flujo de hidrógeno de históricos y de resultados de la simulación para las 5061 muestras seleccionadas aleatoriamente en la ventana de operación 2010-2018.

(c) Históricos versus Simulación

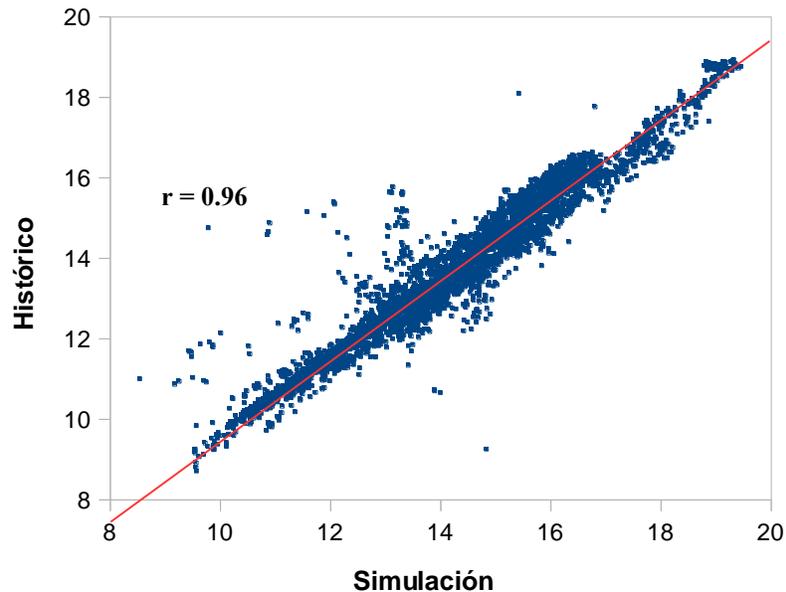


Figura 33. Comparación valores de flujo de hidrógeno de históricos y de resultados de la simulación para las 5061 muestras seleccionadas aleatoriamente en la ventana de operación 2010-2018 (continuación).

```
> t.test(x=HistSim$Histórico, y = HistSim$Simulación,conf.level = 0.95)

Welch Two Sample t-test

data: HistSim$Histórico and HistSim$Simulación
t = -13.701, df = 10119, p-value = 2.2e-16
alternative hypothesis: true difference in means is not equal to 0
95 percent confidence interval:
 -0.6016136 -0.4510163
sample estimates:
mean of x mean of y
 13.81600  14.34231
```

(a) Prueba t para la comparación de medias muestrales pareadas. H_0 es rechazada.

```
> var.test(HistSim$Histórico,HistSim$Simulación,ratio=1,alternative='two.sided',conf.level=0.95)

F test to compare two variances

data: HistSim$Histórico and HistSim$Simulación
F = 0.97914, num df = 5060, denom df = 5060, p-value = 0.4533
alternative hypothesis: true ratio of variances is not equal to 1
95 percent confidence interval:
 0.926634 1.034614
sample estimates:
ratio of variances
 0.9791368
```

(b) Prueba F para la relación entre varianzas muestrales. H_0 es aceptada.

Figura 34. Resultados reportados por R de las pruebas estadísticas t y F para las medias y las varianzas, respectivamente, de los dos esquemas operativos; hipótesis nulas (H_0) correspondientes a la diferencia de medias igual a cero y relación entre varianzas igual a la unidad

3.4 Superficie operacional

La superficie operacional fue definida considerando los rangos para las variables del esquema operativo 1, el cual presenta los mayores valores promedio de producción de H₂ (Figura 3.9a y 3.9j). Las variables tomadas como factores en la obtención de la superficie operacional fueron: flujo de aire, flujo de calor desde el reactor de conversión al reactor PFR, flujo de gas natural, relación aire a gas combustible total y relación vapor a gas natural. Las variables de respuesta para la superficie operacional correspondieron a los flujos de H₂, metano, agua, CO y CO₂ a la salida del PFR, la temperatura de salida del PFR y la temperatura de los gases de combustión. Cada uno de estos factores fueron analizados en tres niveles, con lo cual se generaron $3^5=243$ casos de estudio para la simulación. La Tabla 3.4 define los niveles para cada factor utilizado en el análisis *Case Study* en *Aspen Hysys*. Los resultados del análisis son mostrados en la Tabla A3 del anexo.

Tabla 4.

Comparación datos de diseño con resultados de la simulación en Aspen Hysys.

Factor	Valor Diseño	Nivel inferior (-)	Nivel medio (0)	Nivel superior (+)
Flujo de aire, lb/h	115800	46000	92500	139000
Aire/combustible (A_C)	19	18.0	24.0	30.0
Flujo gas natural, lb/h	12390	11265	12517	13768
Vapor/gas natural (V_GN)	3.7	2.5	3.75	5.0
Flujo calor, MMBtu/h	-78.56	-62.85	-78.56	-94.27

Los resultados de la ejecución de *Case Study* muestran convergencia de la simulación para la mayoría de las combinaciones entre los factores y los niveles; de los 243 casos, la simulación

reportó 39 sin convergencia (Tabla A3, Casos 28–39, 55–81), debido a que el flujo de aire de 46000 lb/h para las relaciones Aire/gas combustible no cumplen con la exigencia de flujo de calor suministrado a la reacción de reformado en el PFR (-78.56 y -94.27 MMBtu/h para los Casos 28–39 y 55–81, respectivamente). Asimismo, la Figura 3.18a muestra la gráfica de dispersión entre la temperatura de salida del reactor PFR y la temperatura del gas de combustión del reactor de conversión. En esta figura se denotan los casos de simulación con convergencia que reportan resultados no factibles debido al cruce de temperaturas que se presentaría en el horno H-4650. Estos cruces de temperatura se presentan en el nivel superior del flujo de calor; a pesar de esto el simulador reporta convergencia ya que el acople entre los reactores PFR y de conversión se realiza mediante una corriente de energía (ver simulaciones homólogas en Posada & Manousiouthakis, 2005; Fan *et al.*, 2016; Shaliliwala *et al.*, 2017; Amran *et al.*, 2017); la corriente de energía no considera la restricción entre las temperaturas del gas de combustión y la salida del PFR. Esta deficiencia en la simulación con *Aspen Hysys* y otros paquetes comerciales no ha sido puesta en manifiesto explícitamente en anteriores investigaciones; como fue expresado en la revisión del estado del arte, las simulaciones con paquetes comerciales son validadas con muestras puntuales y luego utilizadas para explorar cambios en concentraciones u otras variables que no implican el cambio en las condiciones del acople térmico entre el reactor PFR y el de conversión (capítulo 1); por otra parte, esta restricción puede ser considerada en un esquema de optimización con los mismos paquetes computacionales (Posada & Manousiouthakis, 2005). Recientemente, Kumar *et al.*, 2016, y Kumar *et al.*, 2017, han aplicado simulaciones CFD del horno, incluyendo las reacciones de reformado en los tubos, lo cual favorece el análisis de las restricciones en cuanto a las temperaturas de los gases de combustión y el gas de síntesis (capítulo 1). Con esto, la aplicación o el acople de esta clase de simulación es recomendable para futuros trabajos relacionados con la

generación de H_2 en la U-4650. Por lo anterior, los casos con cruce de temperaturas entre el gas de combustión y el gas de síntesis fueron descartados de la superficie operacional, reduciendo a 107 el número de casos factibles para análisis (Tabla 3.4).

Los efectos de los factores fueron analizados a partir de los casos factibles. Los promedios de los efectos de los factores individuales sobre la generación de H_2 son presentados en las Figuras 3.19a-f. El análisis de estos efectos conduce a afirmar que la relación V_GN (vapor a gas natural a reformado) no tiene influencia sobre la generación de H_2 en los niveles asumidos para la simulación (Figura 3.19a), coincidiendo con lo reportado por Zhu *et al.*, 2015. La Tabla 3.4 denota esta influencia nula de la relación V_GN; en esta tabla, los casos se encuentran divididos en grupos de 3, cambiando sólo el nivel de esta relación; los resultados en cada grupo corresponden al mismo valor de generación de hidrógeno y salida de metano del PFR independiente del nivel de V_GN; Abbas *et al.*, 2017, muestran una compensación entre las cinéticas de las reacciones que mantiene los niveles de producción de H_2 con la relación vapor a gas natural a reformado. En la operación industrial, la relación V_GN es usualmente mantenida entre 3 y 4 para minimizar la formación de coque durante el reformado (Fan *et al.*, 2016; Zhu *et al.*, 2015).

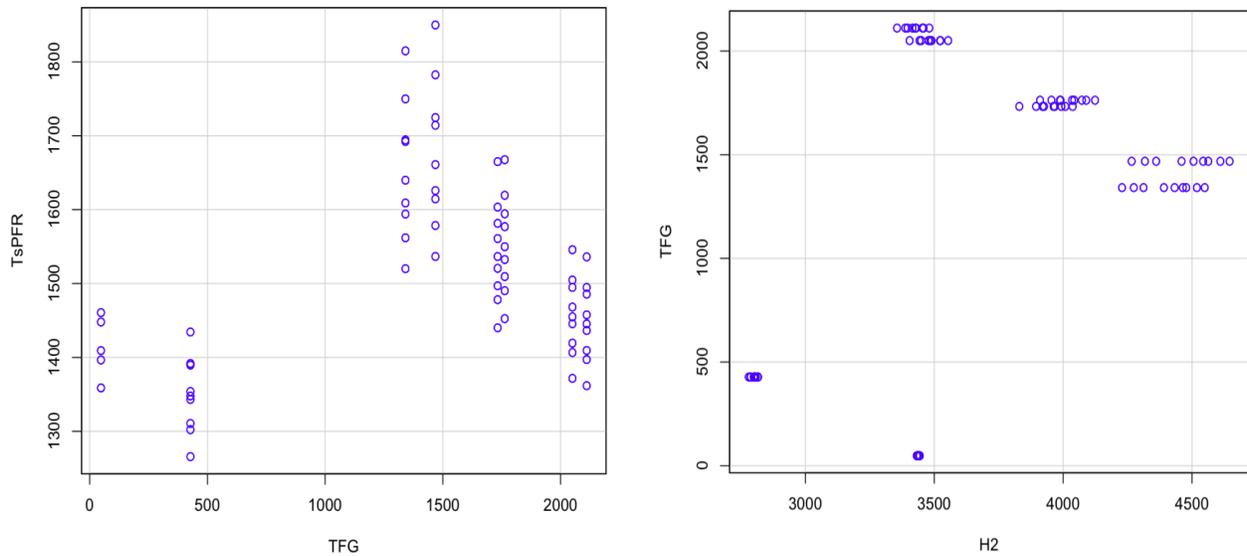


Figura 35. Resultados no factibles del análisis Case Study en Aspen Hysys

Por otra parte, los efectos de la relación A_C , el flujo de aire y el flujo de gas natural sobre la generación de hidrógeno son presentados en las Figuras 3.19b, 3.19c y 3.19d, respectivamente. Estas figuras sugieren un leve incremento del flujo de H_2 con el valor de sus respectivos niveles; la influencia de estos factores se presenta en la sección de convección que afecta la temperatura de entrada del flujo de reformado al reactor PFR. Una prueba estadística t conlleva a afirmar que la influencia de estos factores sobre la generación de H_2 es nula en los niveles respectivos. Respecto al flujo de calor, las Figuras 3.19e–h exhiben la influencia de este factor sobre la generación de H_2 , el flujo de salida de CH_4 del reactor PFR, la generación de CO y la generación de CO_2 , respectivamente. Según las Figuras 3.19e y 3.19g, la generación de H_2 y de CO aumentan con el aumento en el flujo de calor, respectivamente; en contraposición, el flujo de calor no muestra una influencia estadísticamente significativa sobre el flujo de salida de CH_4 y la generación de CO_2 (Figuras 3.19f y 3.19h, respectivamente).

En otro aspecto, las Figuras 3.19i–l exhiben la influencia de los factores relación aire combustible (A_C) y flujo de aire de combustión en las temperaturas de entrada del flujo de

reformado a la entrada y a la salida del PFR (T_{ePFR} y T_{sPFR} , respectivamente). Según la prueba t , la única influencia estadísticamente significativa corresponde al flujo de aire sobre T_{ePFR} , lo cual se esperaba debido a la restricción de acople térmico entre el PFR y el reactor de conversión; el flujo de aire influye en la T_{ePFR} por medio del tren de intercambiadores de convección (Figuras 2.5a y 2.5c).

En relación a las tendencias entre las variables de respuesta, las Figuras 3.20a–f exhiben los diferentes comportamientos obtenidos con los resultados en convergencia del *Case Study*. Según la Figura 3.20a muestra la disminución de la generación de H_2 con el aumento en la temperatura de entrada al reactor de reformado PFR en dos tendencias separadas; estas tendencias corresponden a los dos niveles de flujo de calor (Tabla 3.3, “–” y “0”). Asimismo, la Figura 3.20b presenta el aumento en la temperatura de salida del PFR, T_{sPFR} , con el aumento en la temperatura de entrada al PFR, T_{ePFR} , agrupados en dos niveles según el flujo de calor; dos divisiones internas en las agrupaciones son visualizadas según el nivel del flujo de aire. Este aumento en T_{sPFR} impacta en la disminución de los flujos de salida de CO_2 (Figura 3.20c) y CH_4 (Figura 3.20e) y, ocasiona el aumento en el flujo de salida de CO (Figura 3.20d). En la relación entre estas variables de salida se visualiza poca separación entre las agrupaciones por niveles de flujo de calor; sin embargo, la distribución entre los flujos de CO_2 y CO presenta una clara agrupación con los niveles factibles de calor (Figura 3.20f). La distribución entre estos flujos de CO_2 y CO concuerda con la competencia entre las reacciones de reformado; con un aumento en CO se presenta una disminución en CO_2 , marcada por un aumento con el flujo de calor (Figura 3.20f).

3.5 Proposición de rangos operacionales para el incremento de hidrógeno

El análisis de la superficie operacional con los casos factibles ha mostrado que la generación de H₂ está grandemente influenciada por el flujo de calor proveniente del reactor de conversión y que se tiene una competencia entre las reacciones de reformado (reacciones 1 y 2). En la operación, una elevación en la temperatura del gas de combustión con el exceso de aire conlleva una disminución en el flujo de calor al PFR, con un aumento en la generación de H₂ por favorecimiento de la reacción 1 (Figura 3.19e). El favorecimiento de la reacción 1 significa un aumento en la temperatura de salida del gas de síntesis (TsPFR) debido al menor requerimiento energético (165 kJ/mol); cuando se favorece la reacción 2, la TsPFR se ve disminuida por el mayor requerimiento energético (206 kJ/mol). Abbas *et al.*, 2017, en sus experimentos a nivel piloto y Zhu *et al.*, 2015, en su análisis de una planta industrial por simulación, reportan una zona estacionaria en la generación de H₂ en temperaturas y flujos de calor moderados. Para profundizar en este aspecto, el análisis de la superficie operacional fue complementado con niveles interiores en los intervalos definidos para los factores (Tabla 3.3). Los casos factibles con convergencia en el nuevo *Case Study* (66 casos factibles) fueron agrupados con los del anterior (108 casos factibles); las Figuras 3.21a–b presentan las tendencias obtenidas con todos los casos factibles (174) para la generación de H₂ respecto al flujo de calor y al flujo de gas natural a reformado. Según estas figuras, se obtiene una mayor generación de H₂ pero su incremento adquiere una forma curva tendiendo a un estado estacionario según lo reportado por Abbas *et al.*, 2017, y Zhu *et al.*, 2015. Asimismo, las Figuras 3.21c–d muestran una disminución en la temperatura del gas de chimenea con valores bajos de la relación A_C, lo cual asegura el cumplimiento del rango de operación para el sistema de control HIC-46516A/B, evitando la saturación del mismo. En cuanto a la temperatura a la salida del

reactor, los casos factibles muestran, según lo esperado, un aumento en la misma con la transferencia de calor y con la disminución del flujo de gas natural (Figura 3.21e). Este aumento en la temperatura beneficia la reacción 2, con la disminución en la producción de CO₂ y el aumento en la producción de CO (Figura 3.21f) y, ocasiona que el flujo generado de H₂ adquiera el estado estacionario (Figura 3.21a–b).

Con lo anterior, los niveles adecuados para elevar la generación de H₂ en la planta U-4650 de la GRB corresponden a:

- Relación aire a gas combustible total (A_C): Entre 18 y 22 según la tendencia de la Figura 3.21d.
- Flujo de Aire de combustión: Entre 92500 y 102000 lb/h debido a los casos que cumplen los valores de la temperatura de salida de los gases de chimenea según el sistema de control HIC-46516A/B.
- Relación Vapor a gas natural a reformado (V_GN): Entre 3 y 4 por restricciones de formación de coque (Fan *et al.*, 2016; Zhu *et al.*, 2015).
- Flujo de gas natural a reformado (GN): Entre 12500 y 13000 lb/h según la tendencia en la generación de H₂ a estabilizarse (Figura 3.21a).
- Flujo de calor al reactor PFR: Entre -90 y -92.5 MMBtu/h según la tendencia en la generación de H₂ a estabilizarse (Figura 3.21a–b).

Por comparación de los anteriores rangos con los exhibidos por el esquema operacional 1 (Tabla 3.2) –el cual representa los mayores valores de generación de H₂– es posible sugerir una revisión de los valores de la relación aire a gas combustible (A_C), del aire a combustión y del gas natural a reformado. En la operación con el esquema 1, los valores del rango utilizado para A_C son mayores que los recomendados a partir del análisis de la superficie operacional obtenida por

simulación. Asimismo, los flujos de aire de combustión a partir del análisis de la superficie son menores que los aplicados en planta para el esquema 1; los valores sugeridos por simulación corresponden a los aplicados según el esquema operativo 2. Por otra parte, el flujo de gas natural recomendado por simulación es mayor que los aplicados en el esquema operacional 1; respecto a este flujo, un menor valor aumentaría la temperatura en el PFR con la consecuente disminución en la generación de H₂ por favorecimiento de la reacción 2.

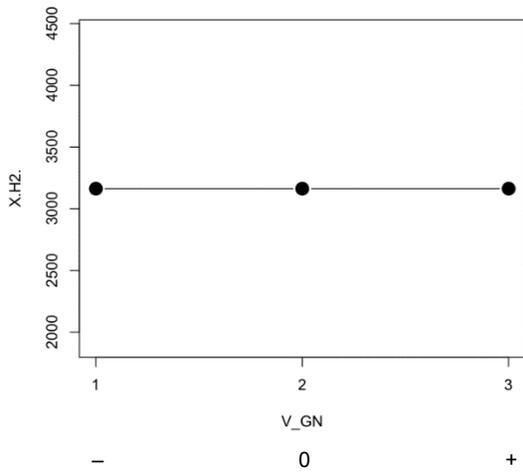
Es importante recalcar que debido a la interacción entre el reactor PFR y el reactor de conversión mediante un flujo de calor en la simulación, los intervalos de operación sugeridos a partir de la superficie operacional obtenida por simulación deben ser sometidos a análisis antes de su aplicación en planta, según restricciones adicionales de la unidad, así como también su factibilidad avalada por el grupo de apoyo a la operación de la GRB.

State	Aire	Flujo de calor	Relación	Gas Natural	Relación	Gas de síntesis	Gas de síntesis
units	lb/h	Btu/h	A_C	lb/h	V_GN	Hidrogeno, lb/h	Metano, lb/h
Case 82	0	-	-	-	-	3355.7	3019.4
Case 83	0	-	-	-	0	3355.7	3019.4
Case 84	0	-	-	-	+	3355.7	3019.4
Case 85	0	-	-	0	-	3387.8	4254.7
Case 86	0	-	-	0	0	3387.8	4254.7
Case 87	0	-	-	0	+	3387.8	4254.7
Case 88	0	-	-	+	-	3415.7	5520.5
Case 89	0	-	-	+	0	3415.7	5520.5
Case 90	0	-	-	+	+	3415.7	5520.5
Case 91	0	-	0	-	-	3396.4	3081.9
Case 92	0	-	0	-	0	3396.4	3081.9
Case 93	0	-	0	-	+	3396.4	3081.9
Case 94	0	-	0	0	-	3429.1	4315.3
Case 95	0	-	0	0	0	3429.1	4315.3
Case 96	0	-	0	0	+	3429.1	4315.3
Case 97	0	-	0	+	-	3454.5	5582.3
Case 98	0	-	0	+	0	3454.5	5582.3
Case 99	0	-	0	+	+	3454.5	5582.3
Case 100	0	-	+	-	-	3426.2	3147.3
Case 101	0	-	+	-	0	3426.2	3147.3
Case 102	0	-	+	-	+	3426.2	3147.3
Case 103	0	-	+	0	-	3458.4	4379.1
Case 104	0	-	+	0	0	3458.4	4379.1
Case 105	0	-	+	0	+	3458.4	4379.1
Case 106	0	-	+	+	-	3480.5	5646.1
Case 107	0	-	+	+	0	3480.5	5646.1
Case 108	0	-	+	+	+	3480.5	5646.1
Case 163	+	-	-	-	-	3404.3	2884.4
Case 164	+	-	-	-	0	3404.3	2884.4
Case 165	+	-	-	-	+	3404.3	2884.4
Case 166	+	-	-	0	-	3442.8	4104.7
Case 167	+	-	-	0	0	3442.8	4104.7
Case 168	+	-	-	0	+	3442.8	4104.7
Case 169	+	-	-	+	-	3477.5	5356.0
Case 170	+	-	-	+	0	3477.5	5356.0
Case 171	+	-	-	+	+	3477.5	5356.0
Case 172	+	-	0	-	-	3449.8	2937.3
Case 173	+	-	0	-	0	3449.8	2937.3
Case 174	+	-	0	-	+	3449.8	2937.3
Case 175	+	-	0	0	-	3489.5	4155.1
Case 176	+	-	0	0	0	3489.5	4155.1
Case 177	+	-	0	0	+	3489.5	4155.1
Case 178	+	-	0	+	-	3522.3	5406.9
Case 179	+	-	0	+	0	3522.3	5406.9
Case 180	+	-	0	+	+	3522.3	5406.9
Case 181	+	-	+	-	-	3484.0	2993.7
Case 182	+	-	+	-	0	3484.0	2993.7
Case 183	+	-	+	-	+	3484.0	2993.7
Case 184	+	-	+	0	-	3523.8	4210.0
Case 185	+	-	+	0	0	3523.8	4210.0
Case 186	+	-	+	0	+	3523.8	4210.0
Case 187	+	-	+	+	-	3554.0	5461.1
Case 188	+	-	+	+	0	3554.0	5461.1

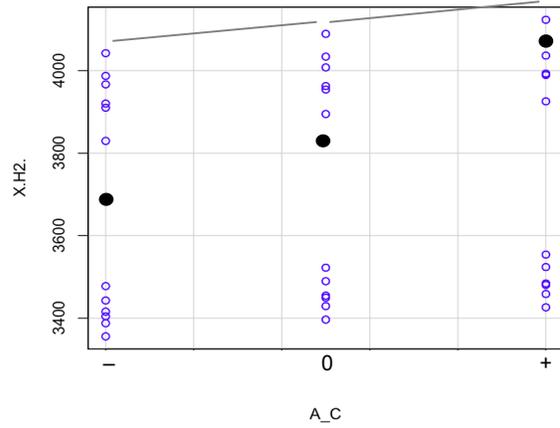
Figura 36 Casos factibles con convergencia en la simulación.

State	Aire	Flujo de calor	Relación	Gas Natural	Relación	Gas de síntesis	Gas de síntesis
units	lb/h	Btu/h	A_C	lb/h	V_GN	Hidrogeno, lb/h	Metano, lb/h
Case 189	+	-	+	+	+	3554,0	5461,1
Case 190	+	0	-	-	-	3910,3	1446,5
Case 191	+	0	-	-	0	3910,3	1446,5
Case 192	+	0	-	-	+	3910,3	1446,5
Case 193	+	0	-	0	-	3987,3	2590,1
Case 194	+	0	-	0	0	3987,3	2590,1
Case 195	+	0	-	0	+	3987,3	2590,1
Case 196	+	0	-	+	-	4042,5	3818,6
Case 197	+	0	-	+	0	4042,5	3818,6
Case 198	+	0	-	+	+	4042,5	3818,6
Case 199	+	0	0	-	-	3954,4	1527,6
Case 200	+	0	0	-	0	3954,4	1527,6
Case 201	+	0	0	-	+	3954,4	1527,6
Case 202	+	0	0	0	-	4034,2	2672,0
Case 203	+	0	0	0	0	4034,2	2672,0
Case 204	+	0	0	0	+	4034,2	2672,0
Case 205	+	0	0	+	-	4089,4	3901,3
Case 206	+	0	0	+	0	4089,4	3901,3
Case 207	+	0	0	+	+	4089,4	3901,3
Case 208	+	0	+	-	-	3989,6	1609,5
Case 209	+	0	+	-	0	3989,6	1609,5
Case 210	+	0	+	-	+	3989,6	1609,5
Case 211	+	0	+	0	-	4072,5	2748,6
Case 212	+	0	+	0	0	4072,5	2748,6
Case 213	+	0	+	0	+	4072,5	2748,6
Case 214	+	0	+	+	-	4123,6	3985,7
Case 215	+	0	+	+	0	4123,6	3985,7
Case 216	+	0	+	+	+	4123,6	3985,7
Case 109	0	0	-	-	-	3829,7	1679,7
Case 110	0	0	-	-	0	3829,7	1679,7
Case 111	0	0	-	-	+	3829,7	1679,7
Case 112	0	0	-	0	-	3920,2	2779,9
Case 113	0	0	-	0	0	3920,2	2779,9
Case 114	0	0	-	0	+	3920,2	2779,9
Case 115	0	0	-	+	-	3966,8	4027,6
Case 116	0	0	-	+	0	3966,8	4027,6
Case 117	0	0	-	+	+	3966,8	4027,6
Case 118	0	0	0	-	-	3895,0	1697,4
Case 119	0	0	0	-	0	3895,0	1697,4
Case 120	0	0	0	-	+	3895,0	1697,4
Case 121	0	0	0	0	-	3962,7	2870,1
Case 122	0	0	0	0	0	3962,7	2870,1
Case 123	0	0	0	0	+	3962,7	2870,1
Case 124	0	0	0	+	-	4008,0	4120,8
Case 125	0	0	0	+	0	4008,0	4120,8
Case 126	0	0	0	+	+	4008,0	4120,8
Case 127	0	0	+	-	-	3925,7	1788,8
Case 128	0	0	+	-	0	3925,7	1788,8
Case 129	0	0	+	-	+	3925,7	1788,8
Case 130	0	0	+	0	-	3993,1	2964,0
Case 131	0	0	+	0	0	3993,1	2964,0
Case 132	0	0	+	0	+	3993,1	2964,0
Case 133	0	0	+	+	-	4036,7	4214,2
Case 134	0	0	+	+	0	4036,7	4214,2
Case 135	0	0	+	+	+	4036,7	4214,2

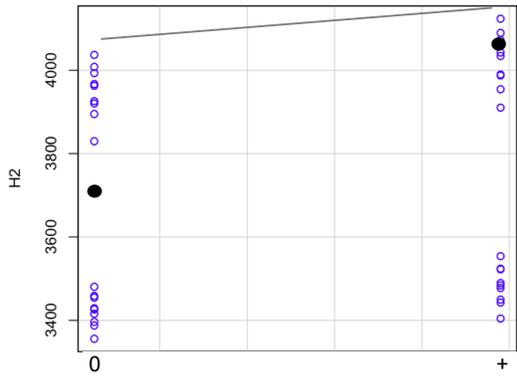
Figura 37. Casos factibles con convergencia en la simulación (continuación).



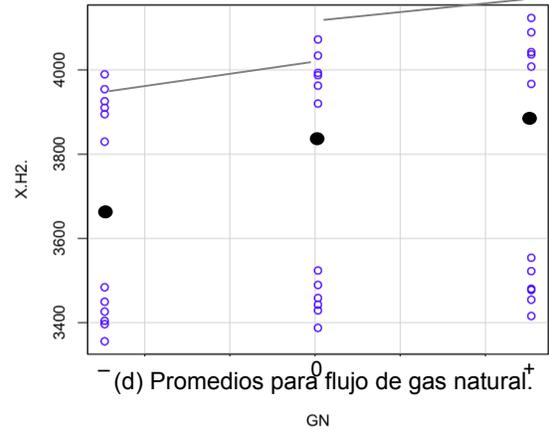
(a) Promedios para V_GN



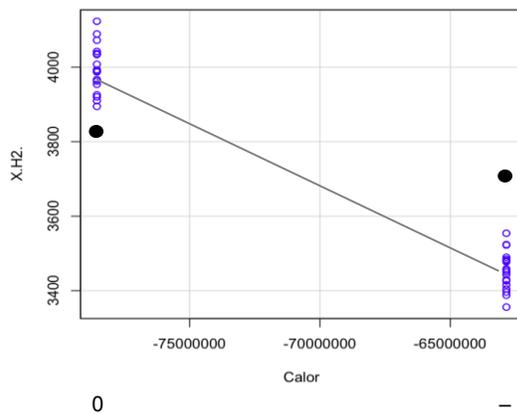
(b) Promedios para A_C



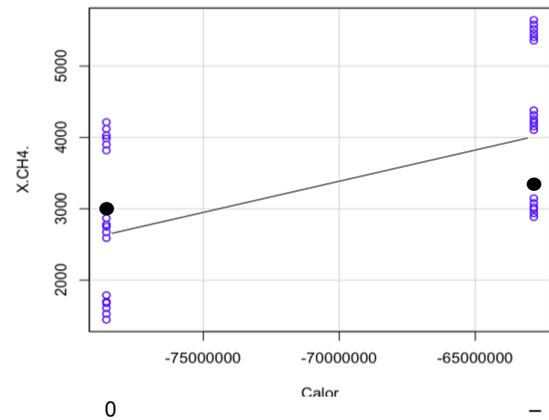
(c) Promedios para flujo de aire.



(d) Promedios para flujo de gas natural.

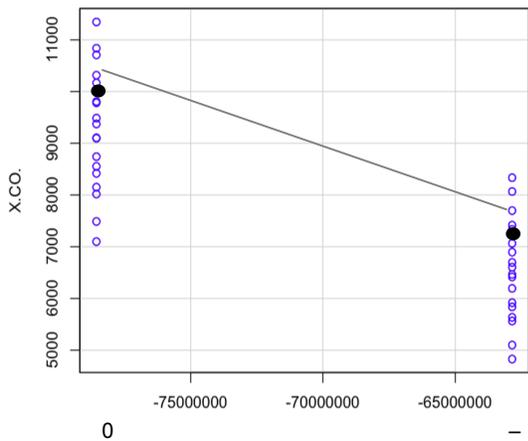


(e) Promedios para flujo de calor.

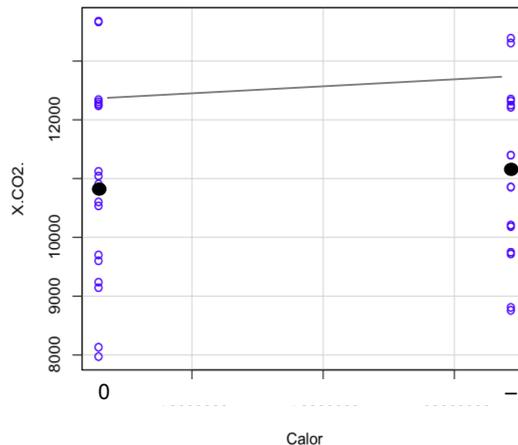


(f) Promedios de CH₄ a la salida del PFR con el factor flujo de calor.

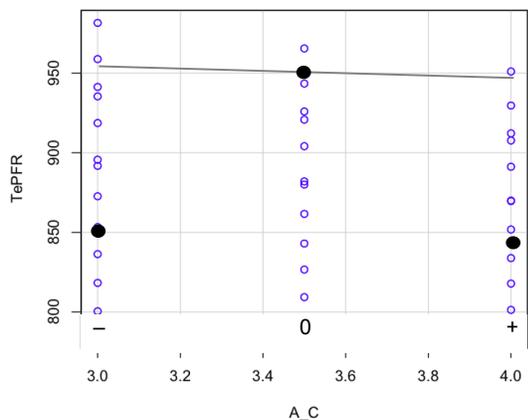
Figura 38. Resultados promedios de los efectos según los resultados factibles de Case Study.



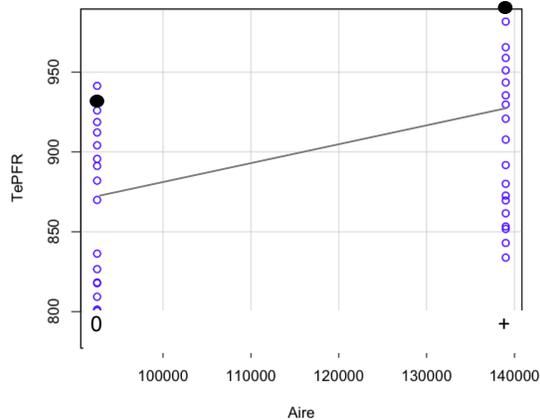
(g) Influencia flujo de calor en CO.



(h) Influencia flujo de calor en CO₂.



(i) Influencia A_C en TePFR.



(j) Influencia Aire en TePFR.

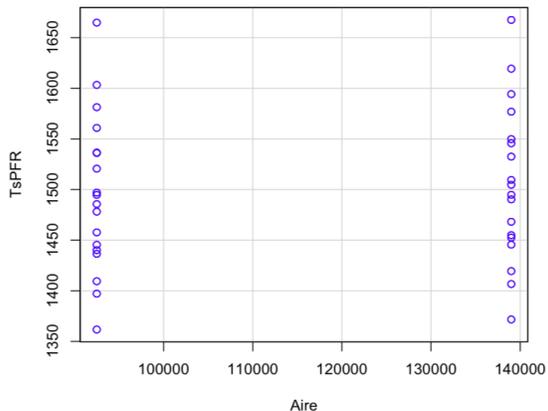
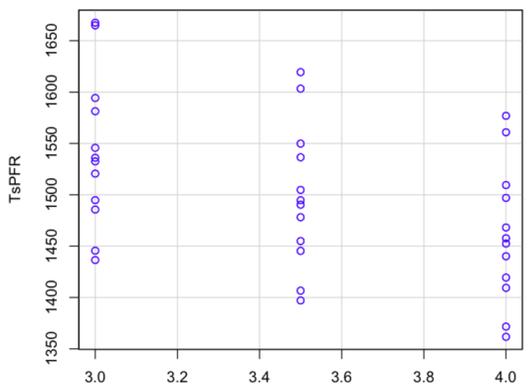


Figura 39. Resultados ^{A_C}promedios de los efectos según los resultados factibles de *Case Study* (continuación).

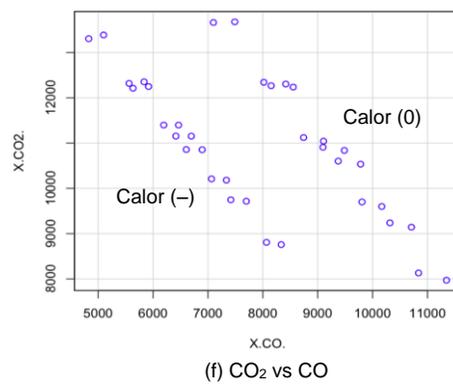
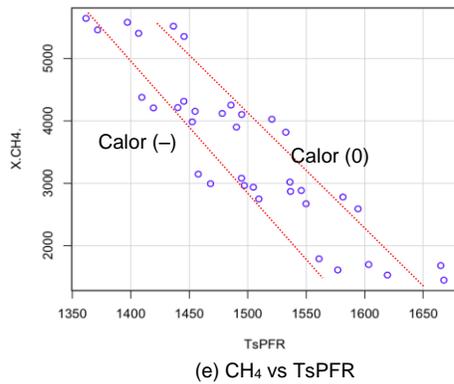
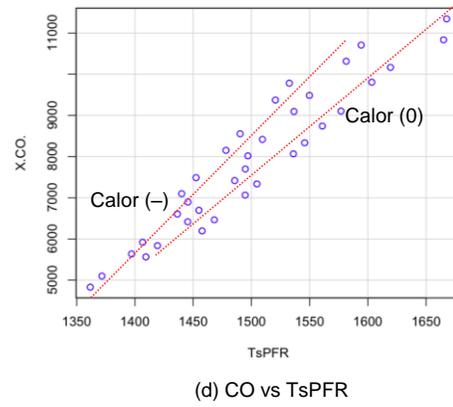
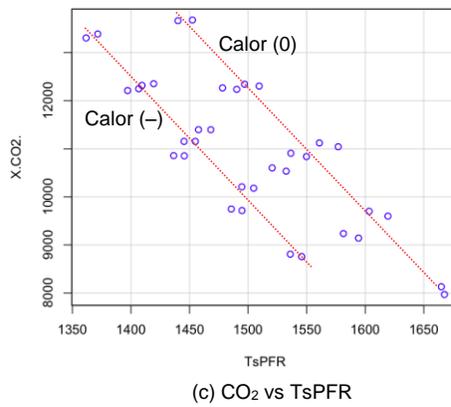
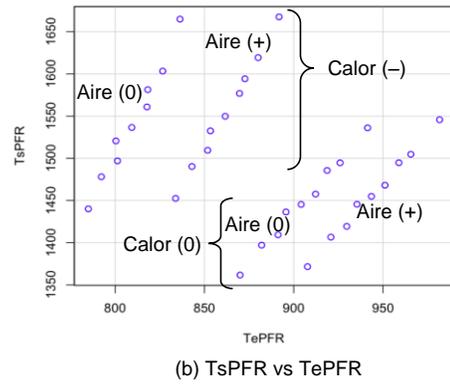
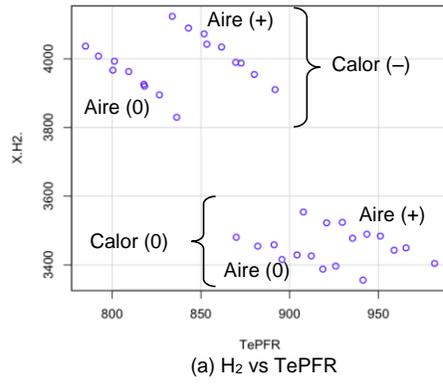
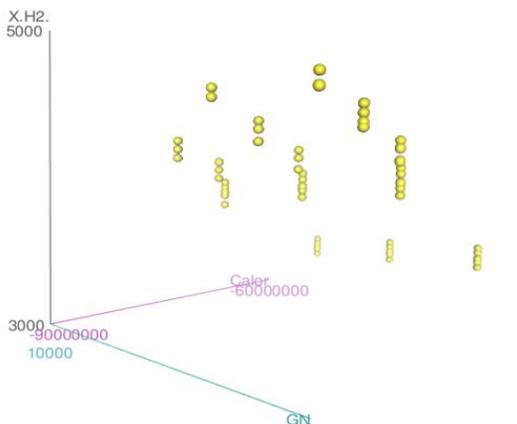
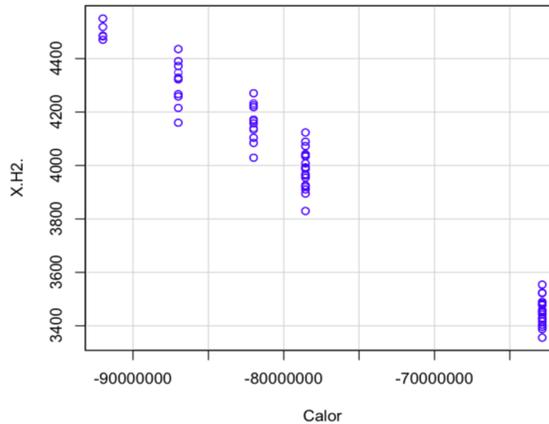


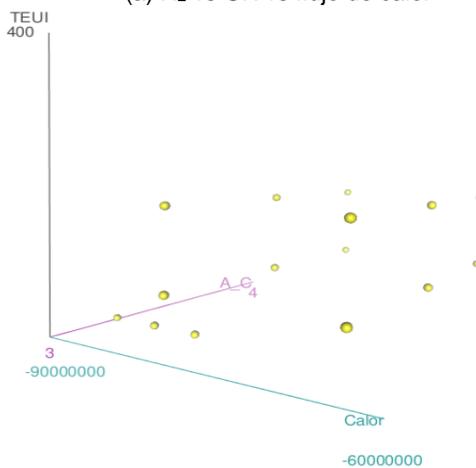
Figura 40. Relación entre las variables de respuesta según los resultados factibles de *Case Study*.



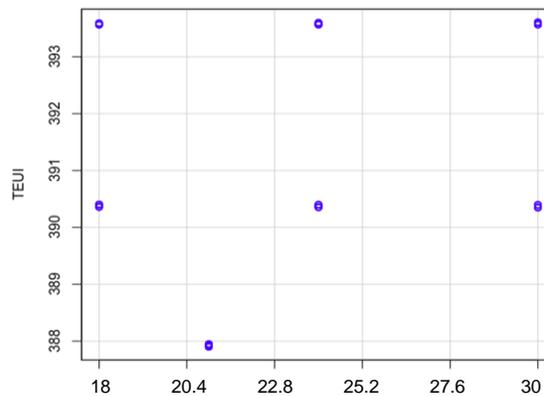
(a) H₂ vs GN vs flujo de calor



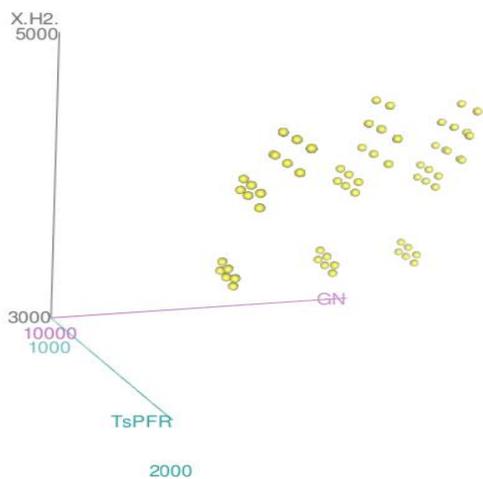
(b) H₂ vs flujo de calor



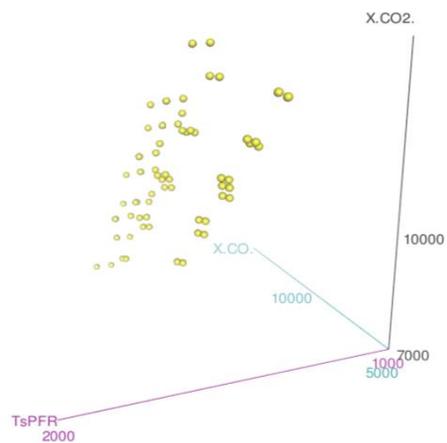
(c) TEUI vs flujo de calor vs A_C



(d) TEUI vs A_C



(e) H₂ vs TsPFR vs GN



(f) CO₂ vs TsPFR vs CO

Figura 41. Resultados con los nuevos niveles y los anteriores niveles que reportaron convergencia según los resultados de *Case Study*

3.6 Aplicación de resultados en planta industrial

Un equipo de trabajo fue organizado para evaluar los riesgos de aplicación de los resultados del presente trabajo en planta industrial. Dentro del análisis de riesgos en la manipulación de la planta industrial se definieron las variables a monitorear, los parámetros de operación, las consecuencias y su respectivo control, según lo presentado en la Tabla 3.5. Los cambios fueron dirigidos a la corriente de aire a quemadores, ya que por simulación resultó ser la de mayor impacto en la conversión en el reactor PFR y por tanto en la producción de H₂ en la unidad. Para esto, el flujo de aire fue disminuido con ajustes en un periodo de 1 hora, realizando seguimiento estricto a las variables definidas en la Tabla 3.5; como control del proceso se definió suspender los ajustes si las variables llegaban a su punto de corte. Los resultados de la manipulación de la unidad son mostrados en la Tabla 3.6.

Tabla 5.

Análisis de riesgos en la manipulación del aire a quemadores en la unidad industrial.

Variable	TAG	Control	Riesgo	Consecuencia
Flujo de aire a quemadores	FI-46513	107 y 110 klb/h	Mezcla rica de aire gas en la zona radiante del horno	Explosión del horno, incendios, desabastecimiento energético del país, muertes, daños ambientales, deterioro internacional de imagen.
Tiro del horno de reformado	PIC-46516	5 y -80 mmH ₂ O	Activación de interlock I-01 y	Disturbio operacional, impacto al medio

Variable	TAG	Control	Riesgo	Consecuencia
			disparo de la planta de generación de H2	ambiente, daño de equipos.
Temperatura de reacción	TI-46519	Mayor a 1500°F	Perdida de reacción.	Disturbio operacional, enfriamiento de la planta, caída de la producción de H2.
Apertura de válvulas de los ventiladores de tipo inducido	HIC-46516A/B	Apertura de válvulas	Pérdida de control en el tiro del horno.	Explosión del horno, incendios, desabastecimiento energético del país, muertes, daños ambientales, deterioro internacional de imagen
Relación aire/Gas	Relacionador	>18,5	Activación de interlock I-01 y disparo de la planta de generación de H2.	Disturbio operacional, impacto al medio ambiente, daño de equipos.

Tabla 6.

Resultados manipulación del aire de combustión en la unidad de producción de hidrógeno.

Flujo aire comb. lb/h	Flujo gas comb. lb/h	Flujo de gas purga lb/h	Disparo 18,5	Cap, %
112.047	2.268	24.341	20,02	85%
109.850	2.082	24.759	20,09	85%
110.492	2.084	24.935	20,11	85%
109.126	2.114	24.448	20,00	85%
109.139	2.130	24.364	19,98	85%
110.169	2.204	24.281	19,94	86%
110.426	2.323	23.540	19,93	89%

Flujo aire comb. lb/h	Flujo gas comb. lb/h	Flujo de gas purga lb/h	Disparo 18,5	Cap, %
108.241	2.263	23.163	19,93	90%

De acuerdo a los datos consignados en la Tabla 3.6, un incremento de la capacidad de la planta de 85% a 90% es obtenido con la disminución del flujo de aire de combustión al horno de reformado; este movimiento en el aire de combustión implicó la disminución en la relación de aire a gas combustible de 20 a 19. La temperatura de salida de los gases de combustión al final del tren de precaliente disminuyó de 454 a 446 °F, lo cual cumplió con la restricción en las válvulas de los ventiladores de tiro inducido, permitiendo incrementar la carga de reacción; la apertura de las válvulas del sistema de gas de chimenea HIC-46516A/B pasó de 99% (saturación) a 76%. Se definió durante la corrida de desempeño no disminuir más el flujo de aire debido a que la relación aire/gas llegó a un punto muy cercano del corte (19 vs 18,5) sin embargo se evidencia que existe un potencial para seguir incrementando la capacidad. La continuación de la prueba requiere la evaluación del parámetro de corte de la relación aire/gas, debido a que el tiro del horno aún tiene un factor de trabajo antes de su respectivo valor de corte; la presión de tiro del horno asegura la estabilidad de la llama y la correcta distribución de energía, evitando que las llamas golpeen las paredes de los tubos interno.

El incremento en la capacidad en la unidad industrial obtenido por medio de la disminución en el flujo de aire de combustión, basada en los resultados del presente trabajo de aplicación, significó un aumento de 2 MPCED en la generación de hidrógeno, con lo cual la GRB elevó sus utilidades en 1,4 MUSD por mes derivados del hidrotreamiento de 2000 bpd de ALC adicionales.

4. Resumen de Resultados

La edición y el análisis estadístico de los datos históricos de proceso recolectados entre el periodo 2010 a 2018 condujo a conformar una matriz de 65329 muestras con 22 variables de operación. La edición de los datos históricos involucró la imputación de datos faltantes para diferentes variables en distintos periodos, por medio de regresiones sencillas desarrolladas con datos de los mismos históricos. Respecto a las relaciones vapor a gas natural a reformado y aire a gas combustible total, sus valores en los datos históricos se encuentran concentrados entre 3.59–3.68 y 19.9–21.8, respectivamente. Los valores elevados de la relación Air_Com puede conducir a la saturación del sistema HIC-46516A/B que controla el flujo del sistema de tiro forzado a la chimenea (apertura 100%). Asimismo, según las tendencias, todas las variables de la base de datos, excepto Air_Com, presentan una relación directamente proporcional; la variable Air_Com exhibe una relación inversa con todas las variables, menos con la relación vapor a gas natural a reformado. Con esto, al aumentar la relación másica de aire a combustible total, disminuyen las temperaturas y la cantidad de hidrógeno producido en la unidad.

La aplicación del método *kmeans* condujo a la proposición de 2 esquemas o modos operativos representativos de la operación de la unidad U-4650 en la ventana de operación 2010-2018. La verificación del número de esquemas operativos fue realizada utilizando el promedio de los coeficientes silueta. Según un análisis de las tendencias de las variables, la agrupación 1 (30534 muestras), se caracteriza por presentar operaciones que conducen a mayores valores de producción de hidrógeno que la agrupación 2 (34795 muestras); la agrupación 1 exhibe valores altos para las

variables flujo de aire y flujo de gas natural, mientras que la relación aire a gas combustible presenta valores bajos. También, para este esquema, el sistema de control de flujo inducido de gases de chimenea HIC-46516A/B reporta aperturas de válvula por encima de 60%. Los dos esquemas se presentan indistintamente a lo largo del periodo analizado, mostrando una tendencia decreciente en la producción de hidrógeno con el avance del tiempo. Esta disminución en la generación de hidrógeno se encuentra asociada con el ensuciamiento de los equipos de intercambio de calor. La tendencia creciente en la temperatura de los gases de combustión influye en la saturación del controlador del sistema de tiro forzado HIC-46516A/B, particularmente en el esquema operativo 1, impidiendo una mayor alimentación de aire para el control de la temperatura del PFR. En lo referente a la relación vapor a gas natural de reformado, la tendencia de este parámetro para la ventana de operación no distingue entre los diferentes modos operativos. Las pruebas estadísticas ANOVA y F condujeron a la validación de los dos esquemas operacionales obtenidos con el método *kmeans*. Con esto, los dos esquemas pueden involucrar diferencias en las conversiones de las dos reacciones, las cuales son apreciadas con la diferencia de medias y las diferentes varianzas de los esquemas operacionales.

La simulación desarrollada para el horno y el tren de precalentamiento de la U-4650 reporta que en el reformador los flujos máxicos de los reactivos metano y agua disminuyen, lo cual genera un aumento en los flujos de los productos H_2 , CO_2 y CO con la longitud del reactor, en concordancia con los trabajos de Singh *et al.*, 2014 y Abbas *et al.*, 2017. En concordancia con diferentes referencias (chaliwala *et al.*, 2017; Amran *et al.*, 2017; Rajesh *et al.*, 2000; Abbas *et al.*, 2017; Singh *et al.*, 2014), la reacción 1, $CH_4 + 2H_2O = 4H_2 + CO_2$, presenta su mayor velocidad a la entrada del horno y disminuye con el avance en la longitud de la tubería. La velocidad de la reacción 1 cambia de signo a partir de los 32 ft de longitud de tubería, con lo cual la dirección

reversible comienza a dominar disminuyendo la cantidad de H_2 generado por esta reacción; a pesar de este consumo, la producción de H_2 sigue en incremento debido al avance de la reacción 2. Por su parte, la reacción 2, $CH_4 + H_2O = 3H_2 + CO$, presenta su menor velocidad a la entrada del horno, aumentando su perfil con el avance en la longitud. La tendencia decreciente en la velocidad de generación de H_2 no afecta el perfil de velocidad de consumo de metano, el cual permanece *cuasi*-constante desde los 10 ft de longitud de tubería. El promedio los errores en las predicciones de flujos con la simulación corresponde a un 3.5%, lo cual se encuentra dentro de lo reportado en la literatura (Amran *et al.*, 2017; Abbas *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2015; Singh *et al.*, 2014).

Una validación estadística fue aplicada utilizando un tamaño de muestra de 5097, tomada aleatoriamente de la base de datos de históricos. Las pruebas estadísticas *t* y *F* comparan las medias y las varianzas de las 5061 muestras de históricos con los resultados de las simulaciones; según estas pruebas, la H_0 de diferencia de medias poblacionales igual a cero es rechazada ($p < 0.05$), lo cual es una consecuencia de la inclusión de muestras de los dos esquemas operativos en la simulación; con la separación en esquemas operativos, el test reporta valores $p > 0.05$, lo cual confirma la aceptación de las medias iguales entre los históricos y la simulación. Por otro lado, la relación entre las varianzas poblacionales corresponde a la unidad ($p > 0.05$ acepta la H_0). Con lo anterior, la simulación desarrollada reproduce los valores de los datos históricos para la generación de H_2 en la U-4650 de la GRB. Esta validación rigurosa es la primera reportada en la literatura, según la revisión de literatura realizada.

La obtención de la superficie operacional consideró los factores flujo de aire, flujo de calor desde el reactor de conversión al reactor PFR, flujo de gas natural, relación aire a gas combustible total y relación vapor a gas natural. Las variables de respuesta para la superficie operacional correspondieron a los flujos de H_2 , metano, agua, CO y CO_2 a la salida del PFR, la temperatura de

salida del PFR y la temperatura de los gases de combustión. Cada uno de los factores fue analizado en tres niveles, con lo cual se generaron $3^5=243$ casos de estudio para la simulación. La ejecución de las simulaciones reportó errores en la convergencia para 39 casos, así como, 107 casos para los cuales las simulaciones reportan convergencia con resultados no factibles debido al cruce de temperaturas que se presentara entre la temperatura del PFR y la temperatura de los gases de combustión. Estos cruces de temperatura se presentan debido al acople entre los reactores PFR y de conversión, el cual se realiza mediante una corriente de energía. Esta deficiencia en la simulación con *Aspen Hysys* y otros paquetes comerciales no ha sido puesta en manifiesto explícitamente en anteriores investigaciones.

El análisis de los efectos en las simulaciones con casos factibles conduce a afirmar que la relación vapor a gas natural a reformado no tiene influencia sobre la generación de H_2 en los niveles asumidos para la superficie operacional, coincidiendo con lo reportado por Zhu *et al.*, 2015. Una prueba estadística *t* conlleva a afirmar que la influencia de la relación A_C, el flujo de aire y flujo de gas natural sobre la generación de H_2 es nula en los niveles respectivos. También, la generación de H_2 y de CO aumentan con el aumento en el flujo de calor; en contraposición, el flujo de calor no muestra una influencia estadísticamente significativa sobre el flujo de salida de CH_4 y la generación de CO_2 . Por su parte, la generación de H_2 aumenta con el aumento en la temperatura de entrada al reactor de reformado PFR; asimismo, un aumento en la temperatura de salida del PFR es ocasionado con el aumento en la temperatura de entrada al PFR agrupados en dos niveles según el flujo de calor. Este aumento en T_{PFR} impacta en la disminución de los flujos de salida de CO_2 y CH_4 y, ocasiona el aumento en el flujo de salida de CO. La distribución entre estos flujos de CO_2 y CO concuerda con la competencia entre las reacciones de reformado; con un aumento en CO se presenta una disminución en CO_2 , marcada por un aumento con el flujo de calor.

La superficie operacional obtenida conduce a definir los niveles adecuados para la elevación de la generación de H₂ en la planta U-4650 de la GRB. Estos niveles son: relación aire a gas combustible total entre 18 y 22; flujo de aire de combustión entre 92500 y 102000 lb/h, relación vapor a gas natural a reformado entre 3 y 4; flujo de gas natural a reformado entre 12500 y 13000 lb/h; flujo de calor al reactor PFR entre -90 y -92.5 MMBtu/h. Estos niveles sugieren una revisión de los valores de la relación aire a gas combustible, del aire a combustión y del gas natural a reformado utilizados en el esquema operativo 1.

Con base en los resultados del presente trabajo, el grupo de ingeniería de la refinería decidió manipular el flujo de aire de combustión. La disminución del flujo de aire condujo a un incremento en la capacidad en la unidad industrial U-4650, lo cual significó un aumento de 2 MPCED en la generación de hidrógeno y una elevación en las utilidades en 1,4 MUSD por mes derivados del hidrotratamiento de 2000 bpd de ALC adicionales.

5. Conclusiones

Las principales conclusiones obtenidas durante el desarrollo del presente trabajo de aplicación final corresponden a,

- Según el análisis de las tendencias de los históricos, las variables de la base de datos, excepto la relación aire a gas combustible, presentan una relación directamente proporcional; la fracción aire a gas combustible exhibe una relación inversa con todas las variables, menos con la relación vapor a gas natural a reformado. Con esto, al aumentar la

relación másica de aire a combustible total, disminuyen las temperaturas y la cantidad de hidrógeno producido en la unidad.

- La ventana de operación 2010-2018 puede ser representada con dos esquemas operacionales, diferenciados principalmente por sus valores de capacidad en la producción de hidrógeno. Los dos esquemas se presentan indistintamente a lo largo del periodo analizado, mostrando una tendencia decreciente en la producción de hidrógeno con el avance del tiempo. Esta disminución en la generación de hidrógeno se encuentra asociada con el ensuciamiento de los equipos de intercambio de calor; en el esquema operativo 1, la temperatura de los gases de combustión exhibe una tendencia creciente, lo cual influye en la saturación del controlador del sistema de tiro forzado HIC-46516A/B, impidiendo una mayor alimentación de aire para el control de la temperatura del PFR.
- En concordancia con los datos históricos y los trabajos encontrados en la literatura, la simulación desarrollada para el horno y el tren de precalentamiento de la U-4650 representan los perfiles de consumo de los flujos de metano y agua, así como los perfiles de generación de los flujos de los productos H_2 , CO_2 y CO con la longitud del reactor. También, a lo largo de la longitud de tubería, la generación de H_2 presenta una tendencia creciente llegando a un punto de estabilización, lo cual es ocasionado por la disminución en la velocidad de la reacción con producto CO_2 y el aumento en la velocidad de la reacción con producto CO . Por el mismo efecto, el perfil de velocidad de consumo de metano permanece *cuasi*-constante desde los 10 ft de longitud de tubería. Por otro lado, el promedio los errores en las predicciones de flujos con la simulación corresponde a un 3.5%, lo cual se encuentra dentro de lo esperado para este tipo de simulaciones.

- La obtención de la superficie operacional con los 243 casos de estudio reportó errores en la convergencia para 39 casos, así como, 107 casos de convergencia con resultados no factibles por cruce entre la temperatura del PFR y la temperatura de los gases de combustión. Estos cruces de temperatura se presentan debido al acople entre los reactores PFR y de conversión, el cual se realiza mediante una corriente de energía. Esta deficiencia en la simulación con *Aspen Hysys* y otros paquetes comerciales no ha sido puesta en manifiesto explícitamente en anteriores investigaciones. Respecto al análisis de los casos factibles, la relación vapor a gas natural a reformado mostró influencia nula sobre la generación de H_2 en los niveles asumidos para la superficie. También, la generación de H_2 y de CO aumentan con el aumento en el flujo de calor al PFR. Por su parte, un aumento en la temperatura de salida del reformador impacta en la disminución de los flujos de salida de CO_2 y CH_4 y, ocasiona un aumento en el flujo de salida de CO . La distribución entre estos flujos de CO_2 y CO concuerda con la competencia entre las reacciones de reformado.
- La superficie operacional obtenida conduce a definir los niveles adecuados para la elevación de la generación de H_2 en la planta U-4650 de la GRB. Estos niveles son: relación aire a gas combustible total entre 18 y 22; flujo de aire de combustión entre 92500 y 102000 lb/h, relación vapor a gas natural a reformado entre 3 y 4; flujo de gas natural a reformado entre 12500 y 13000 lb/h; flujo de calor al reactor PFR entre -90 y -92.5 MMBtu/h. Estos intervalos de operación sugeridos a partir de la superficie operacional obtenida por simulación deben ser analizados antes de su aplicación en planta.
- La planta industrial U-4650 en su condición de final de corrida puede incrementar su capacidad en la generación de hidrógeno. Basados en los resultados del presente trabajo, el grupo de ingeniería de la refinería disminuyó el flujo de aire de combustión, lo cual

condujo a un incremento en la capacidad en la unidad industrial U-4650. Este incremento en la capacidad significó un aumento de 2 MPCED en la generación de hidrógeno y una elevación en las utilidades en 1,4 MUSD por mes derivados del hidrotreatmento de 2000 bpd de ALC adicionales.

6. Recomendaciones

La aplicación de las pruebas ANOVA y F considerando las variables de respuesta CO y CO₂ es recomendada para profundizar en las diferencias entre los dos esquemas operacionales descritos en el presente documento.

El uso de la simulación CFD sobre el horno, incluyendo la combustión y el reformado es recomendable para evitar la generación de simulaciones con convergencia con resultados no factibles por el cruce de temperaturas entre el gas de síntesis y el gas de combustión.

Referencias Bibliográficas

- Abbas, S.Z., Dupont, V., Mahmud, T. 2017. Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al₂O₃ catalyst in an adiabatic packed bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 2889-2903.
- 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>
- Amran, U.I., Ahmad, A., Othman, M.R. 2017. Kinetic Based Simulation of Methane Steam Reforming and Water Gas Shift for Hydrogen Production Using Aspen Plus. *Chemical Engineering Transactions*, 56, 1681-1686.
- Barelli, L., Bidini, G., Gallorini, F., Servili, S. 2008. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: a review. *Energy* 33, 554-570.
- Box, G.E., Hunter, J.S., Hunter, W.G. 2008. *Estadística para investigadores: Diseño, innovación y descubrimiento*. España. Segunda edición, editorial Reverté.
- 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.
- 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.

- Fan, J., Zhu, L., Jiang, P., Li, L., Liu, H. 2016. Comparative exergy analysis of chemical looping combustion thermally coupled and conventional steam methane reforming for hydrogen production. *Journal of Cleaner Production*, 131, 247-258.
- 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>.
- Hou, K. & Hughes, R. 2001. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ -Al₂O catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 82, 311–328.
- Jyoti, K. & Singh, S. 2011. Data Clustering Approach to Industrial Process Monitoring, Fault Detection and Isolation. *Int. J. Compt. App.*, 17, 41-45.
- James George Russell, Chevion Alexander, Harry G Bocckino. 1967. *Catalytically reforming hydrocarbon and steam mixture*. 3,334,971 New York, 8 de August de 1967.
- KTI, Technip. 2004. *Operating Guidelines Hydrogen Generation Unit 4650*. Roma: s.n., 2004.
- 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.
- 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.
- Sliškovíc, D., Grbić, R., Hocenski, Ž. 2011. Methods for Plant Data-Based Process Modeling in Soft-Sensor Development. *ATKAFI*, 52, 306–318.
- Valdivieso, C.E.; Valdivieso, R.; Valdivieso, O. Á. 2011. Determinación del tamaño muestral mediante el uso de arboles de decisión. Universidad Privada Boliviana. *Investigación y desarrollo*, 11: 148 – 176.
- 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.

- Wing-Chiu F. Fong, Yorktown Heights, Raymond F. Wilson, Fishkill. 1996. *Gasification process combined with steam methane reforming to produce syngas suitable for methanol production*. 5,496,859 New York, 5 de March de 1996.
- 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.
- Zhu, L., Li, L., Fan, J. 2015. A modified process for overcoming the drawbacks of conventional steam methane reforming for hydrogen production: thermodynamic investigation. *Chemical Engineering research and Design*. 104, 792-806.

Apéndices

Apéndice A. Tabla A1. Variables operacionales de los flujos en la simulación de la condición de diseño de la U-4650.

Name	Vapour Fraction	Temperature [F]	Pressure [Psig]	Molar Flow [Lbmol/h]	Mass Flow [Lb/h]	Liq Vol. Flow [USGPM]	Heat Flow [Btu/h]
Agua Vapor	1,00	658,60	417,00	2326,76	41916,88	83,88	-2,32E+8
Gas natural	1,00	150,00	455,00	765,77	12500,00	82,90	-2,44E+7
Reactivos	1,00	887,91	416,10	3092,54	54416,88	166,78	-2,44E+8
Gas de síntesis	1,00	1565,04	390,39	4275,51	54417,35	239,64	-1,65E+8
Gas purga	1,00	86,00	5,00	1104,16	29086,00	96,99	-9,76E+7
Gas combustible	1,00	100,00	50,00	131,99	2249,00	13,71	-3,24E+6
Mezcla combustible	1,00	87,31	5,00	1236,15	31335,00	110,70	-1,01E+8
10	1,00	1560,40	27,79	5033,85	147159,76	351,11	-1,85E+8
11	1,00	1298,03	17,29	5033,85	147159,76	351,11	-1,97E+8
12	1,00	1184,00	17,09	5033,85	147159,76	351,11	-2,02E+8
13	1,00	1173,95	12,09	5033,85	147159,76	351,11	-2,02E+8
Agua D4651	0,00	461,00	475,00	16303,43	293708,00	587,76	-1,88E+9
Vapor D4651	0,07	465,85	472,54	16303,43	293708,00	587,76	-1,86E+9
Vapor D-4651	1,00	861,80	14,00	1491,19	26864,00	53,76	-1,45E+8
Vapor M-4656	1,00	1227,82	13,80	1491,19	26864,00	53,76	-1,40E+8
Agua D-4651	0,00	461,00	471,00	15586,20	280787,00	561,90	-1,80E+9
VAPOR B	0,06	465,48	470,80	15586,20	280787,00	561,90	-1,78E+9
Agua	1,00	1040,00	412,00	3101,29	55870,00	111,80	-2,97E+8
Vapor	1,00	1247,55	407,00	3101,29	55870,00	111,80	-2,91E+8
Líquido	0,00	1929,16	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00E+0
3	1,00	708,05	8,06	4021,18	115826,00	265,69	1,23E+7
Flue gas	1,00	1929,16	5,00	5033,85	147159,76	351,11	-1,67E+8
Salida convertidor	1,00	1403,60	385,39	4275,51	54417,35	239,64	-1,72E+8
Gases combustión	1,00	387,79	7,17	5033,85	147159,76	351,11	-2,36E+8
5	1,00	708,05	8,06	4021,18	115826,00	265,69	1,23E+7
15	1,00	833,00	11,89	5033,85	147159,76	351,11	-2,17E+8
Gas Natural ent	1,00	89,00	455,00	766,82	12517,00	83,01	-2,49E+7
6	1,00	150,00	455,00	766,82	12517,00	83,01	-2,44E+7
1	1,00	510,98	417,00	3092,54	54416,88	166,78	-2,56E+8
Aire	1,00	72,00	12,00	4021,18	115826,00	265,69	-6,14E+6
Hidrogeno	1,00	1404,00	385,39	2012,45	4057,11	115,98	1,88E+7
otros	1,00	1406,38	385,39	2263,06	50360,24	123,66	-1,90E+8
Metano	1,00	1406,00	385,39	158,98	2550,47	17,01	-2,32E+6
otros 2	1,00	1406,96	385,39	2104,08	47809,76	106,65	-1,88E+8
2	1,00	1600,00	416,10	3092,54	54416,88	166,78	-2,18E+8
productos	1,00	1600,00	416,10	3092,54	54416,88	166,78	-2,18E+8
liq	0,00	1600,00	416,10	0,00	0,00	0,00	0,00E+0

Apéndice B. Tabla A2. Composiciones molares de los flujos en la simulación de la condición de diseño de la U-4650.

Name	Methane	Hydrogen	Ethane	Ethylene	Propane	Propene	SO2	Argon	H2O	n-Butane	i-Butane
Agua Vapor	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Gas natural	0,9800	0,0000	0,0200	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Reactivos	0,2427	0,0000	0,0050	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,7524	0,0000	0,0000
Gas de síntesis	0,0372	0,4707	0,0036	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3502	0,0000	0,0000
Gas purga	0,1316	0,2830	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0086	0,0000	0,0000
Gas combustible	0,6994	0,1240	0,0537	0,0265	0,0053	0,0054	0,0000	0,0000	0,0000	0,0021	0,0021
Mezcla combustible	0,1922	0,2660	0,0057	0,0028	0,0006	0,0006	0,0000	0,0000	0,0077	0,0002	0,0002
10	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0074	0,1806	0,0000	0,0000
11	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0074	0,1806	0,0000	0,0000
12	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0074	0,1806	0,0000	0,0000
13	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0074	0,1806	0,0000	0,0000
Agua D4651	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Vapor D4651	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Vapor D-4651	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Vapor M-4656	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Agua D-4651	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
VAPOR B	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Agua	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Vapor	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Líquido	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0074	0,1806	0,0000	0,0000
3	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0093	0,0143	0,0000	0,0000
Flue gas	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0074	0,1806	0,0000	0,0000
Salida convertidor	0,0372	0,4707	0,0036	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3502	0,0000	0,0000
Gases combustión	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0074	0,1806	0,0000	0,0000
5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0093	0,0143	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0074	0,1806	0,0000	0,0000
Gas Natural ent	0,9800	0,0000	0,0200	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
6	0,9800	0,0000	0,0200	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1	0,2427	0,0000	0,0050	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,7524	0,0000	0,0000
Aire	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0093	0,0143	0,0000	0,0000
Hidrogeno	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
otros	0,0702	0,0000	0,0068	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,6616	0,0000	0,0000
Metano	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
otros 2	0,0000	0,0000	0,0073	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,7116	0,0000	0,0000
2	0,2427	0,0000	0,0050	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,7524	0,0000	0,0000
productos	0,2427	0,0000	0,0050	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,7524	0,0000	0,0000
liq	0,2427	0,0000	0,0050	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,7524	0,0000	0,0000

Apéndice C. Tabla A3. Resultados Case Study para el análisis de la superficie operacional.

State	Aire - Mass Flow	H-4650 - Heat Flow	SPRDSHT-1	Gas Natural ent	SPRDSHT-2	Gas de síntesis	Gas de síntesis
units	[Lb/h]	[Btu/hr]	B3: Relación	Mass Flow [Lb/h]	B2: Relación	Mass flow (Hydrogen)	Mass flow (Methane)
Case 1	46000	-62850000	3	11265,3	2,5	2807,9	4503,7
Case 2	46000	-62850000	3	11265,3	3,75	2807,9	4503,7
Case 3	46000	-62850000	3	11265,3	5	2807,9	4503,7
Case 4	46000	-62850000	3	12517	2,5	2799,9	5814,0
Case 5	46000	-62850000	3	12517	3,75	2799,9	5814,0
Case 6	46000	-62850000	3	12517	5	2799,9	5814,0
Case 7	46000	-62850000	3	13768,7	2,5	2787,0	7146,7
Case 8	46000	-62850000	3	13768,7	3,75	2787,0	7146,7
Case 9	46000	-62850000	3	13768,7	5	2787,0	7146,7
Case 10	46000	-62850000	3,5	11265,3	2,5	2816,4	4611,7
Case 11	46000	-62850000	3,5	11265,3	3,75	2816,4	4611,7
Case 12	46000	-62850000	3,5	11265,3	5	2816,4	4611,7
Case 13	46000	-62850000	3,5	12517	2,5	2806,1	5920,2
Case 14	46000	-62850000	3,5	12517	3,75	2806,1	5920,2
Case 15	46000	-62850000	3,5	12517	5	2806,1	5920,2
Case 16	46000	-62850000	3,5	13768,7	2,5	2788,3	7251,5
Case 17	46000	-62850000	3,5	13768,7	3,75	2788,3	7251,5
Case 18	46000	-62850000	3,5	13768,7	5	2788,3	7251,5
Case 19	46000	-62850000	4	11265,3	2,5	2815,5	4715,5
Case 20	46000	-62850000	4	11265,3	3,75	2815,5	4715,5
Case 21	46000	-62850000	4	11265,3	5	2815,5	4715,5
Case 22	46000	-62850000	4	12517	2,5	2802,3	6022,3
Case 23	46000	-62850000	4	12517	3,75	2802,3	6022,3
Case 24	46000	-62850000	4	12517	5	2802,3	6022,3
Case 25	46000	-62850000	4	13768,7	2,5	2780,5	7350,4
Case 26	46000	-62850000	4	13768,7	3,75	2780,5	7350,4
Case 27	46000	-62850000	4	13768,7	5	2780,5	7350,4
Case 28	46000	-78560000	3	11265,3	2,5	<empty>	<empty>
Case 29	46000	-78560000	3	11265,3	3,75	<empty>	<empty>
Case 30	46000	-78560000	3	11265,3	5	<empty>	<empty>
Case 31	46000	-78560000	3	12517	2,5	<empty>	<empty>
Case 32	46000	-78560000	3	12517	3,75	<empty>	<empty>
Case 33	46000	-78560000	3	12517	5	<empty>	<empty>
Case 34	46000	-78560000	3	13768,7	2,5	<empty>	<empty>
Case 35	46000	-78560000	3	13768,7	3,75	<empty>	<empty>
Case 36	46000	-78560000	3	13768,7	5	<empty>	<empty>
Case 37	46000	-78560000	3,5	11265,3	2,5	<empty>	<empty>
Case 38	46000	-78560000	3,5	11265,3	3,75	<empty>	<empty>
Case 39	46000	-78560000	3,5	11265,3	5	<empty>	<empty>
Case 40	46000	-78560000	3,5	12517	2,5	3435,0	4296,9
Case 41	46000	-78560000	3,5	12517	3,75	3435,0	4296,9
Case 42	46000	-78560000	3,5	12517	5	3435,0	4296,9
Case 43	46000	-78560000	3,5	13768,7	2,5	3437,2	5622,9
Case 44	46000	-78560000	3,5	13768,7	3,75	3437,2	5622,9
Case 45	46000	-78560000	3,5	13768,7	5	3437,2	5622,9
Case 46	46000	-78560000	4	11265,3	2,5	3431,9	3128,9
Case 47	46000	-78560000	4	11265,3	3,75	3431,9	3128,9
Case 48	46000	-78560000	4	11265,3	5	3431,9	3128,9
Case 49	46000	-78560000	4	12517	2,5	3443,9	4412,4
Case 50	46000	-78560000	4	12517	3,75	3443,9	4412,4

State	Aire - Mass Flow	H-4650 - Heat Flow	SPRDSHT-1	Gas Natural ent	SPRDSHT-2	Gas de síntesis	Gas de síntesis
units	[Lb/h]	[Btu/hr]	B3: Relación	Mass Flow [Lb/h]	B2: Relación	Mass flow (Hydrogen)	Mass flow (Methane)
Case 51	46000	-78560000	4	12517	5	3443,9	4412,4
Case 52	46000	-78560000	4	13768,7	2,5	3441,6	5738,3
Case 53	46000	-78560000	4	13768,7	3,75	3441,6	5738,3
Case 54	46000	-78560000	4	13768,7	5	3441,6	5738,3
Case 55	46000	-94270000	3	11265,3	2,5	<empty>	<empty>
Case 56	46000	-94270000	3	11265,3	3,75	<empty>	<empty>
Case 57	46000	-94270000	3	11265,3	5	<empty>	<empty>
Case 58	46000	-94270000	3	12517	2,5	<empty>	<empty>
Case 59	46000	-94270000	3	12517	3,75	<empty>	<empty>
Case 60	46000	-94270000	3	12517	5	<empty>	<empty>
Case 61	46000	-94270000	3	13768,7	2,5	<empty>	<empty>
Case 62	46000	-94270000	3	13768,7	3,75	<empty>	<empty>
Case 63	46000	-94270000	3	13768,7	5	<empty>	<empty>
Case 64	46000	-94270000	3,5	11265,3	2,5	<empty>	<empty>
Case 65	46000	-94270000	3,5	11265,3	3,75	<empty>	<empty>
Case 66	46000	-94270000	3,5	11265,3	5	<empty>	<empty>
Case 67	46000	-94270000	3,5	12517	2,5	<empty>	<empty>
Case 68	46000	-94270000	3,5	12517	3,75	<empty>	<empty>
Case 69	46000	-94270000	3,5	12517	5	<empty>	<empty>
Case 70	46000	-94270000	3,5	13768,7	2,5	<empty>	<empty>
Case 71	46000	-94270000	3,5	13768,7	3,75	<empty>	<empty>
Case 72	46000	-94270000	3,5	13768,7	5	<empty>	<empty>
Case 73	46000	-94270000	4	11265,3	2,5	<empty>	<empty>
Case 74	46000	-94270000	4	11265,3	3,75	<empty>	<empty>
Case 75	46000	-94270000	4	11265,3	5	<empty>	<empty>
Case 76	46000	-94270000	4	12517	2,5	<empty>	<empty>
Case 77	46000	-94270000	4	12517	3,75	<empty>	<empty>
Case 78	46000	-94270000	4	12517	5	<empty>	<empty>
Case 79	46000	-94270000	4	13768,7	2,5	<empty>	<empty>
Case 80	46000	-94270000	4	13768,7	3,75	<empty>	<empty>
Case 81	46000	-94270000	4	13768,7	5	<empty>	<empty>
Case 82	92500	-62850000	3	11265,3	2,5	3355,7	3019,4
Case 83	92500	-62850000	3	11265,3	3,75	3355,7	3019,4
Case 84	92500	-62850000	3	11265,3	5	3355,7	3019,4
Case 85	92500	-62850000	3	12517	2,5	3387,6	4254,7
Case 86	92500	-62850000	3	12517	3,75	3387,6	4254,7
Case 87	92500	-62850000	3	12517	5	3387,6	4254,7
Case 88	92500	-62850000	3	13768,7	2,5	3415,7	5520,5
Case 89	92500	-62850000	3	13768,7	3,75	3415,7	5520,5
Case 90	92500	-62850000	3	13768,7	5	3415,7	5520,5
Case 91	92500	-62850000	3,5	11265,3	2,5	3396,4	3081,9
Case 92	92500	-62850000	3,5	11265,3	3,75	3396,4	3081,9
Case 93	92500	-62850000	3,5	11265,3	5	3396,4	3081,9
Case 94	92500	-62850000	3,5	12517	2,5	3429,1	4315,3
Case 95	92500	-62850000	3,5	12517	3,75	3429,1	4315,3
Case 96	92500	-62850000	3,5	12517	5	3429,1	4315,3
Case 97	92500	-62850000	3,5	13768,7	2,5	3454,5	5582,3
Case 98	92500	-62850000	3,5	13768,7	3,75	3454,5	5582,3
Case 99	92500	-62850000	3,5	13768,7	5	3454,5	5582,3
Case 100	92500	-62850000	4	11265,3	2,5	3426,2	3147,3

State	Aire - Mass Flow	H-4650 - Heat Flow	SPRDSHT-1	Gas Natural ent	SPRDSHT-2	Gas de síntesis	Gas de síntesis
units	[Lb/h]	[Btu/hr]	B3: Relación	Mass Flow [Lb/h]	B2: Relación	Mass flow (Hydrogen)	Mass flow (Methane)
Case 101	92500	-62850000	4	11265,3	3,75	3426,2	3147,3
Case 102	92500	-62850000	4	11265,3	5	3426,2	3147,3
Case 103	92500	-62850000	4	12517	2,5	3458,4	4379,1
Case 104	92500	-62850000	4	12517	3,75	3458,4	4379,1
Case 105	92500	-62850000	4	12517	5	3458,4	4379,1
Case 106	92500	-62850000	4	13768,7	2,5	3480,5	5646,1
Case 107	92500	-62850000	4	13768,7	3,75	3480,5	5646,1
Case 108	92500	-62850000	4	13768,7	5	3480,5	5646,1
Case 109	92500	-78560000	3	11265,3	2,5	3829,7	1679,7
Case 110	92500	-78560000	3	11265,3	3,75	3829,7	1679,7
Case 111	92500	-78560000	3	11265,3	5	3829,7	1679,7
Case 112	92500	-78560000	3	12517	2,5	3920,2	2779,9
Case 113	92500	-78560000	3	12517	3,75	3920,2	2779,9
Case 114	92500	-78560000	3	12517	5	3920,2	2779,9
Case 115	92500	-78560000	3	13768,7	2,5	3966,8	4027,6
Case 116	92500	-78560000	3	13768,7	3,75	3966,8	4027,6
Case 117	92500	-78560000	3	13768,7	5	3966,8	4027,6
Case 118	92500	-78560000	3,5	11265,3	2,5	3895,0	1697,4
Case 119	92500	-78560000	3,5	11265,3	3,75	3895,0	1697,4
Case 120	92500	-78560000	3,5	11265,3	5	3895,0	1697,4
Case 121	92500	-78560000	3,5	12517	2,5	3962,7	2870,1
Case 122	92500	-78560000	3,5	12517	3,75	3962,7	2870,1
Case 123	92500	-78560000	3,5	12517	5	3962,7	2870,1
Case 124	92500	-78560000	3,5	13768,7	2,5	4008,0	4120,8
Case 125	92500	-78560000	3,5	13768,7	3,75	4008,0	4120,8
Case 126	92500	-78560000	3,5	13768,7	5	4008,0	4120,8
Case 127	92500	-78560000	4	11265,3	2,5	3925,7	1788,8
Case 128	92500	-78560000	4	11265,3	3,75	3925,7	1788,8
Case 129	92500	-78560000	4	11265,3	5	3925,7	1788,8
Case 130	92500	-78560000	4	12517	2,5	3993,1	2964,0
Case 131	92500	-78560000	4	12517	3,75	3993,1	2964,0
Case 132	92500	-78560000	4	12517	5	3993,1	2964,0
Case 133	92500	-78560000	4	13768,7	2,5	4036,7	4214,2
Case 134	92500	-78560000	4	13768,7	3,75	4036,7	4214,2
Case 135	92500	-78560000	4	13768,7	5	4036,7	4214,2
Case 136	92500	-94270000	3	11265,3	2,5	4228,2	495,8
Case 137	92500	-94270000	3	11265,3	3,75	4228,2	495,8
Case 138	92500	-94270000	3	11265,3	5	4228,2	495,8
Case 139	92500	-94270000	3	12517	2,5	4390,7	1430,8
Case 140	92500	-94270000	3	12517	3,75	4390,7	1430,8
Case 141	92500	-94270000	3	12517	5	4390,7	1430,8
Case 142	92500	-94270000	3	13768,7	2,5	4477,4	2598,4
Case 143	92500	-94270000	3	13768,7	3,75	4477,4	2598,4
Case 144	92500	-94270000	3	13768,7	5	4477,4	2598,4
Case 145	92500	-94270000	3,5	11265,3	2,5	4273,9	584,7
Case 146	92500	-94270000	3,5	11265,3	3,75	4273,9	584,7
Case 147	92500	-94270000	3,5	11265,3	5	4273,9	584,7
Case 148	92500	-94270000	3,5	12517	2,5	4432,2	1545,4
Case 149	92500	-94270000	3,5	12517	3,75	4432,2	1545,4
Case 150	92500	-94270000	3,5	12517	5	4432,2	1545,4

State	Aire - Mass Flow	H-4650 - Heat Flow	SPRDSHT-1	Gas Natural ent	SPRDSHT-2	Gas de síntesis	Gas de síntesis
units	[Lb/h]	[Btu/hr]	B3: Relación	Mass Flow [Lb/h]	B2: Relación	Mass flow (Hydrogen)	Mass flow (Methane)
Case 151	92500	-94270000	3,5	13768,7	2,5	4518,7	2720,2
Case 152	92500	-94270000	3,5	13768,7	3,75	4518,7	2720,2
Case 153	92500	-94270000	3,5	13768,7	5	4518,7	2720,2
Case 154	92500	-94270000	4	11265,3	2,5	4311,7	676,0
Case 155	92500	-94270000	4	11265,3	3,75	4311,7	676,0
Case 156	92500	-94270000	4	11265,3	5	4311,7	676,0
Case 157	92500	-94270000	4	12517	2,5	4464,3	1660,0
Case 158	92500	-94270000	4	12517	3,75	4464,3	1660,0
Case 159	92500	-94270000	4	12517	5	4464,3	1660,0
Case 160	92500	-94270000	4	13768,7	2,5	4549,1	2839,7
Case 161	92500	-94270000	4	13768,7	3,75	4549,1	2839,7
Case 162	92500	-94270000	4	13768,7	5	4549,1	2839,7
Case 163	139000	-62850000	3	11265,3	2,5	3404,3	2884,4
Case 164	139000	-62850000	3	11265,3	3,75	3404,3	2884,4
Case 165	139000	-62850000	3	11265,3	5	3404,3	2884,4
Case 166	139000	-62850000	3	12517	2,5	3442,6	4104,7
Case 167	139000	-62850000	3	12517	3,75	3442,6	4104,7
Case 168	139000	-62850000	3	12517	5	3442,6	4104,7
Case 169	139000	-62850000	3	13768,7	2,5	3477,5	5356,0
Case 170	139000	-62850000	3	13768,7	3,75	3477,5	5356,0
Case 171	139000	-62850000	3	13768,7	5	3477,5	5356,0
Case 172	139000	-62850000	3,5	11265,3	2,5	3449,6	2937,3
Case 173	139000	-62850000	3,5	11265,3	3,75	3449,6	2937,3
Case 174	139000	-62850000	3,5	11265,3	5	3449,6	2937,3
Case 175	139000	-62850000	3,5	12517	2,5	3489,5	4155,1
Case 176	139000	-62850000	3,5	12517	3,75	3489,5	4155,1
Case 177	139000	-62850000	3,5	12517	5	3489,5	4155,1
Case 178	139000	-62850000	3,5	13768,7	2,5	3522,3	5406,9
Case 179	139000	-62850000	3,5	13768,7	3,75	3522,3	5406,9
Case 180	139000	-62850000	3,5	13768,7	5	3522,3	5406,9
Case 181	139000	-62850000	4	11265,3	2,5	3484,0	2993,7
Case 182	139000	-62850000	4	11265,3	3,75	3484,0	2993,7
Case 183	139000	-62850000	4	11265,3	5	3484,0	2993,7
Case 184	139000	-62850000	4	12517	2,5	3523,8	4210,0
Case 185	139000	-62850000	4	12517	3,75	3523,8	4210,0
Case 186	139000	-62850000	4	12517	5	3523,8	4210,0
Case 187	139000	-62850000	4	13768,7	2,5	3554,0	5461,1
Case 188	139000	-62850000	4	13768,7	3,75	3554,0	5461,1
Case 189	139000	-62850000	4	13768,7	5	3554,0	5461,1
Case 190	139000	-78560000	3	11265,3	2,5	3910,3	1446,5
Case 191	139000	-78560000	3	11265,3	3,75	3910,3	1446,5
Case 192	139000	-78560000	3	11265,3	5	3910,3	1446,5
Case 193	139000	-78560000	3	12517	2,5	3987,3	2590,1
Case 194	139000	-78560000	3	12517	3,75	3987,3	2590,1
Case 195	139000	-78560000	3	12517	5	3987,3	2590,1
Case 196	139000	-78560000	3	13768,7	2,5	4042,5	3818,6
Case 197	139000	-78560000	3	13768,7	3,75	4042,5	3818,6
Case 198	139000	-78560000	3	13768,7	5	4042,5	3818,6
Case 199	139000	-78560000	3,5	11265,3	2,5	3954,4	1527,6
Case 200	139000	-78560000	3,5	11265,3	3,75	3954,4	1527,6

State	Aire - Mass Flow	H-4650 - Heat Flow	SPRDSHT-1	Gas Natural ent	SPRDSHT-2	Gas de síntesis	Gas de síntesis
units	[Lb/h]	[Btu/hr]	B3: Relación	Mass Flow [Lb/h]	B2: Relación	Mass flow (Hydrogen)	Mass flow (Methane)
Case 201	139000	-78560000	3,5	11265,3	5	3954,4	1527,6
Case 202	139000	-78560000	3,5	12517	2,5	4034,2	2672,0
Case 203	139000	-78560000	3,5	12517	3,75	4034,2	2672,0
Case 204	139000	-78560000	3,5	12517	5	4034,2	2672,0
Case 205	139000	-78560000	3,5	13768,7	2,5	4089,4	3901,3
Case 206	139000	-78560000	3,5	13768,7	3,75	4089,4	3901,3
Case 207	139000	-78560000	3,5	13768,7	5	4089,4	3901,3
Case 208	139000	-78560000	4	11265,3	2,5	3989,6	1609,5
Case 209	139000	-78560000	4	11265,3	3,75	3989,6	1609,5
Case 210	139000	-78560000	4	11265,3	5	3989,6	1609,5
Case 211	139000	-78560000	4	12517	2,5	4072,5	2748,6
Case 212	139000	-78560000	4	12517	3,75	4072,5	2748,6
Case 213	139000	-78560000	4	12517	5	4072,5	2748,6
Case 214	139000	-78560000	4	13768,7	2,5	4123,6	3985,7
Case 215	139000	-78560000	4	13768,7	3,75	4123,6	3985,7
Case 216	139000	-78560000	4	13768,7	5	4123,6	3985,7
Case 217	139000	-94270000	3	11265,3	2,5	4265,7	376,2
Case 218	139000	-94270000	3	11265,3	3,75	4265,7	376,2
Case 219	139000	-94270000	3	11265,3	5	4265,7	376,2
Case 220	139000	-94270000	3	12517	2,5	4459,2	1229,0
Case 221	139000	-94270000	3	12517	3,75	4459,2	1229,0
Case 222	139000	-94270000	3	12517	5	4459,2	1229,0
Case 223	139000	-94270000	3	13768,7	2,5	4562,9	2354,8
Case 224	139000	-94270000	3	13768,7	3,75	4562,9	2354,8
Case 225	139000	-94270000	3	13768,7	5	4562,9	2354,8
Case 226	139000	-94270000	3,5	11265,3	2,5	4317,1	449,6
Case 227	139000	-94270000	3,5	11265,3	3,75	4317,1	449,6
Case 228	139000	-94270000	3,5	11265,3	5	4317,1	449,6
Case 229	139000	-94270000	3,5	12517	2,5	4505,7	1332,0
Case 230	139000	-94270000	3,5	12517	3,75	4505,7	1332,0
Case 231	139000	-94270000	3,5	12517	5	4505,7	1332,0
Case 232	139000	-94270000	3,5	13768,7	2,5	4609,6	2465,7
Case 233	139000	-94270000	3,5	13768,7	3,75	4609,6	2465,7
Case 234	139000	-94270000	3,5	13768,7	5	4609,6	2465,7
Case 235	139000	-94270000	4	11265,3	2,5	4360,6	526,7
Case 236	139000	-94270000	4	11265,3	3,75	4360,6	526,7
Case 237	139000	-94270000	4	11265,3	5	4360,6	526,7
Case 238	139000	-94270000	4	12517	2,5	4542,9	1436,2
Case 239	139000	-94270000	4	12517	3,75	4542,9	1436,2
Case 240	139000	-94270000	4	12517	5	4542,9	1436,2
Case 241	139000	-94270000	4	13768,7	2,5	4645,4	2575,8
Case 242	139000	-94270000	4	13768,7	3,75	4645,4	2575,8
Case 243	139000	-94270000	4	13768,7	5	4645,4	2575,8