

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONÓMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA RECONFIGURACIÓN DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ

# T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

# INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

GILMA IVONNE CORTES ARAIZA



MÉXICO, D.F.



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

## DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

#### JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor: Celestino	Montiel Maldonado
-------------	---------------------	-------------------

- VOCAL: Profesor: Pedro Roquero Tejeda
- SECRETARIO: Profesor: Martin Rivera Toledo
- 1er SUPLENTE: Profesora: Elisa Fabiola Montoya
- 2do SUPLENTE: Profesora: Ileana Rodríguez Castañeda

#### SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Simulación y Optimización de Procesos, Conjunto "E" de la Facultad de Química, Ciudad Universitaria.

#### ASESOR DEL TEMA:

I.Q. Celestino Montiel Maldonado

#### **SUPERVISOR TÉCNICO:**

I.Q Ileana Rodríguez Castañeda

#### SUSTENTANTE:

Gilma Ivonne Cortes Araiza

# Dedicatorias

En un principio creí que esto sería lo más difícil de escribir no porque no supiese que escribir si no porque hay tantas personas a las cuales les agradezco su tiempo, consejos, apoyo, etc. Pero ahora sé que antes que nada debo darle las gracias a dios por haberme permitido llegar hasta este momento de mi vida y espero me preste más vida para cumplir todas las metas y sueños que aún tengo por cumplir, igualmente le agradezco a aquel angelito que está en el cielo el cual cuida y ve por mí.

A ustedes mis padres María de los Ángeles Gilma Araiza Ruiz y José Hernán Cortes Mendoza, sin ustedes seguramente hoy no estaría aquí, les agradezco en primer lugar haberme dado la vida y en segundo haberme enseñado a vivirla, su apoyo, cuidados, comprensión y sobre todo sus consejos han sido invaluables para mí, este trabajo es de ustedes.

A mis hermanos, Viridiana, José y Lillian, los cuales han sido uno de los motores más importantes en mi vida, ustedes me han hecho ser una mejor persona.

A ti Iván, tú que siempre has estado ahí para mí en las buenas y las malas y con el cual libre varías batallas a la largo de esta jornada que finalmente culmina en este uno de los momentos más importantes de mi vida.

Este trabajo también se lo dedico a todos mis profesores en especial a usted profesor M. en I. Alejandro Anaya Durand, le agradezco todos los conocimientos que me a transmitido, las oportunidades invaluables que me ha ofrecido, su amistad, su confianza, pero por sobre todo eso por compartir conmigo sus experiencias de vida.

Sería inútil pensar que este trabajo estaría listo sin la ayuda de mis compañeros y amigos de carrera este trabajo también se los dedico por acompañarme e ayudarme y trabajar conmigo hombro con hombro.

Este trabajo por supuesto no estaría terminado sin su ayuda Ing. Rogelio Gutiérrez, por lo cual también se lo dedico, agradezco las facilidades prestadas para la terminación de este trabajo, igualmente le agradezco las experiencias de vida que ha compartido conmigo, sus consejos y la amistad desinteresada que me ha brindado.

Por último decidí dedicarles, por que no, también esta tesis a todas aquellas personas que creyeron que no lo lograría, ustedes hicieron que surgiera en mí el deseo de superarme a mí misma y me hicieron descubrir que nada es imposible si se tiene el coraje y la entrega para lograrlo.

# Agradecimientos

A mi alma mater la Universidad Nacional Autónoma de México, mi más sincero agradecimiento por permitirme estudiar y desarrollarme como profesionista y como persona.

El agradecimiento más especial es para usted Ing. Celestino Montiel Maldonado, por haber sido mi maestro, por haberme permitido trabajar con usted, por la confianza que depositó en mí al asignarme este proyecto de tesis, por su apoyo y por permitirme trabajar en uno de los mejores laboratorios del edificio E el Laboratorio de Simulación e Optimización de Procesos.

Le agradezco a usted M. en I. Martin Rivera Toledo, por el tiempo que le dedico a la revisión y corrección del presente texto, por orientarme para mejorarlo.

Le agradezco a usted Dr. Pedro Roquero Tejeda, por el tiempo prestado a la revisión de esta tesis y su contribución para mejorarla.

INTRODUCCIÓN	. 3
OBJETIVOS	. 3
CAPÍTULO I	. 4
INTRODUCCIÓN	
1.1.1 Descripción	. 4
1.1.2 Propiedades	. 4
1.3 Procesos que requieren hidrógeno en las refinerías	10
1.3.1 Hidrotratamiento	10
1.3.1.1 Proceso	10
1.3.2 Hidrodesintegración	11
1.3.2.1 Proceso	12
CAPÍTULO II	14
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	
2.2 Alimentaciones Típicas	16
2.2.5 Alimentaciones líquidas	19
2.3 Procesos Químicos de los distintos procesos	19
2.3.1 Gasificación pesada de residuos y poder de ciclo combinado generación	de 23
2.3.2 Reformación autotermal	24
2.3.3 Proceso de gasificación hibrida	26
2.3.7 Gasificación Shell (Oxidación Parcial)	30
2.3.7.1 Proceso	30
2.3.8 Oxidación Parcial	31
2.3.9 Generación de gas de síntesis	34
2.3.9.1 Proceso	34
2.4.1 Proceso de gasificación Texaco	34
2.4.2 Proceso	35
2.4.2 Reformación con vapor-metano	35
2.4.2.2 Cinética del Proceso	37
2.4.2.2 Proceso	37
2.4.2.4 Desventajas del proceso	40

# **INDICE**

2	2.4.3.2 Reformación	42
2	2.4.3.3 Reformación catalítica	43
2	2.4.3.4 Conversión de cambio "shift"	46
	2.4.3.4.1 Alta Temperatura de cambio "Shift" (High Temperature Shift)	47
	2.4.3.4.2 Baja temperatura de cambio "shift" (Low Temperature Shift)	48
2	2.4.3.5 Metanización catálisis	49
2	2.4.3.6 Purificación de hidrógeno	49
	2.4.3.6.1 Depuración en seco	51
	2.4.3.6.2 Unidad de adsorción con presión cambiante (PSA)	52
	2.4.3.6.3 Sistema de membranas	53
2	2.4.3.7 Producto de gas de refinado	54
2 vap	2.4.3.8 Factores económicos que afectan la producción de hidrógeno por reformado por de metano	de 55
	2.4.3.8.1 Parámetros de diseño que afectan el costo del hidrógeno	56
	2.4.3.8.2 Temperatura de salida del reactor	56
	2.4.3.8.3 Taza de carbón-vapor	57
	2.4.3.8.4 Unidad de Presión de operación	58
	2.4.3.8.5 Temperatura de operación del reactor de cambio "shift"	59
	2.4.3.8.6 Recuperación de hidrógeno en la unidad PSA	59
	2.4.3.8.7 Comparación entre los beneficios de los parámetros de diseño	59
	2.4.3.8.8 Mejoras en el proceso de reformación con vapor-metano	61
	2.4.3.8.9 Catalizador	62
	2.4.3.9.0 Tipos de reformadores	62
СА	PÍTULO III	65
PL	ANTA DE MINATITLAN VERACRUZ	
СА	PÍTULO IV	69
PR HIC	OCESO DE REFORMACIÓN CON VAPOR DE METANO PARA PRODUCCIÓN DRÓGENO PEMEX	DE
CA		.84
	5.0 Síntesis de procesos	86
	5.1 Simulación de Procesos	86
	5.2 Algoritmos de solución de modelos matemáticos	86
	5.2.1 La estructura modular secuencial	87

5.2.2 Método orientado a ecuaciones87
5.2.3 Método modular simultáneo
5.3 Comparación entre métodos
5.4 Termodinámica
5.5 Simuladores de Proceso
5.6 Simulador ASPEN- HYSYS 89
5.6.1 Ventajas de los Simuladores90
5.7 Optimización de Procesos91
<b>APÍTULO VI</b>
ERACRUZ
ERACRUZ 6.0 Metodología implementada

El presente trabajo de tesis presenta el análisis realizado a la Planta de Producción de Hidrógeno localizada en Minatitlán Veracruz, con el objeto de conocer su futuro comportamiento y con ello evaluar si será capaz de cumplir con la demanda del combustible que se le solicita.

Para reproducir las condiciones de operación de la planta se utilizó el simulador ASPEN-HYSYS, en el cual se simuló un escenario con las condiciones a las cuales habrá de operar, buscando obtener el flujo requerido de hidrógeno puro a la salida del proceso, 48 MMPCSD.

Al finalizarse la simulación se encontró que la planta utilizando las implementaciones colocadas en el presente trabajo de investigación será capaz de cubrir la demanda requerida por las otras estaciones de trabajo.



# INTRODUCCIÓN

El hidrógeno constituye un vector de energía muy versátil y desde el punto de vista ecológico se prioriza su uso como vector de energía limpia, dependiendo de la fuente de energía de la cual se obtenga, en una sociedad preocupada por la evolución del medio ambiente y el calentamiento global del planeta<sup>1</sup>.

Las refinerías hoy en día han encontrado en el hidrógeno uno de los retos más críticos que es necesario afrontar para un plan de producción de combustibles más limpios. Adicional a esto el manejo del hidrógeno tiene un significativo impacto en los costos de operación, en los márgenes de refinación y en las emisiones de CO<sub>2</sub>.

El gas natural consiste principalmente de (CH<sub>4</sub>), mezclado con algunos hidrocarburos más pesados y CO<sub>2</sub>, este gas tiene gran potencial como productor de hidrógeno y actualmente su tecnología está siendo desarrollada a gran escala.

Una de estas tecnologías es la reformación con vapor, la cual es ampliamente utilizada hoy en día. El hidrógeno es producido por este proceso en grandes plantas industriales para su uso en numerosas aplicaciones<sup>2</sup>.

La reformación con vapor de metano consiste en los siguientes pasos:

- Reformación de gas natural: El primer paso del proceso de reformación con vapor implica la reacción del metano con vapor de 750°C-800°C (1380°F-1470°F) para producir gas de síntesis (syngas), una mezcla primaria hecha de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y monóxido de carbono (CO).
- Reacción de cambio: El segundo paso conocido como reacción de cambio de agua a gas, es aquel en que el monóxido de carbono producido en la primera reacción reacciona sobre un catalizador para formar hidrógeno y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Este proceso ocurre en dos pasos consistentes en un Cambio a Alta Temperatura (HTS) a 350°C (662°F) y un Cambio a Baja temperatura (LTS) de 910°C a 210°C (374°F-410°F).

ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA RECONFIGURACIÓN DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ | 1



El hidrógeno producido por el proceso SMR incluye pequeñas cantidades de monóxido de carbono, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno como impurezas y, dependiendo de su uso, puede requerir una mayor purificación. Los procesos realizados para su purificación son los siguientes:

- Purificación de la alimentación: Este proceso remueve contaminantes, incluyendo azufre (S) y cloro (Cl), para incrementar la vida de las corrientes de salida inferiores del reformador con vapor y la de otros catalizadores.
- Purificación del producto: En un sistema de adsorción, el CO es removido. El producto gaseoso se somete a un paso de metanización para remover las trazas de óxido de carbono residual. Las plantas recientes utilizan un adsorbedor por presión cambiante (PSA), produciendo casi el 99.99% de hidrógeno producto puro<sup>21</sup>.

## Simulador ASPEN-HYSYS

La simulación de procesos es una de las más grandes herramientas de la ingeniería, la cual se utiliza para enfatizar un enfoque modular del proceso mediante otro, lo que lo hace mucho más simple y entendible.

Uno de estos simuladores es el simulador ASPEN-HYSYS, el cual se encuentra diseñado con base en objetos (ecuaciones) junto con una ambiente gráfico de eventos dirigidos, lo que permite una total interacción, logrando que los cálculos se realicen automáticamente cada que se le suministra nueva información.



# OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo de tesis es por medio del Simulador de Procesos ASPEN-HYSYS analizar el comportamiento de la futura Planta de Hidrógeno de la Reconfiguración de la Refinería de Minatitlán Veracruz, que opera con la tecnología de reformación con vapor de metano. Esto se debe a que se pretende la instalación de una planta de Hidrógeno, con la finalidad de contar con la materia prima necesaria en los procesos de Hidrogenación para la elaboración de mayor cantidad y calidad de gasolinas y destilados a fin de satisfacer la creciente demanda de estos productos.

La simulación se realizará para una planta que deberá producir 48 MMPCSD de hidrógeno al 99.9% de pureza.



# CAPÍTULO I

# Introducción

En este capítulo se dará una breve explicación sobre el hidrógeno como elemento, su constitución, propiedades físico-químicas, los distintos métodos implementados para su obtención hasta su utilización en las refinerías.

## 1.1 Hidrógeno

# 1.1.1 Descripción

El hidrógeno es un elemento químico representado por el símbolo H y con un número atómico de 1. En condiciones normales de presión y temperatura, es un gas diatómico ( $H_2$ ) incoloro, inodoro, insípido, no metálico y altamente inflamable. Es el elemento químico más ligero y es, también, el elemento más abundante.

El hidrógeno puede formar compuestos con la mayoría de los elementos y está presente en el agua y en la mayoría de los compuestos orgánicos. Desempeña un papel particularmente importante en la química ácido - base, en la que muchas reacciones conllevan el intercambio de protones (iones hidrógeno, H<sup>+</sup>) entre moléculas solubles<sup>3</sup>.

#### 1.1.2 Propiedades

Propiedades atómicas			
Masa atómica (g/mol)	1.00797		
Radio Covalente (A°)	0.37		
Radio iónico (A°)	2.08		
Radio atómico (A°)			

Tabla 1.0 Propiedades físico-químicas del hidrógeno

INTRODUCCIÓN
--------------

Configuración electrónica	1s <sup>2</sup>		
Estados de oxidación	±1		
Propiedades físicas			
Estado ordinario	Gas		
Punto de fusión (°C)	-259.47		
Punto de ebullición (°C)	-252.88		
Densidad (g/ml)	0.0899		
Temperatura crítica (°C)	23.97		
Presión crítica (°C)	1.293*10 <sup>6</sup> Pa		
Entalpía de vaporización (KJ/mol)	0.44936		
Entalpía de fusión (KJ/mol)	0.0586		
Calor especifico (J/K*kg)	1.4304*10 <sup>4</sup>		
Conductividad térmica (W/(K*m)	0.1815		
Electronegatividad	2.1		

#### 1.2 Procesos utilizados para la producción de hidrógeno

El hidrógeno puede ser producido a partir de una gran variedad de alimentaciones; de los recursos fósiles como el gas natural y el carbón, de recursos naturales como la biomasa y el agua; a partir de recursos naturales renovables (ejemplos: la energía solar, viento y mareas) Figura 1.0. Una gran variedad de los procesos tecnológicos pueden ser utilizados, incluyendo químicos, biológicos, electrolíticos, fotolíticos y termoquímicos. La disponibilidad local de las alimentaciones, madurez de las tecnologías, mercado de aplicación y demanda, los asuntos políticos y costos influenciaran la elección de entre varias opciones para la producción de hidrógeno.

#### CAPITULO I



#### INTRODUCCIÓN

Carbón			Gasificación		
Solar	Biomasa		Casilicación		Separación de gas
Gas Natural		Î	Reformación		
Nuclear	P. Calor		Termoquímicos		
Hidroeléctrica -	Generación directa		Electricidad	Electrólitos	Hidrógeno
Solar	Fotovolt	áica			
Nuclear	Ciclo Rar	ikine			
Solar	Foto cat	álisis			

Figura 1.0 Procesos utilizados para la producción de hidrógeno

#### 1.2.1 Producción de Hidrógeno vía Solar-Fotovoltaico

La producción de hidrógeno por medio de tecnología solar puede producirse por medio de dos métodos.

- La energía solar es convertida a electricidad en una celda fotovoltaica (PV)
  y el hidrógeno se genera por la electrólisis del agua.
- El método alterno se lleva a cabo en celdas fotoelectroquímicas que producen directamente hidrógeno.

Aproximadamente el 85% de la tecnología comercial de celdas PV están basadas en silicón policristalino. Las otras celdas se basan en placas finas de cristales amorfos y compuestos del grupo II-IV y I-III-IV de la tabla periódica<sup>7</sup>.

## 1.2.2 Producción de Hidrógeno vía Carbón



El hidrógeno puede producirse a través de carbón por medio de una gran cantidad de procesos de gasificación. Los procesos de alta temperatura son preferidos para maximizar la obtención del gas. A continuación se presenta una reacción típica de los procesos basados en carbón:

$$C_{(S)} + H_2O + calor \rightarrow CO + H_2 \dots \dots (1)$$

Debido a que esta reacción es endotérmica se requiere de calor adicional como en el proceso de reformación de metano. El CO es convertido a CO<sub>2</sub> para aumentar la producción de hidrógeno y aumentar la eficiencia de conversión de carbón. A nivel comercial el proceso de gasificación de carbón es factible pero el proceso es más complejo que el proceso de reformación de gas natural<sup>7</sup>.

# 1.2.2.1 El proceso de captura de CO<sub>2</sub>

El dióxido de carbono es un compuesto generado en los procesos energéticos de los combustibles fósiles. Para reducir la cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero y promover el uso de procesos sostenibles, el CO<sub>2</sub> generado debe ser capturado y almacenado. Existen tres procesos de captura del CO<sub>2</sub>, a continuación se describen brevemente.

- Post-combustión. El CO<sub>2</sub> puede removerse del gas de combustión en una turbina convencional de gas CCGT (turbina de gas de ciclo combinado).
- Pre-combustión. El CO<sub>2</sub> es capturado al momento de producirse hidrógeno.
- Oxicombustible-combustión. Quemando el combustible fósil para producir calor en una turbina de vapor convencional, para posteriormente separar el CO<sub>2</sub> del vapor de agua.

# 1.2.3 Producción de Hidrógeno vía Energía Eólica



La producción de hidrógeno desde fuentes renovables es uno de los objetivos primordiales a largo plazo. El proceso consiste en generar electricidad por medio de una turbina de viento para llevar a cabo la electrólisis y extraer el hidrógeno del agua<sup>7</sup>.

# 1.2.4 Producción de Hidrógeno vía Energía Nuclear

El hidrógeno puede obtenerse usando energía nuclear como fuente de energía primaria, por medio de fractura térmica de la molécula del agua, electrólisis o procesos termoquímicos, las tres alternativas son libres de emisiones de carbono.

El proceso de fractura de la molécula de agua tiene una eficiencia de entre 40% y 60%, sin embargo la temperatura necesaria para este proceso es de 850° C; estas temperaturas son alcanzadas únicamente por los reactores de alta temperatura.

Los LWR (Light Water Reactor), mediante electrólisis, podrían competir con el proceso de reformación catalítica de gas natural con calor nuclear (NSMR); este sistema acoplado alcanza eficiencias del 30%<sup>7</sup>.

# 1.2.5 Producción de Hidrógeno vía Gas Natural

A diferencia de otros hidrocarburos, el gas natural tiene una alta tasa en la relación C-H, es de fácil manejo y tiene un bajo costo de producción.

El hidrógeno puede producirse a partir de gas natural por tres procesos químicos:

- Reformación de vapor de metano (steam methane reforming- SMR)
- Oxidación parcial (POX)
- Reformación autotérmica (ATR)



La reformación de gas involucra una reacción endotérmica de conversión de metano y vapor de agua. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas de 700°C a 850° C y una presión de 3 bar a 25 bar.

El producto contiene aproximadamente 12% de CO, que puede generar hidrógeno por medio de una reacción con agua.

$$CH + H 0 + calor \rightarrow CO + 3H \dots \dots (2)$$
$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + calor \dots \dots (3)$$

La oxidación parcial de gas natural se lleva a cabo en condiciones oxidantes, obteniéndose hidrógeno y monóxido de carbono. En este proceso la reacción es exotérmica y el CO generado es convertido a hidrógeno. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

 $CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2 + calor \dots \dots (4)$ 

El proceso de autoreformado es una combinación de los dos procesos anteriores. La temperatura de salida del reactor debe ser de 950°C a 1100° C y la presión del gas es de 100 bar. aproximadamente<sup>7</sup>.

# 1.2.6 Producción de Hidrógeno vía Biomasa

La energía solar es la fuente de energía primaria para la producción de hidrógeno por medio de la biomasa. Existen dos tipos de procesos, (1) los que utilizan bioenergía y (2) residuos como desechos orgánicos<sup>7</sup>.

# 1.2.7 Producción de Hidrógeno vía Energía Hidráulica

La producción de hidrógeno por esta vía se lleva a cabo por electrólisis, en donde la electricidad utilizada proviene de una central hidroeléctrica<sup>7</sup>.



# 1.3 Procesos que requieren hidrógeno en las refinerías

#### 1.3.1 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento catalítico es un proceso de hidrogenación usado para remover aproximadamente el 90% de los contaminantes como el nitrógeno, azufre, oxígeno y metales de fracciones líquidas de petróleo.

Estos contaminantes, si no son removidos de las fracciones de petróleo y viajan a través de los procesos unitarios de las refinerías, pueden tener efectos adversos en los equipos, catalizadores y la calidad del producto final. El hidrotratamiento es también utilizado para el craqueo catalítico, para reducir el azufre y mejorar el rendimiento de los productos, para actualizar fracciones de petróleo destilado en medio de queroseno terminado, combustible diesel, y calentar petróleos combustibles. Adicionalmente el hidrotratamiento convierte olefinas y aromáticos en compuestos saturados.

#### 1.3.1.1 Proceso

En una unidad típica de hidrodesulfuración catalítica, la alimentación es desaereada y mezclada con hidrógeno, precalentada en un calentador a fuego directo de (315°F a 425°F; 600°F a 800°F) y después cargada a baja presión (hasta 1000 psi) a través de un reactor de lecho fijo, (Figura 1.1). En el reactor, los compuestos de azufre y nitrógeno de la alimentación son convertidos en sulfuro de hidrógeno y amoniaco. Los productos de la reacción dejan el reactor y después de enfriarse a una baja temperatura entran a un separador de líquido o gas. El hidrógeno con el gas enriquecido del separador de alta presión es reciclado para combinarse con la alimentación y la corriente gaseosa de baja presión rica en sulfuro de hidrógeno es removido. El gas limpio está listo para utilizarse como combustible para los hornos de las refinerías. La corriente líquida es el producto del hidrotratamiento y es normalmente enviado a una columna de agotamiento para remover el sulfuro de hidrógeno y otros compuestos indeseables. En casos donde la corriente es utilizada para agotamiento, el producto es enviado a un

# CAPITULO I



#### INTRODUCCIÓN

secador de vacío para remover el agua. Los productos hidrodesulfurizados son mezclados o utilizados como alimentación de la reformación catalítica.

El proceso de hidrodesintegración difiere dependiendo de la alimentación disponible y del catalizador utilizado. Este proceso puede ser utilizado para mejorar las características de combustión y destilado tales como las del queroseno. La hidrodesintegración de las fracciones de queroseno puede convertir los aromáticos en naftalenos que son compuestos combustibles más limpios.

La hidrodesintegración puede ser también utilizada para mejorar la calidad de la gasolina de pirolisis "pygas", un subproducto de la manufactura del etileno. La calidad de la gasolina pirolítica es alta en contenido de di-olefinas y puede ser mejorada satisfactoriamente a través del hidrotratamiento, por lo que la conversión de diolefinas en mono-olefinas provee un producto aceptable para la mezcla del motor de gas<sup>2</sup>.



# 1.3.2 Hidrodesintegración

La hidrodesintegración es un proceso en dos etapas que combina la desintegración catalítica y la hidrogenación, donde la alimentación pesada es desintegrada en la presencia de hidrógeno para producir productos más deseables.



La hidrodesintegración produce también relativamente grandes cantidades de isobutano para alimentaciones a la alquilación y el proceso también realiza la isomerización por vertido punto de control y punto de control de humo los cuáles son importantes para la alta calidad de los combustibles a chorro.

La hidrodesintegración utiliza alta presión y alta temperatura junto con un catalizador. Este proceso es utilizado para alimentaciones que son difíciles de procesar por ambos desintegración catalítica y reformación, esto debido a que como estas alimentaciones se caracterizan usualmente por altos contenidos de aromáticos poli cíclicos y altas concentraciones de los dos principales envenenadores de catalizador, compuestos de azufre y nitrógeno.

El proceso de hidrodesintegración depende mayormente de la naturaleza de la alimentación y las tasas relativas de dos reacciones de competencia, hidrogenación y craqueo. Las alimentaciones de aromáticos pesados son convertidas en productos más ligeros debajo de un ancho rango de muy altas presiones (1000psi a 2000 psi) y bastante altas temperaturas (400°C a 815°C, 750°F a 1500°F), en la presencia de hidrógeno y un catalizador especial. Cuando la alimentación tiene un alto contenido de parafinas, la función primaria del hidrógeno es prevenir la formación de compuestos aromáticos policíclicos. Otro rol importante del hidrógeno en el proceso de hidrodesintegración es reducir la formación y prevenir la acumulación de coque sobre el catalizador. El hidrógeno también sirve para convertir los compuestos de azufre y nitrógeno presentes en la alimentación en sulfuro de hidrógeno y amonio.

#### 1.3.2.1 Proceso

En la primera etapa del proceso (Figura 1.2), la alimentación es calentada y mezclada con hidrógeno reciclado y enviada al reactor de primera-etapa, donde el catalizador convierte los compuestos de azufre y nitrógeno en sulfuro de hidrógeno y amoniaco. También ocurren limitaciones en el hidrodesintegración. Después de que el hidrocarburo deja la primera etapa, es enfriado y licuado y enviado a través de un separador de hidrocarburos. El hidrógeno es reciclado a la

# CAPITULO I

#### INTRODUCCIÓN



corriente de alimentación. El líquido es cargado a un fraccionador dependiendo del producto deseado (compuestos de gasolina, combustible a chorro, gasóleo), el fraccionador, se ejecuta para cortar una parte de la etapa de ejecución del primer reactor. Para que el material de keroseno alcance puede ser tomado como un producto separado o incluido en los fondos del fraccionador con el gasóleo.

Los fondos del fraccionador son nuevamente mezclados con una corriente de hidrógeno y cargados a la segunda etapa. Como ese material ya había sido objeto de hidrogenación, desintegración y reformación en la primera etapa, las condiciones de operación de la segunda etapa son aún más severas (altas temperaturas y presiones). Como resultado de la ejecución de la primera etapa, el producto de la segunda es separado del hidrógeno y cargado en el fraccionador<sup>2</sup>.



ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA RECONFIGURACIÓN DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ | 13



# CAPÍTULO II

# PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

En este capítulo se presentan los distintos método utilizados para la producción de hidrógeno a partir de gas natural, las alimentaciones típicas de estos, los procesos químicos que con llevan y el proceso comercial.

# 2.1 Procesos diseñados para la producción de hidrógeno a partir de gas natural

Debido a que la demanda de hidrógeno en las refinerías ha aumentado, dicha producción se ha trasladado de un estatus de operación especializada de alta tecnología a una característica integral de la gran mayoría de las refinerías (Raissi, 2001). Esto se ha vuelto necesario por su uso en los procesos de hidrotratamiento y hidrodesintegración incluyendo el tratamiento progresivo de corrientes de alimentación de hidrocarburos cada vez más pesadas. El uso de hidrógeno en procesos térmicos fue quizás el único avance más significativo en tecnología de refinado durante el siglo XX (puente et al., 1981; Scherzer y Gruia, 1996; puente, 1997; Dolbear, 1998).

El continuo incremento en el uso del hidrógeno en las últimas décadas es el resultado de la conversión del petróleo para que coincida con los cambios en productos y la implementación de crudos pesados con alto contenido de azufre para hacerlos hervir a una temperatura inferior, más limpios y que se vendan más.

La producción de hidrógeno para la refinación requiere un mayor esfuerzo por parte de las refinerías. De hecho la tendencia a incrementar el número de procesos con hidrogenación (hidrodesintegración y hidrotratamiento) en las refinerías se ajustado con la necesidad de procesar crudos pesados, lo cual requiere cantidades sustanciales de hidrógeno para tratarlas, esto ha dado como resultado un vasto incremento en la demanda de este gas.



Como la demanda de hidrógeno creció, un mejor entendimiento de la capacidad y requerimientos de una planta de hidrógeno se ha convertido en algo más que importante para las operaciones en refinerías para hacer un mejor uso de los suministros de hidrógeno.

La naturaleza química del petróleo crudo usado como corriente de alimentación ha jugado siempre un rol importante en determinar los requerimientos de hidrógeno para una refinería.

En las primeras refinerías el hidrógeno para los hidroprocesos era provisto como resultado de los procesos de reformación catalítica entre los cuales se encontraba la deshidrogenación, que es mayor mente una reacción química y como consecuencia de esta se obtenía hidrógeno. Los residuos ligeros de el reformador catalítico contenían una tasa alta de hidrógeno y metano por lo cual la corriente era depurada de etano y propano para obtener una alta concentración de hidrógeno en esta.

El hidrógeno es reciclado a través de los reactores donde la reformación tiene lugar para proveer la atmósfera necesaria para la reacción química y también prevé que el carbón se deposite sobre el catalizador, lo cual extiende su tiempo de operación. Un exceso de hidrógeno por encima de lo que sea que se haya consumido en el proceso es producido y como resultado el proceso de reformación catalítica es el único de los procesos de refinación en producir hidrógeno como subproducto.

El hidrógeno ha estado siendo producido históricamente por procesos de reformación catalítica como subproducto de la producción de compuestos aromáticos usados en gasolinas y solventes. Como el proceso de reformación ha cambiado de lecho fijo a cíclicas para una regeneración continúa, la presión del proceso ha caído y la producción de hidrógeno por barril reformado ha tendido a aumentar.



La producción de hidrógeno a través de la reformación con vapor o por oxidación parcial de residuos ha estado siendo utilizada, particularmente donde el petróleo pesado está disponibles. La reformación con vapor es el método dominante para la producción de hidrógeno y es usualmente combinado con adsorción por presión cambiante "pressure-swing adsorption" (PSA) para purificar el hidrógeno a más del 99% de volumen (Bandermann and Harder, 1982)<sup>2</sup>.

Los procesos disponibles para la producción de hidrógeno son:

- Reformación con vapor
- Oxidación Parcial
- Calentamiento del gas y Reformación Autotermal
- Conversión Shift Autotermal

Las metodologías para la purificación de este incluyen:

- Adsorción por presión cambiante
- Separación por membrana
- Separación criogénica

# 2.2 Alimentaciones Típicas

#### 2.2.1 Gas Natural

El término genérico de gas natural aplica a gases comúnmente asociados con petrolíferos (producción-petróleo, contenido-petróleo) formaciones geológicas. Por lo regular los elementos que constituyen el gas natural son componentes combustibles, pero no flamables, no hidrocarburos, tales como el dióxido de carbono, nitrógeno y helio que están casi siempre presentes en minoría y que son vistos como contaminantes<sup>2</sup>.



El gas natural es la alimentación más común en las plantas de producción de hidrógeno, ya que tiene todos los requerimientos para la alimentación del reformador y es bajo en costo<sup>11</sup>.

En adición al metano, el gas natural puede contener hidrocarburos pesados, nitrógeno, dióxido de carbono, y/o helio. Ninguno de estos componentes adicionales necesita ser removidos, siempre que los parámetros del proceso y la reformación catalítica que hayan sido seleccionados encaje con la materia prima. Sin embargo, la reformación catalítica es muy sensible a envenenamiento por compuestos de azufre, halógenos y metales pesados, que deberán ser removidos si están presentes, el tratamiento de óxido de zinc en combinación con la hidrogenación es usualmente adecuado. **(Speight, 1993).** 

La composición típica del gas natural es presentada en la tabla 2.0.

Nombre	Componente	Vol %
Metano	CH <sub>4</sub>	81
Etano	$C_2H_6$	10
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.5
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.5
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.2
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	5.8
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	1
Sulfuro de hidrógeno	(H <sub>2</sub> S,RSH)	5 vol ppm
	Total	100

Tabla 2.0 Composición del gas natural<sup>2</sup>



Ahí varías definiciones generales que han sido aplicadas a lo que es el concepto de gas natural, por ejemplo:

- Gas magro (lean gas): Es un gas en donde el metano es el principal componente.
- Gas húmedo (wet gas): Contiene cantidades considerables de hidrocarburos de alto peso molecular.
- Gas amargo (sour gas): Contiene sulfuro de hidrógeno que es un gas dulce contenido en muy pequeñas cantidades.
- **Gas residual (residue gas):** Es gas natural proveniente del hidrocarburo con mayor cantidad de peso molecular.
- Gas de cabeza cubierta (casing head gas): Es derivado del petróleo, pero es separado en las facilidades de la boca de pozo.

La más común y tal vez la mejor, es la alimentación para la reformación por vapor son los hidrocarburos saturados de baja ebullición, que tienen un bajo contenido en azufre, incluyendo gas natural, gas refinado, gas licuado de petróleo "LPG". El gas natural típicamente contiene más del 90% del metano y etano con un pequeño porcentaje de propano e hidrocarburos de alta ebullición (Speight, 1993).

El gas natural (o la gran mayoría) contiene trazas de dióxido de carbono con un poco de nitrógeno y otras impurezas. La purificación del gas natural antes de la reformación, es usualmente relativamente sencilla Las trazas de azufre deben ser removidas para evitar envenenar el reformador catalítico<sup>2</sup>.

# 2.2.2 Barreras para la producción de hidrógeno a partir del gas natural

- La reformación con vapor y la adsorción por presión cambiante son tecnologías maduras que está limitadas por los costos de mejoras implementadas.
- Los secuestradores y capturadores de dióxido de carbono son muy caros.



# 2.2.3 Gas de refinería ligero

Contienen una cantidad sustancial de hidrógeno, pueden ser corrientes de alimentación atractivas al reformador que pueden ser producidos como subproductos. El procesamiento de los gases de refinerías va a depender de su composición, particularmente de los niveles de olefinas, propano e hidrocarburos pesados. Las olefinas que pueden causar problemas a través de la formación de coque en el reformador, son convertidos a compuestos saturados en la unidad de hidrogenación. Los hidrocarburos de altos puntos de ebullición en los gases de refinerías pueden también formar coque, también en el catalizador primario de reformación o en el precalentador.

## 2.2.4 Alimentaciones líquidas

Las alimentaciones líquidas, inclusive LPG o naftas, pueden ser alimentaciones atractivas a precios favorables. La nafta es típicamente altamente apreciada como gasolina de bajo octanaje, pero en algunas locaciones existe un exceso de naftas ligeras de primera destilación, y están disponibles a un bajo precio.

Las alimentaciones líquidas pueden proveer alimentaciones de reserva, si existe un riesgo de reducción en el gas natural<sup>11</sup>.

# 2.2.5 Procesos Químicos de los distintos procesos

Antes de que la alimentación sea introducida al proceso, existe la necesidad de aplicar un riguroso protocolo de purificación de alimentación. Prolongar la vida del catalizador en el proceso de producción de hidrógeno es atribuido a la efectividad en el proceso de purificación de la alimentación, particularmente la remoción de azufre. Un gas natural típico u otras alimentaciones de hidrocarburos ligeros contienen trazas de sulfuro de hidrógeno y azufre orgánico.

En el reformador de vapor, los hidrocarburos de bajo punto de ebullición como el metano reaccionan con el vapor para formar hidrógeno.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \dots \dots \dots (5)$$



$$\Delta H_{298K} = +97,400 \frac{Btu}{lb}$$

La reacción es típicamente llevada a cabo en un rango de temperaturas entre 1400°F y 1500°F (760°C-816°C) y una presión de 3 atm.-25 atm. sobre un catalizador empacado de níquel dentro de los tubos de un horno de reformación. La alta temperatura también causa que los hidrocarburos de la alimentación vayan a una serie de reacciones de craqueo, más la reacción del carbón con el vapor:

 $CH_4 \rightarrow 2H_2 + C \dots \dots (6)$  $C + H_2 O \rightarrow CO + H_2 \dots \dots (7)$ 

El carbón es producido en el catalizador al mismo tiempo que el hidrocarburo es reformado a hidrógeno y monóxido de carbono. Con gas natural o una alimentación similar, la reformación predomina y el carbón puede ser removido a través de una reacción con vapor tan rápido como es formado.

Cuando alimentaciones con mayor punto de ebullición son usadas, el carbón no es removido lo suficientemente rápido y este se acumula de tal modo que se termina requiriendo una regeneración o reemplazo del catalizador. La acumulación de carbono sobre el catalizador (cuando la alimentación con mayor punto de ebullición es empleada) puede ser evitada a través de la adición de un compuesto álcali, como el potasio, al catalizador así impulsa o promueve la reacción carbón-vapor.

El proceso de prereformación, el cuál utiliza un catalizador de cama adiabática que opera a bajas temperaturas, puede ser usado como pretratamiento para permitir corrientes de alimentación pesadas al ser utilizado con un bajo potencial de deposición de carbón (formación de coque) sobre el catalizador.

Después de la reformación, el monóxido de carbón en el gas reacciona con el vapor para formar hidrógeno adicional (la reacción cambio "shift" agua-gas):

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \dots \dots (8)$$



$$\Delta H_{298K} = -16,500 \frac{Btu}{lb}$$

Esto deja una mezcla principalmente consistente de hidrógeno y monóxido de carbono que es removido a través de su conversión en metano:

$$CO + 3H_2O \rightarrow CH_4 + H_2O \dots \dots (9)$$
  
 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \dots \dots (10)$ 

Las variables críticas para el proceso de reformación de vapor son (1) temperatura, (2) presión y (3) la tasa de vapor/hidrocarburo. La reformación de vapor es una reacción de equilibrio, y la conversión de la alimentación de hidrocarburos es favorecida a altas temperaturas, en el cuál caso requiere el uso de un combustible alto.

Por otro lado, la conversión de cambio "shift" es favorecida a bajas temperaturas. El gas proveniente del reformador reacciona sobre un catalizador de óxido de hierro de 315°C a 370°C (600°F a 700°F) con el más bajo límite dictado a través de la actividad de el catalizador a baja temperatura.

El hidrógeno pueden también ser producido por oxidación parcial (POX) de hidrocarburos en el cual el hidrocarburo es oxidado a una atmósfera suministrada de oxigeno:

$$2CH_4 + O_2 \rightarrow CO + 4H_2 \dots \dots \dots \dots \dots (11)$$

$$\Delta H_{298K} = -10,195 \frac{Btu}{lb}$$

Esta reacción de cambio "shift" también ocurre y una mezcla de monóxido de carbono y dióxido de carbono es producido en adición con el hidrógeno. El material de los tubos de catalizador no limita la temperatura de reacción en procesos de oxidación parcial y altas temperaturas que se pueden utilizar para mejorar la conversión de metano a hidrógeno. Mucho del diseño y operación de las plantas de hidrógeno envuelven la protección del reformador catalítico y de los



tubos de catalizador debido a las extremas temperaturas y la sensibilidad de el catalizador, la composición de la alimentación o condiciones de operación pueden tener efectos significativos en la vida de él catalizador y de el reformador.

El proceso de oxidación parcial fue el primero en considerarse para la producción de hidrógeno debido a la escasez de materia prima con bajos puntos de ebullición y la necesidad de tener un método disponible para altos puntos de ebullición, corrientes con alto contenido de azufre como los asfaltenos y el coque de petróleo.

La oxidación parcial catalítica, conocida también como reformación auto-termal, reacciona el oxígeno con una alimentación ligera a través de pasar la mezcla resultante caliente sobre un reformador catalítico. El uso de catalizador permite la implementación de bajas temperaturas que no son posibles en la oxidación parcial no catalítica y lo cuál causa una reducción en la demanda de oxígeno.

Debido al exceso de vapor que no es requerido, la oxidación catalítica parcial produce más monóxido de carbono y menos hidrógeno que la reformación con vapor<sup>2</sup>.

#### 2.2.6 Proceso comercial

A pesar del uso de hidrógeno de baja calidad (el cual contiene arriba del 40% de gases de hidrocarburos). Una corriente de alta pureza (95%-99% de volumen de hidrógeno) es requerida para la hidrodesulfuración, hidrogenación, hidrodesintegración y procesos petroquímicos.

La reformación catalítica es un proceso importante usado para convertir naftas de bajo octanaje en gasolinas de alto octanaje mezclando componentes llamados reformados. La reformación representa el efecto total de numerosas reacciones como craqueo, polimerización, deshidrogenación e isomerización tomando lugar simultáneamente.

Un reformador catalítico comprende una sección de reacción y una sección recuperadora de producto. Existe una sección de preparación de la alimentación en la cuál a través de la combinación de hidrotratamiento y destilación, la



alimentación es preparada según las especificaciones. Muchos de los procesos utilizan platino como el catalizador activo. En algunas ocasiones el platino es combinado con un segundo catalizador (catalizador bimetálico) como el renio o algún otro metal noble. Existen diferentes procesos comerciales de reformación catalítica, incluyendo **platforming**, **powerforming**, **ultraforming** y reformación catalítica **thermofor**.

En el proceso de **platforming**, el primer paso es la preparación de la alimentación de naftas para remover impurezas de esta y reducir la degradación del catalizador. La alimentación de la nafta es luego mezclada con hidrógeno, vaporizada y pasada a través de una serie de hornos alternativos y reactores de lecho fijo que contiene un catalizador de platino. El efluente del último reactor es enfriado y enviado a un separador para permitir la remoción de la corriente de hidrógeno rica en gas desde lo alto del separador para reciclarlo.

El producto líquido desde los fondos del separador es enviado aun fraccionador llamado estabilizador (butanizador) y los productos de los fondos (reformado) es enviado a un almacenamiento, los butanos y gases ligeros superiores son enviados a una planta de gas saturado.

Algunos reformadores catalíticos operan a baja presión de (50 psi a 200 psi), y otros operan a altas presiones (por arriba de 1000 psi). Salvar el catalizador es muy importante debe ser tomado para no romperlo o quebrarlo cuando se cargan las camas, como partículas pequeñas y finas que son deben ser cargadas por encima de las películas de reformador<sup>2</sup>.

# 2.3 Distintos procesos para la producción de hidrógeno

# 2.3.1 Gasificación pesada de residuos y poder de ciclo combinado de generación

Los residuos pesados son gasificados y el gas producido es purificado a gas combustible limpio (Gross and Wolff, 2000). La alta temperatura generada del gas



que fluye dentro del diseño especial de la caldera de calor residual, en donde el gas caliente, es enfriado y el vapor saturado a alta presión es generada.

El gas proveniente de la caldera de calor residual intercambia calor con el gas combustible y fluye hacía el lavado con carbón, donde las partículas de carbón que no han reaccionado son removidas del gas generado a través de un lavado con agua.

El gas procedente del lavado con carbón es enfriado aún más por el combustible gas y la alimentación hervida de agua alimentada y prestada a la sección de remoción de compuestos de azufre, donde el sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) y sulfuro de carbonilo (COS) son removidos del gas para obtener gas combustible limpio. Este gas combustible limpio es calentado con el gas caliente generado en el gasificador y finalmente suministrado a la turbina de gas a una temperatura de 250°C a 300°C (480°F a 570°F).

El gas de escape proveniente de la turbina de gas tiene una temperatura de aproximadamente 550°C a 600°C (1020°F a 1110°F) que fluye al recuperador de calor de vapor generado consistente en cinco elementos cambiadores de calor. El primer elemento es un sobrecalentador en donde se localiza la corriente combinada de vapor saturado de alta presión generada en la caldera de calor residual, el segundo elemento en donde el evaporador de vapor a alta presión es sobre calentado. El tercer elemento es un economizador, el cuarto elemento es un evaporador de vapor a baja presión, y por último el quinto elemento es un calentador deaereador. El gas de salida proveniente de la recuperación del generador de vapor tiene una temperatura de aproximadamente 130°C y es emitida a la atmosfera a través de una chimenea<sup>2</sup>.

# 2.3.2 Reformación auto-térmica

Es una combinación de ambas, reformación de vapor y oxidación parcial. El reformado auto-térmico (ATR) utiliza oxígeno y dióxido de carbono o el vapor en una reacción con el metano para formar gas de síntesis. La reacción tiene lugar en



una sola cámara, donde el metano es parcialmente oxidado. La reacción total es exotérmica debido a la oxidación. La temperatura de salida del reactor está en un rango entre 95°C a 1100°C, y la presión del gas puede ser arriba de los 100 bares. El CO producido es convertido a  $H_2S$ . La necesidad de purificar los gases adiciona costos a la planta y reduce la eficiencia total, Figura 2.0.

Por ejemplo con el metano:

$$CH_4 + H_2 O \to CO + 3H_2$$
  $\Delta H = 206.16 \frac{kJ}{molCH_4} \dots \dots \dots (12)$   
 $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \to CO + 2H_2$   $\Delta H = -\frac{36MJ}{kmolCH_4} \dots \dots (13)$ 

Con la mezcla correcta colocada en el combustible, el aire y el vapor, la reacción de oxidación parcial da todo el calor necesario para llevar la reacción catalítica de reformación con vapor.

### 2.3.2.1 Ventajas

El reformador auto-térmico no requiere calor externo como recurso y no existe intercambio de calor indirecto. Esto hace que el reformador auto-térmico sea más simple y más compacto que el reformador con vapor y por tanto tiene un más bajo costo de capital. En un reformador auto-térmico todo el calor generado por la reacción de oxidación parcial es totalmente utilizado para llevar a cabo la reacción de reformación con vapor. Los reformadores auto-térmicos típicamente ofrecían altos sistemas de eficiencia que en los sistemas de oxidación parcial, debido a que el exceso de calor no era fácilmente recuperado.



En la reformación con vapor o en el sistema de oxidación parcial, el reactor de cambio agua-gas y la etapa de purificación del hidrógeno son necesarias<sup>14</sup>.



# 2.3.3 Proceso de gasificación hibrida

En el proceso de gasificación hibrida un compuesto acuoso de carbón y aceite residual es inyectado en el generador de gas en donde es pirolizado en la parte superior del reactor para producir gas y caracteres. Los caracteres producidos son parcialmente oxidados a cenizas. Las cenizas son removidas continuamente desde los fondos del reactor.

En este proceso, el carbón y los residuos de vacío son mezclados juntos dentro del lodo líquido para producir gas combustible. La mezcla de compuesto acuoso es introducida en el interior del presurizador gaseoso y es craqueado térmicamente a una temperatura de 850°C a 950°C (1560°F a 1740°F) y es convertido en gas, alquitrán y caracteres. La mezcla de oxígeno y vapor borrado en la zona baja del gasificador gasifica el carbón. El gas abandona el gasificador y es apagado a una temperatura de 450°C (840°F) en las camas fluidizadas del

#### PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO



cambiador de calor, después para remover el alquitrán, polvo, y el vapor a aproximadamente 200°C (390°F).

El carbón y los lodos líquidos residuales son gasificados en un gasificador de lecho fluidizado. El compuesto acuoso cargado es convertido en gas y limpiado a través de reacciones de craqueo térmico en la zona alta del lecho fluidizado. El producto producido es gasificado con vapor y oxígeno que entra en el gasificador justo debajo del distribuidor de gas fluidizado. La ceniza es descargada del gasificador e indirectamente enfriada con vapor y después descargada en el interior de la tolva de ceniza. Es quemada con un incinerador para producir vapor de proceso. El coque depositado en la arena de silica es removido del incinerador<sup>2</sup>.

## 2.3.4 Gasificación de hidrocarburos

La gasificación de hidrocarburos para producir hidrógeno es un proceso continuo no catalítico que envuelve oxidación parcial del hidrocarburo. Aire u oxígeno (con vapor o dióxido de carbono) es usado como oxidante de 1095°C a 1480°C (2000°F a 2700°F). Cualquier carbón producido (2% a 3% del peso de la alimentación) durante el proceso es removido como compuesto acuoso en un separador de carbón y granulado para ser utilizado como cualquier combustible o como materia prima de productos basados en carbón<sup>2</sup>.

#### 2.3.5 Proceso Hypro

El proceso Hypro es un método catalítico continuo para la manufactura de hidrógeno a partir de gas natural o de los efluentes gaseosos de las refinerías. El proceso es diseñado para convertir el gas natural:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \dots \dots \dots \dots \dots (14)$$

El hidrógeno es recuperado a través de la separación de fases para obtener hidrógeno de alto rendimiento de aproximadamente 93% de pureza, el contaminante principal es el metano<sup>2</sup>.


# 2.3.6 Proceso de Pirolisis

Se ha presentado un reciente interés en el uso del proceso de pirolisis para producir hidrógeno. Principalmente el interés se ha enfocado en la pirolisis del metano (gas natural) y el sulfuro de hidrógeno.

El gas natural se encuentra fácilmente disponible y ofrece una corriente relativamente rica de metano con una baja proporción de etano, propano y butano igualmente presentes. La descomposición termo catalítica de los hidrocarburos del gas natural ofrece un método alternativo para la producción de hidrógeno (Uemura et al., 1999; Weimer et al., 2000; Dahl and Weimer, 2001):

Si el combustible de hidrocarburo tal como el gas natural (metano) va a ser utilizado para la producción de hidrógeno a través de descomposición directa, después el proceso necesitara ser optimizado para aumentar el rendimiento de la producción de hidrógeno, podrá no ser apto para la producción de carbón negro de alta calidad como subproducto como se pretende por el mercado de caucho. Esto parece que el carbón producido por altas temperaturas (850°C a 950°C, 1560°F A 1740°F) obtenido de descomposición termal directa del metano es como hollín, el cual es conocido como material de tendencia alta como desactivador de catalizador (Murata, 1997). Si el objeto de la descomposición del metano es la producción del hidrógeno, el carbón subproducto no debe ser comercializable como carbón negro de alta calidad para aplicaciones de caucho y llantas.



La producción de hidrógeno por descomposición directa del sulfuro de hidrógeno el cuál ha sido estudiado extensivamente y propuesto por el siguiente proceso (Figura 2.1), (Clark and Wassink, 1990; Zaman and Chakman, 1995; Donini 1996; Luinstra, 1996).



La descomposición del sulfuro de hidrógeno es un proceso altamente endotérmico y el equilibrio de rendimientos es pobre (Clark et al., 1995). A una temperatura por debajo de los 1500°C (2370°F), el equilibrio termodinámico no es favorecido hacía la formación de hidrógeno. Sin embargo en presencia de un catalizador como el platino-cobalto (a 1000°C; 1830°F), bisulfuros de molibdeno u tungsteno Mo o W a 800°C (1470°F) (Kotera et al., 1976), u otros sulfuros de metales de transición soportados en aluminio (de 500°C a 800°C; 930°F a 1470°F), la descomposición del sulfuro de hidrógeno procede rápidamente (Kiuchi, 1982; Bishara et al., 1987; Al-Shamma and Naman, 1989; Clark and Wassink, 1990; Megalofonos and Papayannakos, 1997; Arild, 2000; Raissi,2001). En un rango de temperaturas de



aproximadamente 800°C a 1500°C (1470°C a 2730°C), la termólisis del sulfuro de hidrógeno puede ser tratada simplemente como se muestra a continuación:

$$H_2 S \to H_2 + 1/\chi S_x \dots \dots \dots (16)$$

$$\Delta H_{298K} = +34,300 \frac{Btu}{lb} \dots \dots (17)$$

Por fuera del rango de temperaturas, múltiplos equilibrios pueden ser representados dependiendo de la temperatura, presión y la abundancia relativa del hidrógeno y azufre (Clark 1990).

Por encima de aproximadamente 1000 °C (1830°F), existe una limitada ventaja en usar catalizador debido a que la reacción termal procede al equilibrio muy rápido (Clark and Wassink, 1990). El rendimiento del hidrógeno puede ser doblado a través de una remoción preferencial de cualquiera el H<sub>2</sub> o el azufre del ambiente de reacción, por consiguiente del cambio de equilibrio. Los productos de reacción deben de ser apagados rápidamente después de abandonar el reactor para prevenir reacciones reversibles<sup>2</sup>.

# 2.3.7 Gasificación Shell (Oxidación Parcial)

El proceso de gasificación Shell (concha) es un proceso flexible para la generación de gas de síntesis, principalmente hidrógeno y monóxido de carbono, para la última producción de hidrógeno, amoniaco, metanol, gas combustible y gas municipal todos de alta pureza y presión, de igual manera es utilizado para la reducción de dichos gases a través de reacciones gaseosas o de hidrocarburos líquidos con oxígeno, aire o aire enriquecido con oxígeno.

# 2.3.7.1 Proceso

El paso más importante en convertir residuos pesados a gases industriales es la oxidación parcial del aceite utilizando oxigeno con el vapor adicional. El proceso de gasificación toma lugar en un reactor refractario-lineal vacío a una temperatura de aproximadamente 1400°C (2550°F) y presiones entre 29 psi y 1140 psi (196 kPa a 7845 kPa). La reacción química en el reactor de gasificación procede sin



catalizador para producir gas que contiene carbón en cantidades de 0.5% a 2% de peso basado en la alimentación. El carbón es removido del gas con agua, extraído en muchos casos con aceite alimentado desde el agua y regresado a la alimentación de aceite. La alta temperatura del gas reformado es utilizada en la caldera de calor residual para la generación de vapor. El vapor es generado de 850 psi a 1565 psi (5884 a 10787 kPa). Una parte del vapor es usada como vapor de proceso y precalentamiento de oxígeno y aceite. El vapor excedente es usado para la producción de energía y con propósito de calentamiento.

# 2.3.7.2 Ventajas

Desde que la alta temperatura toma el lugar del catalizador, el proceso de oxidación de oxígeno POX no está limitado a las corrientes limpias y ligeras, como en el caso de la reformación con vapor. La oxidación parcial es alta en costo capital, y para las alimentaciones ligeras tiene que ser generalmente reemplazada por reformación con vapor. Sin embargo para alimentaciones pesadas sigue siendo la única alternativa viable.

## 2.3.7.3 Desventajas

Consumir todo el asfalto o coque de la refinería a través del proceso POX puede llegar a producir más hidrógeno del requerido. Por esto y por la economía de la escala requerida para convertir el proceso en un proceso económicamente viable el hidrógeno puede ser más atractivo si es producido como subproducto, con electricidad como producto primario<sup>2</sup>.

## 2.3.8 Oxidación Parcial

# 2.3.8.1 Descripción del proceso

Otro método comercial disponible para la derivación del hidrógeno a partir de hidrocarburos es la oxidación parcial (POX). Aquí el metano (u otro hidrocarburo de alimentación como el aceite) es oxidado para producir monóxido de carbono e hidrógeno de acuerdo con la siguiente reacción:

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO



# $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \to CO + 2H_2 \dots \dots \dots \dots (18)$

La reacción es exotérmica y no requiere de un cambio de calor indirecto. Un catalizador no es requerido por las altas temperaturas. Sin embargo, el rendimiento del hidrógeno por mol de metano de entrada (y la eficiencia del sistema) puede ser significativamente aumentado por el uso de catalizador (Loftus, 1994). Una planta de hidrógeno basada en la oxidación parcial incluye un reactor de oxidación parcial, seguido por un reactor de cambio y un equipo de purificación de hidrógeno. Un sistema de oxidación parcial a gran escala ha sido utilizado comercialmente para producir hidrógeno proveniente de los hidrocarburos como el aceite residual, para aplicaciones tales como las refinerías. Generalmente los grandes sistemas incorporan una planta de oxígeno, desde que la operación con oxígeno puro reduce el aire y el tamaño y por tanto el costo del reactor, Figura 2.2.

El reactor POX es más compacto que un reformador de vapor, donde el calor deber ser agregado indirectamente a través de un cambiador de calor. La eficiencia de la unidad de oxidación parcial es relativamente alta (70%-80%).Sin embargo, el sistema de oxidación parcial tiene típicamente menos eficiencia térmica que la reformación con vapor por la alta temperatura que participa (la cual exacerba su pérdida de calor) y el problema de la recuperación de este. (En una planta de vapor con reformación de metano el calor puede ser recuperado del gas del tubo para elevar el vapor para la reacción y purgar el gas de la PSA (paquete de adsorción por presión cambiante) puede ser usado como combustible del quemador del reformador para ayudar a proveer el calor para la reacción endotérmica de reformación con vapor. En el reactor POX debido a que la reacción es exotérmica, la energía en el gas de purga PSA no puede ser recuperado completamente.



Debido a que es más compacto, y no requiere cambio de calor indirecto (como en el vapor de reformación) ha sido sugerido que para el sistema de oxidación parcial puede ser reducido más el costo que en el caso de la reformación con vapor. Aunque el reactor de oxidación parcial es probable que sea menos caro que el tanque de reformación con vapor, la corriente inferior de cambio y la etapa de purificación parece ser más cara (Ogden et. al 1996).



Desarrollando bajos costos de tecnologías de purificación como clave el sistema POX necesita ser usado para la producción de hidrógeno estacionario. Otra aproximación es el uso de oxígeno puro como alimentación al POX, el cuál incurre en un alto costo de capital para producción de oxígeno a pequeña escala, pero elimina la necesidad de lidiar con las corrientes inferiores de nitrógeno. El oxígeno enriquecido es aire entrante es otro camino para reducir, pero no eliminar la cantidad de nitrógeno. Innovando la tecnología de membrana como el transporte de hierro a la membrana (itm) puede permitir un bajo costo de oxígeno para la reacción POX (Dyer 1999)<sup>14</sup>.



# 2.3.9 Generación de gas de síntesis

El proceso de generación de gas de síntesis es un proceso no catalítico para la producción de gas de síntesis (principalmente de hidrógeno y monóxido de carbono) para la última producción de hidrógeno de alta pureza a partir de hidrocarburos líquidos o gaseosos.

# 2.3.9.1 Proceso

En este proceso, una mezcla controlada de alimentación precalentada y oxigeno es alimentada por la parte superior del generador donde el monóxido de carbono y el hidrógeno emergen como producto. El hollín, producido en esta parte de la operación, es removido con un agua del depurador de la corriente producto de gas y después extraída de los lodos carbón- agua resultantes con nafta y transferidos a un fraccionador de aceite combustible. La mezcla de hollín-aceite es quemada en una caldera o reciclada a un generador para extinguir o eliminar la producción de carbón como parte del proceso.

El gas de síntesis libre de hollín es después cargado a un convertidor de cambio "shift" donde el monóxido de carbono reacciona con vapor para formar hidrógeno adicional y dióxido de carbono a una taza estequeometrica de 1 mol de hidrógeno por cada mol de monóxido de carbono cargado al convertidor.

La temperatura del reactor varía de 1095°C a 1490°C (2000°F a 2700°F), mientras que la presión puede variar de la presión atmosférica a aproximadamente 200 psi (13,790 kPa). El proceso tiene la capacidad de producir hidrógeno de alta pureza a pesar del extenso proceso de purificación dependiendo en el uso en el cuál el hidrógeno necesite ser puesto.

# 2.4.1 Proceso de gasificación Texaco

El proceso de gasificación Texaco es un proceso de gasificación con oxidación parcial para la generación de gas de síntesis, principalmente hidrógeno y monóxido de carbono. Las características de este proceso es la inyección de la alimentación junto con el dióxido de carbono, vapor, o agua dentro del gasificador.



Por consiguiente el solvente residual desfaltado, o coque de petróleo rechazado, proveniente de cualquier método de coquización puede ser utilizado como alimentación al proceso de gasificación. El gas producido del proceso de gasificación puede ser utilizado para la producción de hidrógeno, amonía y metanol de alta pureza y presión. El calor recuperado del gas a alta temperatura es utilizado para la generación de vapor en la caldera de calor residual. Alternativamente entre menos cara es la configuración del tipo apagado es preferida cuando el vapor a alta presión no es necesitado o cuando un alto grado de cambio es necesitado en la corriente del transformador de CO.

#### 2.4.2 Proceso

En el proceso, la alimentación junto con la alimentación de lodos de carbón son recuperados en la sección de recuperación de carbón, es presurizado a una presión dada, mezclada con vapor a alta presión y después soplado al interior del generador de gas a través del quemador junto con el oxígeno.

Las reacciones de gasificación es una oxidación parcial de hidrocarburos en monóxido de carbono e hidrógeno:

$$C_x H_{2y} + \frac{x}{20_2} \rightarrow xC0 + yH_2 \dots (19)$$
  
 $C_x H_{2y} + xH_2 0 \rightarrow xC0 + (x + y)H_2 \dots (20)$ 

La reacción de gasificación es instantáneamente completada, esto produce gas principalmente consistente en H<sub>2</sub> y CO (H<sub>2</sub>+CO =>90%).El gas a alta temperatura abandona la cámara de reacción del generador de gas y se introduce en la cámara de apagado vinculada por los fondos del generador de gas y es apagado desde 200°C hasta 260°C (390°F a 500°F) con agua<sup>2</sup>.

## 2.4.2 Reformación con vapor-metano

## 2.4.2.1 Descripción General



La reformación con vapor-metano es el proceso de punto de referencia que ha sido utilizado por un periodo de varias décadas para la producción de hidrógeno. El proceso envuelve reformación de gas natural en un proceso catalítico continuo en el cual la mayor reacción es la formación de monóxido de carbono e hidrógeno a partir del metano y vapor:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \dots \dots \dots (21)$$

$$\Delta H_{298K} = +97,400 \frac{Btu}{lb} \dots \dots (22)$$

La alimentación de moléculas de alto peso puede ser también reformada a hidrógeno:

$$C_3H_8 + 3H_2O \rightarrow 3CO + 7H_2 \dots \dots (23)$$

Esto es:

$$C_n H_m + n H_2 O \rightarrow CO + (0.5m + n) H_2 \dots \dots \dots (24)$$

## 2.4.2.2 Cinética del Proceso

A continuación se presentan los esquemas reaccionantes de las principales reacciones que participan el proceso de obtención de hidrógeno por reformación de vapor de metano<sup>26</sup>:



I)  $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$  (Endotérmica)

#### CAPITULO II



II)  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$  (Exotérmica)



## Curso de la reacción

#### 2.4.2.3 Proceso

La corriente de alimentación es primero desulfurizada al ser pasada por camas de catalizador de ZnO, aunque también puede ser purificada por carbón activado el cual puede ser precedido por lavados con cáusticos y agua, esto debido a que la corriente de alimentación puede contener trazas de azufre (S) y cloruro (Cl)<sup>11</sup>. Una pequeña cantidad de hidrógeno, que es reciclada de la corriente de producto es utilizado en este paso. El material desulfurizado es después mezclado con vapor y precalentado antes de ser ingresado al reformador, ya en este es pasado sobre una base de catalizador de níquel de (730°C a 845°C, 1350°F a 1550°F y 400 psi, 2758Kpa). Los efluentes gaseosos son enfriados por la adición de vapor o condensado por cerca de los 370°C (700°F), en este punto el monóxido de carbono reacciona con vapor en presencia de óxido de hierro en un convertidor de cambio o "shift" para producir dióxido de carbono e hidrógeno<sup>2</sup>.

 $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \dots \dots \dots \dots \dots (25)$ 

El aire de combustión proveniente del reformador tubular puede ser precalentado en bobinas en la sección de calor residual. Parte del vapor producido en la planta de hidrógeno es usado como vapor de proceso, el exceso de vapor es exportado<sup>11</sup>.

El dióxido de carbono es removido por lavado con aminas, el hidrógeno es usualmente de una pureza alta (>99%).



Como la presencia de algún monóxido de carbono o dióxido de carbono en la corriente de hidrógeno puede interferir con la química de la aplicación catalítica, una tercera etapa es usada para convertir estos gases a metano.

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \dots \dots (26)$$

 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \dots \dots (27)$ 

Para muchas refinerías, el gas natural con sulfuros libres (CH<sub>4</sub>) no está siempre disponible para producir hidrógeno a través de este proceso. En estos casos, los hidrocarburos con altos puntos de ebullición (como el propano, butano o nafta) pueden ser utilizados como alimentación para generar hidrógeno.

El proceso químico neto para la formación metano-vapor es entonces dado por:

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 \dots (28)$$
  
 $\Delta H_{298K} = +165.2 \frac{KJ}{mol} \dots \dots (29)$ 

La reacción es un equilibrio limitado, por la máxima conversión que incrementa conforme incrementa la temperatura y conforme incrementa la tasa de vapor/metano en la alimentación, pero decrementa con el incremento de la presión.

El calentamiento indirecto provee el calor endotérmico total requerido para la reacción de reformación de vapor-metano.

En los reformadores auto termales (o secundarios), la oxidación del metano brinda la energía necesaria y es llevado fuera cualquiera simultáneamente o en avance con la reacción de reformación (Brandmair et al., 2003; Ehwald et al., 2003; Nagaoka et al., 2003). El equilibrio de la reacción vapor-metano y la reacción de cambio "shift" agua-gas determina las condiciones para el rendimiento óptimo de hidrógeno. Las condiciones óptimas para la producción de hidrógeno requieren: altas temperaturas a la salida del reactor de reformación (800°C a 900°C; 1470°F a 1650°F), altos excesos de vapor (tasa de cambio molar carbón-vapor de 2.5 a 3)



y relativamente bajas presiones (debajo de los 450 psi). La mayoría de las plantas comerciales utilizan catalizador de níquel soportado para el proceso.

En adición a las secciones de proceso, la compresión es casi siempre necesaria para aumentar la presión del producto y la alimentación de hidrógeno.

El hidrógeno producido del proceso SMR, incluye pequeñas cantidades de monóxido de carbono, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno con impurezas y dependiendo de su uso puede requerir una mayor purificación, Figura 2.3.



Fígura 2.3 Proceso de reformación con vapor de metano

# 2.4.2.4 Ventajas del proceso

- 1. Produce 4 moles de hidrógeno por cada mol de metano consumido.
- 2. Alimentación para el proceso (metano y agua están ya disponibles)



- 3. El proceso es adaptable a un rango amplio de alimentación de hidrocarburos.
- 4. Opera a bajas presiones, menores a 450 psi.
- 5. Requiere una tasa baja de vapor/carbón.
- 6. Buena utilización de energía suministrada (alcanzando el 93%).
- 7. Puede utilizar catalizador que es estable y resistente al envenenamiento.
- 8. Buen proceso cinético.
- 9. La eficiencia del proceso va de un 65% a 75%.

La alimentación líquida, es también el gas licuado de petróleo o nafta, puede ser también proveído como alimentación, si existe un riesgo de reducción del gas natural. El azufre en las corrientes líquidas ocurre que son mercapatanos, derivados del tiofeno, o compuestos de alto punto de ebullición, estos compuestos son estables y no pueden ser removidos a través de óxido de zinc, por lo tanto una unidad de hidrogenación puede ser requerida. Como con los gases de refinería las olefinas deben ser hidrogenadas si están presentes.

El reformador generalmente utiliza potasio como promotor del catalizador para evitar la formación de coque como resultado del craqueo de la alimentación pesada.

## 2.4.2.5 Desventajas del proceso

El proceso de reformación de metano-vapor describe brevemente cual puede ser un proceso de producción ideal si no es por el factor de las grandes cantidades de gas natural, un recurso valioso, el cual es requerido como ambos corriente de alimentación y combustible para combustión.

A pesar de ello la producción de hidrógeno como combustible para quemar limpio por el camino de reformación de vapor-metano u otros hidrocarburos fósiles base no es un balance ambiental si en el proceso, el dióxido de carbono y monóxido de



carbono son producidos y liberados en la atmósfera, también existen otros escenarios alternativos (Gaudernack, 1996). Más aun como el proceso de reformación no es realmente eficiente, algo del valor de la energía del combustible de hidrocarburo es perdido a través de la conversión a hidrógeno pero sin beneficios ambientales tangibles, como reducción en las emisiones o en los gases verdes<sup>2</sup>.

## 2.4.3 Explicación de las etapas del proceso

## 2.4.3.1 Purificación de la alimentación

Los catalizadores utilizados en el proceso de reformado con vapor son envenenados por las trazas de los componentes de la alimentación de hidrocarburos, especialmente de azufre, cloro y compuestos metálicos. El azufre es el problema más común, la naturaleza y el nivel de azufre de las especies depende de la fuente, el tratamiento previo y el peso molecular de los hidrocarburos. Los compuestos de cloro son menos comunes, junto con los compuestos metálicos se encuentran típicamente en algunos LPG (liquid petroleum gases) más pesado y alimentaciones de nafta, Figura 2.4.

La mejor manera de eliminar los compuestos de azufre es convertir la especie a sulfuro de azufre  $H_2S$  sobre un catalizador de hidrodesulfuración. El catalizador elimina los compuestos orgánicos de azufre por la reacción con hidrógeno para transformar el azufre en  $H_2S$ , Figura 2.5.

El siguiente paso es la eliminación de azufre con un material adsorbente. El mismo catalizador similar convierte cualquier especie orgánica para dar cloruro de HCl y también actúa como absorbente de metales para la mayoría de las especies problemáticas. Un segundo adsorbente se utiliza para la extracción de cloruro, Figura 2.6.



Muchos catalizadores son formulados sobre una base de aluminato de calcio con níquel activo incorporado en una solución solida de NiO/MgO. Esto resulta en una insignificante sinterización del níquel durante la operación. La desactivación resulta mayormente del solvente transportador sobre la corriente superior en la sección de remoción de  $CO_2^{21}$ .



Figura 2.4 Purificación de la corriente de alimentación



Figura 2.6 Purificación de la corriente con sulfuros



# 2.4.3.2 Reformación

Debido a la alta temperatura y el calor cargado a la reacción de reformación, la reformación catalítica es usada en el interior de los tubos de reformación del horno. El catalizador es sujeto a severas condiciones de operación: por encima de los 1600°F (870°C) con caídas de presión típicas de 2.8 bares. Para soportar esas condiciones, el transportador es generalmente cerámica de aluminio, a pesar de que algunas viejas formulaciones usadas usan aluminato de calcio. El agente activo en el reformador catalítico es el níquel, y normalmente la reacción es controlada por ambos difusión y transferencia de calor<sup>11</sup>.

# 2.4.3.3 Reformación catalítica

La reformación catalítica es usualmente suministrada como óxido de níquel que durante el encendido es calentado en una corriente de gas inerte, a continuación, de vapor. Cuando el catalizador está cerca de la temperatura normal de operación, el hidrógeno o un hidrocarburo ligero es agregado para reducir el óxido de níquel a níquel metálico.

Las alta temperaturas (de hasta 870°C, 1600°F), y la naturaleza de la reacción de reformación requiere que la reformación de catalizador sea utilizada en el interior de los tubos de radiación de un horno de reformación. La vida del catalizador está limitada tanto por la degradación física como por la desactivación.

El azufre es el veneno principal del catalizador, el envenenamiento del catalizador es teóricamente reversible cuando el catalizador es restaurado a cerca de su completa actividad al vapor. En la práctica la desactivación puede causar que el catalizador se sobrecaliente y coquice, al punto en que deberá ser reemplazado. La reformación catalítica es también sensible al envenenamiento por metales pesados, aunque estos raramente están presentes en las alimentaciones de hidrocarburos con bajos puntos de ebullición y en las alimentaciones de naftas.

Cuando se utilizan alimentaciones con altos puntos de ebullición en una planta de hidrógeno, la deposición de coque en el reformador se convierte en el mayor

# CAPITULO II PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO



problema. La presencia de coque en la unidad de reformación al punto en que ambos la temperatura y contenido de hidrocarburo son lo suficientemente altos. En esta región el agrietado de hidrocarburos y la formación de coque ocurre más rápido, después el coque es removido a través de la reacción con vapor o hidrógeno y cuando la desactivación del catalizador ocurre, existe un aumento de la temperatura simultáneo con un incremento concomitante en la formación de coque y de la deposición. En otras zonas, donde la relación entre hidrocarburos e hidrógeno es menor, existe menor riesgo de coquización.

La coquización depende en gran medida del equilibrio entre la actividad del catalizador y el aporte de calor con los catalizadores más activos que producen rendimientos más altos de hidrógeno a una temperatura más baja reduciendo así el riesgo de coquización. Un suministro uniforme de calor es importante en esta región del reformador para evitar variaciones en la actividad del catalizador que puedan producir puntos de calor localizados que puedan ocasionar la formación de coque y la falla del reformador. La formación de coque tiene como resultado puntos de calor en el reformador lo cual incrementa la caída de presión, reduce la conversión de la alimentación (metano), eventualmente llevando a la pérdida del reformador. La coquización puede ser parcialmente mitigada por un incremento en la razón vapor/alimentación para cambiar las condiciones de reacción por uno diseñado para alimentaciones con alto punto de ebullición.

Un reformador catalítico estándar vapor-metano, usa níquel soportado en cerámica  $\alpha$ -alumina el cual tiene naturaleza ácida. Algunas formulaciones de catalizadores usadas como oxido de magnesia/ soportado en alumina (MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que es menos ácida que la  $\alpha$ -alumina reduce el craqueo en el soporte y permite utilizar alimentaciones con alto punto de ebullición (como gas de petróleo licuado).

La resistencia a la coquización puede ser lograda a través de la adición de un promotor alcalí, típicamente se utilizan unos hechos de potasio (KOH). El promotor cataliza la reacción de vapor y carbón. Mientras el carbono continuo siendo

#### PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO



formado, es removido más rápido de lo que es acumulado. Está aproximación puede ser utilizada con las alimentaciones de nafta con punto de ebullición de hasta aproximadamente 180°C (350°F). Debajo de estás condiciones en el reformador, el potasio es más volátil y es incorporado en un catalizador como un compuesto más complejo que lentamente se hidroliza para liberar hidróxido de potasio (KOH).

Otro método utilizado para reducir la coquización en un reformador de vapor es utilizar un prereformador el cual es un catalizador de lecho fijo que opera a bajas temperaturas, contra la corriente de salida del reformador es utilizado. En un prereformador, la reformación adiabática hidrocarburo-vapor es llevada a cabo por fuera del reformador en un tanque contenedor el cual tiene un catalizador de níquel. El calor necesario para la reacción endotérmica es proporcionado por los gases de combustión caliente de la sección de convección del reformador.

Un beneficio adicional del prereformador es que facilita mezclar alimentaciones a muy altas temperaturas y mantiene condiciones de alimentación relativamente constantes dentro del reformador independientemente de las condiciones variables de alimentación de gases de escape. Las temperaturas de salida son seleccionadas así que es mínimo el riesgo de coquizar y el gas que abandona el prereformador contiene únicamente vapor, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano. A medida que el gas sale del prereformador plantea la reducción del riesgo de coquización, esto se puede compensar en cierta medida por las variaciones en la actividad del catalizador y el flujo de calor en el reformador primario<sup>2</sup>, Figura 2.7.

#### CAPITULO II

#### PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO





Figura 2.7 Reformador catalítico

## 2.4.3.4 Conversión de cambio "shift"

En contraste con la reformación, la conversión de cambio "shift" es favorecida a bajas temperaturas. El gas proveniente del reformador reacciona sobre un catalizador de óxido de hierro en un rango de 600°F a 700°F (315°C a 370°C), con los límites fijados a través de la actividad a baja temperatura en el catalizador. En las plantas de reformación de vapor convencional usando un metanizador es necesario remover el CO a un más bajo nivel para evitar la excesiva temperatura en este. En esas plantas el gas es enfriado y reacciona más allá sobre una base de catalizador de cobre de 400°F a 500°F (205 a 260°C)<sup>11</sup>.

El equilibrio depende de la temperatura, favorecida a bajas temperaturas con altas conversiones.

Existen dos tipos de catálisis de cambio "shift" que son utilizadas en las plantas de reformación con vapor: catálisis de cambio "shift" a alta temperatura hierro/cromo y cobre/zinc catálisis de cambio "shift" a bajas temperaturas<sup>2</sup>.



# 2.4.3.4.1 Alta Temperatura de cambio "Shift" (High Temperature Shift)

Catálisis de cambio "shift" a alta temperatura opera en un rango de 600°F a 800°F (315°C a 430°C). Esta consiste primariamente en sulfato de hierro Fe<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>, con trióxido de cromo, CrO<sub>3</sub>, agregado como estabilizador. Esta sección incrementa el rendimiento del hidrógeno a través del manejo de la reacción agua-gas que se muestra a continuación<sup>11</sup>:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \dots \dots (30)$$

Idealmente, el catalizador tiene la reacción en equilibrio a la temperatura más baja posible beneficiando la producción de H<sub>2</sub>. El catalizador debe mantener una alta actividad y resistir también las rupturas y el envenenamiento de tal forma que da una larga vida operativa.

La alta actividad permite aumentar el desempeño mediante las bajas temperaturas de operación con una temperatura a la salida de 290°C (554°F) conduciendo a menos desprendimiento de CO provocando una sinterización más lenta. Esto permite que las nuevas plantas sean diseñadas con pequeños volúmenes de catalizador salvados por ambos, capital y costos de inventario. También los tanques en las plantas existentes pueden ser cargados para lograr el mismo rendimiento que los catalizadores de más edad con menos de la formulación de nuevos catalizadores.

El aumento en la fuerza del servicio que provee más resistencia a la ruptura y una menor tendencia al incremento en la caída de presión.

Por lo tanto, la recuperación es posible a pesar de contratiempos, tales como fugas de la caldera cuando la deposición de condensado y sólidos puede usualmente resultar en la desintegración del catalizador<sup>21</sup>.



# 2.4.3.4.2 Baja temperatura de cambio "shift" (Low Temperature Shift)

El catalizador de cambio opera a bajas temperaturas con una temperatura de salida típica en un rango que va de 400°C a 450 ° C (205°F a 230 ° F). Por esto la baja temperatura, de la reacción de equilibrio es mejor y la salida de CO es baja.

El catalizador es suplementado como oxido de cobre en un transportador de óxido de zinc y el cobre debe ser reducido a través del calentamiento en una corriente de gas inerte con cantidades medibles de hidrógeno. La reducción es fuertemente exotérmica y debe ser monitoreado de cerca.

Las plantas basadas en PSA o adsorción por presión cambiante, no usan baja temperatura de cambio, ya que no hay que convertir el CO producido, este deber ser recuperado como combustible del reformador<sup>11</sup>.

Muchos diagramas de flujo más modernos, usan una unidad de PSA con la corriente de salida de los tanques HTS para producir hidrógeno de alta pureza. Diagramas de flujo alternativo cuentan con un convertidor de LTS antes de la unidad de PSA o un convertidor de LTS seguido de la eliminación de CO2 y metanización. El convertidor de LTS permite incrementar el rendimiento de hidrógeno por más al, mover el cambio de equilibrio agua-gas a favor del H<sub>2</sub>.

El reactor LTS opera a temperaturas de alrededor de 190-210 ° C (374 a 410 ° F) la temperatura de entrada reduce el nivel de CO de 1%-2% mol (seco) de 0.1% a 0.2% en moles (seco). En cuanto al catalizador HTS, el catalizador LTS ideal toma la reacción en equilibrio a la temperatura más baja posible para favorecer la producción de H<sub>2</sub>. Una vez más, el catalizador debe mantener una alta actividad y se resisten también a la ruptura y el envenenamiento esto le permite dar una vida útil prolongada.

La base de cobre del catalizador LTS tiene sus límites operativos. En primer lugar, la temperatura del gas de entrada debe estar por encima de su punto de rocío por un margen razonable de condensación de agua y daños en el catalizador. Esto limita la temperatura mínima de entrada a unos 190 ° C (374 ° F). En segundo



lugar, el catalizador LTS se ve afectada por los rastros de venenos como de azufre y cloruro que tienen poco efecto sobre él, y pasar a través de la corriente superior del reformador y la sección HTS a niveles en sub-ppm<sup>21</sup>.

# 2.4.3.5 Catálisis de la metanización

En las plantas de depuración en seco, el proceso final de purificación del hidrógeno envuelve la metanización en donde el monóxido de carbono y el dióxido de carbono son convertidos a metano<sup>2</sup>:

 $CO + 3H_2O \rightarrow CH_4 + H_2O \dots \dots (31)$  $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \dots \dots (32)$ 

Las trazas de monóxido de carbono afectan las corrientes salientes de las plantas de H<sub>2</sub>. Y existen especificaciones en el orden de 5 ppm que es el valor usual.

El agente activo es el níquel en un soporte de alumina<sup>11</sup>.

El mayor peligro proviene de los altos niveles de monóxido de carbono y dióxido de carbono que pueden resultar en la falla del equipo de remoción de dióxido de carbono o de los cambiadores de calor de tubos, y con las fugas que apagan la reacción de cambio. La reacción de metanización produce un aumento de temperatura de 70°F (125°F) por un por ciento de monóxido de carbono o un aumento de temperatura de 33°C (60°F) por un por ciento de dióxido de carbono. Mientras que las temperaturas de operación normales durante la metanización es de aproximadamente 315°C (600°F), es posible que alcance los 700°C (1300°F) es casos de mayor avance<sup>2</sup>.

## 2.4.3.6 Purificación de hidrógeno

# CAPITULO II PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO



Cuando el contenido de hidrógeno del gas de refinería es mayor al 50% de volumen, el gas debe ser primero considerado para un proceso de recuperación de hidrógeno, usando una membrana (Brüschke, 2003) o Unidad PSA (Figura No. 2.8). El gas de cola o gas de desechado que aún tiene una cantidad sustancial de hidrógeno puede ser utilizado como alimentación al reformador de vapor



El proceso de purificación de la alimentación usa tres diferentes corrientes de gases de refinería para producir hidrógeno. En primer lugar, el hidrodesintegración de alta presión de gas de purga se purifica en una unidad de membrana que produce hidrógeno a presión media y es combinado con una presión media del gas de escape que es primero purificada en la unidad PSA. Por último, la baja presión fuera del gas que se comprime, se mezcla con los gases rechazados de la membrana y la unidad PSA y son utilizados como alimentación del reformador de vapor<sup>2</sup>.

Existen distintos factores que deben ser tomados en consideración en la selección del mejor proceso de purificación. Estos son:



- 1. Recuperación de hidrógeno
- 2. Pureza del producto
- 3. Perfil de presión
- 4. Fiabilidad

# 2.4.3.6.1 Depuración en seco

El sistema de depuración en seco, particularmente los sistemas de amina y carbonato de potasio, son usados para remover gases ácidos tales como sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono (Speight, 1993; Dalrymple et., al 1994). Muchos de los sistemas dependen de la reacción química y pueden ser diseñados para un amplio rango de presiones y capacidades. Existen muchos métodos para remover el dióxido de carbono de las corrientes de las plantas de reformación, pero son generalmente reemplazados por unidades de PSA, excepto donde el monóxido de carbono es recuperado. El depurado en seco es aun utilizado para remover el sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono en plantas de oxidación parcial.

El sistema de depuración en seco remueve únicamente gases ácidos o hidrocarburos pesados pero no remueve metano u otros gases de hidrocarburos, por lo tanto tiene pequeñas influencias en la pureza del producto<sup>2</sup>, Figura 2.9.



ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA RECONFIGURACIÓN DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ | 51



# 2.4.3.6.2 Unidad de adsorción con presión cambiante (PSA)

El método PSA es generalmente el más elegido para las unidades de reformación con vapor debido a su producción de hidrógeno de alta pureza y también porque es utilizado para la purificación de gases de refinerías donde compite con sistemas de membrana<sup>2</sup>.

Muchas plantas de hidrógeno que formalmente utilizan el proceso de depuración en seco para la purificación del hidrógeno ahora utilizan el proceso PSA (Figura No. 3.0) para purificación. El proceso PSA es un proceso cíclico que utiliza camas de sólidos adsorbentes para remover impurezas del gas generalmente produce hidrógeno de alta pureza (99.9 vol% de pureza comparado con menos del 97% de pureza). El hidrógeno purificado pasa a través de camas adsorbentes con únicamente fracciones pequeñas adsorbidas y las camas son regeneradas a través de la despresurización seguida de la purga a baja presión<sup>11</sup>.



Cuando las camas son despresurizadas, una corriente de gas residual (o gas de cola) es producida y consiste en impurezas de la alimentación (monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano y nitrógeno) más algo de hidrógeno. Está corriente es quemada en el reformador como combustible y las condiciones de



operación en la planta PSA son fijadas el gas de cola provee no más del 85% de los combustibles del reformador.

Esto proporciona un buen control del quemador debido a que los gases de cola son más difíciles de quemar que los gases combustibles normales y de alto contenido de monóxido de carbono pueden intervenir en la estabilidad de la llama. Conforme la temperatura de operación del reformador aumenta, los equilibrios de reformación de cambio, resultan en más hidrógeno y menos metano en la salida del reformador y por lo tanto menos metano en la cola del gas<sup>11</sup>.

El costo del capital es generalmente bajo para el diseño de un PSA. El adicional vapor de exportación puede proveer una fuerte ventaja de costo de utilidad para la planta PSA en adición con su pureza y ventajas de operatividad.

## 2.4.3.6.3 Sistema de membranas

La membrana de los sistemas de gases por separado, aprovechan la diferencia en las tasas de difusión a través de las membranas (Bruschke, 2003). Los gases que se difunden más rápido (incluido el hidrógeno) se convierten en la corriente de permeado y están disponibles a baja presión, mientras que los gases más lentos de difusión son convertido en no permeables y dejan la unidad a una presión cercana a la presión de la materia prima en el punto de entrada.

Los sistemas de membranas no contienen partes móviles o válvulas variables, son potencialmente de muy alta fiabilidad. La principal amenaza es a partir de componentes en el gas (tales como compuestos aromáticos) que atacan las membranas, o de líquidos, o lo que se le introduzca.

El costo es prácticamente lineal con la capacidad, haciéndolos más competitivos en menor capacidad. El diseño de los sistemas de membrana implica un equilibrio entre la caída de presión (o tasa de difusión) y la superficie, así como entre la pureza del producto y la recuperación. A medida que la superficie es mayor, la



recuperación de los componentes es más rápida, pero más lenta la recuperación de componentes, lo que disminuye la pureza<sup>2</sup>.

# 2.4.3.6.4 Separación criogénica

Las unidades criogénicas de separación operan por el enfriamiento del gas y la condensación de algunos, o todos, de los componentes de la corriente de gas.

Dependiendo de la pureza requerida de los productos, la separación puede implicar intermitente o destilación. Las unidades criogénicas ofrecen la ventaja de ser capaz de separar una variedad de productos de una sola corriente de la alimentación.

La recuperación de hidrógeno está en el rango del 95%, con una pureza superior al 98%<sup>2</sup>.

## 2.4.3.7 Producto de gas de refinado

Gas de refinación ligera, contiene cantidades substanciales de hidrógeno, puede ser una alimentación atractiva para el reformador con vapor. Desde que es producido como subproducto, puede estar disponible a bajo costo.

Procesamiento de gas de refinería puede depender de su composición, particularmente de los niveles de olefinas, del propano y de sus hidrocarburos pesados. Las olefinas pueden causar problemas a través de formación de coque en el reformador. Son convertidos a compuestos saturados en el hidrogenador<sup>11</sup>.

Componente	% Volumen
H <sub>2</sub>	75.5
CH4	9.6

Tabla	2.2	Com	posición	de	corriente
<i>i</i> aoia		00	p00101011		0011101100

#### CAPITULO II



C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7.6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.5
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.8
Total	100

# 2.4.3.7 Comparación entre tecnologías

Tabla 2.3	Comparación	entre	tecnolo	gías <sup>7</sup>
-----------	-------------	-------	---------	-------------------

Tecnología	Reformación	con	vapor	Oxidación	parcial o
	de metano			Reformación	auto termal
Beneficios	Eficiencia			Tamaño	
	Emisiones			Costos por	pequeñas
	Costos por un	idade	s más	unidades	
	grandes			Sistema simp	ble
Retos	Sistema Comp	olejo		Eficiencia	
	Sensible a NG	ì		Calidad del H	l <sub>2</sub>
				Emisiones/er	ncendido

# 2.4.3.8 Factores económicos que afectan la producción de hidrógeno por reformado de vapor de metano

En un nivel práctico, existe un gran número de factores variables que afectan el costo de la producción de hidrógeno. Incluyendo unitarios de alimentación y utilidades los cuales son factores igualmente dados o que atraviesan los cálculos de evaluación económica. La flexibilidad disponible depende de optimizar la



economía establecida esto se logra con un modelo financiero, enfocado en la estructura y en los parámetros de los proceso principales<sup>8</sup>.

# 2.4.3.8.1 Parámetros de diseño que afectan el costo del hidrógeno

Existen muchos parámetros de diseño que afectan el costo del hidrógeno producido. Está discusión está limitada a cinco parámetros de proceso, los cuales afectan el rendimiento y el balance de energía. Los costos de operación variables de las plantas de producción de hidrógeno son porciones substanciales del costo total del hidrógeno producido. Los cinco parámetros considerados son:

- 1. La temperatura a la salida del reformador
- 2. Relación vapor-carbón
- 3. Unit operating pressure (Presión de unidad de operación)
- 4. La temperatura de operación del reactor de cambio
- 5. Unidad PSA de recuperación de H<sub>2</sub>

# 2.4.3.8.2 Temperatura de salida del reactor

La reacción de reformación de vapor-metano es fuertemente endotérmica y por tanto favorecida a altas temperaturas. Típicamente la temperatura de salida del reformador cae en un rango de 1500°F a 1650°F. Conforme la temperatura se incrementa, el rendimiento del hidrógeno se incrementa lo cual es observado a través de una reducción de la concentración del metano en el efluente del reformador, conocido como desprendimiento de metano.

El mayor rendimiento significa que menos alimentación es consumida, por ejemplo, 1.3% de la reducción en la alimentación puede ser lograda a través del incremento de la temperatura de salida en 10°F. Junto con el metano slip, la energía en el gas de cola del PSA es reducida y desde que está corriente es el combustible base cargado para el reformador, el combustible suplementario es importado a la unidad y este aumenta. Este efecto es logrado porque la temperatura de salida del



reformador incrementa su duty de radiación. El combustible suplementario es un flujo relativamente pequeño y es altamente influenciado por pequeños cambios en el balance de energía del reformador, así que en este caso, existe un pequeño incremento entre la alimentación total y el consumo de combustible.

El flujo de vapor que se exporta debe incrementar a través de 1.3% por cada incremento en la temperatura de salida del reformador en 10°F. Este efecto junto con el incremento en el duty de radiación y la reducción en los requerimientos de vapor para la alimentación del proceso dados por el incremento neto en el vapor disponible para la exportación<sup>8</sup>.

Alimentación de gas natural	2.1 US\$/MM Btu
Combustible suplementario	2.1 US\$/MM Btu
Vapor exportado	5 US\$/ 1000 lb
Desmineralizador de agua	6 US\$/ 1000 US gal
Enfriador de agua	0.12 US\$/1000 US gal
Electricidad	0.05 US\$/ kWh

#### Tabla 2.4 Costos de servicios

## 2.4.3.8.3 Relación carbón-vapor

El gas de alimentación al reformador es una mezcla de vapor e hidrocarburo gas. La mezcla es caracterizada a través de la taza vapor/carbón, que es la taza molar de vapor para el carbón reactivo contenido en el hidrocarburo gas. Una taza alta de vapor a carbón lleva la reacción más cerca del equilibrio e incrementa el rendimiento del hidrógeno. La reformación catalítica requiere vapor para estar presente en exceso, incrementando el costo de la planta, por ello siempre se está interesado en reducir la tasa de vapor/carbón. Haciendo esto, existe un incremento en el consumo de la alimentación, que casi siempre está balanceado a



través de un decremento en la demanda del combustible suplementario. Un incremento de 1.8% en la alimentación usado puede resultar en una reducción de la taza de vapor/carbón en 0.1. El mecanismo de estos efectos es el opuesto de los de alta temperatura a la salida del reformador, en este el desprendimiento de metano aumenta y la cola del PSA contiene mucha más energía.

El decremento en la taza de vapor/carbón nos da un incremento del duty de radiación del reformador, el cuál incrementa el vapor generado en la sección de convección. Menos vapor es usado en el proceso y el vapor exportado de la planta es incrementado aún más allá. Un incremento del 0.9% en el vapor exportado puede resultar en una reducción de la taza de vapor carbón de 0.1<sup>8</sup>.

# 2.4.3.8.4 Unidad de Presión de operación

Las plantas de hidrógeno comprenden una reformación con vapor-metano y una sección de purificación PSA, que confortablemente puede producir hidrógeno por encima de un rango de presión de 260 psig a 400 psig. Casi siempre está presión es adecuada por la facilidad del hidrógeno como estación de trabajo, así que la planta de hidrógeno opera a una presión que debe ser fijada a través de la estación de trabajo sin la necesidad de tener que comprimir el producto. En este caso, la alimentación debe ser ingresada a aproximadamente 160 psi más alta que el hidrógeno producto.

Es común la necesidad de tener que comprimir ambos la alimentación y el producto, en este caso la presión de operación del reformador debe ser elegida a través de la consideración de una etapa apropiada de comprensión y también el efecto de la actuación y el costo en la planta.

El cambio en la presión afecta el rendimiento del reformador de hidrógeno y la energía contenida en el gas de cola de la PSA en un camino similar a la discusión previa.

Para un cambio en la presión de operación del reformador, el cambio en la tasa de flujo de vapor de exportación es insignificante. Esto es esencialmente porque la



reducción en el flujo de alimentación reduce la generación de vapor a través de una cantidad similar a la reducción en el vapor requerido por el proceso<sup>8</sup>.

# 2.4.3.8.5 Temperatura de operación del reactor de cambio "shift"

La reacción de cambio agua gas es moderadamente exotérmica así que es favorecida a bajas temperaturas. Un rango de catalizadores comerciales está disponible cubriendo temperaturas de operación de 390°C a 750°C, proviendo flexibilidad en el diseño de la configuración del proceso.

Cambiando el tipo de catalizador de hierro (HTS) a cobre (LTS) junto con el cambio asociado con la hoja, puede tener beneficios, mientras se optimiza la temperatura de operación de HTS tiene un más leve efecto. Cuando la temperatura de operación es reducida, la concentración del monóxido de carbono en el efluente disminuye, esto mejora el rendimiento del hidrógeno<sup>8</sup>.

# 2.4.3.8.6 Recuperación de hidrógeno en la unidad PSA

La especificación para el diseño clave para la unidad PSA es la recuperación del hidrógeno, definido como las moles de hidrógeno del producto comparado con las moles de hidrógeno es la alimentación gaseosa a la PSA. Los diseños modernos de alta actuación pueden lograr hasta el 89% de recuperación, mientras que el diseño simple utilizando unos pocos tanques absorbedores pueden aún lograr un 84%. Conforme las especificaciones para la recuperación del hidrógeno aumentan, la consumación de las alimentaciones a las plantas han ido disminuyendo, pero al mismo tiempo la taza de flujo de la PSA tail-gas también se ha reducido, para que más combustible complementario sea requerido dando como resultado neto una reducción notable en el total de la alimentación y el consumo de combustible.

Un alto rendimiento en el PSA significa que todo el flujo en la parte frontal final de la planta es reducido incluyendo el vapor de exportación<sup>8</sup>.

# 2.4.3.8.7 Comparación entre los beneficios de los parámetros de diseño



El beneficio relativo entre los parámetros de diseño en la consumación de la alimentación son presentadas en la siguiente gráfica:



Figura 3.1 Impacto de las variables de diseño sobre la alimentación

El impacto en el consumo de la alimentación es dado aproximadamente por el total de los rangos prácticos disponibles en el diseño del proceso, por cada uno de los parámetros discutidos. En general, este indica que la temperatura de reformación, la tasa de cambio vapor-carbón y la unidad de presión de operación, son significativamente más poderosas que la recuperación de hidrógeno en la unidad PSA y la temperatura del reactor de cambio. Esto es más relevante cuando la alimentación es cara y el combustible suplementario tiene únicamente un bajo costo.

Algunas áreas de proyecto tienen diferencias económicas significativas en los factores económicos, tales como un bajo costo de gas de alimentación lo cual conduce a una variación en los parámetros de optimización del proceso.

Adicionalmente, existen otros factores técnicos, los cuales impactan la forma en que los parámetros individuales que pueden ser combinados en un diseño. A pesar de ello en el campo de las plantas de hidrógeno a gran escala, es aún más común optimizar el diseño a las condiciones, en lugar de seleccionar una preingenieria, fuera de la estantería<sup>8</sup>.



# 2.4.3.8.8 Mejoras en el proceso de reformación con vapor-metano

Existen nuevas tecnologías propuestas para mejorar el proceso de producción de hidrógeno a través de la reformación con vapor como lo son:

- Alta temperatura a la salida del reformador de vapor
- Tasa baja de vapor/carbón
- Precalentamiento del aire de alta combustión
- Prereformación adiabática
- Flux de calor alto en el reformador

La tasa de vapor/carbón, típicamente cuando es de 2.5, en las plantas de hidrógeno reduce el flujo másico a través de la planta, y esto a su vez el tamaño de los equipos. La disminución es la inversión es generalmente conseguido con una baja tasa de vapor/carbón. Sin embargo, una baja tasa de vapor/carbón también aumenta el metano fuga desde el reformador. Esto puede ser compensado a través del incremento en la de la temperatura de salida del reformador que típicamente debe ser de 1690°F en las plantas de hidrógeno.

Más aun, operar a bajas tasas requiere del uso un catalizador no-hierro, por ejemplo base-cobre médium temperatura de cambio catálisis para eliminar la producción de subproductos en la sección de cambio.

La instalación de un prereformador adiabático por arriba del reformador puede ser encontrado muy ventajoso en las plantas basadas en naftas y las plantas que operan con gases combustibles con alto concentrado de hidrocarburos pesados. Desde que los hidrocarburos con alto peso molecular son convertidos sobre el catalizador del prereformador la temperatura del gas de salida en el reformador puede ser incrementado hasta 1200°C y el reformador puede ser diseñado para altos fluxes de calor. Esto reduce el tamaño del reformador lo que por consiguiente disminuye los costos en el capital directo de inversión.



El precalentamiento del aire de combustión resulta en una reducción del combustible consumido y una reducción en el vapor producido. La temperatura del aire de combustión puede ser ajustada al vapor exportado a un nivel deseado. Temperaturas por encima de 1020°F son industrialmente provistas en las paredes del reformador<sup>8</sup>.

# 2.4.3.8.9 Catalizador

En años recientes ha habido un progreso en la tecnología de reformación de vapor resultando en un menor costo y una mayor eficiencia de las plantas en parte porque se ha implementado el uso de mejores materiales para los tubos de reformación, mejor control y entendimiento de los límites del carbón, una mejor catálisis y conceptos de proceso con una alta flexibilidad de alimentación. Este progreso ha estado acompañado por un mejor entendimiento de los mecanismos de reacción.

Las propiedades del catalizador son dictadas a través de las condiciones severas de operación en el reformador con altas temperaturas y presión parcial de vapor.

La sinterización es una importante causa de la desactivación del catalizador de níquel contenido en él reformador de vapor. El parámetro más importante es la temperatura y la atmosfera en contacto con el catalizador. El soporte del catalizador puede afectar la sinterización es varias formas a través del área superficial. La sinterización cesa cuando el tamaño de la partícula de níquel excede el tamaño dado. El tamaño máximo incrementa con la temperatura.

La actividad del catalizador es raramente un factor limitante. El volumen del catalizador (velocidad espacio) es arreglado a través del diseño de un reformador tubular<sup>8</sup>.

## 2.4.3.9.0 Tipos de reformadores

# Desarrollo/Comercialización de varios tipos de reformación de metano

a) Reformación con vapor de metano convencional



La reformación con vapor de metano tiene diferente tipos de tamaños. Para procesos químicos a gran escala como la refinación de aceite, reformación de vapor produce de 25 a 100 millones de pies cúbicos estándares de hidrógeno por día. Este sistema consiste en largos tubos llenos de catalizador y operan a una temperatura de 850°C y una presión de 15 atmosferas a 25 atmosferas que necesita el uso de caros de acero de aleación.

Una pequeña escala convencional (largos tubos, alta temperatura) reformación con vapor de metano son comercialmente disponibles para numerosas compañías que normalmente produce grandes reformadores de vapor para industrias químicas y de aceite. El diseño principal limitaciones para este sistema es alta en cuanto a rendimiento, fiabilidad y alta pureza.

Las desventajas de los reformadores con vapor de tubos largos convencionales es su aplicación en una estación de hidrógeno su reabastecimiento de combustibles en aplicación a su largo tamaño (12 metros de largo es comúnmente utilizado por tubos llenos de catalizador y altos costos (que junto con el costo de los requerimientos de los materiales para alta temperatura, alta presión operacional y costos de ingeniería/instalación para este tipo de unidades

b) Reformación con vapor con camas catalíticas concéntricas anulares

Los reformadores con vapor de metano en el rango de 2000 a 120,000 scf H2/por día han sido desarrollados para su uso con celdas de combustible y han sido recientemente adaptados para la producción de hidrógeno autónomamente (Halvorson et.al 1997). En este sistema el camino para la transferencia de calor es curvo, para hacer un dispositivo más compacto y el reformador opera a bajas temperaturas y presiones (3 atmosferas, 700°C) para relajar los requerimientos de materiales.

c) Reformación con vapor de metano del tipo platos

Otra innovación en el diseño del reformador de vapor de metano para celdas con sistema de combustible es un reformador del tipo plato. Los reformadores del tipo


plato son más compactos que los reformadores convencionales con largos, tubos llenos de catalizador o reformadores del tipo anular con camas de catalizador.

Los platos de reformador están arreglados en una chimenea. Un lado de este plato es recubierto con materiales porosos de reformación y suministrado con reactantes (metano y vapor). Del otro lado de cada plato, el gas exhausto proveniente de la celda de combustible se somete a través de una combustión catalítica proveniente del calor que viaja de la reacción de reformación endotérmica. La ventaja potencial de un reformador de platos es que es más compacta, que un diseño estandarizado (un bajo costo), mejor transferencia de calor (y por lo tanto mejor eficiencia de conversión), y un más rápido puesta en marcha (porque cada plato tiene una baja inercia termal que un lecho empacado de catalizador.

d) Reactores con membranas de vapor de reformación

Otra tecnología prometedora es el "reactor de membrana", donde la reformación con vapor, gas acuoso de cambio y los pasos para la purificación de hidrógeno todos tiene lugar en el mismo reactor. El metano y el vapor son alimentados en un reactor lleno de catalizador a baja presión. En un lado del reactor es la membrana de paladio que es selectivamente permeable al hidrógeno con una alta selectividad. Como la reacción de reformación de vapor procede, el hidrógeno viaja a través de la membrana que es completamente convertida, y la pureza del hidrógeno es producida. La pureza del hidrógeno es removida como procede la reacción. Esto permite que la baja temperatura de operación y bajo costo de materiales. Una ventaja potencial de simplificación de este sistema diseña y una reducción del costo del capital porque los tanques de proceso son pocos que los necesitados<sup>8</sup>.



## CAPÍTULO III

## PLANTA DE MINATITLAN VERACRUZ

En este capítulo se describirá brevemente distintos aspectos sobre la refinería Gral. Lázaro Cárdenas del Rio en Minatitlán Veracruz. Se explicara cómo se verá beneficiada esta con el proyecto de reconfiguración.

#### 3.1 Refinería de Minatitlán

#### 3.1.1 Historia

La Refinería General Lázaro Cárdenas del Río en Minatitlán, Veracruz, nace en 1906, siendo así la primera gran refinería de Latinoamérica y con mayor antigüedad.

El 18 de marzo de 1908 entra en operación la refinación de petróleo para usos comerciales con una producción de 2000 barriles diarios.

### 3.1.2 Ubicación Geográfica

Se ubica en el municipio de Minatitlán, estado de Veracruz, en el margen izquierdo del río Coatzacoalcos<sup>24</sup>.

#### 3.1.3 Información Meteorológica

Tabla 3.0 Tabla con	información	climatológica
---------------------	-------------	---------------

Dirección del viento	Reinantes: Noreste-Suroeste
	Dominantes: Sureste-Noroeste
Máxima velocidad del viento	200 km/h.
Temperatura máxima de bulbo seco	42ºC.

#### CAPITULO III

PLANTA DE MINATITLAN VERACRUZ



Temperatura máxima de bulbo húmedo	35ºC.
Precipitación pluvial	Max. 1h, 80 mm.
	Max. 24h, 279 mm.
	Prom. Anual, 1061 mm.
Humedad relativa	Promedio 75%.
	Máxima 98%.
	Mínima 44%
Nevadas	Ninguna
Tormentas Eléctricas Promedio Anual	25
Presión barométrica promedio	759 mmHg
Ambiente	Ambiente altamente corrosivo, brisa,
	por SOx, NOx, H2S marina, costa a 20
	km con vientos de mar a tierra y
	temperatura tropical.
Terremotos	Zona B, tipo de suelo III Manual de
	Obra Civil de CFE

#### 3.1.4 Producción

Actualmente, la capacidad de proceso de crudo de las plantas de la refinería de Minatitlán es de 169 mil barriles diarios y el objetivo es que llegue a 245 mil barriles por día.



La Refinería cuenta con 27 plantas industriales, cuyo objetivo es la producción de energéticos. La refinería tiene la capacidad de procesar 190,000 barriles diarios de petróleo crudo y 30,000 barriles de líquidos de mezcla de butanos.

Los estados que se ven abastecidos por su producción de energéticos son: Puebla, el sur de Veracruz, Tabasco, Campeche, Yucatán y Quintana Roo.

La refinería, elabora un total de 10 productos diferentes: 8 de ellos energéticos que son utilizados como combustible y petroquímicos básicos que son materias primas para la elaboración de numerosos materiales sintéticos<sup>4</sup>.

Productos	Cantidad	Uso
Gasolina PEMEX Magna	60,000 Barriles	Combustible para
		automóviles
PEMEX Diesel	28,000 Barriles	Combustibles para
		transportes
Diesel Desulfurado	20,000 Barriles	Combustible para
		transportes
Turbosina	5,000 Barriles	Combustible para aviones
Gas LP	30,000 Barriles	Combustible para usos
		doméstico e industrial
Isobutano	7,000 Barriles	Materia Prima para
		elaborar gasolinas
Gas nafta	1,000 Barriles	Solvente

#### Tabla 3.1 Productos elaborados por PEMEX

Productos	Producción diaria	Uso
Ciclohexano	2,500 Barriles	Materia prima para
		elaborar fibras
Azufre	65 Toneladas	Materia prima para

ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA RECONFIGURACIÓN DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ | 67

#### CAPITULO III

PLANTA DE MINATITLAN VERACRUZ



productos químicos

#### 3.1.5 Reconfiguración

La reconfiguración que se está llevando a cabo en la Refinería, permitirá un aprovechamiento más adecuado de nuestros recursos naturales, ya que con las nuevas plantas será posible obtener, a partir de residuales, productos de mayor valor agregado y que produzcan menos emisiones al ser utilizados. Desde el punto de vista social, el proyecto de reconfiguración prevé una inversión aproximada de 1,000 millones de dólares, lo que generará una importante derrama económica en la región sur de Veracruz, para compañías prestadoras de servicios y proveedores, además de fomentar la creación de numerosos empleos de manera directa e indirecta. La reconfiguración atiende, además, el objetivo de reducir las importaciones de gasolina del extranjero y apoya el cumplimiento de altas exigencias en la normatividad ambiental<sup>24</sup>.



## **CAPÍTULO IV**

# PROCESO DE REFORMACIÓN CON VAPOR DE METANO PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO PEMEX

En este capítulo se enunciara la descripción del proceso mediante el cual se obtiene hidrógeno en la refinería de Gral Lázaro Cárdenas en Minatitlán, esto es a través del proceso de reformación con vapor de metano. Inspeccionando a detalle cada una de las etapas que lo componen.

### 4.1 Proceso Químico

## 4.1.1 Desulfurización

La alimentación de gas natural contiene por encima de 7 ppmv de azufre total, máximo 5 ppmv en la forma de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) y máximo 2 ppmv de azufre orgánico como mercaptanos. El sulfuro tiene que ser removido para evitar el envenenamiento del reformador catalítico.

A una temperatura de operación de 370°C, el azufre orgánico debe ser convertido a H<sub>2</sub>S en el reactor de hidrogenación R-101. La presión parcial del hidrógeno apropiada debe ser ajustada para reciclar una cantidad menor del hidrógeno producido.

La corriente localizada a la salida del R-101, la cual contiene sulfuro de hidrógeno debe reaccionar con el catalizador de desulfurización en el reactor de desulfurización R-102 de acuerdo con la siguiente reacción:

$$ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O \dots \dots (33)$$

Después de la desufurización el azufre remanente debe estar contenido en la alimentación en menos de 0.2 ppmv.



La capacidad del reactor de desulfurización R-102 debe permitir una operación ininterrumpida de al menos 2 años.

### 4.1.2 Reformación con vapor

En el reformador con vapor H-101 A/B, la mezcla del gas natural desulfurizado y el vapor de proceso es reformado con la aplicación de calor externo.

Las reacciones químicas principales tienen lugar en el reformador con vapor como se muestra a continuación:

Reformación con vapor

$$C_nH_m + nH_2O \leftrightarrow nCO + (n + m/2)H_2 - Calor \dots (34)$$

Reformación con metano

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 - Calor \dots (35)$$

La composición de los gases de salida se ve determinada por:

La reacción de cambio agua-gas

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 + Calor \dots \dots (36)$$

La cual es altamente exotérmica.

Todas las reacciones tienen lugar simultáneamente al mismo tiempo. Sin embargo, la reacción en conjunto es endotérmica.

Las reacciones tienen lugar sobre un catalizador de níquel contenido en los tubos verticales los cuales son calentados en un horno de reformación exterior.

El calor sobrante contenido en el flujo de gas del horno es utilizado para sobrecalentar la alimentación al reformador, generando vapor a presión media, es supercalentando el vapor a presión media y precalentando el aire de combustión.

### 4.1.3 Conversión de cambio del CO



El monóxido de carbono en el reformador de gas reacciona con vapor de proceso no convertido formando  $H_2$  y  $CO_2$  de acuerdo con la siguiente reacción:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + Calor \dots \dots (37)$$

La reacción de cambio CO es altamente exotérmica, lo cual conduce a un aumento de la temperatura de aproximadamente 50°C. El contenido de CO a la salida del reactor de cambio es de menos del 2% molar.

#### 4.2 Descripción del proceso y de la planta

#### 4.2.1 Descripción general del proceso

La planta comprende las siguientes etapas generales de proceso:

- Desulfuración
- Reformación con vapor
- Conversión de cambio CO
- Unidad PSA
- Recuperación de calor residual

El arreglo total del proceso se presenta en los anexos del Apéndice II

La planta de hidrógeno es capaz de producir 48 MM SCFD de hidrógeno puro a través de la reformación catalítica de vapor.

Debido a que el reformador catalítico es sensible al envenenamiento con azufre, el azufre en el gas natural es procesado en el reactor de hidrogenación y finalmente adsorbido y convertido a ZnS en un reactor que contiene ZnO como adsorbente. La corriente de salida es mezclada con vapor y precalentada antes de ser ingresada al reformador.

El reformador de vapor convierte el vapor y el gas natural para producir gases de CO y H<sub>2</sub>. El efluente del reformador contiene además de los productos el CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> residual y el H<sub>2</sub>O.



El monóxido de carbono, el cual es producido en el reformador de vapor, es convertido por medio de vapor de agua sobre un catalizador en un reactor de conversión de cambio a alta temperatura, a hidrógeno y dióxido de carbono.

El remanente de los compuestos indeseables es removido desde la superficie de hidrógeno mediante adsorción sobre tamices moleculares usando un proceso de adsorción por presión cambiante (Pressure Swing Adsorption PSA). La purificación del hidrógeno está basada en la adsorción selectiva de componentes gaseosos tales como en CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. El hidrógeno que no es adsorbido abandona la unidad de adsorción como producto gaseoso de alta pureza. Subsecuentemente el producto puro de hidrógeno es comprimido en un compresor de hidrógeno C-103, una pequeña cantidad es reciclada al reactor de Hidrogenación R-101 y la mayor parte es enrutado al Límite de Batería a la presión deseada.

Durante la regeneración de los adsorbentes de la PSA el gas adsorbido es liberado y dirigido al sistema de gas de escape el cual asegura un constante y estable suministro de gas combustible a los quemadores del reformador. El gas combustible de refinería o el gas natural son usados como combustibles únicamente durante la puesta en marcha y paro para el balance de los requerimientos calóricos del reformador de vapor.

El calor residual es recuperado del flujo de los gases de combustión así como del gas de reformado para precalentar y el recalentar las corrientes de proceso para la producción de vapor.

### 4.2.2 Precalentamiento de gas natural y desulfuración

### Ver Apéndice II

El gas natural está disponible en el límite de batería con una presión absoluta de aproximadamente 35.4 kg/cm<sup>2</sup> y 20°C y se canaliza primero hacia al separador de gas de alimentación D-105. Después de la ramificación del gas natural como combustible, el gas natural de proceso es presurizado controladamente a través



de un PIC y después precalentado con un precalentador de alimentación E-107 a la temperatura de desulfurización de aproximadamente de 370°C.

La instalación de un reactor de hidrogenación R-101 y un reactor de desulfurización R-102 es necesario para remover las trazas de azufre, especificadas como sulfuro de hidrógeno y mercaptanos del gas natural para proteger el reformador catalítico de envenenamiento por azufre. El azufre puede ser convertido en su totalidad por sulfuro de hidrógeno en el R-101 y después ser adsorbido sobre el óxido de zinc a través de la conversión del ZnO a ZnS. El gas natural abandona el reactor de desulfuración R-102 con un contenido de azufre residual de menos del 0.2 ppmv.

La capacidad total de adsorción del catalizador de desulfuración, basada en el total 7 ppmv de azufre en la alimentación puede ser por un mínimos de 2 años de operación.

#### 4.2.3 Reformación con vapor

#### Ver apéndice II

La alimentación de gas desulfurizada es dividida en dos corrientes y después dirigida a cada uno de los trenes de reformación I y II .Después de mezclar con el vapor de proceso, la mezcla es sobrecalentada en el sobre calentador Alimentación/Vapor E-101 y E-102 a la temperatura de entrada del reformador de unos 560°C. La temperatura de entrada al reformador con vapor H-101 es controlada a través de enrutar parte del flujo gas a través de una válvula de 3 vías colocada en el enfriador de superficie E-111 localizado en el tambor de vapor D-101.

El gas precalentado entrante se distribuye a través de un cabezal en la sección superior del reformador a colectores paralelos y, a continuación, a través de un sistema de admisión a los tubos del reformador dispuestos en filas paralelas. Cada uno de los tubos de alta aleación tiene una longitud de 12 m con un diámetro interior de 5 pulgadas y está lleno de catalizador de níquel.



El gas natural es convertido por una reacción fuertemente endotérmica a lo largo del eje del tubo de gas en el así llamado gas de reformación, el cual contiene H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> no convertido y vapor descompuesto. Este abandona los tubos a aproximadamente 810°C y aproximadamente 25 kg/cm<sup>2</sup> abs. y se pasa a través de la corta toma de flexitubos para el sistema de cabezales y la línea de refractarios alineados para trasladar del reformado de gas a la caldera de calor residual E-106.

El reformador es un horno de forma rectangular, tipo caja con armazón y placas de acero cubiertas con un revestimiento de fibra de cerámica. Un número adecuado de mirillas en dos paredes finales son proporcionadas para permitir la observación de cada tubo.

Un número suficiente de explosiones y puertas de acceso son instaladas en las paredes laterales.

#### 4.2.4 Sistema de calentamiento de reformación con vapor

#### Ver Apéndice II

Como la reacción principal es altamente endotérmica, el calor de los tubos de catalizador debe ser aplicado a través de calentamiento exterior. En la operación normal, el gas de escape proveniente de la unidad PSA sirve mayormente como combustible del reformador.

El gas de refinación combustible proveniente del Límite de Batería por un Separador de gas combustible de refinería D-108 y/o gas natural puede ser usado para equilibrar el balance de calor durante la operación normal y exclusivamente durante la puesta en macha a condiciones irregulares.

Los requerimientos totales de gas combustible para el calentador H-101 es determinado a través del controlador de calentamiento el cual considera los parámetros actuales de operación del reformador con vapor, tales como el consumo de la alimentación la relación carbón-vapor, y el exceso de oxígeno en el



flujo de gas, etc. La temperatura del gas de reformación a la salida del reformador de vapor debe ser usada como entrada de alimentación para el controlador de calentamiento. El controlador de calentamiento puede actuar sobre la válvula de flujo gaseoso. Cualquier variación en la planta asociada con los requerimientos de combustible son cubiertos a través del sistema.

El aire de combustión es suministrado a través del Ventilador de Aire de Combustión C-101 a través de un Precalentador de Aire de Combustión E-105 y ductos de distribución a los quemadores a una temperatura de aproximadamente 380°C. El caudal es ajustado a través de un controlador de flujo de apagado localizado en el soplador de aspiración. Para poder operar el reformador siempre con suficiente exceso de aire, el analizador de oxígeno en el ducto de gases de combustión puede ser usado para asegurar suficiente exceso de oxígeno. Un Ventilador común de Aire de combustión C-101C de repuesto puede ser instalado entre los dos trenes de reformación. C-101C puede ser conectado al tren I o tren II por medio de manuales cerrados.

Las condiciones de la caja de calor del reformador están debajo de la presión de vacío de 0.3mbar a 0.5 mbar, medidos y controlados por debajo del arco. La señal opera las paletas de guía de entrada del Ventilador de Gas Combustible C-102. Para obtener una presión media del horno, tres puntos son tomados para disminuir la presión que se arreglan en las paredes laterales del horno.

Una distribución de presiones uniforme sobre el área del horno es lograda a través de los túneles de flujo de gas en los fondos del horno, construido a través de bloques refractarios con aberturas en ambos lados para establecer un flujo de gas uniforme sobre el área.

El flujo de gas común del reformador de vapor abandona el reformador a aproximadamente 1000°C a través del ducto principal de flujo de gas. En este ducto están localizados los termopares para indicar y alertar la temperatura de los flujos de gases de salida.



Para prevenir las duras condiciones de operación un sistema de apagado seguro es provisto, el cual interrumpe el flujo de gas combustible a través de cerrar la válvula principal responsable de combinar el gas natural y el gas de escape. Ambas válvulas construidas cerrado-rápido son un diseño autorizado e aprobado, consistente en dos bloque de válvulas con una salida, ha sido operada automáticamente en caso de que las válvulas de bloque sean cerradas.

Si la combinación de las válvulas de viaje está cerrada, no podrá volver a abrirse a nivel local hasta cuando se cumplen determinadas condiciones.

### 4.2.5 Recuperación de calor residual del flujo de gas

#### Ver Apéndice II

El conducto principal de flujo de gases de combustión pasa el gas de combustión de los conductos en el interior del reformador a la sección horizontal de recuperación de calor residual del gas de combustión. Varios bancos de tubos son arreglados en serie, con el objetivo de utilizar calor sensible de los gases de combustión para el recalentamiento de la mezcla de alimentación al reformador, para generar vapor a presión media, por sobrecalentamiento del vapor de proceso y precalentamiento del aire de combustión. El tiro forzado necesario para el calentado del reformador y el transporte de los gases de combustión a través de la sección de recuperación de calor se produce por el Ventilador de Gases Combustibles C-102 el cuál entrega los gases de combustión en común (para ambos trenes de reformación) a la chimenea de gases de combustión HC-101. El humo es enfriado a aproximadamente 180°C.

#### 4.2.6 Sobrecalentador de Alimentación/Vapor E-101

El Sobrecalentador de alimentación/vapor I E-101 está localizado en la corriente inferior de la caja de reformación. Los gases de combustión calientes que abandona el Reformador de Vapor H-101 son usados para sobrecalentar la mezcla de gas de alimentación desulfurizada y vapor de proceso.



### 4.2.7 Sobrecalentador de Alimentación/Vapor E-102

El reformador de vapor alimentación/vapor de la mezcla pasa a través de Alimentación/Sobrecalentado de vapor II, donde es calentado a aproximadamente 560°C. La temperatura es controlada a través de una válvula de 3 vías en la línea de proceso entre el E-101 y E-102. Está válvula es utilizada en rama a alguna parte de la mezcla alimentación/vapor, la cual es después enfriada en el Enfriador de Superficie E-111 y después agregado a la línea de alimentación del E-102.

Durante el encendido, únicamente el vapor y/o el nitrógeno pueden pasar los tubos de las bobinas del E-101 y E-102.

El vapor saturado del Tambor de Vapor D-101 es sobrecalentado a las condiciones deseadas en el Sobrecalentador de Vapor E-103. El vapor de proceso es ramificado y la parte remanente del vapor sobrecalentado es dirigido al cabezal.

#### 4.2.8 Gases de combustión de la caldera de calor residual E-104

En la caldera de calor residual de los gases de combustión E-104 vapor saturado a una presión de aproximadamente 38 kg/cm<sup>2</sup> es generado. La caldera está conectada con el tambor de vapor D-101 a través de un sistema de circulación natural que consiste en bajantes y canalizaciones verticales.

#### 4.2.9 Precalentamiento del aire de combustión E-105 I,II

El aire de combustión a condiciones ambientes es acogido por la combustión del aire en el ventilador C-101 y entregado en el Precalentador de Aire de Combustión E-105 I donde es calentado a aproximadamente 240°C. El aire puede ser calentado más allá en un E-105 II a aproximadamente 380°C y después pasado a los quemadores del reformador H-101.

#### 4.2.3.0 Sistema de calor residual de gas reformado

Ver Apéndice II



El gas reformado deja el reformador de vapor H-101 a 810 ° C y aprox. 25 kg/cm<sup>2</sup> abs. A la salida del reformador el gas entra a la Caldera de Calor Residual de Gas Reformado E-106 y se enfría a unos 340 ° C generando vapor de presión media con una presión de aprox. 38 kg/cm<sup>2</sup>. Un by-pass interno en el lado del gas sirve para controlar la temperatura del gas reformado a la salida del reactor de cambio.

La caldera también está conectada con el tambor de vapor D-101 a través de bandas y tubos de bajada, utilizando un sistema de circulación natural.

La corriente inferior del E-106, las corrientes del tren I y el tren II son dirigidas juntas en una línea común al reactor de cambio HT-CO R-103. El gas reformado fluye de arriba a abajo a través de R-103, que está lleno de un catalizador de óxido ferroso. El monóxido de carbono en el gas reformado reacciona con el vapor de proceso formando  $H_2$  y CO<sub>2</sub>.

Durante la reacción exotérmica se libera calor y la temperatura se eleva en 50 ° C aproximadamente. El contenido de CO a la salida del reactor es inferior al 2% de mol.

Posteriormente el gas desplazado es enfriado en el Precalentador de alimentación E-107, Alimentación de la caldera de agua al Precalentador E-108, Enfriador con Aire E-110 y finalmente en el Enfriador Final de Gas Reformado E-112 a aprox. 36 °C.

El condensado de proceso es separado en el Precalentador BFW E-108, un Separador de Condensado de Proceso I D-106 y en el Proceso Final de Separación de Condensados D-106. El gas es después dirigido a la unidad PSA PE-201.

El condensado de proceso es alimentado al Desaereador D-103 donde el CO<sub>2</sub> es desgasificado por extracción con vapor.

### 4.2.3.1 Unidad de paquete adsorción por presión cambiante (Sección 5)



### 4.2.3.1.1 General

Para una purificación final un proceso de adsorción por presión cambiante es utilizado. Los compuestos con alta polaridad y baja volatilidad son adsorbidos, mientras que los compuestos con propiedades opuestas son básicamente no-adsorbibles. Hidrocarburos como CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> e hidrocarburos son adsorbidos, mientras el hidrógeno con alta pureza deja la unidad como producto.

### 4.2.3.1.2 Descripción de la Operación Cíclica

El proceso opera en un ciclo repetido teniendo dos partes: adsorción a alta presión y desorción a baja presión. Existe únicamente un pequeño cambio en la temperatura causado por el calor de adsorción y desorción.

En el modo de desorción del gas reformado fluye de los fondos a la parte superior del adsorbedor, gradualmente el adsorbedor es cargado. Varios pasos de igualación de presiones son necesarios cuando el adsorbedor es cargado y antes de pasar a la desorción con el fin de recuperar tanto hidrógeno como sea posible. Después de la igualación de las presiones, la operación cambia a regeneración la cual es hecha en cuatro pasos básicos:

- Primero el adsorbedor es despresurizado a una presión menor co-corriente con el flujo de alimentación anterior. En este paso el hidrógeno presente en el adsorbedor es liberado primero y es utilizado para represurizar y purgar otros adsorbedores.
- El adsorbedor es despresurizado adicionalmente, en está ocasión en flujo a contracorriente. En este paso el gas adsorbido es liberado y dirigido al sistema de gas de escape.
- El adsorbedor es purgado a un nivel de presión del segundo paso de regeneración. El agente de purga es el hidrógeno producto con el fin de remover las impurezas residuales.
- 4. El adsorbedor es represurizado a una presión de adsorción a través del hidrógeno puro de adsorbedores en el primer paso de regeneración.



### 4.2.3.2 Sistema de gas de escape

El flujo de gas de escape por fuera del tanque surge debajo del control de flujo. El punto de ajuste del controlador es proveído a través del sistema cíclico de control anulando la acción de los recipientes a presión de búfer. Este camino, entre más alto es el flujo de alimentación a la unidad PSA, más alto puede ser el flujo del gas de escape. Si el flujo de gas de escape que abandona la unidad no cuadra con la cantidad de gas de escape disponible, la presión en el tambor de agitación comienza a incrementarse o a decaer y anular la acción correctiva debe corregir el flujo que abandona la unidad a través del cambio en el punto de ajuste del controlador.

#### 4.2.3.3 Sistema de generación de vapor

#### Ver apéndice II

El calor residual del proceso se utiliza para la generación de vapor. Como la principal fuente de energía, el calor sensible del gas reformado del reformador de vapor descendente H-101 se utiliza para la producción de vapor en el enfriador de gas residual E-106. Otra fuente de calor para la generación de vapor es el calor residual de los gases de combustión, que dejan el reformador de vapor. Aquí el vapor adicional es producido en él E-104 por los residuos de gases de combustión y una menor cantidad de vapor se origina en el E-111 del tanque D-101. Los dos cambiadores E-106 y E-104 están conectados al tambor de vapor D-101 por canales diseñados como un sistema de circulación natural para el funcionamiento estable, incluso con cargas de la planta baja.

Parte del agua de calderas de alimentación consiste en un proceso de reciclado y condensado del agua hervida del tanque D-103. El equilibrio está formado por agua desmineralizada y desaereada proveniente del L.B, que se dirige también al tanque D-103 por un control de nivel. La presión de D-103 y, posteriormente, la temperatura de BFW se mantienen por el vapor a baja presión (LP-vapor), que se dirige a la tubería de D-103 por un control de presión. Parte del vapor LP es



dirigido a una torre deaereadora en la parte alta del BWF tambor D-103 y después a la atmósfera, con el fin de desmontar los gases disueltos de los procesos de reciclado de condensados. La sobre presión en D-103 es evitada por medio del soporte de tuberías en el tubo de escape BP-101.

La agua de caldera de alimentación es alimentada por la bomba P-101 A / B y el precalentamiento, a continuación, en el cambiador E-108. La secuencia BFW, a continuación, se divide en dos corrientes de agua y distribuye a cada tanque D-101 de los trenes I y II reformación. Por último, el agua de caldera de alimentación entra al tanque D-101 y se ajusta el nivel del agua con un control de nivel en el suministro BFW. El vapor saturado generado en las calderas es sobrecalentado en E-103. El vapor de proceso es ramificado y la cantidad remanente de vapor es alimentada al cabezal de vapor a presión media dentro de la planta de hidrógeno de aproximadamente 32 kg/cm<sup>2</sup>.

El cabezal de presión media de alimentación, alimenta a las turbinas de los ventiladores de gases combustibles C-102 T A/B, la turbina de conducción de la bomba P-101 T A y el exceso es exportado a los Límites de Batería a 19kg/cm<sup>2</sup> cabezal de presión media de la refinería. En caso de que exista un déficit de vapor del cabezal de 32 kg/cm<sup>2</sup> dentro de la planta, el vapor a alta presión de la refinería puede dejarse soltar del Límite de Batería en el cabezal de vapor a presión media a través de un control de la presión/temperatura utilizando BFW-apagado a través de la Estación de vapor de apagado Alta presión/ Media presión EC-101.

Algunas cantidades de agua hervida de alimentación en proporción son constantemente descargadas del tambor de purga D-102. El vapor flash proveniente de D-102 y el vapor exhausto de las turbinas de manejo, después la temperatura es ajustada en la estación de apagado vapor LP EC-102, es dirigido al límite de batería al cabezal de vapor a baja presión de la refinería. La corriente de fondos del D-102 es enfriada por debajo de aproximadamente 50°C en el Enfriador E-113 y después dirigido al alcantarillado.

### 4.2.3.3 Alimentación a la Caldera de Agua de Tratamiento



Para ajustar la calidad del agua, se agregan químicos para las condiciones de la BF, tales como fosfatos deben ser alimentados en la alimentación de agua hervida. Esto es hecho por la estación de dosificación PA-101.

### 4.2.3.4 Compresión del Hidrógeno

El hidrógeno puro de la unidad PSA a una presión aproximada de 20 kg/cm<sup>2</sup> es dirigido a un compresor de hidrógeno C-103 y comprimido a aproximadamente 36 kg/cm<sup>2</sup>. El hidrógeno es después enfriado a aproximadamente 38°C. Una parte menor de hidrógeno es reciclado a la corriente superior de Gas Natural Precalentado E-107. La mayor parte es dirigida al Límite de Batería y está disponible a un nivel de presión de 35 kg/cm<sup>2</sup>.

### 4.2.3.5 Condiciones de Operación

Especificaciones de la alimentación

Tabla 4.1 Condiciones de la ali	mentación
---------------------------------	-----------

Condiciones de Operación	
Temperatura	20°C
Presión	34.4 Kg/cm2

#### Tabla 4.2 Composición de la alimentación

COMPOSICIÓN	%MOL
METANO	86.10
ETANO	10.50
PROPANO	1.18
ISOBUTANO	0.11



BUTANO	0.17
ISOPENTANO	0.04
PENTANO	0.04
HEXANO	0.03
NITRÓGENO	1.02
DIÓXIDO DE	0.800
CARBONO	
H <sub>2</sub> S	0.0004
MERCAPTANOS	0.0002
TOTAL	100

Con las siguientes especificaciones:

H<sub>2</sub>S 5ppm (máx)

Mercapatanos 2ppm (máx)

### Especificaciones del Producto

Tabla 4.3 Especificación del producto

Hidrógeno producto	
Cantidad	48 MMPCSD
Pureza	99.9 % min.
CO + CO <sub>2</sub>	3 ppm max.

#### CAPITULO IV

PROCESO DE REFORMACIÓN CON VAPOR DE METANO PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO PEMEX



Presión en L.B	35 kg/cm <sup>2</sup> man.
Temperatura en L.B	38ºC máx.



## CAPÍTULO V

### GENERALIDADES SOBRE EL SIMULADOR ASPEN-HYSYS

En este capítulo se hablara de las generalidades sobre los simuladores de proceso en especial del Simulador Aspen- Hysys que fue el utilizado para la elaboración del presente trabajo de tesis.

### 5.0 Introducción

"Simulación" es la representación aproximada de la operación de un proceso del mundo real o de un sistema en el tiempo o definido de otra forma, la simulación es una técnica, donde un modelo tal como una hoja de cálculo, es iterado con diferentes valores de entrada, con la intención de conseguir una completa representación de todos los escenarios que podrían ocurrir en una situación incierta<sup>20</sup>.



La simulación es una estrategia general de la ingeniería de procesos, el diseño de procesos es la actividad que implica definir la configuración y estructura de un diagrama de procesos químicos en base a determinados conocimientos y



restricciones, puede considerarse constituido por tres etapas: Síntesis de procesos, Simulación de procesos y Optimización<sup>19</sup>

### 5.1 Síntesis de procesos

Es la etapa en la que se crea la estructura básica del diagrama de flujo; esto se logra seleccionando los equipos que serán utilizados, sus correspondientes interconexiones, y se establecen los valores iniciales de las condiciones de operación<sup>4</sup>.

#### 5.2 Simulación de Procesos

La simulación de procesos es la representación del mismo por medio de un modelo matemático adecuado bajo ciertas condiciones y alcances, donde este modelo se resuelve para obtener información sobre el desempeño del proceso<sup>5</sup>.

La simulación de procesos permite el análisis de sistemas complejos por medio de métodos matemáticos válidos, es decir que ya han sido verificados con anterioridad demostrando su eficacia. Las etapas de la simulación son<sup>25</sup>



ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA RECONFIGURACIÓN DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ | 86



### 5.3 Algoritmos de solución de modelos matemáticos

Los modelos matemáticos de los equipos de un proceso, en conjunto dan forma al modelo matemático del proceso completo. Esto debe ser resuelto por medio de un algoritmo de solución para producir los resultados requeridos.

Los principales algoritmos disponibles para la solución de sistemas de ecuaciones en simuladores de procesos son los siguientes:

### 5.3.1 La estructura modular secuencial

Implica la interpretación del diagrama de flujo del proceso como un grupo de unidades de procesos (equipos), para cada una de las cuales existen subrutinas de cálculo o módulos. Dentro de este concepto, en un simulador se cuenta con una biblioteca de módulos que puede ser usada para simular una gran diversidad de diagramas de flujo de proceso en una estructura flexible.

En este método, un módulo requiere del conjunto de corrientes de corte o subrutina de cálculo para una unidad de proceso dada, calcula las variables de las corrientes de salida de esa unidad de proceso con base en el modelo matemático correspondiente a ese equipo, conocidas las variables de las corrientes de entrada y los parámetros de equipo de esa unidad de proceso.

### 5.3.2 Método orientado a ecuaciones

Consiste básicamente en la solución simultánea de las ecuaciones que describen el diagrama de flujo, es decir, resolver el enorme sistema de ecuaciones algebraicas no lineales que constituye el modelo matemático del proceso completo, por algún procedimiento de solución de sistemas de ecuaciones, como por ejemplo el método de eliminación por Gauss-Jordan.

### 5.3.3 Método modular simultáneo

Este método intenta aprovechar algunas ventajas de los dos métodos descritos anteriormente. Se usa la estructura modular tradicional pero a su vez se resuelve un sistema de ecuaciones simultáneas incluyendo a todas las variables de las



corrientes. La diferencia principal consiste en que el sistema de ecuaciones a resolver es un sistema simplificado de más fácil solución que el sistema de ecuaciones que se resolvería en el método orientado a ecuaciones. Este sistema simplificado está formado por modelos ingenieriles aproximados o representaciones lineales de los modelos rigurosos (ecuaciones no lineales)<sup>19</sup>.

### 5.4 Comparación entre métodos

El método más ampliamente utilizado en simuladores de procesos de propósitos generales tales como ASPEN-HYSYS, PROII, Chemcad, etc, es el método secuencial. El método orientado a ecuaciones ha sido usado básicamente en simuladores de un solo equipo o simuladores de proceso que involucran equipos de un mismo tipo (por ejemplo redes de columnas de destilación o de intercambiadores de calor). Sin embargo, durante años recientes, con el avance tecnológico de las computadoras y el mejoramiento de técnicas matemáticas, el método orientado a ecuaciones está siendo utilizado por el simulador SPEEDUP. Muchos investigadores creen que el método orientado a ecuaciones con el paso del tiempo reemplazara al método modular secuencial de los simuladores.

Al respecto se puede comentar que el método modular simultaneo aprovecha algunas ventajas del método modular secuencial, tales como la fácil incorporación de módulos unitarios al sistema, la facilidad de localización, diagnóstico y solución de fallas, y la enorme inversión de recursos que ha habido en su desarrollo; aprovecha la ventaja del método orientado a ecuaciones, de un manejo más eficiente de las ecuaciones para que el esquema de cálculo modular funcione mejor en procesos complejos, con múltiples recirculaciones formando ciclos anidados y con severas restricciones de diseño<sup>19</sup>.

#### 5.5 Termodinámica

El diseño y la simulación de procesos químicos necesitan de datos de propiedades físicas, termodinámicas y de transporte y estos se calculan a partir de modelos de propiedades con base teórica o empírica. La elección de conjunto correcto de ecuaciones que puedan representar las propiedades físicas y termodinámicas y el



equilibrio de las fases se denotan como una etapa crítica para el éxito o fracaso del proyecto de simulación.

Las propiedades termodinámicas de los fluidos son empleados esencialmente para el diseño de quipos de proceso, particularmente con respecto a requerimientos energéticos, equilibrio de fases y determinación del tamaño de los mismos.

El comportamiento de una solución depende de la naturaleza de cada uno de sus componentes, de las cantidades presentes y de las condiciones de presión y temperatura. A su vez, el comportamiento de cada compuesto está relacionado a las fuerzas intermoleculares que actúan en el nivel molecular y a su interacción con los otros compuestos. Cada modelo termodinámico ha sido desarrollado para ciertos intervalos específicos de condiciones, y para ciertos tipos de sustancias, no pueden reproducir el comportamiento de todos los compuestos y en todas las condiciones<sup>4</sup>.

#### 5.6 Simuladores de Proceso

Los programas de diseño de procesos asistidos por computadora, normalmente conocidos como simuladores de proceso, son ampliamente utilizados en el diseño de proceso. Estos paquetes están compuestos por bancos de datos, modelos de propiedades físicas y modelos de dimensionamiento y operación de equipos. Los extensos bancos de datos contienen información acerca de constantes y propiedades termofísicas y de transporte por cientos de sustancias, equipos, medidas de beneficio, costo de operación y capital. Los simuladores contienen muchos modelos de reactores y operaciones unitarias que pueden ser usados para calcular los balances de materia y energía. Otros modelos calculan propiedades de mezclas dimensionan equipos entre otros muchos cálculos. Consecuentemente, los simuladores de proceso son usados para llevar a cabo muchos tipos de cálculos a lo largo del diseño de un proceso<sup>22</sup>.

Los simuladores de proceso se dividen en:



- Simuladores en Estado Estacionario
- Simuladores en Estado Dinámico

Existen tres simuladores que son principalmente usados en las industrias químicas en la actualidad. Estos son: ASPEN PLUS-HYSYS (ASPEN PLUS Y HYPOTECH Ltd.), PRO/II (Simulation Sciences, Inc) y CHEMCAD (ChemStations, Inc)<sup>22</sup>.

## 5.7 Simulador ASPEN- HYSYS

Es un programa interactivo enfocado a la ingeniería de procesos y la simulación, que se puede utilizar para solucionar toda clase de problemas relacionados con procesos químicos. Este simulador cuenta con una interfaz muy amigable para el usuario, además de permitir el empleo de operadores lógicos y herramientas que facilitan la simulación de diversos procesos<sup>25</sup>.

HYSYS ofrece un elevado grado de flexibilidad debido a que existen múltiples caminos para cumplir tareas específicas, esto junto con un enfoque lógico y consistente de cómo se llevan se llevan a cabo estas tareas lo convierten en una herramienta versátil de simulación de procesos.

La utilidad de HYSYS se atribuye a cuatro aspectos clave en su diseño<sup>5</sup>:

- Operación de acontecimientos dirigidos
- Operaciones modulares
- Arquitectura de diagramas de flujo múltiples
- Diseño orientado a objetos

### 5.7.1 Ventajas de los Simuladores

- Permite el estudio de plantas existentes de una forma rápida económica y completa de la planta real<sup>5</sup>.
- Si se cuenta con un modelo matemático adecuado se puede ensayar intervalos extremos de las condiciones de operación y analizar su comportamiento<sup>5</sup>.



- Permite comparar distintos diseños y procesos que todavía no están en operación con el fin de probar si son compatibles o ensayar la hipótesis antes de llevarlos a la práctica en una planta real<sup>5</sup>.
- Podemos introducir y retirar a voluntad el error con resultados reproducibles lo cual no es posible en una planta real<sup>5</sup>.
- Minimizar el tiempo necesario para realizar cálculos, esto con lleva la disminución de las fuentes de error humano generando de este modo resultados más precisos, que permiten al ingeniero ocuparse de otras tareas<sup>22</sup>.
- La simulación constituye una importante ayuda material para el estudio de los sistemas de control con lazos abiertos y cerrados.
- Se puede ensayar la sensibilidad de los parámetros de costos y los parámetros básicos del sistema, como lo son presión, temperatura y composición<sup>5</sup>.
- Se puede examinar la estabilidad de sistemas y subsistemas frente a diversas perturbaciones<sup>20</sup>.

### 5.7.2 Desventajas

- Los modelos utilizados son de entrada y salida, así que los resultados de salida provienen de los datos introducidos, las soluciones nos sirven como herramienta para el análisis del comportamiento de un sistema a las condiciones específicas<sup>5</sup>.
- La simulación es una disciplina que requiere entrenamiento especializado y por lo tanto, las habilidades de los practicantes pueden variar ampliamente. La utilidad del estudio depende de la calidad del modelo y de la habilidad del modelador<sup>20</sup>.
- La obtención de información confiable es altamente cuestionable. La simulación no puede compensar la información inadecuada o la deficiente aptitud en la toma de decisiones. Los modelos de simulación son modelos que nos dan una solución óptima, sirven como



herramienta para el análisis del comportamiento de un sistema a las condiciones especificadas<sup>20</sup>.

 Existen diversos enfoques en los procesos de simulación, según el tipo de procesos (lotes o continuos), si involucra el tiempo (estacionario o dinámico incluye a los equipos batch), si maneja variables cuantitativas o cualitativas<sup>20</sup>.

### 5.8 Optimización de Procesos

La optimización puede realizarse de dos formas, ya sea involucrando las variables o estructura del proceso; en la primera lo más común es cambiar las condiciones de operación como presiones, temperatura, etc y en segunda opción se realizan propuestas de cambios de equipos o interconexión entre los mismos.

El paso de optimización de procesos nos ayuda a realizar una mejora de nuestro proceso, ya sea una estructura en operación o una propuesta, con lo que se observa que tan eficiente es nuestro sistema y si es factible realizar un cambio significativo para mejorar el proceso. Ya realizada la comparación entre varias propuestas podremos elegir la estructura más conveniente con un mejor uso de los recursos a un menor costo<sup>20</sup>.



## **CAPÍTULO VI**

# SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ

En este capítulo se explicara, como se realizó la simulación de la planta de hidrógeno de la refinería de Minatitlán Veracruz en el simulador de procesos ASPEN-HYSYS.

#### 6.0 Metodología implementada

Se partió del balance de materia y energía obtenido de los datos de diseño de la planta. A partir de este y de los DFP's de la planta se comenzó la simulación del proceso.

La planta de tratamiento de hidrógeno con tecnología de reformación con vapor de metano está dividida en seis secciones:

- 1. Reformado con vapor Tren I recuperación de calor de los gases de combustión.
- 2. Reformado con vapor Tren II recuperación de vapor de los gases de combustión.
- 3. Pre-tratamiento de carga al mutador de CO de alta temperatura.
- Recuperación de calor residual tratamiento de agua de alimentación a calderas.
- 5. Purificación del hidrógeno producto
- 6. Sistema de vapor y condensado.

Component Lists Master Component List Component List - 1	View				
	Copy Import				
	Export <u>R</u> efresh Re-import	1			
Componente Fluid	Pleas Hursthoticals		Component Maps	Liser Properties	

Figura 6.0 Ventana del administrador de base del sistema



Se comenzó estableciendo en el ambiente de simulación un nuevo caso, para ello se desplegó el Administrador de Base del Sistema "Simulation Basis Manager" Figura 6.0, al cual se agregó la lista de componentes que se iban a necesitar durante la simulación. Esto se hizo dando clic en agregar, el cual desplegó la ventana de Visor de Lista de Componentes (Figura 6.1), de ahí se escogió una lista de componentes, estos fueron los elementos contenidos en nuestra corriente de alimentación de gas natural, de la misma manera se incluyeron las especificaciones, además de otros compuestos que iban a ser utilizados en las reacciones que participan en el proceso de reformación con vapor de metano.

Entre estos compuestos se encontraban el SO<sub>2</sub>, el Óxido y Sulfuro de Zinc, estos

dos últimos se les dio un tratamiento diferente, ya que no se encontraban en la base de datos del simulador por tratarse de compuestos inorgánicos, para estos el método utilizado fue el siguiente.



Figura 6.1 Lista de componentes

Se regresó a la ventana del Administrador de Bases del Sistema y en la pestaña de Hipotéticos "Hypotheticals" (Figura 6.2), se eligió en agregar sólido, dando doble clic en donde se encontraba el nombre, y este nos desplegó una ventana en la cual se nos pidió el nombre y toda la identidad química del componente, en esta colocamos sus



Figura 6.2 Introducción de nuevo compuesto

ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA RECONFIGURACIÓN DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ | 94



propiedades, fórmula química, etc. Después en el botón de calcular propiedades desconocidas se dio clic y nuestro nuevo compuesto ya se encontraba calculado y guardado, este mismo proceso se realizó para el ZnO y ZnS.

Una vez seleccionados los componentes se prosiguió a elegir el paquete de propiedades, esto se hizo en la pestaña de "Fluid Pkgs", en donde decía agregar

se dio clic y se eligió Peng-Robinson, por tratarse de compuestos polares Figura 6.3.

NBS Steam Neatec Black Oil NRTL Peng Robinson PR-Twu PRSV Sour SRK Sour PR SRK SRK-Twu Component List Selectin Component List - 1	Property Package Filter       Image: Property Package Filter

Figura 6.3 Ventana de paquete de propiedades

Finalmente se cerró la ventana y se regresó al Administrador de Bases del

Sistema, y se dio clic en Regresar al Ambiente de Simulación, tras esto se abrió el ambiente de simulación en el cuál se trabajó. Para empezar a trabajar se establecieron las unidades con las cuales se iban trabajar estas fueron а el Sistema Ingles de medición. Esto se hizo dando clic en de preferencias "Preferences",

11-3-	EuroSI		Clone
Units	Field		
Formats	NewUser SI		Delete
	Unit Set Na <u>m</u> e NewU	sei	View Users
	Display Units	11.5	
	Anidau	Unit ma KOU /a	<u>V</u> iew
	Act. Gas Flow	ACT_m3/h	Add
	Act. Vol. Flow	m3/h	
	Actual Liquid Flow	m3/s	Delete
	Actual Mass Density	kg/m3	
	Angle	deg	Z*
	API Fire Equation Constan	h Btu/hr-ft1.64	×
	Area AreaPerVolume	m2 m2/m3	· ·
	,		_

herramientas "Tools", en la parte Figura 6.4 Ventana para la determinación de unidades de preferencias "Preferences"

en "Variables" (Figura 6.4) se eligió Sistema Ingles y se dio clic en clonar ahí se colocó las unidades que más nos convenían y se dio clic en "Save Preference Set".



Como se expuso en la parte introductoria de este trabajo de tesis la alimentación de gas natural debe ser precalentada como primer paso, por ello se comenzó con el DFP de la sección 4 "Recuperación de calor residual tratamiento de agua de alimentación a calderas."

Se comenzó introduciendo una corriente de alimentación a la cual se le llamo 100, esta corriente proveniente del Límite de Batería, es la corriente de alimentación de gas natural y tiene las composiciones y condiciones de operación indicadas en el Capítulo IV.

Esta corriente entra al separador D-105, el cual se encarga de separarla en la

corriente 104L (Líquidos) V 104G (Gaseoso), las cuales fueron calculadas por el simulador Figura 6.5, la corriente gaseosa es pasada por la válvula VLV-100 para lograr que alcance la presión indicada por el balance, esto se especificándosele logra la presión de salida, derivado de Figura 6.5 Separador D-105 esto se obtiene la corriente



104.1G, esta se pasa por la TEE-100 p

ara separar la corriente en 104 y 104B, la corriente 104 es conocida por el bance de materia y energía, por lo cual se le especificó el flujo másico, la corriente 104B fue calculada por el simulador y se alimenta a la válvula VLV-101, la corriente de salida 104B1 es alimentada a la TEE-101 que la divide en 502A y 502B, estas corrientes son conocidas por el balance de materia y energía, pero solo se especificó la temperatura y el flujo molar de la corriente 502B, el simulador calculó la 502A y la 104B1, la corriente 502A se envió al Diagrama 1, mientras que la 502B al Diagrama 2.



La corriente 104 es mezclada junto con la corriente 405 en el MIX-100, para dar la corriente 105, a la corriente 104 se le especificó el flujo másico al igual que a la corriente 405, estas corrientes se conocen del balance de materia y energía, al igual que 105, la cual fue calculada por el simulador.

Esta corriente ingresa al intercambiador de calor E-107, por la coraza, saliendo la corriente 106, la corriente de entrada por tubos es la 202M, que es conocida por el

balance de materia, la corriente de salida es la 203 igualmente conocida por el balance de materia y energía. Para resolver el intercambiador se especificó la temperatura de entrada de 202M, la temperatura de salida de 106, la presión de 202M, 203 y 106, finalmente se



Figura 6.6 Intercambiador E-107

especificó el flujo másico de 203, Figura 6.6.

Una vez que se simuló el intercambiador E-107 se dispuso a simular el intercambiador E-108 la corriente de entrada por coraza es 704, conocida por el

balance de materia y energía, la corriente de salida es 706, igualmente conocida por el balance. La corriente de entrada por tubos es 203, que ya había sido calculada por el simulador, y la corriente de salida 205 conocida



Figura 6.7 Intercambiador E-108



del balance de materia y energía.

Para resolver este intercambiador se especificó la temperatura de 205, la presión de 203 y 706 y el flujo másico de 203, 704 y 706, Figura 6.7 . La corriente 706, se alimenta a la TEE-109 y se divide en las corrientes 707A y 707B que son enviadas al diagrama 1 y 2.

La corriente 205, calculada por el simulador es alimentada a un separador de composición D-109 Figura 6.8, esto se realizó porque en el DFP se indicaba que

existía un controlador de nivel que mantenía la recirculación del fluido que pasa por la coraza, como otra corriente nombrada como 301.

Design	Name D-109	
Connections Parameters Splits TBP Cut Point	Injets	Overhead Outlet
User Variables Notes	Energy Streams	Botto <u>m</u> s Outlet 205P Pkg Basis-1

Figura 6.8 Separador D-109

El separador D-109 se calculó especificando las temperaturas y presiones de las corrientes de salida. Las composiciones se lograron manipulando las Split Fractions (Overheads/Bottoms), principalmente la del H<sub>2</sub>O, Figura 6.10

Design	Split Fractions (Ove	erheads/Bottoms)		
		301	205P	▲
Connections	H20	0.1900	0.8100	
Parameters	C02	0.0001	1.0000	
Solits	CO	0.0000	1.0000	
	Hydrogen	0.0000	1.0000	
TBP Cut Point	Nitrogen	0.0000	1.0000	
User Variables	Oxygen	0.0000	1.0000	
Mataa	Methane	0.0000	1.0000	
NULES	Ethane	0.0000	1.0000	
	Set to 1.000	0 <u>S</u> et	to 0.0000	
Design Rating	Worksheet Dyna	mics		

Figura 6.9 Ventana de separación de composición de fracciones

ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA RECONFIGURACIÓN DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ | 98



La corriente de salida 205P es alimentada al enfriador con aire EA-101, obteniéndose la corriente 205S. Para el cálculo de este equipo se especificó la temperatura de la corriente de salida 205S. Al enfriador se le especificó la temperatura y presión del aire que es utilizado por el enfriador. Figura 6.10

📥 EA-101		
Design Connections Parameters Specs User Vaiables Notes	Name EA-101   Process Stream Injet   206P ▼   Process Stream Outlet   2055 ▼   Fluid Backage   Basis-1 ▼	
Design Rating	Worksheet Performance Dynamics HTFS - ACOL HTFS+ - Acol+	
Delete	OK '	Ignored

Figura 6.10 Enfriador con aire EA-101

La corriente resultante 205S, se alimentó al separador D-106, el cual separó está en la corriente 208 (Vapor) y 302(Líquido), que son conocidas por el balance de materia y energía, Figura 6.12.

Para resolver este separador de composición se especificaron las temperaturas y

presiones de las corrientes de salida. En el separador se manipula la Split Fractions (Overheads/Bottoms), principalmente la del agua. Figura 6.11

🗉 D-106				- • •	
Design	-Split Fractions (Over	heads/Bottoms]	)		
Connections		208	302	▲	
Connections	H20	0.0370	0.9630		
Parameters	CO2	1.0000	0.0000		
Splits	CO	1.0000	0.0000		
TREAM	Hydrogen	1.0000	0.0000		
TBP Lut Point	Nitrogen	1.0000	0.0000		
User Variables	Oxygen	1.0000	0.0000		
Notos	Methane	1.0000	0.0000		
NOCES	Ethane	1.0000	0.0000	<b>•</b>	
	Set to 1.0000	<u>S</u> el	t to 0.0000		
Design Rating	Design Rating Worksheet Dynamics				
Delete Ignored					

Figura 6.11 Ventana de separación de corrientes


🕊 D-106	
Design Connections Parameters Splits TBP Cut Point User Variables Notes	Name       D-106         Injets       Overhead Outlet         2055       208         <<       Stream >>         Energy Streams       Bottoms Outlet         <       302         Fluid Pkg       Basis-1
Design Rating	Worksheet Dynamics

Figura 6.12 Separador de componentes D-106

La corriente de salida 208, se alimenta al intercambiador E-112, la cual se utiliza como corriente para el enfriamiento, agua de enfriamiento proveniente del Límite de Batería. La corriente de salida del intercambiador es la 208S. Este intercambiador se calculó especificando la temperatura y presión de 208 y las de la entrada del agua de enfriamiento, la temperatura de 208S y finalmente el flujo másico del agua de enfriamiento, Figura 6.13.



Figura 6.13 Intercambiador E-112



La corriente 208S se ingresa al separador de componentes D-107 y se separa en las corrientes 210 y 303 las cuales son conocidas por el balance de materia y energía, Figura 6.14.

💶 D-107		
Design	<u>N</u> ame D-107	
<b>Connections</b> Parameters Splits TBP Cut Point User Variables Notes	Injets          2085 -         <<       Stream >>         Energy Streams	Overhead Outlet 210  Coverhead Outlet Co
Design Rating	Worksheet Dynamics	······································
Delete	OK	gnored

Figura 6.14 Separador D-107

Para resolver el separador se especificó la temperatura y presión de la corriente 210 y la temperatura de la corriente 208S. En el separador se manipula la Split Fractions (Overheads/Bottoms), principalmente la del agua, Figura 6.15.

📱 D-107				
Design	Split Fractions (Over	heads/Bottoms)		
Connections		210	303	▲ I
Connections	H20	0.1900	0.8100	
Parameters	C02	1.0000	0.0000	
Solits	CO	1.0000	0.0000	
	Hydrogen	1.0000	0.0000	
TBP Cut Point	Nitrogen	1.0000	0.0000	
User Variables	Oxygen	1.0000	0.0000	
Motos	Methane	1.0000	0.0000	
NOLES	Ethane	1.0000	0.0000	<b>•</b>
	Set to 1.0000	<u>S</u> et t	o 0.0000	
Design Rating	Worksheet   Dynar	nics		
Delete		OK		🔲 🗍 🗐
0 0.010				

Figura 6.15 Fracción de composiciones



La corriente 210 se envía al Diagrama No. 5 mientras que la corriente 303 se alimenta al D-103. Las corrientes gaseosas derivadas de los separadores D-109, D-106 y D-107 son alimentadas al D-103.

El tanque de agua a calderas y deaereador D-103 es un equipo que tiene cinco entradas de alimentación 301, 302, 303, 620 y 700, junto con tres salidas las corrientes 607, drenaje y 304. Figura 6.16



Figura 6.16 Tanque de agua a calderas D-103

Para poder simularlo, se crea una corriente que lleva por nombre 700 que es el agua de alimentación a calderas proveniente del Límite de Batería a pesar de que esa corriente se conoce del balance de materia y energía no se le especifica nada. Después se analiza que corrientes se conocían, estas son las corrientes 301, 302, 303, que ya habían sido calculadas con anterioridad por el simulador, la corriente 700, 607 y 304 son conocidas por el balance de materia y energía por lo cual el simulador habría de calcular la de drenaje.

Para darle solución, se comenzó con ingresar la composición de la corriente 620, 700 y 607, posteriormente coloqué la temperatura y el flujo másico de 607, la temperatura de 620, para finalmente colocar la temperatura, presión y flujo másico de la corriente 700.



Cabe mencionar que la corriente gaseosa 607 se desecha a la atmósfera, y la 304 se manda a la TEE-103 la cual separa la corriente en 304.1 y 304.2, las cuales pasan por la bomba P-101A y P-

Figura

para

respectivamente,

101B



6.17, Figura 6.17 Bomba P-101A/B

calcularlas se les especifica la presión de las corrientes de salida, las cuales son llamadas 304.3 y 304.4, que después se alimentan al mezclador MIX-101, la corriente de salida se le nombro como agua a EC-101.

Después de haber simulado la sección No. 4 de la planta se prosigue a la simulación de la sección No. 3 "Pretratamiento de carga al mutador de CO de alta temperatura", está sección es la encargada de purificar la corriente de gas natural previamente precalentada en la sección No.4.

Se comienza con la simulación del reactor R-101 al cual se le alimenta la corriente 106 proveniente del intercambiador de calor E-107. En este reactor se convierte el dióxido de azufre en  $H_2S$  esto se logra mediante la siguiente reacción:

$$SO_2 + H_2 \rightarrow H_2S + O_2 \dots \dots \dots (38)$$



Para poder simularlo se comienza con agregar un reactor del tipo de conversión y especifican las se corrientes de entrada y salida, las corrientes de salida son 106.1 y 106.2, Figura 6.18.

🗏 R-101 - Reactor R	3-101	
Design Connections Parameters User Variables Notes	Name R-101 Injets Vapour Outlet 106 106.1	<b>→</b>
	Energy (Optional)	• •
Design React	tions Rating Worksheet Dynamics	,
Delete	OK	Ignored

Figura 6.18 Reactor R-101

Después se regresa al Administrador de Base del Sistema "Simulation Basis Manager", se despliega la sección de Reacciones Figura 6.19, después se va a la pestaña de agregar reacción, se despliega una ventana en la cual pregunta se nos

cinética de reacción, se

Simulation Basis Manager
Reactions       View Rgn         Add Bxn       Delete Rxn         Delete Rxn       Copy Rxg         Add Comps       Add to FP
Components Fluid Pkgs Hypotheticals Oil Manager Reactions Component Maps User Properties
Enter EVT Environment Extend Simulation Basis Manager Enter Simulation Environment

la Figura 6.19 Colocación de paquete de reacciones

eligió una reacción de conversión (la cuál consiste en especificar además de la

estequeometría, el componente base, la fase en que se realiza la reacción y una ecuación polinómica para calcular la conversión en función de la temperatura de la reacción. Sin embargo

<u>×</u>	Conversion Reaction: Ro	m-5	- • •
Г	Stoichio <u>m</u> etry Info		
	Component	Mole Weight	Stoich Coeff
	S02	64.063	-1.000
	H2S	34.076	1.000
	Oxygen	32.000	1.000
	Hydrogen	2.016	-1.000
	**Add Comp**		
	Balance	Balance Error Reaction Heat (25 C)	0.00000 2.8e+05 kJ/kgmole
~	Stoichiometry Basis		
	Delete <u>N</u> ame	Rxn-5	Ready

Figura 6.20 Ventana para la introducción de reacción 5

ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA RECONFIGURACIÓN DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ | 104



si la conversión es independiente de la temperatura se especifica la conversión con solo el término constante del polinomio función de la temperatura), por ello se elije en la pestaña de "Basis" al SO<sub>2</sub>, como componente base para la conversión, eligiendo una conversión del 100%, derivado de que se deseaba convertir todo el SO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>S, después se dio clic en agregar reacción, posteriormente aparece una pantalla como la que se muestra en la Figura 6.20.

En esta ventana se seleccionan los componentes que participaran en la reacción, y el simulador calcula el peso molecular, se introduce el coeficiente estequeometrico dependiendo de si se trata de un reactivo o de un producto, el signo (+) identificaba los productos y el (-) los reactivos. Una vez que se especificaron la reacción se cerró la ventana y en el Administrador de Bases de la Simulación se le dio clic en el botón de Agregar Set, este despliega una ventana que lleva por nombre Reacción Set, se le da clic en la parte que lleva por nombre Lista Activa y se elige la reacción 5 que es la que se acababa de crear.

Las corrientes de salida del reactor se alimentaron al mezclador MIX-102 para dar como resultado la corriente 106.3, esta corriente se ingresó al reactor R-102, este reactor es un reactor PFR o flujo tapón, la corriente de salida de este reactor es la 108. En este reactor se lleva a cabo la reacción:

$$ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O \dots \dots \dots (39)$$

La reacción se agrega de la misma forma que la anterior, como se muestra en la siguiente Figura 6.21.

🕅 Kinetic Reaction	: Rxn-6				
Stoichio <u>m</u> etry and	Rate Info				
Component	Mole Wt.	Stoich Coeff	Fwd Order	Rev Order	
Oxide Zincs*	81.390	-1.000	1.00	0.00	
H2S	34.076	-1.000	1.00	0.00	
Zinc Sulpide	97.400	1.000	0.00	1.00	
H20	18.015	1.000	0.00	1.00	
**Add Comp*					
1					
Delever	Balance Error		0.00000		
<u>Ba</u> lance	Reaction Heal	t (25 C)	<empty></empty>		
Stoichiometry	Basis Para	meters			
Delete	Name Rxn-6	5		Ready	
	,				

Figura 6.21 Introducción de reacción 5

ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA RECONFIGURACIÓN DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ | 105



La corriente 108 entra a la TEE-104 y se divide en las corrientes 108 A y 108B, la corriente 108 A es enviada al Diagrama 1, mientras que la 108B es enviada al Diagrama 2.

El reactor R-103 (mutador de CO de alta temperatura), no fue simulado aun porque se desconocían las corrientes de alimentación ya que estas provenían de los Diagramas 1 y 2 que aún no habían sido simulados.

Se continúa con la simulación y ahora llega el momento de simular el diagrama No. 1 que lleva por nombre "**Reformación con vapor Tren I de recuperación de** calor de los gases de combustión".

Se comienza a simular a partir de la corriente de alimentación Gas combustible de la refinería, a esta corriente únicamente se le especifica el flujo volumétrico, esta

entra a la TEE-105 y divide en se las corrientes 504 V D104.1. La corriente 504 se alimenta al separador D-108 que la separa en 504 A (Vapor) D104.3 V (Líquido).Figura 6.22



Figura 6.22 Separador D-108

La corriente 504A se divide en la TEE-106 para formar las corrientes 504B y 504.1A la corriente 504A entra en el mezclador MIX-103, donde se mezcla con la corriente 502A para dar como resultado la corriente llamada "Reformador", que es alimentada a la TEE-107, que da como resultado las corriente D-104.2 y 9A.



Se dispuso a simular el H-101 o reformador catalítico, para poder hacerlo se consultó diversos manuales y tutoriales, ya que no existe tal cual ese equipo en el simulador ASPEN-HYSYS, se dispuso a simularlo como se explica a continuación.

Se nombra el Set de Reacción como Reformador 2, como se muestra en la figura 6.23.

Derivado de este	ERV-100 - Reform	nador 2		
reactor se obtienen	Reactions	Equilibrium Reaction Details	- Desetion	
las corrientes 1A y	Details Results	Stoichiometry      Basis	C Keq C App	roach View Rxn
2A. Estas		Stoichiometry Info		
_		Component	Mole Wt.	Stoich Coeff
corrientes son		CO	28.011	-1.000
		H20	18.015	-1.000
alimantadaa al		C02	44.010	1.000
alimentauas ai		Hydrogen	2.016	1.000
		**Add Comp**		
reactor en serie		Delev	···· [	0.00000
		Balar	ICE Effor	0.00000
CRV-100, el cual			ation Heat (25 C)	-4. Te+04 KJ7Kgmole
es un reactor de	Design Reacti	ons Rating Worksheet Dyna	mics	
conversión en el	Delete		OK	Ignored

cual el monóxido Figura 6.23 Primer reactor del reformador H-101 A/B

de carbono y el hidrógeno reaccionan dando agua y el metano, como se muestra en la siguiente reacción:

 $CO + 3H_2 \rightarrow H_2O + CH_4 \dots \dots \dots (40)$ 

Se instala un reactor del tipo equilibrio (el cual se basa en la estequiometria de la reacción y requiere conocer la relación entre la constante de equilibrio y la temperatura), al cual entraba la corriente 500A, esta corriente es conocida por el balance de materia y energía, se introduce la reacción que se muestra a continuación:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \dots \dots \dots \dots (41)$$



9A La corriente es igualmente alimentada al reactor CRV-100. dando como resultado las corrientes 3A y 4A, la reacción fue llamada reacción 4 y en reacción set se le llamo Reformador 3, como se muestra en la figura 6.24.

Reactions	Conversion Reaction Details			
Details	Reaction Set Reformador 3	▼ <u>R</u> eact	ion Rxn-4 💌	
Results		C Conversion %	<u>V</u> iew Reaction	
	Component	Mole Wgt.	Stoich Coeff	
	CO	28.011	-1.000	
	Hydrogen	2.016	-3.000	
	H20	18.015	1.000	
	Methane **Add Comp**	16.043	1.000	
	Balan Reac	ice Error tion Heat (25 C)	0.00000 -2.1e+05 kJ/kgmole	
Design Read	tions Rating Worksheet Dyr	namics		

Figura 6.24 Segundo reactor del H-101 A/B

Las corrientes 3A y 4A entran al reactor ERV-101, al igual que la corriente 803A, solo que esta corriente no estaba aún calculada por el simulador por lo cual se simula desde la corriente 800A, que es la corriente de alimentación de aire proveniente de la atmósfera, conocida por el balance de materia y energía.

Esta corriente entra al compresor C-101A la corriente de salida de este es la

corriente 800 Figura 6.25, para calcular este compresor se le especifico la temperatura, presión y flujo másico de la corriente de entrada, y presión de la la corriente de salida.



Figura 6.25 Compresor C-101A



La corriente 800 es alimentada al intercambiador E-105 I-A Figura 6.26, cuyas corrientes de entrada y salida por la coraza son las 855A Y 856A, por tubos la 800 y 800.1. Las corrientes por la coraza son conocidas por el balance de materia y energía. Para poder simularlo se especificaron la presión de las corrientes por tubos y el flujo másico de la corriente 856 A.



Figura 6.26 Intercambiador E-105-I-A

La corriente 800.1 es alimentada al intercambiador de calor E-105-II-A Figura 6.27 La entrada de corrientes por tubos es la 800.1 y la 803A, por coraza son las corrientes 853A y 854A. Para poder simularlo se especificaron la presión de la



Figura 6.27 Intercambiador E-105-II-A

ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA RECONFIGURACIÓN DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ | 109



La corriente 803A, se alimentó al reactor ERV-101 para dar como resultado las corrientes 5A y 6A. En este reactor se llevó a cabo la reacción siguiente:

$$CH_4 + H_2 O \rightarrow CO + H_2 \dots \dots \dots (42)$$

Esta reacción se ingresa al reactor como reacción 1, al momento de introducir la

reacción al simulador se hizo diferente, esto debido a que se trata de una reacción reversible por lo cual en la ventana de reaction set, en la parte de lista activa se agregaron dos reacciones la Reacción 40 y 42, Figura 6.28.

🕴 Reaction Set: Reformador 1		- • 💌
Name Reformador 1		
Set Info	Equilibrium Ready Independ	Advanced
Active List OK Rxn-1 Z Rxn-2 Z <empty></empty>	Inactive List	Operations Attached ERV-101
View Active	View Inactive	
Make Inactive -≥	≤- Make Active	

Figura 6.28 Colocación de la reacción para el Reactor I

Finalmente el reactor queda simulado como se muestra en la Figura 6.3.

ERV-101 - Reformat	lor1	- • •
Design Connections Parameters User Variables Notes	Name ERV-101	utlet
	Energy (Optional)	let
Design Reactions	Rating Worksheet Dynamics	

Figura 6.30 Tercer reactor del H-101A/B

Finalmente para alcanzar la composición indicada a la salida del reformador H-101A, se agrega un reactor tipo YieldShift (modela reactores usando tablas de



datos para desarrollar cálculos o pueden usarse para reactores que no tienen modelos), que lleva por nombre Yield-Shift 101, a este reactor se le alimenta las corrientes 5A Y 6A, la corriente de salida es la corriente 7A.

Para simularlo se va a la pestaña de Configurar Modelo y se elige le parámetro de diseño, en este caso se elige el tiempo de reacción al interior del reactor. Una vez que se hubo especificado ese parámetro, se va a la pestaña de composición



Figura 6.31 Composición de las corrientes en el cuarto reactor

de cambio, en ese lugar se manipulan las especificaciones de los rendimientos de los componentes base, utilizando el porcentaje de conversión, como se muestra en la figura No. 6.31.

Después se va a la parte de cambios base, donde se manipulan las variables de diseño, una vez que se realiza esto, se da clic en normalizar todas las bases de cambio, como se muestra en la Figura 6.32 y 6.33.

<ul> <li>→ Design Data</li> <li>→ Base Yields</li> <li>→ Base Shifts</li> <li>→ Efficiencies</li> <li>→ Base Shifts</li> </ul>	in ax urrent	000:00:2.00		
Base Yields M. Base Shifts Cu Efficiencies Ba	ax urrent	000:00:8:00		
Base Shifts Cu Efficiencies Ba	urrent			
- Efficiencies Ba	an with	000:00:20.00		
	ase	000:00:2.00		
⊞- Results   Cι	ur_adj	000:00:8.00		
Ba	ase_adj	000:00:2.00		
		DesignVar_0 (Range 1)		-
i-F	entane	0.0000		
n-l	Pentane	0.0000		
n-l	Hexane	0.0000		
n-l	Heptane	0.0000		
le.	l	0.0000		
	Edit Selected Ba	ise Shift <u>N</u> ormalize /	All Base Shifts	Erase All Base Shifts
Design Model Config	Composition	Shift Property Shift	Worksheet Dynam	ics

Figura 6.32 Ventana de parámetros del cuarto reactor



YieldShift-101	Name VieldSki8.101	
Design Connections Parameters User Variables Notes Data Model	Feed Streams       5A       6A <empty>   Make-up Energy Stream (Optional)</empty>	Product Stream 7A Energy Stream (Optional)
Design Model	ConfigComposition ShiftProperty Shift	Worksheet Dynamics
Delete	OK	🗍 Ignored

Figura 6.33 Cuarto reactor en el H-101 A/B

La corriente de salida 7A, se alimenta al enfriador E-100, cuya salida es la 850A, para simular este enfriador se especifica la temperatura, presión y flujo másico de la corriente 850A.

La corriente 850A se alimenta al E-101A por los tubos, la corriente de salida por estos mismos es la 851A, mientras que por la coraza entra la corriente 110A y

sale la 111A. Para poder simularlo se especifica la temperatura de la corriente 111A, la presión y flujo másico de 110A, Figura 6.34.

a	I⊐ E-101 A		
e	Design Connections	Iube Side Inlet Name E-101 A Sh	nell Side Inlet
a	Parameters Specs User Variables	Tube Side	<u></u>
a	Notes	Tubeside Flowsheet         Shellside Flowsheet           Case (Main)         Case (Main)	
a		Tube Side Dutlet	nell Side Outlet
o		Image: BS1A     Image: State	I1A nell Side Fluid P <u>kg</u>
·,		Basis-1 💌 B	asis-1
	Design Rating	Worksheet Performance Dynamics HTFS - TASC HTFS+- Tasc+	
	Delete	OK	Update [gnored]

Figura 6.34 Intercambiador E-101A



La corriente 851A de salida del E-101A, se alimenta al E-102A, por los tubos, mientras que la corriente de salida por estos es la 852A, por la coraza ingresa la corriente 115A y sale la 116A, ambas conocidas por el balance de materia y energía. Pero aún no habían sido calculadas por el simulador así que se simulo el D-101A.

Para simular este tambor de vapor se parte de que corrientes se alimentan а este. estas las son 707A. corrientes 608A, 609A, mientras que las corrientes de salida son las 600A, 712A, y 701A y 702A.





Las últimas dos

corrientes se unifican como una sola ya que tienen la misma composición y condiciones de operación, a esta se le llama 702. La corriente 707A es conocida ya que fue calculada por el simulador en el E-108, la corriente 608A y 609A son conocidas por el balance de materia y energía al igual que las corrientes de salida. Por lo cual se comenzó con especificar la composición de 609A, 702 y 608A. Posteriormente se especifica la temperatura, presión y flujo másico de 609A, 702, el flujo másico de 712A y finalmente el de 600A, Figura 6.35.

La corriente 702 es pasada a través del E-114, para obtener la corriente a la temperatura indicada por el balance de materia y energía, la corriente de salida de este es la 702M, a la cual se le especifica temperatura y presión, la corriente resultante es pasada a través del TEE-110 y dividida en las corrientes 701A y 702A.



#### Posteriormente la corriente 701A es alimentada al E-104A, por la coraza

obteniéndose como corriente de salida la 608A, mientras que por tubos se alimenta la corriente 854A, para salir la 855A.La corriente 855 А había sido va calculada por el simulador anteriormente, al igual que el resto de se tuvo no que

🕮 E-104 A	
Design Connections Parameters	Tube Side Inlet         Name         E-104 A         Shell Side Inlet           Image: Side Inlet         701A         Image: Side Inlet         Image: Side Inlet
Specs User Variables Notes	Tube Side Shell Side Shell Side Case (Main)
	Tube Side Outlet     Shell Side Outlet       855A     ▼       Tube Side Fluid Pkg     Shell Side Fluid Pkg       Basis-1     ▼
- Design Rating	
Delete	OK

las corrientes por tanto Figura 6.36 Intercambiador E-104 A

especificar nada, Figura 6.36.

El tambor de vapor lleva un control de calor en su interior que es implementado por un enfriador llamado E-111 A, debido a que no existe un equipo así en ASPEN-HYSYS, se toma como un enfriador aparte.

La corriente 111 A es alimentada al TEE-108 y dividida en dos corrientes la E111.1.A y E111.2.A la corriente E111.1.A es alimentada al enfriador E-111A para

dar como corriente de salida la 610 A. Mientras que la corriente E111.2A alimentada al es mezclador MIX-105.

La corriente 110A. proviene del MIX-104, el cual mezcla la corriente

108A, 602A y el N<sub>2</sub>.

I⊐ E-102			
Design Connections	<u>I</u> ube Side Inlet 851A	Name E-102	Shell Side Inlet
Parameters Specs User Variables Notes	Tube Side Tubeside Flowsheet Case (Main) • Tube Side Outlet (\$52A • Tube Side Fluid <u>Pkg</u> Basis-1 •	Shell Side Shellside Flowsheet Case (Main)	Shell Side Outlet 1164  Shell Side Fluid Pkg Basis-1
Design Rating	Worksheet Performance Dynam	ics   HTFS - TASC   HTFS +- Tasc+   K	Update Ignored

Figura 6.37 Intercambiador E-103A



Al intercambiador E-103 A, se alimenta por tubos las corrientes 852A y 853A mientras que por coraza las 600A y 601A.

La corriente 852A ya se conocía anteriormente había sido por que calculada por el simulador. la corriente 600A había sido calculada por el simulador en el tambor de vapor por lo cual solo se especifica la presión



la corriente 601A Figura 6.38 Intercambiador E-102

Figura 6.37.Esta última

de

corriente se ingresa al enfriador E-103, dando como resultado la corriente 601.A que posteriormente se alimenta a la TEE-111, dando como resultado las corrientes 602A y 603A. La corriente 602 A se alimenta al MIX-104.

Al mezclador MIX-105 son alimentadas las corrientes 610 A y la E111.2.A para dar como resultado la corriente 115 A que es alimentada al E-102A.

A este intercambiador de calor se le alimentan por la coraza las corrientes 115 A y 116 A, y por tubos las corrientes 851 A y 852 A. La corriente 851 A es ya conocida por el cálculo





ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA RECONFIGURACIÓN DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ | 115



en el simulador, al igual que la corriente 115 A, por tanto solo se especifica la temperatura y presión de la corriente 852 A, mientras que solo el flujo másico 116 A, Figura 6.38.

La corriente 116 A se alimenta al reactor de cambio YieldShift -100. Este reactor es implementado como parte del reformador catalítico H-101, del cual se obtiene como resultado la corriente 8A, este reactor se simula de la misma manera que el YieldShift-101, Figura 6.39.

La corriente de salida 8A, se alimenta al calentador E-101, el cual se utiliza para alcanzar la temperatura de salida indicada en el balance de materia y energía, de este calentador se obtiene la corriente 200A, que es alimentada al intercambiador E-106A.

Al intercambiador E-106A se alimenta la corriente 200 A por tubos para dar a la salida de este la corriente 201 A, y por coraza las corrientes 702 A y 609 A. Todas las corrientes son conocidas por sus cálculos previos en el



Figura 6.40 Intercambiador E-106A

simulador a excepción de la corriente 201 A, por lo cual a esta se le especifica, presión temperatura y flujo másico, Figura 6.40.

La corriente 856A es alimentada al compresor C-102 A, para dar como resultado la corriente 856A.1. Como no se alcanza la temperatura indicada por el balance se colocó un enfriador el E-105.



Una vez que se hubo calculado el Diagrama No. 1 se prosigue a simular el Diagrama No. 2 "**Reformación con Vapor Tren II de Recuperación de Vapor de Ios Gases de Combustión**".

A este diagrama se le alimenta la corriente 504 B, proveniente de la TEE-105 en el diagrama No. 1, esta se alimenta al MIX-106 y se mezcla junto con las corriente 502B, para dar la corriente 504.2B, la cual es separada en el TEE-112, para dar las corrientes D-104.4 y 9B.

La corriente 9B, es alimentada al reformador catalítico H-101B, específicamente al reactor ERV-100-2, de esta parte en adelante se sigue el mismo procedimiento que en el Diagrama 1 para la simulación de las corrientes. La única diferencia que existe al momento de simular este tren paralelo fue que la corriente de salida del enfriador E-116, llamada 856.2, se envía al mezclador MIX-115 donde se mezcla con la corriente 856P, ubicada en el diagrama No.1.

Lo mismo ocurre con la corriente 712B, que se envía al D-102. Este equipo no se

explicó su simulación anteriormente ya que se necesitaba de esta corriente para poder hacerlo. Este separador tiene como entradas de alimentación las corrientes 712A y 712B, para dar como resultado las corrientes 613 (Vapor) y a E-



Figura 6.41 Separador D-102

113(Líquido) Figura 6.41. La corriente 613 es enviada al diagrama 6, mientras que la corriente a E-113, es alimentada al enfriador E-113, dando como resultado la corriente 714 que es la corriente de agua residual al drenaje. Para poder resolver el E-113 se especifica la temperatura y presión de la corriente 714.



Una vez que ya se había resuelto el Diagrama No. 1 y 2, se puede continuar con la resolución del Diagrama No. 3.

Las corrientes que hacían falta para poder resolver el Reactor R-103 son las corrientes 201A y 201B, las cuales provenían de los intercambiadores A y B. Estas corrientes son alimentadas al MIX-109, para dar como resultado la corriente 201.Esta corriente se alimenta al reactor Yieldshift, en este reactor se lleva a cabo la reacción:

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \dots \dots (43)$$

Este reactor se simula de la misma manera que sus predecesores, Figura 6.42 La corriente de salida de este reactor es la 202, que es dirigida al E-107 en el Diagrama 4.



Figura 6.42 Reactor 2

Una vez que habían sido calculados los primeros 4 diagramas se prosiguió a simular el Diagrama No. 5, que es consistente en **"Purificación del hidrógeno Producto"**. Para simular este diagrama se comienza por simular el D-104, que es un separador de líquidos y gases de desfogue.



A este tanque ingresan provenientes de los diagramas 1 al 4. Estas son las corrientes D-104.3, D-104.4, D-104.2 y D-104.1 y D-105L, todas calculadas con anterioridad por el simulador. La corriente D-104.2 que proviene del TEE-105 se le especifica el flujo volumétrico. Las



Figura 6.43 Tanque D-104

corrientes de salida de este separador son Refinería 1 y Refinería 2.

La corriente refinería 2 se alimenta a la bomba P-102A/B, que tiene como corriente de salida la corriente que lleva por nombre "refinería 3", a esta se le especifica la temperatura para poder calcularla, Figura 6.44.

Design	N D 102 A /D	
C I	Name P-102 A/B	
Connections		
Parameters		Outlet
Curves	Injet	refineria 3 📃 💌
Links	refineria 2	► ►
User Variables	( <b>&gt;</b> )	
Notes		
	Energy bomba p-102	Fluid <u>P</u> ackage Basis-1
Design Rating W	orksheet Performance Dynamics	
Delete	OK	🔽 🔽 On 🔲 Ignored

Figura 6.44 Bomba P-102 A/B



La corriente 210 proveniente del D-107 en el diagrama No. 4, se alimenta a la



la misma manera que sus anteriores como se muestra en las Figura 6.45.

Las corrientes de salida son la 400 y 500, a las cuales se les especifica la temperatura y presión para poder resolver el separador, Figura 6.46.

💶 PE-201							
Design	Split Fractions (Over	heads/Bottoms)					
Connections		400	500	▲			
Connections	H20	0.0001	0.9999				
Parameters	CO2	0.0000	1.0000				
Solits	CO	0.0000	1.0000				
	Hydrogen	0.8800	0.1200				
TBP Cut Point	Nitrogen	0.2000	0.8000				
User Variables	Oxygen	0.0000	1.0000				
Notos	Methane	0.0030	0.9970				
NULES	Ethane	0.0000	1.0000	<b>-</b>			
Design Rating Worksheet Dynamics							
Delete OK I Ignored							

Figura 6.46 Determinación de las fracciones de composición



La corriente 400 se alimenta a la C-103 A/B para dar como resultado la corriente 401, la cual para poder resolverla se manipula en la pestaña de parámetros de diseño la eficiencia poli trópica y el duty, Figura 6.47.

La corriente 500 se divide en el TEE-117 en la corriente 500A y 500B que son enviadas al H-101A y B en el diagrama 1 y 2 respectivamente.

La corriente 401 se alimenta al enfriador E-111, que tiene como corriente de salida la corriente 402, a esta se le especifica la temperatura y presión. La corriente 402 se alimenta a la TEE-116, que da como resultado las corrientes 405 y 403.





La corriente 405 ingresa al MIX-100 junto con la corriente 104 para dar la 105

antiguamente calculada por el simulador. Mientras que la corriente 403 fue el hidrógeno producto final.

Finalmente solo resta

simulación

del

la







Diagrama No. 6 **"Sistema de Vapor y Condensado"**, este diagrama unifica el sistema de vapor de los 5 diagramas previos. Por lo cual solo resta calcular los equipos que aún no han sido simulados como el EC-101 y EC-102.

Para ello se partió del mezclador MIX-110, el cual mezcla las corrientes 603A y B, proveniente del E-103A y B, el cual da como resultado la corriente 603M, que se vuelve a ingresar al mezclador MIX-111, junto con la corriente 650, la cual es el Vapor a alta presión de la refinería, son mezcladas para dar la corriente 650M. Esta se mezcla con la corriente 777 que proviene del E-106 en el diagrama No. 4, y se alimenta al TEE-118, dividiéndose en la corriente 704 y 777.2. La mezcla ocurre en el MIX-112, para dar la corriente 703M que es alimentada al calentador EC-101, para dar como resultado la corriente 604, este calentador se simula especificando la temperatura y presión de 604, Figura 6.48.

La corriente 604 se alimenta a la TEE-119, para dar como resultado las corrientes 605 y 606, para calcular este equipo se especifica el flujo másico de la corriente 605.La corriente 605 es el vapor a presión media que es alimentado a la refinería, mientras que 606 es el vapor utilizado como motor de los compresores.

El mezclador MIX-113 es alimentado por las corrientes 613, 618, 619 y 621 que son el vapor de los compresores, de la mezcla se obtiene la corriente 623M, la

cual es alimentada calentador ECal 102 para dar como resultado la corriente 602. este calentador se simula especificando la temperatura y de presión la corriente de salida,

Figura 6.49.



Figura 6.49 Calentador EC-102



## **CAPÍTULO VII**

## **ANÁLISIS Y RESULTADOS**

En este capítulo se presentan las tablas de resultados obtenidas como resultado de la simulación y su correspondiente comparación con las corrientes obtenidas de los datos de diseño.

Una vez que se terminó la simulación se prosiguió a revisar los resultados obtenidos, para ello se comparó los datos del balance de materia y energía con los obtenidos por el simulador ASPEN-HYSYS. Cabe mencionar que para realizar este análisis se analizaron las principales corrientes de proceso.

En las tablas que se enlistan a continuación se mostrara el balance de materia y energía y será representado siempre con una **T** al lado de la corriente, mientras que los cálculos realizados por el simulador serán representados por una **H**.

Número de Corriente	100T	100H	104T	104H	105T	105H
Fase	G	G	G	G	G	G
Tipo	Gas	Gas	Gas	Gas	Gas	Gas
	Natural	Natural	Natural	Natural	Natural	Natural
Condiciones de						
Operación						
Temperatura (°C)	20	20	20	19.4	19	19.26
Presión (kg/cm2)	35.4	35.4	34.3	34.3	34.3	34.3
Flujo másico (kg/h)	17648	17648	17164	17164	17222	17221
Flujo molar	960	960.3	934	934	962	961.9
(kmol/h)						
Componentes						

#### Tabla 7.0 Tabla comparativa de corrientes 100 a la 105



(%mol)						
CO2	0.80	0.8	0.80	0.8	0.78	0.78
CO	0.00	0	0.00	0	0.00	0
H2	0.00	0	0.00	0	2.91	2.9
H2O	0.00	0	0.00	0	0.00	0
N2	1.02	1.02	1.02	1.02	1.00	1.00
O2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	86.10	86.11	86.10	86.11	83.59	83.61
C2	10.50	10.50	10.50	10.50	10.19	10.20
C3	1.18	1.18	1.18	1.18	1.15	1.15
IC4	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
NC4	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
IC5	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
NC5	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04
NC6	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
SO2	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002

En la tabla No. 7.0 se observa las corriente 100 de alimentación al proceso según el balance de materia y energía, y el cálculo obtenido por el simulador, observamos que las condiciones de operación son iguales en ambas. Analizando el resto de las corrientes observamos que existen variaciones prácticamente despreciables en las condiciones de operación y en las composiciones.

Número de Corriente	106T	106H	108A/B T	108A/B H
Fase	G	G	G	G
Tipo	Gas	Gas	Gas	Gas

ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA RECONFIGURACIÓN DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ | 124

# CAPITULO VII

ANÁLISIS Y RESULTADOS



	Natural	Natural	Natural	Natural
Condiciones de				
Operación				
Temperatura (°C)	375	375	375	375
Presión (kg/cm2)	34	34	33.2	33.2
Flujo másico (kg/h)	17222	17221	8611	8611
Flujo molar (kmol/h)	962	961.9	481	481
Componentes (%mol)				
CO2	0.78	0.78	0.78	0.78
CO	0.00	0	0.00	0
H2	2.91	2.9	2.91	2.9
H2O	0.00	0	0.00	0
N2	1.00	1.00	1.00	1.00
O2	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	83.59	83.61	83.59	83.61
C2	10.19	10.20	10.19	10.20
C3	1.15	1.15	1.15	1.15
IC4	0.11	0.11	0.11	0.11
NC4	0.17	0.17	0.17	0.17
IC5	0.04	0.04	0.04	0.04
NC5	0.03	0.04	0.03	0.04
NC6	0.03	0.03	0.03	0.03
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.0004	0.0004	0.00	0.00
SO2	0.0002	0.0002	0.00	0.00

En esta tabla 7.1 observamos a la corriente 106 que es alimentada al intercambiador E-107, esta corriente no presenta variación en las condiciones de operación, mientras que en cuanto a la composición las variaciones son mínimas.



En cuanto a las corrientes paralelas 108A/B que se encuentran a la salida de la TEE-104, se observa el mismo comportamiento que el de la corriente 106.

### Tabla 7.2 Tabla comparativa de corrientes 110-116

Número de	110A/B T	110A/B H	116A/BT	116A/BH
Corriente				
Fase	G	G	G	G
Tipo	Gas de	Gas de	Gas de	Gas de
	alimentación	alimentación	alimentación	alimentación
Condiciones de				
Operación				
Temperatura (°C)	347	349.2	560	613.6
Presión (kg/cm2)	32	32	29	29
Flujo másico (kg/h)	38859	38859	38859	38859
Flujo molar	2160	2160	2160	2160
(kmol/h)				
Componentes				
(%mol)				
CO2	0.17	0.17	0.17	0.17
CO	0.00	0	0.00	0.00
H2	0.65	0.65	0.65	0.65
H2O	77.73	77.73	77.73	77.73
N2	0.22	0.22	0.22	0.22
O2	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	18.61	18.62	18.61	18.61
C2	2.27	2.27	2.27	2.27
C3	0.26	0.26	0.26	0.26
IC4	0.02	0.02	0.02	0.02
NC4	0.04	0.04	0.04	0.04
IC5	0.01	0.01	0.01	0.01
NC5	0.01	0.01	0.01	0.01

**CAPITULO VII** ANÁLISIS Y RESULTADOS



NC6	0.01	0.01	0.01	0.01
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00

En la tabla No. 7.2, observamos a las corrientes paralelas 110A/B las cuales son obtenidas de los mezcladores MIX-104 y MIX107, respectivamente, en estas corrientes lo único que varía en cuanto a sus condiciones de operación es la temperatura, mientras que la composición es prácticamente la misma. En cuanto a las corrientes paralelas 116A/B localizadas a la salida de los intercambiadores E-102 A/B, se observa una evidente variación de la temperatura, esto pudo deberse a que en esta simulación no se incluyeron controladores, como en este caso fue el control de temperatura ubicado en la corriente 111A, a través de una válvula que es abierta o cerrada dependiendo de la temperatura. En cuanto a su composición esta es la misma.

Tabla 7.3	Tabla c	omparativa	de corriente	200-201

Número de Corriente	200A/B T	200A/B H	200A/B P	201T	201H
Fase	G	G	G	G	G
Tipo	Gas	Gas	Gas	Gas	Gas
	reformado	reformado	reformado	reformado	reformado
Condiciones de					
Operación					
Temperatura (°C)	810	147.9	810	345	345
Presión (kg/cm2)	24.9	24.9	24.9	24.7	24.7
Flujo másico (kg/h)	38859	38859	38859	77718	77717
Flujo molar	2931	2926	2926	5861	5853
(kmol/h)					

**CAPITULO VII** ANÁLISIS Y RESULTADOS



Componentes					
(%mol)					
CO2	6.20	6.23	6.23	6.20	6.23
CO	7.08	7.15	7.15	7.08	7.15
H2	43.73	43.7	43.7	43.73	43.70
H2O	38.07	38.03	38.03	38.07	38.03
N2	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
O2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	4.75	4.73	4.73	4.75	4.73
C2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

En esta tabla 7.3 observamos a las corrientes paralelas 200A/B, las cuales se encuentran a la salida del YieldShift-100 y del YieldShift-100-2. Como podemos observar la corriente a la salida del reactor tiene composiciones similares a las indicadas por el balance, lo único que varía es la temperatura en las condiciones de operación, esta es menor a la indicada, por lo cual se introdujeron los calentadores E-101 y E-101-2, para lograr la temperatura indicada en el balance. La variación de la temperatura a la salida de este reactor pudo deberse a que se simularon los reactores como un conjunto simulando ser el reformador catalítico H-



101A, por lo cual no se opera de la misma forma, variando así los parámetros de temperatura y presión.

En esta tabla igualmente observamos la corriente 201, que se localiza a la entrada del reactor R-103, en esta observamos que las condiciones de operación y las composiciones son prácticamente las mismas.

Número de Corriente	201A/B T	201A/BH	202T	202H
Fase	G	G	G	G
Tipo	Gas	Gas	Gas de	Gas de
	reformado	reformado	cambio	cambio
Condiciones de				
Operación				
Temperatura (°C)	345	345	400.5	400
Presión (kg/cm2)	24.7	24.7	24	24
Flujo másico (kg/h)	38859	38859	77718	77718
Flujo molar (kmol/h)	2931	2926	5861	5805
Componentes (%mol)				
CO2	6.20	6.23	11.39	11.80
CO	7.08	7.15	1.89	1.83
H2	43.73	43.70	48.92	48.76
H2O	38.07	38.03	32.88	32.70
N2	0.16	0.16	0.16	0.16
O2	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	4.75	4.73	4.75	4.75
C2	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla 7.4 Tabla comparativa de corriente 201-202

#### **CAPITULO VII** ANÁLISIS Y RESULTADOS



0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00
	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	0.00         0.00           0.00         0.00           0.00         0.00           0.00         0.00           0.00         0.00           0.00         0.00           0.00         0.00           0.00         0.00	0.00

En esta tabla 7.4 observamos a las corrientes paralelas a la salida de los intercambiadores E-106A/B, en estas las condiciones de operación son las mismas lo único que varía es el flujo molar esto debido a las ligeras variaciones en la composición. Analizando la corriente 202 localizada a la salida del reactor R-103 observamos el mismo comportamiento que el de las corrientes 201A/B.

Número de	203T	203H	205T	205H	205P
Corriente					
Fase	G	G	G	G	G
Tipo	Gas	Gas	Gas de	Gas de	Gas de
	reformado	reformado	cambio	cambio	cambio
Condiciones de					
Operación					
Temperatura (°C)	319	317.3	160	160	160
Presión (kg/cm2)	23.9	23.9	23.5	23.79	23.6
Flujo másico (kg/h)	77718	77718	70684	77718	71219
Flujo molar	5861	5805	5471	5805	5445
(kmol/h)					
Componentes					
(%mol)					
CO2	11.39	11.80	12.20	11.80	12.580
CO	1.89	1.83	2.02	1.83	1.960
H2	48.92	48.76	52.42	48.76	51.990

Tabla 7.5 Tabla comparativa de corriente 203-205

ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA RECONFIGURACIÓN DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ | 130 ANÁLISIS Y RESULTADOS

CAPITULO VII



H2O	32.88	32.70	28.09	32.70	28.24
N2	0.16	0.16	0.17	0.16	0.17
O2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	4.75	4.75	5.09	4.75	5.06
C2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Aquí en la tabla No. 7.5 observamos a la corriente 203 que se localiza a la salida del intercambiador E-107, aquí las condiciones de operación son muy parecidas, lo único que varía ligeramente es la temperatura y el flujo molar, las composiciones varían igualmente, pero dicha variación es prácticamente despreciable.

En esta misma tabla se localiza la corriente 205 cuya ubicación está a la salida del E-108, esta corriente varía en su resultado, como se explicó en el Capítulo VI debido a que no se simulo el intercambiador con el control de nivel que lo que hacía era recircular una parte de la corriente de alimentación, para lograr la misma composición, por ello se agregó el separador de composición D-109, de ahí se obtiene la corriente 205P, cuyas composiciones y condiciones de operación son muy parecidas a la corriente 205T del balance.

ANÁLISIS Y RESULTADOS

CAPITULO VII



Tabla 7.6 Tabla comparativa de corriente 208-301

Número de	208T	208H	210T	210H	301 T	301 H
Corriente						
Fase	G	G	G	G	L	L
Tipo	Gas de	Gas de	Gas de	Gas de	Condensad	Condensad
	cambio	cambio	cambio	cambio	o de	o de
					Proceso	Proceso
Condiciones						
de Operación						
Temperatura	70	70	35	35	160	160
(°C)						
Presión	22.9	22.9	22.6	22.6	23.5	23.5
(kg/cm2)						
Flujo másico	44027	44547	43186	43716	7034	6499
(kg/h)						
Flujo molar	3991	3964	3945	3918	390	361
(kmol/h)						
Componente						
s (%mol)						
CO2	16.72	17.28	16.92	17.48	0.01	0.01
CO	2.77	2.69	2.80	2.72	0.00	0.00
H2	71.85	71.41	72.70	72.25	0.01	0.01
H2O	1.44	1.44	0.27	0.28	99.98	99.98
N2	0.24	0.24	0.24	0.24	0.00	0.00
O2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	6.98	6.95	7.07	7.03	0.00	0.00
C2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE HIDRÓGENO DE LA RECONFIGURACIÓN DE LA REFINERIA DE MINATITLAN VERACRUZ | 132



NC5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

En esta tabla 7.6 observamos la corriente 208 que se localiza a la salida del separador D-106, analizando los resultados obtenidos en el simulador observamos que las condiciones de operación en cuanto a presión y temperatura son las mismas, la variación se encuentra en el flujo másico y molar, esto puede deberse a que se trata de la misma línea de proceso derivada de la separación de la corriente 205, como se explicó en el párrafo anterior. Las composiciones son prácticamente las mismas la única que varía de forma más notable es la del CO<sub>2</sub>. El mismo comportamiento se observa en la corriente 210 localizada a la salida del D-107, la razón es la misma.

En esta misma tabla se encuentra la corriente 301, que junto con la corriente 205P se encuentran a la salida del separador de composición D-109, en esta corriente varía únicamente los flujos másicos y molares, esto puede deberse a la anexión de este equipo, pese a eso se obtienen las mismas composiciones que en el balance.

Número de Corriente	302 T	302 H	303 T	303 H
Fase	L	L	L	L
Tipo	Condensado	Condensado	Condensado	Condensado
	de Proceso	de Proceso	de Proceso	de Proceso
Condiciones				

Tabla 7.7 Tabla comparativa de corriente 302-303

**CAPITULO VII** *ANÁLISIS Y RESULTADOS* 



de Operación				
Temperatura	70	70	35	35
(°C)				
Presión	22.9	22.9	22.6	22.6
(kg/cm2)				
Flujo másico	26657	26673	841	830
(kg/h)				
Flujo molar	1480	1481	47	47
(kmol/h)				
Componentes				
(%mol)				
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00
СО	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	100.00	100.00	100.00	100.00
N2	0.00	0.00	0.00	0.00
O2	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00



En esta tabla 7.7 se observa la corriente 302 que es la corriente líquida del separador D-106, en esta corriente observamos que las condiciones de operación son prácticamente las mismas, en cuanto a las composiciones estas son iguales. También observamos a la corriente 303 que igualmente es la corriente líquida del separador D-107, aquí observamos el mismo comportamiento que en la corriente 302.

Número de	304 T	304 H	400T	400H
Corriente				
Fase	L	L	G	G
Tipo	Agua de	Agua de	Hidróg	Hidróge
	alimentación a	alimentación a	eno	no
	caldera	caldera		
Condiciones de				
Operación				
Temperatura (°C)	105	105	40	40
Presión (kg/cm2)	1.3	1.236	21.9	21.9
Flujo másico	90766	90766	5149	5089
(kg/h)				
Flujo molar		5038	2526	2494
(kmol/h)				
Componentes				
(%mol)				
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	0.00	0.00	99.90	99.89
H2O	100.00	100.00	0.00	0.00
N2	0.00	0.00	0.07	0.08
O2	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	0.00	0.00	0.03	0.03

Tabla 7.8 Tabla comparativa de corriente 304-400


C2	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00

En esta tabla 7.8 se observa la corriente 304 que se localiza en una de las salidas del tanque de agua D-103, aquí observamos que tanto las condiciones de operación como las composiciones son las mismas tanto en lo obtenido con el balance de materia como en el simulador. En esta tabla también tenemos a la corriente 400 localizada a la salida del PE-201, aquí observamos que en cuanto a la temperatura y presión se obtuvieron los mismos resultados, lo único que vario fueron los flujos másicos y molares, esto debido a que la corriente 210 es alimentada a este, esta corriente está en la misma línea de proceso que la 205, a esto se puede deber esta variación. Las composiciones son iguales.

	Tabla 7.9	Tabla com	parativa de	corriente	403-405
--	-----------	-----------	-------------	-----------	---------

Número de Corriente	403T	403H	405T	405H
Fase	G	G	G	G
Tipo	Hidrógeno	Hidrógeno	Hidrógeno	Hidrógeno
Condiciones de Operación				
Temperatura (°C)	38	38	38	38
Presión (kg/cm2)	36	36	36	36
Flujo másico (kg/h)	5092	5032	57	57



Flujo molar (kmol/h)	2498	2466	28	27.93
Componentes (%mol)				
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	99.90	99.89	99.90	99.89
H2O	0.00	0.00	0.00	0.00
N2	0.07	0.08	0.07	0.08
O2	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	0.03	0.03	0.03	0.03
C2	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00

En esta tabla 7.9 tenemos la corriente 403 que es la corriente producto de la planta, esta es una de las corrientes más importantes en el proceso ya que con base en esta fue realizada nuestra simulación, como se observa en esta tabla se obtuvieron las mismas condiciones de operación, no se obtuvo el mismo flujo no obstante el margen de error es pequeño, aunado a esto las composiciones son prácticamente iguales.



También se tiene la corriente 405 que es obtenida de la TEE-116, esta corriente como se muestra tiene prácticamente las mismas condiciones de operación y composiciones.

Tabla 7.10 Tabla comparativa de corriente 500	Tabla 7.1	0 Tabla	comparativa	de	corriente 500
---	-----------	---------	-------------	----	---------------

Número de Corriente	500T	500H	500A/BT	500A/BH
Fase	G	G	G	G
Tipo	Gas de	Gas de	Gas de	Gas de
	Escape	Escape	Escape	Escape
Condiciones de				
Operación				
Temperatura (°C)	30	22.11	30	22.11
Presión (kg/cm2)	1.3	1.3	1.3	1.3
Flujo másico (kg/h)	38037	38628	19018	19314
Flujo molar (kmol/h)	1419	1424	709	712
Componentes (%mol)				
CO2	47.06	48.09	48.09	48.09
CO	7.80	7.48	7.48	7.48
H2	24.26	23.85	23.85	23.85
H2O	0.75	0.76	0.76	0.76
N2	0.55	0.53	0.53	0.53
O2	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	19.59	19.28	19.28	19.28
C2	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00



C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00

Analizando esta tabla que contiene la corriente 500 localizada a la salida del PE-201, aquí observamos que varía la temperatura, presión y flujo másico, esta variación es mínima, lo mismo que las composiciones, estas variaciones podrían deberse a que se simulo este equipo como un separador de composición siendo que en la realidad se trata de un adsorberdor selectivo que opera con la presión como principal parámetro.

En esta tabla también tenemos a las corrientes paralelas 500A/B que resultan de la división de la corriente 500, estas corrientes presentan el mismo comportamiento de su predecesora.

Número de	502A/BT	502A/B H	504A/B T	504A/B H
Corriente				
Fase	G	G	G	G
Tipo	Gas	Gas	Gas	Gas
	combustible	combustible	combustible	combustible
Condiciones de				
Operación				
Temperatura (°C)	4.6	4.6	28	28
Presión (kg/cm2)	5.1	9.472	6	6
Flujo másico (kg/h)	242	242	0	0
Flujo molar (kmol/h)	13	13.17	0	0
Componentes				
(%mol)				
CO2	0.80	0.80	0.00	0.00

Tabla 7.11 Tabla comparativa de corriente 502-504

ANÁLISIS Y RESULTADOS

CAPITULO VII



CO	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	0.00	0.00	49.10	49.10
H2O	0.00	0.00	0.00	0.00
N2	1.02	1.02	0.20	0.20
O2	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	86.10	86.11	10.90	10.90
C2	10.50	10.50	13.10	13.10
C3	1.18	1.18	15.60	15.60
IC4	0.11	0.11	10.40	10.40
NC4	0.17	0.17	0.00	0.00
IC5	0.04	0.04	0.00	0.00
NC5	0.04	0.04	0.00	0.00
NC6	0.03	0.03	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.30	0.30
C3H6	0.00	0.00	0.40	0.40
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00

En esta tabla 7.11 observamos que para las corrientes 502A/B obtenidas de la TEE-100 el único dato de las condiciones de operación que varía es la presión, el resto de los valores es prácticamente igual a los proporcionados por el balance de materia y energía. En cuanto a las corrientes 504 A/B que son obtenidas del separador D-108 las condiciones de operación y composición son las mismas en ambas corrientes.

Tabla 7.12 Tabl	a comparativa de	corriente 600-601
-----------------	------------------	-------------------

Número de Corriente	600A/B T	600A/B H	601 A/B T	601 A/B H	601 A/B P
Fase	G	G	G	G	G
Tipo	Vapor a	Vapor a	Vapor a	Vapor a	Vapor a

\_



	presión	presión	presión	presión	presión
	media	media	media	media	media
Condiciones					
de Operación					
Temperatura	245	245	346	317.5	346
(°C)					
Presión	37	37	35	35	35
(kg/cm2)					
Flujo másico	43113	43114	43113	43114	43114
(kg/h)					
Flujo molar	2393	2393	2393	2393	2393
(kmol/h)					
Componente					
s (%mol)					
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
N2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00



H2S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

En la tabla 7.12 notamos que en el caso de las corrientes 600 A/B que se localizan a la salida de los tambores de vapor no existen variaciones apreciables entre los cálculos realizados por el balance de materia y energía y el simulador ASPEN-HYSYS. En cuanto a las corrientes 601A/B que se encuentran localizadas a la salida del E-103 A/B, en estas corrientes las condiciones de operación varían en la temperatura, por lo cual se agregó un calentador que calentara dicha corriente a la temperatura indicada por el balance, estas son las corrientes 601 A/B P.

Tabla 7.13 Tabla comparativa de corriente 602-603

Número de	602 A/B T	602 A/B H	603 A/B T	603 A/B H
Comente				
Fase	G	G	G	G
Tipo	Vapor a	Vapor a	Vapor a	Vapor a
	presión media	presión media	presión media	presión media
Condiciones de				
Operación				
Temperatura	346	346	346	346
(°C)				
Presión	35	35	35	35
(kg/cm2)				
Flujo másico	30248	30248	12866	12866
(kg/h)				
Flujo molar	1679	1679	714	714
(kmol/h)				
Componentes				
(%mol)				
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00
СО	0.00	0.00	0.00	0.00



H2	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	100.00	100.00	100.00	100.00
N2	0.00	0.00	0.00	0.00
O2	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00

En la tabla No. 7.13 observamos que las corrientes paralelas 602 A/B localizadas a la salida de la TEE-111 y 113, estas corrientes como se observan tienen las mismas condiciones de operación y composiciones que las corrientes reportadas en el balance de materia y energía. Las corrientes paralelas 603A/B son obtenidas de los mismos equipos que las corrientes 602A/B, por lo cual se observa el mismo comportamiento que estas.

Tabla 7.14 Tabla comparativa de corriente 203-205

Número de Corriente	604 T	604 H	605 T	605 H	607 T	607 H
Fase	G	G	L	L	G	G





Tipo	Vapor a	Vapor a	Vapor a	Vapor a	Ventilac	Ventilac
·	presión	presión	presión	presión	ión a	ión a
	media	media	media	media	atm.	atm.
Condicione						
s de						
Operación						
Temperatura	335	335	335	335	105	105
(°C)						
Presión	23	23	23	23	12	1 236
$(kg/cm^2)$	20	20	20	20		1.200
(119/01112)						
Flujo másico	25731	25733	21391	21391	12866	12866
(kg/h)						
Flujo molar	1428	1428		1187	714	714
(kmol/h)						
0						
es (%mol)						
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.09
00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04
H2O	100.00	100.00	100.00	100.00	99.87	99.87
N2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00
02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00



C2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Analizando esta tabla 7.14 observamos la corriente 604 obtenida a la salida del desobrecalentador EC-101, esta presenta las mismas condiciones de operación que en el balance de materia y energía, solo se observa una ligera variación en el flujo másico, las condiciones en ambas son las mismas. Esta tabla igualmente muestra a la corriente 605 localizada a la salida del TEE-119, esta corriente tiene las mismas condiciones y composiciones que su semejante en el balance de materia y energía, la corriente 607 localizada a la salida del D-103, comparando lo obtenido con el simulador y lo obtenido con el balance observamos que se obtuvieran las mismas condiciones de operación y composiciones.

Tabla 7.15 Tabla comparativa de corriente 608-609

Número de	608A/B T	608A/B H	609A/B T	609 A/B H
-----------	----------	----------	----------	-----------

#### CAPITULO VII

ANÁLISIS Y RESULTADOS



### Corriente

Fase	V	V	V	V
Tipo	Vapor a	Vapor a	Vapor a	Vapor a
	presión media	presión media	presión media	presión media
Condiciones de				
Operación				
Temperatura	245	245	245	245
(°C)				
Presión	37	37	37	37
(kg/cm2)				
Flujo másico	14849	14849	27199	27199
(kg/h)				
Flujo molar		824		1510
(kmol/h)				
Componentes				
(%mol)				
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	100.00	100.00	100.00	100.00
N2	0.00	0.00	0.00	0.00
O2	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00



C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00

En esta tabla 7.15 observamos las corrientes paralelas 608A/B localizadas a la entrada de los tambores de vapor D-101A/B, aquí observamos que se obtuvieron las mismas condiciones de operación y composiciones que en el balance. En cuanto a las corrientes 609A/B localizadas a la salida de los E-106, se observan los mismos resultados que en la corriente 609A/B.

Tabla 7.16 Tabla comparativa de corriente 613-620

Número de Corriente	613 T	613 H	620 T	620 H
Fase	G	G	G	G
Tipo	Vapor a	Vapor a	Vapor a	Vapor a
	presión baja	presión baja	tanque	tanque
Condiciones de				
Operación				
Temperatura (°C)	149	149	150	150
Presión (kg/cm2)	4.7	4.7	4.5	1.236
Flujo másico (kg/h)	624	0	624	682
Flujo molar (kmol/h)	35	0	35	38
Componentes				
(%mol)				
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	100.00	100.00	100.00	100.00
N2	0.00	0.00	0.00	0.00
O2	0.00	0.00	0.00	0.00



C1	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00

En esta tabla 7.16 observamos a la corriente 613 localizada a la salida del D-102, se observa una evidente variación en el flujo másico, esta corriente varía en este punto debido a que así lo cálculo el simulador, el resto de las condiciones cuadra con las indicadas por el balance. En cuanto a la corriente 620 localizada a la entrada del D-103, se obtuvieron los mismos resultados que en el balance de materia y energía, lo único que varía es la presión.

Número de Corriente	622 T	622 H	650 T	650 H
Fase	V	V	V	V
Tipo	Vapor a presión baja	Vapor a presión baja	Vapor a alta presión	Vapor a presión baja
Condiciones de Operación				
Temperatura (°C)	245	245	466	466
Presión (kg/cm2)	37	37	61	61

Tabla 7.17 Tabla comparativa de corriente 622-650

CAPITULO VII

ANÁLISIS Y RESULTADOS



Flujo másico (kg/h)	14849	14849	0	0
Flujo molar		824	0	0
(kmol/h)				
Componentes				
(%mol)				
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00
СО	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	100.00	100.00	100.00	100.00
N2	0.00	0.00	0.00	0.00
O2	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00

En esta tabla 7.17 se observa a la corriente 622, localizada a la salida del EC-102, como se observa en la tabla tiene la misma composición y condiciones que la corriente teórica. En cuanto a la corriente 650 localizada a la entrada del mezclador MIX-111, observamos el mismo comportamiento que con la corriente 622.

ANÁLISIS Y RESULTADOS

CAPITULO VII



Tabla 7.18 Tabla comparativa de corriente 700-701

Número de	700 T	700 H	701 A/BT	701 A/BT
Corriente				
Fase	L	L	V	V
Tipo	Agua de	Agua de	Agua de	Agua de
	alimentación a	alimentación a	alimentación a	alimentación a
	caldera	caldera	caldera	caldera
Condiciones				
de				
Operación				
Temperatura	118	118	225	225
(°C)				
Presión	33	33	37	37
(kg/cm2)				
Flujo másico	56647	56647	14849	14849
(kg/h)				
Flujo molar	3144	3144		824
(kmol/h)				
Componente				
s (%mol)				
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	100.00	100.00	100.00	100.00
N2	0.00	0.00	0.00	0.00
O2	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00



IC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00

En esta tabla 7.18 se observa a la corriente de agua de alimentación a calderas del Límite de Batería, se podría pensar que no se requiere colocar esta corriente ya que es conocida por el balance de materia, sin embargo el D-103 que es el equipo al cual ingresa esta corriente cambia las condiciones o los flujos de las corrientes si no se simula de manera correcta por ello se anexo esta corriente para reafirmar la veracidad en cuanto a la validez de esta simulación. En esta tabla igualmente se muestra las corrientes paralelas 701A/B, localizadas a la salida del D-101A/B, aquí se observa que se obtuvieron los mismos resultados que en el balance de materia y energía.

Número de Corriente	702 A/BT	702 A/BT	704 T	704 H
Fase	V	V	L	L
Tipo	Agua de	Agua de	Agua de	Agua de
	alimentación a	alimentación a	alimentación a	alimentación a
	caldera	caldera	caldera	caldera
Condiciones				
de				
Operación				
Temperatura (°C)	225	225	106	115.8

	Tabla 7.19	Tabla	comparativa	de	corriente	702-704
--	------------	-------	-------------	----	-----------	---------

CAPITULO VII

ANÁLISIS Y RESULTADOS



Presión	37	37	39.7	39.7
(kg/cm2)				
Flujo másico	27199	27199	90765	90765
(kg/h)				
Flujo molar		1510	5038	5038
(kmol/h)				
Componente				
s (%mol)				
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	100.00	100.00	100.00	100.00
N2	0.00	0.00	0.00	0.00
O2	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00

En esta tabla 7.19 observamos a las corrientes 702A/B, localizada a la salida del D-101A, observamos que se obtienen las mismas condiciones de operación y composición que las indicadas en el balance. En cuanto a la 704 la cual se



encuentra localizada a la salida de la TEE-118, aquí observamos que la temperatura varía únicamente pero lo hace levemente.

#### Tabla 7.20 Tabla comparativa de corriente 706-707

Número de	706 T	706 H	707 A/B T	707 A/B H
Corriente				
Fase	L	L	L	L
Tipo	Agua de	Agua de	Agua de	Agua de
	alimentación a	alimentación a	alimentación a	alimentación a
	caldera	caldera	caldera	caldera
Condiciones				
de				
Operación				
Temperatura	225	221.7	225	221.7
(°C)				
Presión	39.4	39.4	39.4	39.4
(kg/cm2)				
Flujo másico	90765	90765	45382	45383
(kg/h)				
Flujo molar	5038	5038	2519	2519
(kmol/h)				
Componente				
s (%mol)				
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	100.00	100.00	100.00	100.00
N2	0.00	0.00	0.00	0.00
O2	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.00	0.00	0.00	0.00



C3	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00

En esta tabla 7.20 se encuentra la corriente 706 localizada a la salida del E-108, aquí observamos una ligera variación en la temperatura derivada del cálculo del intercambiador de calor en el simulador, el resto de las variables son iguales en ambas corrientes. Después se tiene las corrientes 707 A/B que se encuentran a la salida del TEE-109 en esta observamos que de las condiciones de operación lo único que varía es la temperatura ya que el resto de estas es igual a la del balance.

Número de Corriente	712 A/B T	712 A/B T	714 T	714 H
Fase	L	L	L	L
Tipo	Caldera de	Caldera de	Caldera de	Caldera de
	purga	purga	purga	purga
Condiciones de				
Operación				
Temperatura (°C)	245	245	50	50
Presión (kg/cm2)	37	37	4.5	4.5
Flujo másico (kg/h)	2269	2269	3615	4538
Flujo molar (kmol/h)	126	126	201	252



Componentes				
(%mol)				
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	100.00	100.00	100.00	100.00
N2	0.00	0.00	0.00	0.00
O2	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00

En esta tabla 7.21 se observa a las corrientes paralelas 712A/B, que se localizan a la salida del tambor de vapor D-101 A/B, se observa que estas corrientes obtenidas por el simulador son las mismas que las obtenidas por el balance. Igualmente se observa el comportamiento de la corriente 714 localizada a la salida del D-102 aquí se observa que los flujos másicos y molares varían esto puede deberse a que este tanque tiene un control de nivel, que una vez más hace que varíen los flujos, circulando más hacía la purga de drenaje para evitar inundaciones. Aquí puede encontrase la razón por la cual la corriente 613 tiene un flujo másico y molar de cero como se mostró con anterioridad en la tabla 7.16.



#### Tabla 7.22 Tabla comparativa de corriente 800-803

Número de Corriente	800A/BT	800A/BH	803	803 A/B
			A/BT	н
Fase	G	G	G	G
Тіро	Aire de	Aire de		
	Combustión	Combustión		
Condiciones de				
Operación				
Temperatura (°C)	28	28	380	380
Presión (kg/cm2)	1	1	1	1
Flujo másico (kg/h)	61744	61744	61744	61744
Flujo molar (kmol/h)	2163	2163	2163	2163
Componentes (%mol)				
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	2.83	2.83	2.83	2.83
N2	76.77	76.77	76.77	76.77
O2	20.40	20.40	20.40	20.40
C1	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00

<b>CAPITULO VII</b> ANÁLISIS Y RESULTADOS				
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00

TOOR NITING BINNING & TOT

En esta tabla 7.22 se muestran las corrientes paralelas 800A/B que se encuentra a la entrada de los compresores C-101A/B, como se observa en esta tabla se obtuvo la misma corriente, tanto en el simulador como el balance. En cuanto a la corriente 803A/B esta se encuentra localizada a la salida de los equipos E-105-II-A/B, aquí se observa que se obtuvieron las mismas condiciones de operación y composiciones que en el cálculo hecho por el balance.

Tabla 7.23 Tabla comparativa de corriente 856-857

Número de	856A/B T	856 A/B	856P A/B	857 A/B T	857 A/B H
Corriente		н			
Fase	G	G	G	G	G
Tipo	Gas	Gas	Gas	Aire de	Aire de
	combustib	combustib	combustib	Combustión	Combustión
	le	le	le		
Condiciones de					
Operación					
Temperatura	175	433.8	175	175	175
(°C)					
Presión	1	1	1	1	1
(kg/cm2)					
Flujo másico	82180	81230	81230	164360	162444
(kg/h)					
Flujo molar	2814	2781	2781	5628	5562
(kmol/h)					
Componentes					
(%mol)					
CO2	19.29	19.30	19.30	19.30	19.30
CO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

ANÁLISIS Y RESULTADOS

CAPITULO VII



1100	40.00	40.07	40.07	40.07	40.07
HZU	19.38	19.37	19.37	19.37	19.37
N2	60.28	60.28	60.28	60.28	60.28
O2	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
C1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
IC5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

En esta tabla 7.23 se muestra a las corrientes de salida de todo el proceso de intercambio de calor llevado a cabo en el H-101 A/B, como se observa la temperatura de salida no es igual a la indicada por el balance de materia y energía por ello se incluyó un enfriador que nos llevara a dicha temperatura, esta sería la corriente 856P A/B, los flujos molares pueden varían igualmente levemente pero la variación no es considerable, las composiciones se pueden considerar prácticamente las mismas. Igualmente aquí se incluye la corriente 857 que según el DFP es la corriente que debe estar a la salida de la chimenea, como en HYSYS no existe este equipo lo único que se realizo fue mezclar las corrientes 856A/B, la corriente obtenida es la que se muestra en esta tabla, ciertamente los flujos varían pero las composiciones son muy parecidas.



## **CAPÍTULO VIII**

### CONCLUSIONES

Cuando se inició este proyecto de tesis, se definieron claramente cuáles serían los objetivos de esta para saber con ello a donde se habría de llegar, se comenzó con partir del conocimiento del proceso mediante la investigación bibliográfica, posteriormente el traslado de estos conocimientos al entendimiento del proceso mediante los DFP y de este punto a la simulación, de ahí finalmente se llega a este punto en el cual se debe evaluar el desempeño obtenido con esta metodología.

Se parte del hecho de que se realizó una simulación estática, es decir la planta operaba a condiciones en las cuales ninguna variable cambiaba con respecto al tiempo, en la realidad ocurre todo lo contrario, durante el análisis de resultados se observó que estas variaciones alteraban aunque en mínima proporción los resultados que deberían ser obtenidos por el simulador. Para optimizar el rendimiento de la planta se podría hacer como se acostumbra una simulación dinámica, la cual consiste en manipular alguna variable de proceso o de diseño.

Como se analizó con anterioridad el correcto vaciado de los datos en el simulador nos permitió reproducir las condiciones y composiciones indicadas en el balance de materia y energía establecido en los datos de diseño, en la mayor parte de las corrientes, salvo en algunas excepciones.

Igualmente se obtuvieron estas variaciones debido a que se contaba con equipos que no existían en el simulador de procesos por ello se tuvo la necesidad de simularlos de otra manera, lo cual ocasiono algunas variaciones en las corrientes resultantes en algunas partes de la simulación, el caso más notable es el del intercambiador E-108.



Pese a esto la corriente de producto 403 fue muy parecida a la corriente teórica del balance de materia y energía que varía en muy poco en cuanto al flujo de materia y molar, sin embargo se cumplen los objetivos establecidos al inicio de este proyecto de trabajo al lograrse una pureza del 99.9% del H<sub>2</sub> producto, y un flujo volumétrico de 49 MMPCSD.

Por lo tanto se llega a la conclusión de que a un flujo másico de entrada de 17,648 kg/hr se obtendrá un flujo volumétrico de 49 MMPCSD, los cuales podrán cumplir con los requerimientos de otros procesos dentro de la planta. De igual manera mediante la simulación realizada se fue capaz de observar el comportamiento de la futura planta de hidrógeno que de ninguna manera se hubiese podido realizar en la vida real, se logró observar cómo la variación de ciertos parámetros como la presión, temperatura y flujo másico, afectaban el resultado de la simulación y por tanto de las corrientes de proceso.

Mediante esta simulación se fue capaz de darse una idea de cuánto beneficiaría la construcción de esta futura planta en la Refinería General Lázaro Cárdenas en Minatitlán Veracruz, ya que abastecería distintos procesos de la refinería, ya que no solo proveería un combustible más limpio sino también generaría vapor de proceso que puede ser utilizado para otros servicios. De igual manera las emisiones arrojadas por este proceso son muy bajas, e inclusive pueden llegar a ser mínimas si se llegan a implementar ciertas mejoras como las expuestas en el Capítulo II, como la implementación de secuestradores de CO<sub>2</sub>.

Estas no son las únicas ventajas de este proceso también se tendría una evidente ventaja económica al aumentar la producción de gasolinas, disminuyendo la generación de vapor en otros equipos y procesos.

La implementación de este proceso en la refinería podría muy bien a convenir a la reconfiguración de la refinería ya que este proceso como se explicó con anterioridad es capaz de trabajar con todo tipo de alimentaciones de procesos incluyendo las alimentaciones pesadas.



## CAPÍTULO IX

## BIBLIOGRAFÍA

- Sosa María Isabel, Silveira José Luis y Fushimi Alberto, "Reformado a vapor de gas natural para la obtención de hidrógeno-Análisis exergético, Argentina, 1900.
- 2. Speight, James G., "The Chemistry and Technology of Petroleum" Third Edition Revised and expanded. Marcel Decker: EUA 1999.
- 3. Greenwood y Earnshaw, "Chemistry of the Elements", 1997.
- Mateos Ramírez Alberto, "Simulación y Análisis del comportamiento de la planta de coque retardado de la refinería de Minatitlán", Tesis mención Ingeniero Químico, 2009.
- Beltrán Soto Karla Leticia, "Análisis a la ampliación de la planta de alquilación en la Refinería de Minatitlán Veracruz", Tesis mención Ingeniero Químico, 2009.
- 6. Manual de HYSYS "Tutoriales y Aplicaciones", 2005
- 7. Trygve Riis and F. Hagerf Elisabeth, "Hydrogen Production-Gaps and Priorities", EUA,2005
- 8. Middle East PETROTECH, Conference and Exhibition, "Hydrogen Plants for the New Millenium", EUA 2001.
- L. Spath Pamela, K. Mann Margaret, "Lyfe Cycle Assessment of Hydrogen Production via a Natural Gas Steam Reforming", National Renewable Energy Laboratory, EUA, 2001.
- 10.R. Undengaard Niels, "Hydrogen Production by steam reforming of hydrocarbons", Haldor Topsoe Inc, Chemical Society, Div Fuel Chem, 2004.
- 11. Hydrogen Production, <u>http://www.slideshare.net/mech.anupam/hydrogen-production-in-refinery</u>, 2008.
- 12. Spilsbury Chris, "Hydrogen Production, Supply and Distribution", University of Glamorgan, EUA 2001.



- 13. Hadi Ebrahimi, Akbar Zamaniyan, Alireza B. Sarand S. Joda, "Emisión de CO2 en plantas industriales de hidrógeno", International Congress on Green Process Engineering, EUA 2009
- 14. Dr. Joan M. Ogden, "Review of small stationary reformers for hydrogen production", Princeton University, EUA, 2001.
- 15. "Hydrogen Production Method Description Claims", <u>http://www.freshpatents.com/hydrogen-production-method-</u> <u>dt20081113ptan20080279763.php</u>, 2010.
- 16. Zagoria Alan, "Solution and Services", Refinery Hydrogen Magement, 2010.
- 17. Hydrogen Production by Steam Reforming, http://www.objecttechcem.com/index2.php?option=com\_content&do\_pdf=1&i d=68, 2010.
- 18. Sosa María Isabel, Silveira José Luis, Fushimi Alberto, Reformado de vapor de Gas Natural para la obtención de hidrógeno, análisis energético, 1900.
- 19. Víctor Hugo Martínez Sifuentes, Dávila Alonso Pedro, López Toledo Jacinto, Salado Carvajal Manuel y Rocho Uribe José Antonio, "Simulación de Procesos en la Ingeniería Química", Platea y Valdés, México, 2000.
- 20. Garduza Blas Rafael, "Estudio de la Operación de la Planta Combinada Primaria 5 (Atmosférica)-Preparada de carga 2 (Vacío) para mejorar su eficiencia Energética en la Refinería Gral. Lázaro Cárdenas del Río",2010.
- 21. Hydrogen Production by Steam Reforming, http://www.objecttechcem.com/industries/hydrogen-production-by-steamreforming.html, 2007.
- 22. Seider, D. Warren and Seader, J.D., "Process Design Principles", John Wiley and Sons, Inc, Houston (1999).
- 23. Shumake Greg, Small James, "Focus on hydrogen plant capacity expansion, Pushing the limits", Hydrocarbon Engineering, USA, 2010.
- 24. La Primera Refinería de Latinoamérica Refinería Gral Lázaro Cárdenas http://www.ref.pemex.com/octanaje/23laza.htm, 2010.



- 25. Simulación y Análisis de Sistemas de destilación utilizando HYSYS http://www.slideshare.net/ingenieriapro/simulacin-y-analisis-del-sistema-dedestilacin-utilizando-hysys-presentation, 2009.
- 26.Karim.H.Hassan, Regeneration and Activity Test of Spent Zinc Oxide Hydrogen Sulfide Removal Catalyst, 2010.
- 27. Diseños de Procesos "Practicas de HYSYS", http://es.scribd.com/doc/1034264/Clases-de-Hysys-5-Reacciones-yreactores, 2006.

# ÁPENDICE I SIMULACIÓN EN ASPEN-HYSYS

# ÁPENDICE II DFP'S PLANTA DE HIDRÓGENO



Figura 6.50 Simulación en ASPEN-HYSYS de la planta de Hidrógeno de Minatitlán Veracruz (DFP 1,2)



Figura 6.51 Simulación en ASPEN-HYSYS de la planta de Hidrógeno de Minatitlán Veracruz (DFP 3, 4, 5, 6)










