

53

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

“DISEÑO TERMOHIDRÁULICO DE REFORMADORES
CON VAPOR”

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
ALFREDO FERNANDO FUENTES GUTIÉRREZ

MÉXICO, D.F.

2000



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

286714



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: Prof. Alejandro Anaya Durand
Vocal: Prof. Celestino Montiel Maldonado
Secretario: Prof. Juan Mario Morales Cabrera
1er. Suplente: Prof. María Cristina Torres Lomeli
2º. Suplente: Prof. Alejandro Rubio Martínez

Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto Mexicano del Petróleo,
Dirección Ejecutiva de Proceso y Medio Ambiente.

Asesor: M. I. Alejandro Anaya Durand

Firma: 

Supervisor Técnico: Ing. J. Jesús Solís García

Firma: 

Sustentante: Alfredo Fernando Fuentes Gutiérrez

Firma: 

DEDICATORIA

Con especial atención a todos los involucrados en mi vida familiar, social escolar y laboral.

A mis papás:

María Soledad Gutiérrez de Fuentes y José R. Fuentes Hernández.

A mis hermanos: José I. (Nacho), Carlos A. (Calusha), Marisol (Manina), F. Rafael (Fali) y Miguel A. (A. P.).

A mis abuelos, tíos, primos, cuñada y sobrina

A todos mis "viejos" y "nuevos" amigos y en especial a: Daniel Morales Gallegos, Víctor Neri, José Ruiz, Ariel Juárez, Gaby Pérez, Paty Fernández, Julia Castro, Cozumel Monroy, Alejandro Ramírez Manny, Alejandro López, Tania Contreras ("M"), Rogelio G., P. Lupe, Lorena López, Lilia Alfaro, Baruch López, Antonio Ruiz, Isa, Rosy, Norma Olàez, Guadalupe Tejeda, Gabriela Chargo, Eliseo Martínez, etc...

Así mismo, agradezco a todos los que tuvieron que ver con el desarrollo de esta tesis:

A mis asesores: M. I. Alejandro Anaya Durand e Ing. J. Jesús Solís García
Al Instituto Mexicano del Petróleo en general y en especial a los ingenieros Fernando Thomas, Adelina García, Ricardo García, Jorge Meza, Hermenegildo Rojas, Juan D. Segura, Juan Luis Caltenco.

Al Complejo Petroquímico Independencia, en San Martín Texmelucan

A la ayuda incondicional de Alejandro Ramírez Manny y José Navarro del Angel

Todos ellos colaboradores directa e indirectamente en la elaboración de esta tesis, y/o en parte fundamental de muchos objetivos en mi vida.

ÍNDICE GENERAL

DISEÑO TERMOHIDRÁULICO DE REFORMADORES CON VAPOR

CONTENIDO

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	iv
INTRODUCCIÓN	1
I. GENERALIDADES	4
I.1 Descripción de los procesos de conversión de gas natural	4
II. CLASIFICACIÓN DE LOS REFORMADORES TUBULARES	12
II.1 Tipos de Reformadores Tubulares	13
II.2 Sección de Radiación	17
II.3 Sección de Convección	17
III. CONVERSIÓN Y CATALIZADORES EN LA REFORMACIÓN CON VAPOR	19
III.1 Cinética y Equilibrio	21
III.2 Catalizadores de Reformación de Gas Natural	23
III.2.1 Activación del Catalizador	24
III.2.2 Propiedades y Características	25
III.2.3 Estabilizadores y Soportes del Catalizador	27
III.2.4 Clasificación de los Procesos de Desactivación Catalítica	28
III.2.5 Tipos de Catalizadores	30
IV. DISEÑO DE REFORMADORES DE HIDRÓGENO	37
IV.1 Criterios de Selección del Tipo de Reformador	37
IV.2 Colocación del Serpentin en la Sección de Radiación	38
IV.3 Criterios de Prediseño	39
IV.3.1 Aire para la Combustión	39
IV.3.2 Pérdidas de calor por las paredes	41
IV.3.3 Distribución del Calor Absorbido	41
IV.3.4 Distribución de Calor en la Sección de Radiación	42
IV.3.5 Flux Promedio y Flux Máximo	45

	Página
IV.3.6 Longitud y Diámetro de Tubos	49
IV.3.7 Rendimiento en la Sección de Radiación	50
IV.3.8 Servicios en Reformador	52
IV.3.9 Acercamiento de Temperaturas en la Sección de Convección	53
IV.3.10 Características de la Sección de Convección	54
IV.3.11 Rendimiento Total	56
V. EVALUACIÓN DE LA SECCIÓN DE RADIACIÓN	59
V.1 Variables de control de proceso	59
V.2 Consideraciones de diseño	59
V.3 Balances de Masa y Calor	62
V.4 Algoritmo de cálculo del Reformador Primario	63
V.5 Nomenclatura	71
VI EVALUACIÓN DE LA SECCIÓN DE CONVECCIÓN	73
VII SELECCIÓN Y TAMAÑO DE QUEMADORES	80
VII.1 Selección del Tipo de Quemador	83
VII.2 Tiro en el Reformador	85
VII.3 Quemadores de bajo nivel de NO _x	87
VIII MATERIALES RECOMENDADOS PARA EL DISEÑO DE REFORMADORES	92
VIII.1 Clases de Materiales	93
VIII.2 Consideraciones para la Selección de la Aleación	94
IX ELABORACIÓN DE UN PROGRAMA DE COMPUTO PARA EL DISEÑO TERMOHIDRÁULICO DE REFORMADORES CON VAPOR	97
X CONCLUSIONES	111
APÉNDICE	116
BIBLIGRAFÍA Y REFERENCIAS	119

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura I.1	Reformador de convección TOPSOE.	6
Figura I.2	Perfiles de temperatura en Reformador de Convección.	7
Figura I.3	Instalación de pre-reformador. Arreglo común.	8
Figura I.4	Diagrama de flujo de proceso típico para Reformación Autotérmica. Producción de gas de síntesis con relación de $H_2/CO = 2.0$.	10
Figura I.5	Sección Radiante de Reformación, Sistema de salida del cabezal, Reformador Secundario y Enfriamiento de Gas Reformado.	11
Figura II.1	Esquema utilizado por TOPSOE de la Planta completa de Amoníaco.	12
Figura II.2	Arreglo del proceso típico de la tecnología de Hidrógeno por TOPSOE.	13
Figura II.3	Esquema utilizado por TOPSOE de una planta de Gas de Síntesis.	13
Figura II.4	Reformador Tubular con Quemadores en Piso.	14
Figura II.5	Reformador Tubular con Quemadores en Terrazas.	14
Figura II.6	Reformador Tubular con Quemadores en Techo.	15
Figura II.7	Reformador Tubular con Quemadores en las Paredes.	15
Figura II.8	Formas de Transferencia de Calor.	17
Figura III.1	Composición de equilibrio (gas seco). Presión 3000 kPa, relación $H_2O/CH_4 = 4.0$.	22
Figura III.2	Actividad relativa del catalizador promovido con álcali RH-69-7H comparado con el catalizador libre de álcali R-67-7H <i>contra temperatura de operación</i> .	33
Figura III.3	Carga óptima para Reformación Primaria en planta de Metanol.	34
Figura III.4	Aspecto del catalizador fabricado por TOPSOE.	35
Figura IV.1	Tipos de serpentines.	38
Figura IV.2	Variación de la distribución de flujo de calor.	43
Figura IV.3	Distribución de la temperatura alrededor de la pared exterior del tubo para diferentes pitches.	44
Figura IV.4	Relación del flux local máximo con flux promedio alrededor del tubo.	47
Figura IV.5	Contenido de Calor en los Gases de Combustión.	51
Figura IV.6	Sección de convección.	55
Figura V.1	Perfiles de temperatura de pared del tubo al inicio y final de corrida en reformadores con quemadores en techo y con quemadores en pared.	63
Figura VI.1	Corte transversal de tubo birlado. Secciones que describen su tamaño.	77
Figura VI.2	Coefficiente de radiación del gas.	77
Figura VI.3	Coefficiente de radiación desde las paredes en la sección de convección.	79
Figura VII.1	Temperaturas de pared típicas y perfiles de flujo de calor para hornos con quemadores en techo y con quemadores en las paredes.	81
Figura VII.2	Porcentaje de combustible ahorrado para una reducción de 10% de exceso de aire.	87
Figura VII.3	Emisión de NO_x en función del % de exceso de aire.	90
Figura VII.4	Quemador Estándar de Gas.	91
Figura VII.5	Quemador Estándar de Aceite.	91
Figura VII.6	Quemador de Gas Combustible por Etapas.	91
Figura VII.7	Quemador por medio de Aire por Etapas.	91
Figura VIII.1	Aleaciones para hornos de pirólisis.	93
Figura IX.1	Aspecto del programa en Visual Basic.	

ÍNDICE DE TABLAS

		Página
Tabla III.1	Composición típica de catalizadores de Reformación Primaria.	31
Tabla III.2	Composición típica del catalizador Katalco 23-4, fabricado por ICI.	31
Tabla III.3	<i>Composición típica del catalizador 57-3, fabricado por ICI.</i>	32
Tabla III.4	Características de los catalizadores fabricados por TOPSOE.	35
Tabla IV.1	Niveles de exceso de aire recomendados.	40
Tabla IV.2	Relación Pitch-Espesor de tubo.	43
Tabla IV.3	Acercamiento de temperaturas.	54
Tabla IV.4	Características de tubos de superficie extendida. (Los tubos aletados proveen mayor superficie de transferencia de calor por unidad de longitud que los tubos birlados pero son más difíciles de limpiar).	57
Tabla V.1	Parámetros constantes de los compuestos para la ecuación V.4.8.	66
Tabla V.2	Constantes para la conductividad térmica.	68
Tabla V.3	Constantes para la viscosidad.	68
Tabla VII.1	Claros Mínimos para Operación de Tiro Natural, reproducida desde API Standard 560 1995.	82
Tabla VIII.1	Requerimientos químicos para las aleaciones HK 40 y HP.	96

INTRODUCCIÓN

El propósito del presente trabajo, tiene como finalidad revisar y describir las condiciones de operación para el proceso de la Reformación tubular (vapor-gas natural), poniendo especial atención en el proceso mismo y en el diseño de especificaciones críticas.

Los reformadores con vapor son equipos que están diseñados para hacer reaccionar el hidrocarburo de alimentación, gas natural, con vapor para producir hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO). Estos operan con una alta relación H_2O/CH_4 , de manera que se considera una mínima posibilidad termodinámica de formación de carbono. En nuestro caso se toman en cuenta sólo las reacciones más importantes, para un estudio más detallado, sin embargo, se deben considerar todas las reacciones posibles que se llevan cabo en el tubo o reactor.

El gas natural es el material más importante para la producción de amoníaco, metanol, **hidrógeno**, monóxido de carbono. Que son productos de importancia relevante en el medio industrial. En la mayoría de los casos, éste se convierte, mediante una reacción catalítica con vapor y/u oxígeno conteniendo gases (ej. aire, aire enriquecido u oxígeno). La conversión del gas natural puede llevarse a cabo por diferentes procesos o combinaciones de éstos. Las opciones más importantes son:

- 1) **Reformación tubular** (steam reforming)
- 2) Reformación por intercambio de calor
- 3) Pre-reformación adiabática
- 4) Reformación secundaria y autotérmica

La primera opción es también conocida como Reformación Primaria, y consiste en la generación de hidrógeno por oxidación del gas natural conteniendo metano con vapor de agua, y donde el calentamiento se lleva a cabo a fuego directo debido a que la reacción es altamente endotérmica. En la sección 1.1 se describen las características de éste y de los otros tres casos mencionados.

La producción de **hidrógeno** tiene mucha importancia en la industria Petroquímica, así como en la industria Metalúrgica, donde es considerado como una actividad común, ya que el hidrógeno es utilizado en procesos de hidrotatamiento e hidrocraqueado para remover azufre, nitrógeno, y metales, así como también aromáticos saturados, olefinas y diolefinas que pueden estar

presentes en corrientes de hidrocarburos. En el pasado, la industria petroquímica contaba con reformadores catalíticos para la producción de hidrógeno. Cuando los refinadores construyen procesos de hidrocrackeo, se incluyen a propósito plantas de hidrógeno.

La Refinación del Petróleo es el campo de crecimiento más rápido de consumo de **hidrógeno**. Las principales razones para el incremento de la demanda de este producto en las refinerías son: ⁽¹⁾

- El incremento necesario para el procesamiento de crudos pesados con alto contenido de azufre, el cual requiere un alto consumo de hidrógeno específico para hidroprocesamientos e hidrocrackeo.
- Las regulaciones ambientales, por ejemplo la **Clean Air Act Amendments**, en los Estados Unidos Americanos, establece estándares para bajo contenido de aromáticos en gasolina reformulada (reduciendo de este modo la producción de subproductos en la reformación catalítica) y para contenido bajo de azufre (y de aromáticos en ciertas áreas geográficas) en combustóleo y diesel.
- El incremento continuo en la producción de combustible de transporte con alta relación H_2/C en el producto total.

En la actualidad, más del 50% del hidrógeno utilizado se recupera de corrientes de subproductos de refinerías, en su mayoría de unidades de reformadores catalíticos. El resto es suministrado por plantas de hidrógeno o por otras corrientes de refinería ricas en hidrógeno. ⁽²⁾

La importancia de la producción de hidrógeno se reafirma en su aplicación como materia prima para la obtención de amoníaco, que es producto petroquímico más importante en México desde el punto de vista económico, el cual para 1998 representaba alrededor del 18% de la producción y el 20% de las ventas totales de productos petroquímicos. ⁽²⁾

Los temas considerados en cada capítulo de este trabajo, exponen los diferentes aspectos que influyen en la reformación con vapor, la cual es separada, para su estudio, en sección de radiación y sección de convección. En la primera, como su nombre lo indica, la forma de transferencia de calor predominante es la

⁽¹⁾ "Medium Size Hydrogen Supply Using The Topsoe Convection Reformer"; Ib Dybkjaer, Jorgen N. Gol, Denis Cieutar & Raymond Eyguessier; National Petroleum Refiners Association, A. Meeting, March 1997

⁽²⁾ Memorias de Labores de PEMEX, 1998

de radiación. En esta sección, se lleva a cabo en su mayoría, la reacción de reformación, y por lo tanto tienen atención necesaria las condiciones de operación (temperatura presión, tipo de catalizador, etc.). La existencia de la segunda sección es principalmente para uso de servicios, donde se aprovecha el calor de los gases de combustión, que permiten aumentar la eficiencia térmica del horno reformador.

Este trabajo cuenta con apartados específicos para la selección del tipo de quemador (capítulo VII) y de los de materiales recomendados (capítulo VIII). Además, se hace mención de las características de los catalizadores empleados en la reformación con vapor, cuya adecuada selección es de suma importancia.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, además de describir las condiciones en que operan los reformadores con vapor, se pretende cumplir con los siguientes objetivos:

- Y Encontrar las condiciones básicas de diseño en un reformador para su posterior utilización en diseños más complejos.
- Y Desarrollar un programa de cómputo que permita evaluar las condiciones de operación en un reformador primario. ^{*nota}

^{*nota} El proceso completo de la reformación con vapor se lleva a cabo en dos secciones, Reformación Primaria (tubular) y Reformación Secundaria (autotérmica), el alcance de éste trabajo contempla sólo la primera, aunque también se hace mención de la segunda.

CAPÍTULO I.

GENERALIDADES

Las tecnologías de reformación con vapor han sido conocidas y aplicadas en la industria por más de 50 años y en la actualidad deben ser consideradas muy estudiadas. Sin embargo, constantemente se están haciendo nuevos desarrollos importantes en diseño de equipo y en los catalizadores utilizados. ⁽³⁾

Debido a la importancia que tiene el hidrógeno en la obtención de amoníaco, los procesos de producción de ambos se han desarrollado paralelamente. La reformación con vapor de agua y metano se aplicó por primera vez en 1941. Hasta los primeros años de la década de los 50's, la reformación de gas natural rico en metano fue llevada a cabo a bajas presiones. La M.W. Kellogg en 1953 diseñó el primer reformador a baja presión, alrededor de 4 053 kpa (40 atm), esta idea dio origen a la planta tren-sencillo de amoníaco que fue puesta en operación teniendo una capacidad de 500 ton NH₃/día, en la que se instaló por primera vez un compresor centrífugo para comprimir el gas de síntesis, esto fue en los Estados Unidos Americanos. Aquí la economía de escala fue factor importante para los costos de inversión, además de aparecer el concepto de integración de energía térmica.

En 1962 ICI Katalco amplió la tecnología para la reformación y poder alimentar nafta que mediante un sistema de vaporización el cual opera en fase gaseosa, además utiliza un catalizador alcalino.

Desde 1965, la "M. W. Kellogg Technology Company", ha sido la firma más demandada para la construcción de plantas de amoníaco⁽⁴⁾, ya que ha tenido grandes ventajas en bajos costos de inversión y operación, conjuntamente ha sido participe en el mejoramiento de las tecnologías utilizadas en los reformadores.

1.1 Descripción de los Procesos de Conversión de Gas Natural

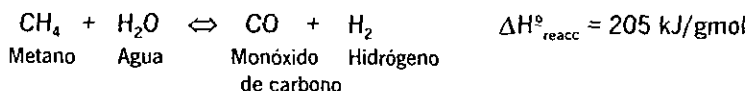
Como se mencionó anteriormente, existen diferentes procesos para la conversión del gas natural-vapor de agua a hidrógeno, a continuación se describen brevemente las características de cada uno de ellos: ⁽³⁾

⁽³⁾ "Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes", Ib Dybkjaer: Fuel Processing Technology 42, 1995

⁽⁴⁾ "Petrochemical Processes 1997", Hydrocarbon Processes, March 1997 pp. 108-110

1) **Reformación tubular** (Reformación Primaria). Este tipo de reformación es usada – sola o en combinación con otros pasos de reformación tales como la pre-reformación adiabática o la reformación secundaria – en la mayoría de las instalaciones de conversión de cargas de hidrocarburos ligeros a gas de síntesis, hidrógeno y monóxido de carbono.

En esta sección, el metano, después de ser desulfurizado, es convertido parcialmente a hidrógeno y monóxido de carbono hasta cerca del 65%, de acuerdo a la siguiente reacción de reformación:



Esta reacción es altamente endotérmica, por lo que el equilibrio químico se ve favorecido hacia productos a alta temperatura, además la reacción produce un aumento en volumen, por lo que a bajas presiones se promueve una mayor conversión de metano y a una alta relación de vapor-hidrocarburo favorece la formación de productos. ⁽⁵⁾

Simultáneamente a esta reacción de reformación, se llevan a cabo otras reacciones que serán estudiadas más adelante, junto con otras características de este tipo de reformación.

2) **Reformación por intercambio de calor.** En este tipo de proceso parte ó todo el calor requerido para la reacción de reformación se suministra por intercambio de calor con gas del mismo proceso. Éste varía con la “**reformación tubular**” convencional donde todo el calor es suministrado por combustión externa, y con la reformación autotérmica o secundaria, donde el calor es suministrado por combustión interna.

Varios reformadores de intercambio de calor, han sido diseñados para la producción de hidrógeno en plantas donde son esenciales los requerimientos con respecto a las características de tamaño compacto, alta eficiencia y una continuidad de carga buena. El rango para el HER (Heat Exchange Reformer) está en 50 – 4000 Nm³/h de hidrógeno para condiciones de operación de celda de combustible (baja presión).

⁽⁵⁾ “Estudio técnico-económico para modificar la sección de reformación de la planta de amoníaco No. 7 de Cosoleacaque, Ver. para aumentar su rendimiento energético”; Alejandro Ramírez Mauny; TESIS UNAM, 1998

Una alternativa de diseño más adecuada para aplicaciones de alta presión y capacidades grandes, es el Reformador por Convección. Una unidad de demostración de proceso con una capacidad de 840 Nm³/h de hidrógeno ha sido operada por TOPSOE en Houston por más de 2000 horas. El diseño de un Reformador de Convección es ilustrado en la figura I.1. ⁽¹⁾ El reformador de convección es diseñado con tubos reformadores de bayoneta. Estos son calentados en su parte exterior, principalmente por los gases de combustión que fluyen de manera ascendente y en menor proporción por el gas reformador que fluye a través de la bayoneta. Con el propósito de optimizar la transferencia de calor, una manga ha sido instalada alrededor de la "parte fría final" (parte superior) del tubo reformador.

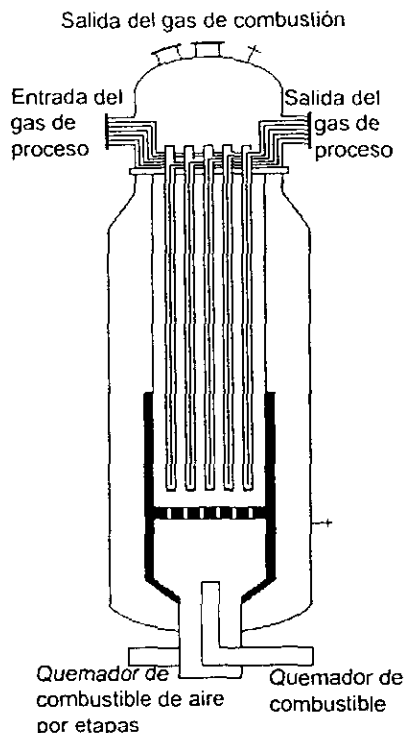


Figura I.1 Reformador de convección TOPSOE.

En la parte más caliente, el tubo reformador está protegido, esencialmente contra el sobrecalentamiento, por medio de un equipo de control de convección patentado. Éste asegura que la temperatura de metal máxima se conserve por debajo de un valor predeterminado aún con conversión alta, y que ésta sea casi insensible a las variaciones en las condiciones de operación.

La figura I.2 ilustra los perfiles de temperatura en la unidad de demostración del proceso.

⁽¹⁾ "Medium Size Hydrogen Supply Using The Topsoe Convection Reformer": Ib Dybkjaer, Jorgen N. Gol, Denis Cieutar & Raymond Eyguessier; National Petroleum Refiners Association, A. Meeting, March 1997

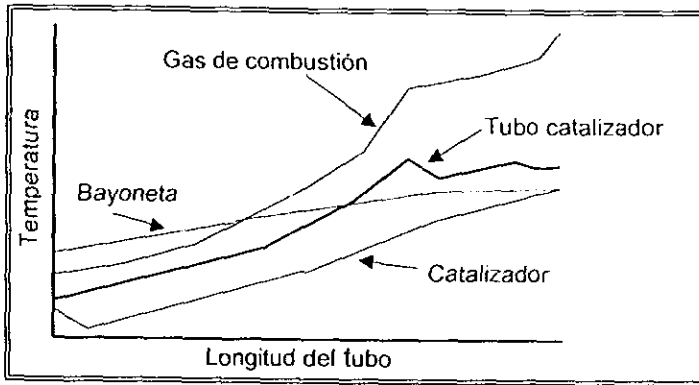


Figura 1.2 Perfiles de temperatura en Reformador de Convección.

El Reformador de Convección TOPSOE tiene un quemador sencillo, simplificando el diseño y control de la unidad. La cámara del quemador está separada de la sección de tubos del reformador. Este proceso combina en una pieza relativamente pequeña de equipo, la cámara radiante con tubos y quemadores y la parte caliente de la sección de convección. Lo anterior lo hace muy compacto. Como ejemplo, un reformador para una planta de hidrógeno de 10,000 Nm³/h tiene cerca de 2 m de diámetro y 18 m de alto.

En este tipo de Reformador, las temperaturas de salida del gas de proceso y del gas de combustión, son reducidas por intercambio de calor hasta cerca de 600°C. Esto significa que alrededor del 80% de la carga calentada es utilizada en el proceso.

Un problema especial en este proceso y en otras situaciones, donde los gases ricos en monóxido de carbono están en contacto con metales a altas temperaturas, es la corrosión de éstos.

3) **Pre-refomación adiabática.** Este proceso es utilizado para la reformación de carga de hidrocarburos, que van desde gas natural, hasta nafta pesada con puntos de ebullición finales superiores a 200°C y conteniendo aromáticos arriba del 30%. El proceso se lleva a cabo en un reactor adiabático cargado con catalizador de reformación altamente activo. En el pre-reformador, los hidrocarburos son convertidos completamente a una mezcla de óxidos de carbono, hidrógeno y metano. Si la alimentación es gas natural, el proceso total es endotérmico, resultando una caída de temperatura. Para cargas pesadas, tales como nafta, el proceso global es

exotérmico o termoneutral. La figura 1.3 muestra la configuración preferida para el mejoramiento de las plantas existentes y el proceso más común estudiado en las plantas nuevas.

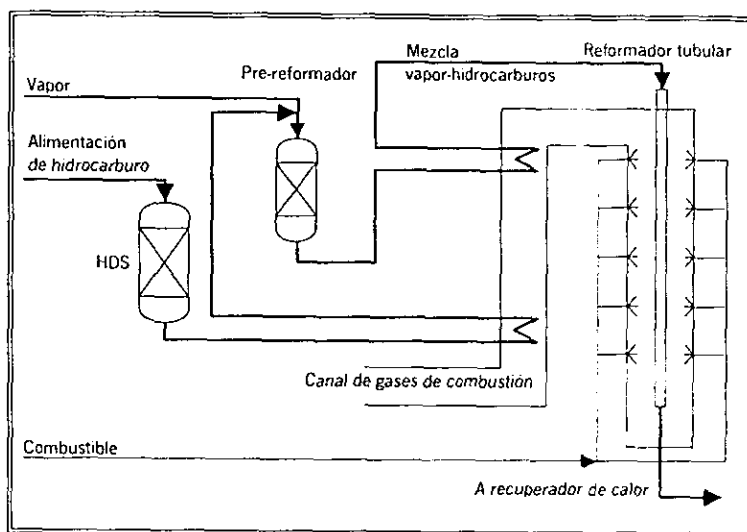


Figura 1.3 Instalación de pre-reformador. Arreglo común.

Debido al recalentamiento, el efluente del pre-reformador se encuentra a una temperatura cerca de 650°C , esto hace que la carga de calor requerido en el reformador disminuya hasta en un 25% o más.

La instalación de un pre-reformador en una planta existente es muy simple debido a que no se presentan cambios en la parte final caliente del reformador tubular. Además el equipo nuevo puede ser instalado mientras la planta está en operación. En el caso que un serpentín nuevo requiera ser instalado en la sección de recuperación de calor del gas de combustión, esto puede llevarse a cabo durante el periodo de paro de la planta.

Quando no son hechas modificaciones en los serpentines existentes, y además no son instalados serpentines de precalentadores nuevos, la carga de calor del reformador tubular no cambia. Sin embargo, el pre-reformador actuará como un resguardo para éste, facilitando los cambios en las condiciones de operación, como la reducción de la relación vapor/carbono, y las variaciones en la carga de alimentación.

La instalación de un pre-reformador adiabático en un reformador con vapor genera los siguientes beneficios:

- ◆ Todos los hidrocarburos pesados son convertidos completamente a monóxido de carbono y metano. Aún en plantas basadas en nafta, el catalizador de reformación de gas natural, puede ser utilizado en el reformador tubular.
- ◆ Todas las trazas de azufre de la unidad de desulfurización son removidas, incrementando el tiempo de vida del catalizador y disminuyendo su temperatura.
- ◆ Puesto que no hay envenenamiento del catalizador por azufre en la parte superior del reformador tubular, es menor el riesgo de tener puntos calientes.
- ◆ La capacidad de la planta puede ser incrementada, instalando un serpentín precalentador extra o un calentador entre el pre-reformador y el Reformador con Vapor Tubular (RVT), la carga de calor disminuye. Ésto puede ser utilizado para incrementar la capacidad o para disminuir el calentamiento sin que haya cambio en la capacidad inicial.
- ◆ La sensibilidad del RVT a las variaciones en la relación vapor/carbono y a la composición de la alimentación es prácticamente eliminada.
- ◆ Los beneficios pueden ser realizados en todas las plantas que tienen un RVT, como son las plantas de amoníaco, de metanol, de hidrógeno, y de monóxido de carbono.

4) *Reformación Autotérmica y Reformación Secundaria.* La reformación autotérmica es un proceso en el cual la conversión completa del hidrocarburo se lleva a cabo en un reactor por combustión interna con oxígeno. En la Reformación Secundaria, el gas de proceso producto del reformador primario (tubular), es adicionalmente convertido. La concentración de combustibles en la alimentación a los reformadores autotérmicos es más alta que en la alimentación a los reformadores secundarios. Por consiguiente, las condiciones de flujo, la liberación de calor, y el riesgo de formación de hollín son diferentes en ambos, resultando diferentes requerimientos para el diseño del reactor.

Un esquema típico de proceso de Reformación Autotérmica, como se ilustra en la figura I.4, comprende de una sección precalentadora de carga, un reactor, una sección de recuperación de calor, y una unidad separadora de aire. Esta planta contiene menos equipos que plantas de Reformación con Vapor convencionales. La desulfurización no es requerida normalmente,

si la alimentación es gas natural con bajo contenido de azufre. El diagrama de flujo, en la figura 1.4, ilustra el uso de reformación autotérmica para la producción de gas de síntesis de $H_2/CO = 2.0$ adecuado para el combustible sintético. Esquemas similares pueden ser utilizados para la producción a gran escala de gas de síntesis de metanol, hidrógeno ó, con aire enriquecido con composición ajustada convenientemente, para la producción de gas de síntesis de amoniaco.

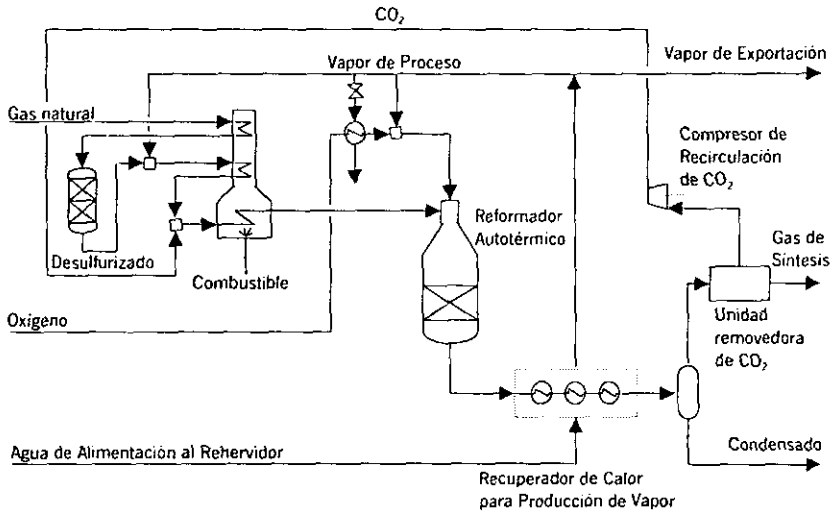


Figura 1.4 Diagrama de flujo de proceso típico para Reformación Autotérmica. Producción de gas de síntesis con relación de $H_2/CO = 2.0$

La Reformación Secundaria es usada principalmente en la producción de gas de síntesis para amoniaco y metanol. Para el caso del amoniaco, el arreglo del proceso, por lo general, presenta un reformador primario y un reformador secundario con quemador de aire, incluyendo también un pre-reformador adiabático. Este concepto no es normalmente usado en plantas de amoniaco basadas en gas natural; éste es de interés principalmente en casos donde la producción de vapor es mínima.

Los procesos anteriores son los más utilizados para la conversión de gas natural, sin embargo, existen combinaciones de estos que dependen de las características del producto final a obtener. Un ejemplo de una de estas

combinaciones se muestra en la figura I.5 (Reformación Primaria y Reformación Secundaria).⁽⁶⁾

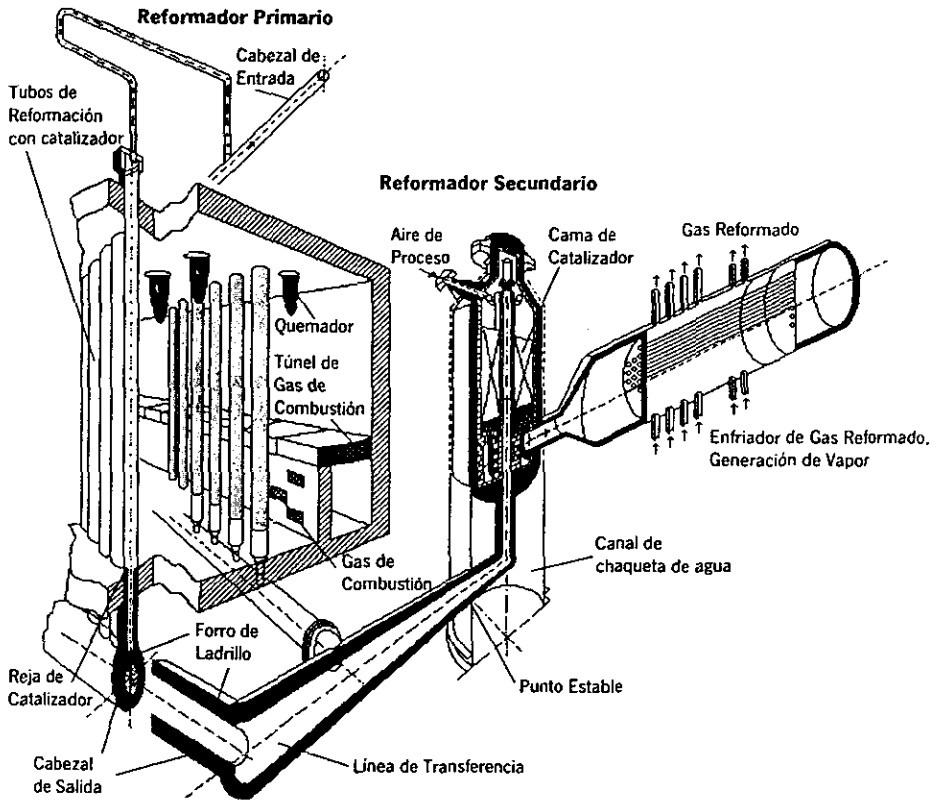


Figura I.5 Sección Radiante de Reformación, Sistema de salida del cabezal, Reformador Secundario y Enfriamiento de Gas Reformado.

⁽⁶⁾ "Produce synthesis gas by steam reforming natural gas"; H. D. Marsch & H.J. Herbort, Uhde GmbH; Hydrocarbon Processing, June 1982; pp. 101.

CAPÍTULO II.

CLASIFICACIÓN DE LOS REFORMADORES TUBULARES

En general los reformadores de hidrógeno son hornos en los cuales se llevan a cabo reacciones químicas catalizadas dentro del serpentín. Para nuestro caso, la reacción química principal se desarrolla entre el gas natural (donde el metano, CH_4 , es el compuesto de mayor concentración) y vapor de agua y el catalizador es principalmente de níquel. Cada tubo que forma parte de del reformador se diseña como una cámara individual de reacción con lecho de catalizador y que se calienta en la sección de radiación. Dependiendo de las aplicaciones que se le dé a la reformación tubular, la clasificación de esta tecnología es la siguiente:

1. Producción de gas de síntesis de amoniaco
2. Hidrógeno puro
3. Producción de gas de síntesis de metanol
4. Producción de monóxido y gas de síntesis rico en monóxido de carbono

En las figuras II.1, II.2 y II.3 se muestran los diagramas de flujo de las plantas de amoniaco, de hidrógeno y gas de síntesis, respectivamente, utilizados por TOPSOE, donde se puede observar la utilización de los reformadores tubulares, en este caso con quemadores en las paredes.

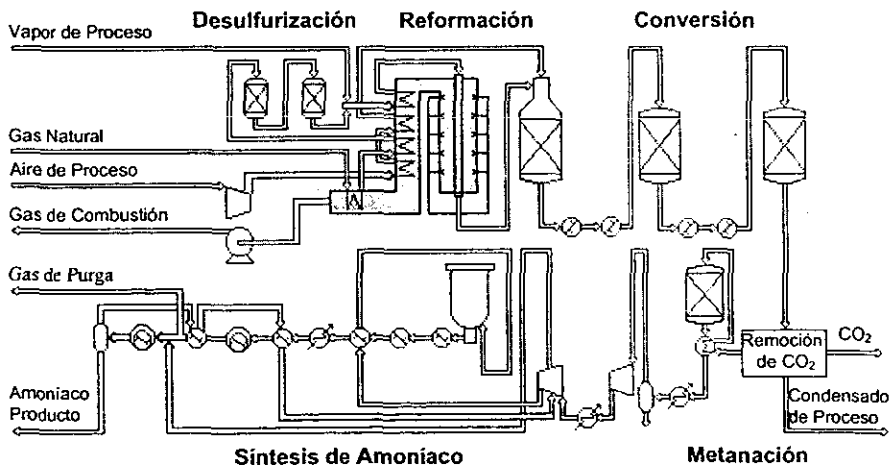


Figura II.1 Esquema utilizado por TOPSOE de la Planta completa de Amoniaco.

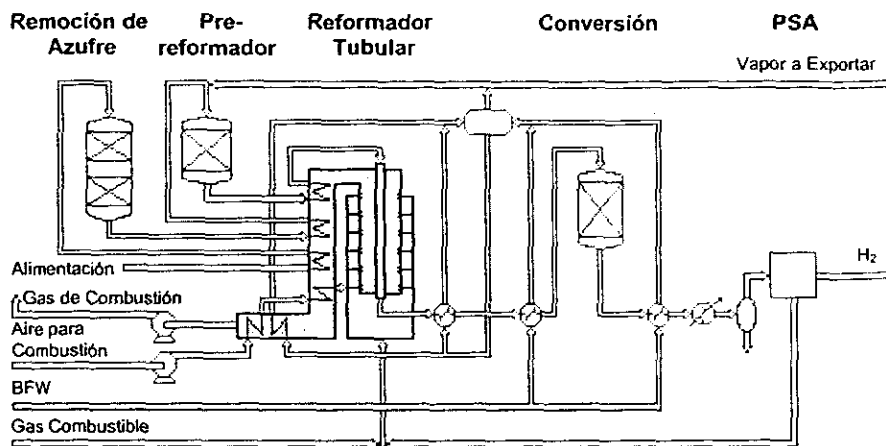


Figura II.2 Arreglo del proceso típico de la tecnología de Hidrógeno por TOPSOE.

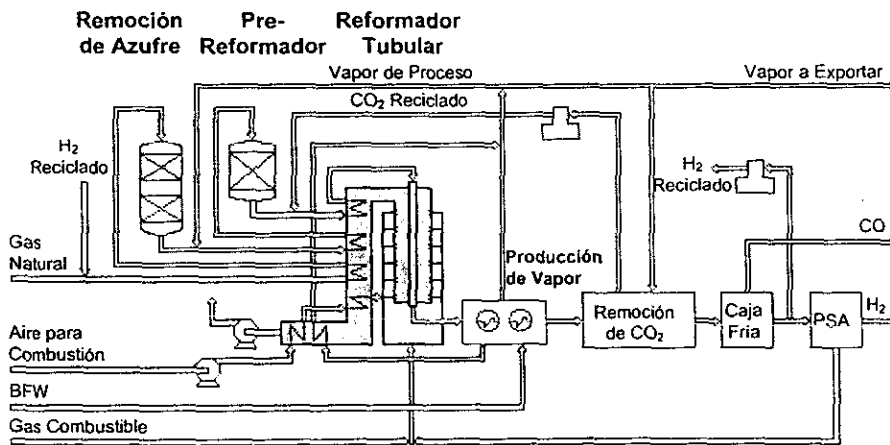


Figura II.3 Esquema utilizado por TOPSOE de una planta de Gas de Síntesis.

II.1 Tipos de Reformadores Tubulares

Una de las principales decisiones para hacer el diseño de un reformador, es el tipo de quemador que será empleado así como los arreglos propios del quemador, las posibilidades son:

- ◆ Reformadores con quemadores en piso
- ◆ Reformadores con quemadores en terrazas
- ◆ Reformadores con quemadores en techo
- ◆ Reformadores con quemadores en las paredes
- ◆ Reformadores cilindricos con tubos circunferenciales
- ◆ Reformadores cilindricos con tubos radiales
- ◆ Reformadores de caja

A pesar de que cada uno de ellos se utiliza para procesos específicos, que dependen de las condiciones de la carga, el volumen de proceso a manejar, del espacio disponible, etc., las posibilidades más utilizadas industrialmente son las primeras cuatro. A continuación se describen éstas:

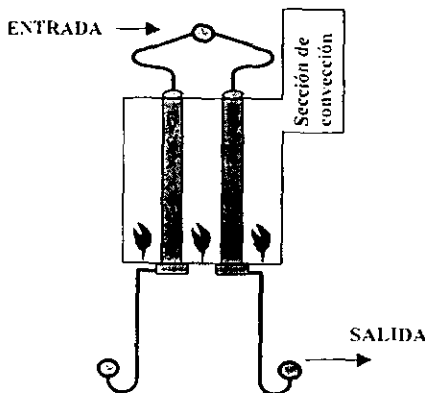


Figura II.4 Reformador Tubular con Quemadores en Piso.

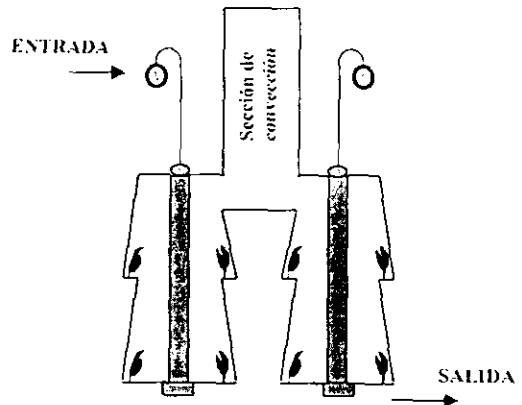


Figura II.5 Reformador Tubular con Quemadores en Terrazas.

Quemadores en piso: Por medio de esta configuración (figura II.4) se obtiene un perfil de flujo de calor casi constante a lo largo del tubo. Para eliminar el flujo de calor pico a la entrada del reformador, se requieren quemadores de alta intensidad, los cuales proporcionan flamas largas y delgadas. Quemadores dobles o quemadores sencillos a los lados opuestos al tubo permiten una buena distribución de calor circunferencial. El flujo de calor está en contracorriente con respecto al flujo de proceso y es transferido a los tubos por radiación de flama y por los gases de combustión, y por convección debido a los flujos de gases de combustión. La entrada y la operación de los quemadores se encuentran en el piso del reformador. Con este tipo de configuración se obtienen altas temperaturas a la salida de los tubos, limitándose de esta forma, la vida útil de éstos por el sobrecalentamiento innecesario. Para un servicio de reformación dado, se utiliza

más combustible en este tipo de reformador que para uno de quemadores en techo. ⁽⁷⁾

Quemadores en terrazas: Esta configuración (figura II.5) es una modificación del tipo quemador en piso. La tensión en los tubos es fuertemente influenciada por la temperatura máxima de pared de éstos. De la misma forma, un incremento ligero en la temperatura máxima de pared del tubo puede provocar una fuerte disminución del esperado tiempo de vida útil del tubo. El número de quemadores es muy grande debido a que se utiliza mayor proporción de quemadores para un determinado número de tubos, sin embargo, esto permite tener una flama más pequeña por quemador y se reduce ligeramente la temperatura de pared de los tubos. ⁽³⁾

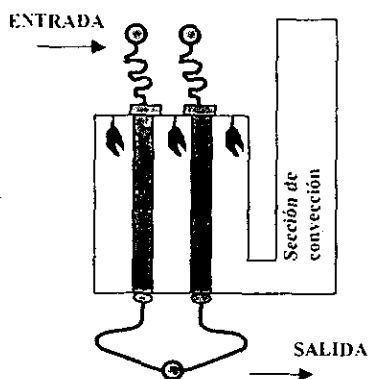


Figura II.6 Reformador Tubular con Quemadores en Techo.

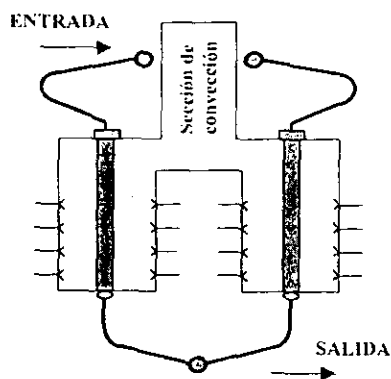


Figura II.7 Reformador Tubular con Quemadores en las Paredes.

Quemadores en techo: Este tipo de Reformador Tubular (figura II.6) utiliza hileras múltiples de tubos, con quemadores localizados en un arco en cada lado de los tubos. El calor hacia los tubos se lleva a cabo por radiación, producto de la combustión del combustible en los quemadores. Una relación de un quemador por cada 2 a 2.5 tubos provee un patrón de calor liberado uniforme⁽⁸⁾. El gas de

⁽⁷⁾-"Hydrogen Production", H. Atföllner, R. Davis, V. Khurana, B. Reighard and A. Gardner; Today's R, Refinery, June 1995

⁽³⁾-"Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes", Ib Dybkjaer; Fuel Processing Technology 42, 1995

⁽⁸⁾-"Designing steam reformers for hydrogen production", B. M. Tindall and D. L. King; Hydrocarbon Processing, July 1994

proceso fluye de manera descendente a través de tubos llenos de catalizador. Este tipo de configuración tiene una plataforma de operación en el techo del reformador donde van instalados los quemadores. Los tubos penetran el techo y el piso de la celda radiante. En el techo los tubos están soportados por resortes y separados fuera del sistema de alimentación por conexiones flexibles, son apoyados en el sistema exterior, el cual además es apoyado en cimientos. Las expansiones térmicas de los tubos son directamente ascendentes y compensadas por las conexiones flexibles de entrada individuales para cada tubo y una temperatura moderada. Para un horno con 900 tubos reformadores esta expansión horizontal es limitada hasta cerca de 40 mm. La temperatura de pared de salida del cabezal en operación es de 130 °C (266°F) a 150°C (302°F). El horno es equipado con un ventilador de tiro forzado y un ventilador de tiro inducido. La presión de operación en la celda es mantenida a unos pocos mm Hg debajo de la presión ambiental.

Quemadores en las paredes. Esta configuración (figura II.7) permite una buena distribución del flujo de calor. Debido a que los quemadores se encuentran a los lados de la pared, proyectan una flama plana, haciendo que los reformadores de este tipo tengan forma de "cajas" grandes delgadas. Cuando son requeridos más de 100 tubos, una sola sección radiante no es suficiente y se requiere que otra celda sea instalada; lo cual no es económico. En algunos casos, los tubos se colocan en formación variante en lugar de alinearse, obteniéndose con esto un flujo de calor máximo (pico) al flujo de calor promedio y temperaturas de metal más altas de diseño. Con este tipo de configuración es posible ajustar la descarga para obtener un flujo de calor constante. La temperatura de pared del tubo se incrementa gradualmente de la entrada al reformador a la salida del mismo, obteniéndose el flujo de calor más alto a una temperatura relativamente baja. Este tipo de reformador utiliza quemadores de baja emisión de NO_x (típicamente abajo de 50 ppm para reformadores sin precalentador de aire de combustión), debido a que presenta cortos tiempos de residencia y además su temperatura máxima no es factor para la formación de estos compuestos. ⁽³⁾

En la figura II.8 se muestran las formas de transferencia de calor en las dos diferentes zonas del reformador. ⁽⁹⁾

⁽³⁾ "Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes". Ib Dybkjaer; Fuel Processing Technology 42, 1995

⁽⁹⁾ "Manual de Diseño Térmico de Hornos", Tomo II; División de Ingeniería de Hornos, Depto. de Diseño Térmico de Hornos: 1983(IMP)

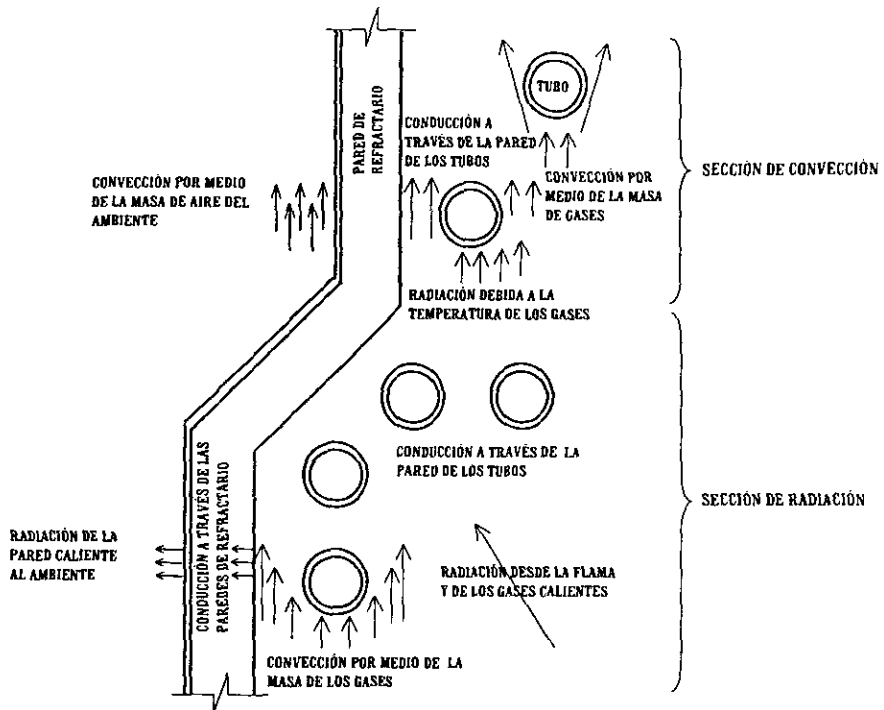


Figura II.8 Formas de Transferencia de Calor.

II.2 Sección de Radiación

En la sección de radiación la transferencia de calor, desde los gases de combustión hacia las paredes de los tubos, se lleva a cabo principalmente por radiación. En esta sección del reformador se encuentran los quemadores y se generan las temperaturas más altas. Por lo anterior, se necesita absorber la mayor cantidad de calor posible de acuerdo al área expuesta, el material de los tubos, composición del catalizador y las condiciones de operación, que deben ser las óptimas.

II.3 Sección de Convección

En esta sección se aprovecha el calor de los gases de combustión que abandonan la sección de radiación. El calor aprovechado puede ser adicionado al

fluido de proceso a manera de precalentamiento o es absorbido por uno o más servicios adicionales que pueden estar presentes en la sección de convección.

Los gases de combustión pierden gran cantidad de su contenido de energía a lo largo de la sección de radiación, por lo que se ven disminuidos en su temperatura; de esta forma, la sección de convección opera a temperaturas menores que la sección de radiación. En esta sección prevalecen los mecanismos de transmisión de energía por conducción y convección; aunque también existe transferencia de calor por radiación, ésta depende más del nivel térmico que de las diferencias de temperaturas. Por todo lo anterior, los tubos utilizados en la sección de convección son generalmente aletados o birlados para obtener una mayor transmisión de calor por convección.

La colocación de la sección de convección (superior o inferior) depende de la configuración del horno reformador, como se indica en II.1 (figuras II.1 a II.4).

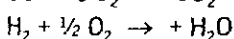
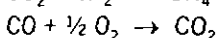
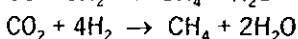
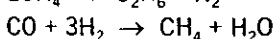
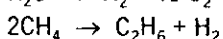
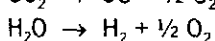
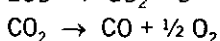
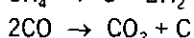
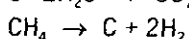
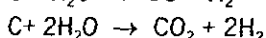
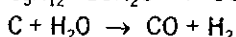
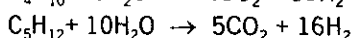
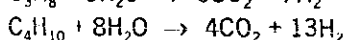
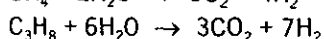
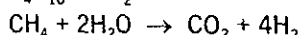
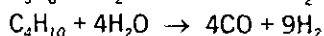
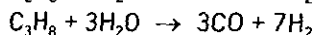
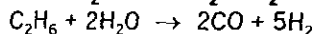
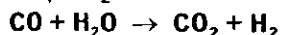
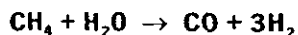
CAPÍTULO III.

CONVERSIÓN Y CATALIZADORES EN LA REFORMACIÓN CON VAPOR

A través de los tubos reformadores o "reactores" se llevan a cabo reacciones que son de interés en la tecnología del proceso de reformación.

El gas natural desulfurizado en la alimentación es mezclado con vapor y precalentado entre 400°C (750°F) y 566°C (1050°F) en la sección de convección. Esta mezcla gas-vapor, es pasada a través de tubos llenos de catalizador, los cuales son calentados por medio de quemadores externos cuidadosamente controlados, donde la transferencia de calor toma lugar en el horno desde el gas de combustión hacia el gas de proceso.

La conversión del gas natural en hidrógeno, se lleva a cabo en varias etapas y las reacciones que tienen lugar son:



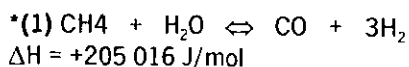
Como se observa, el sistema es bastante complejo, por lo tanto los cálculos sólo consideran las reacciones (1) y (2), las cuales son las utilizadas comúnmente en la industria de la Reformación.

La reacción de Reformación (1) es fuertemente endotérmica y sólo empieza a temperaturas superiores a 350°C, completándose hacia los 1300°C; por otra parte la reacción de mutación (2) es ligeramente exotérmica y se realiza a temperaturas menores. ⁽¹⁰⁾ Esta reacción es muy rápida respecto a la de Reformación, por lo que prácticamente alcanza el equilibrio en el reformador.

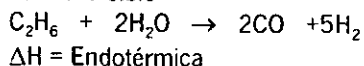
Algunos autores consideran sólo las siguientes seis reacciones que están limitadas por el equilibrio químico:

Reacciones deseadas

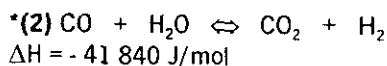
La reformación Metano-Vapor
es reversible



La reformación Etano-Vapor
es irreversible

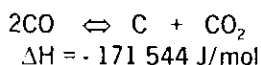


La conversión agua-gas
es reversible

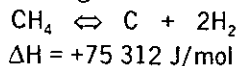


Reacciones no deseadas

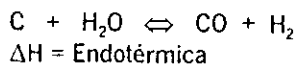
Reacción Boudouard



Reacción de
desintegración del Metano



Reacción de gasificación



A pesar de ello, coinciden en que las reacciones más importantes en el reformador son la ***(1)** Reacción de Reformación ($\Delta H = +205\,016$), y ***(2)** Reacción de Conversión ($\Delta H = -41\,840$), ambas son reversibles a temperaturas de reformación. Se observa que la reacción neta es endotérmica. ⁽⁷⁾

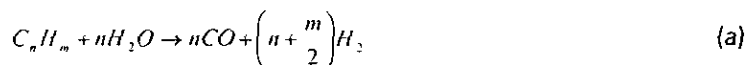
⁽¹⁰⁾ "Reformado de Metano"; Tesis, Butrón Silva Jesús (1960)

⁽⁷⁾ "Hydrogen Production"; Helmut Attfellner, Ruth Davis, Vinay Khurana, Bob Reighard and Art Gardner Today's Refinery, June 1995

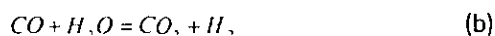
Por el principio de Le Chatelier, a altas temperaturas, menos Metano y más Monóxido de Carbono están presentes en el equilibrio; además, el contenido de Metano aumenta con la presión y disminuye con el incremento de la relación vapor/carbón como se ilustra en la figura III.1.

Como ya se observó, la reformación de hidrocarburos pesados es un proceso complejo, incluyendo reacciones consecutivas severas y paralelas, de las cuales puede resultar el coque.

La reacción completa puede considerarse como el rompimiento de hidrocarburos:



seguido por el establecimiento del equilibrio:



Los reformadores tubulares para gas natural operan normalmente a temperaturas de entrada y salida del catalizador de 550 y 750 °C respectivamente. La actividad de éste, determina la temperatura mínima de salida que se debe aplicar para su óptimo rendimiento. En la producción de gas de síntesis e hidrógeno, la composición de los gases de salida deberá estar muy cerca del equilibrio de las reacciones (b) y (c), una vez que se establece la temperatura de salida. ⁽¹¹⁾

III.1 Cinética y Equilibrio

La conversión de la reacción es medida en términos de aproximación al equilibrio. Una aproximación al equilibrio típica de diseño es de 11°C. Esto significa que la reacción de reformación (reacción 1) está en equilibrio correspondiendo a una temperatura de 11°C más abajo que la temperatura presente. ⁽⁸⁾ La reacción de conversión o mutación (reacción 2) es rápida y se considera en equilibrio todo el tiempo.

⁽¹¹⁾ "Estudio de los catalizadores de reformación para la producción de gas de síntesis"; Antonio Arriaga Vera (1978)

⁽⁸⁾ "Designing steam reformers for hydrogen production"; B. M. Tindall and D. L. King; Hydrocarbon Processing, July 1994

El equilibrio de la fase gas de la primera reacción puede ser escrita por (III.1.1) como:

$$K_{p,1} = \frac{[X_{CO}] \cdot [X_{H_2}]^2}{[X_{CH_4}] \cdot [X_{H_2O}]} \quad (III.1.1)$$

similarmenete, el equilibrio para la segunda reacción de mutación puede ser representada por la ecuación (III.1.2):

$$K_{p,2} = \frac{[X_{CO_2}] \cdot [X_{H_2}]}{[X_{CO}] \cdot [X_{H_2O}]} \quad (III.1.2)$$

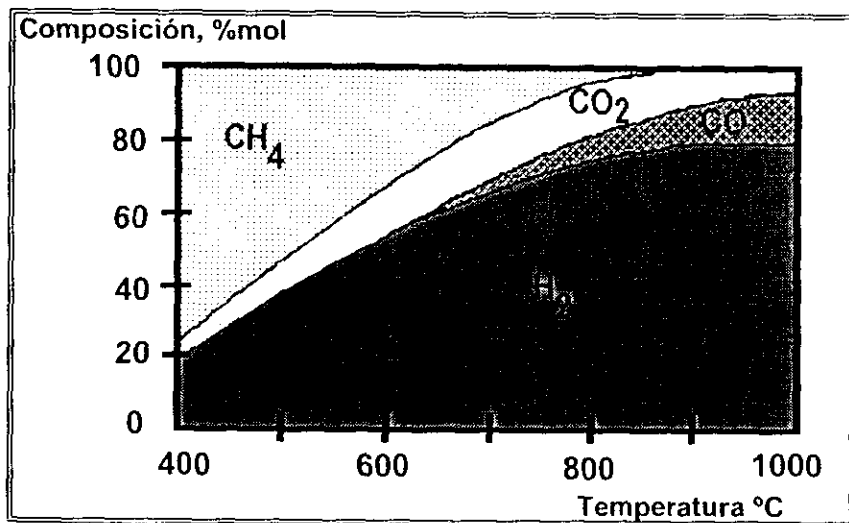
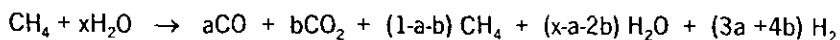


Figura III.1 Composición de equilibrio (gas seco). Presión 3000 kPa, relación H₂O/CH₄ = 4.0.⁽¹³⁾

La reacción de reformación puede transcribirse de la siguiente forma según el balance de materia⁽¹²⁾:



por equilibrio con la reacción (2) se derivan las ecuaciones (III.1.3) y (III.1.4):⁽¹³⁾

⁽¹⁾ "Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes", Ib Dybkjaer, Fuel Processing Technology 42, 1995

⁽²⁾ "Encyclopedia of Chemical Technology", Kirk-Othmer, 3ra Edición, vol. 4 (1978)

⁽³⁾ "Catalyst Handbook -Imperial Chemical Industries", Springer-Verlag, N. Y. Inc. 1970

$$K_1 = \frac{a(3a + 4b)^3}{(1 - a - b)(x - a - 2b)(x + 2a + 2b + 1)} p^2 \quad ; \quad (\text{III.1.3})$$

$$K_2 = \frac{b(3a + 4b)}{a(x - a - 2b)} \quad ; \quad (\text{III.1.4})$$

Askere y Camp sugirieron que la quimiabsorción del metano o la descomposición de éste a radicales CH_2^{\cdot} e Hidrógeno era el paso controlante de la reacción y calcularon para ésta una energía de activación de 37,7 kJ/mol (9 kcal/mol). Llegaron a la siguiente expresión:

$$r = k P \text{CH}_4 \quad (\text{III.1.5})$$

Otros autores como Bodrov, Apelbaum y Timkin llegaron a una expresión similar, pero encontraron otros valores para las energías de activación: 100,4 y 76,6 kJ/mol (95,2 y 72,6 Btu/mol) respectivamente.

Por su parte Bodrov y colaboradores emplearon un catalizador de níquel soportado en alfa-alúmina y encontraron que en la región de 400 a 600 °C la reacción de reformación se inhibe por la presencia de hidrógeno. Para este intervalo la correlación de sus datos se encontró para:

$$r = k P(\text{CH}_4) / P(\text{H}_2) \quad (\text{III.1.6})$$

La velocidad de reacción no se afecta a temperaturas mayores a 700°C, al parecer, por la presencia de hidrógeno.

III.2 Catalizadores de Reformación de Gas Natural

La catálisis de reformación se lleva a cabo a través de anillos o formas modificadas en éstos. Los anillos modificados tienen mayor área superficial, mayor actividad y la misma caída de presión que los anillos sencillos, pero tienen un costo mayor. Cuando se manejan altos flujos de calor, son necesarios los primeros para mantener la conversión de la reacción de reformación.

Los anillos de menor tamaño ofrecen una aproximación al equilibrio ligeramente mejor, pero presentan mayor caída de presión. La catálisis de

reformación utiliza níquel como principal agente catalítico, aunque puede contener óxido de aluminio, óxido de calcio (cal), óxido de magnesio, óxido de silicio (sílice) y algunos componentes de cemento (aluminato de calcio). En cargas pesadas, se utiliza un promotor de álcali para eliminar la formación de carbón, aunque esto disminuye la actividad del catalizador.

El níquel presenta gran estabilidad a las condiciones normales de operación y su costo es bajo. Se tiene conocimiento del uso de cobalto o el fierro como alternativas, pero éstos son menos activos y poco estables para las condiciones a las que operan los reformadores. Se podrían considerar también los metales nobles, platino, paladio, iridio, etc., los cuales son más activos pero tienen un costo mayor que impide su aplicación para este tipo de proceso. ⁽¹³⁾

Tomando en cuenta el alto costo del catalizador (los tubos y el catalizador representan más del 30% del costo total del reformador), se considera la opción de utilizar diferentes tipos de éste en un mismo tubo, donde las condiciones de reacción varían a lo largo de su extensión. La posición de los catalizadores depende del tipo de Reformador utilizado, por ejemplo, si el flujo máximo de calor se encuentra en la parte superior del tubo, se recomienda cargarlo con catalizadores de alta actividad desde la parte media hasta la parte más alta con el fin de evitar la formación de carbón. La parte inferior puede estar cargada con catalizadores más convencionales y por lo tanto más económicos. El tiempo de vida de los catalizadores varía de 4 a 5 años típicamente.

III.2.1 Activación del Catalizador

En los catalizadores a base de níquel, éste se encuentra en forma de óxido (NiO) y su activación (reducción a níquel metálico) se efectúa inmediatamente antes del inicio de la operación normal. La activación es necesaria para prevenir la reoxidación del níquel con el aire y su envenenamiento por quimiabsorción de otros gases, además, durante su realización se aprovechan las condiciones de operación para eliminar trazas de sulfatos presentes en la mayoría de los catalizadores. ⁽¹⁴⁾

La operación de reducción y activación del catalizador comprende el calentamiento de la cama catalítica por circulación de un inerte caliente y seco hasta que la temperatura sea la suficiente para evitar la condensación de vapor de agua. En este punto se inyecta vapor de agua y el calentamiento se continúa hasta alcanzar la temperatura de operación. ⁽¹⁴⁾

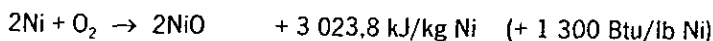
⁽¹³⁾ Catalyst Handbook.-Imperial Chemical Industries, Springer-Verlag, N. Y. Inc. 1970

⁽¹⁴⁾ "Catalytic Process and Proven Catalysts", Charles L. Thomas, Academic Press Inc. N. Y. 1970

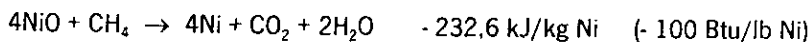
El objetivo de continuar la reducción hasta la temperatura de operación es el de asegurar que el nivel de azufre en el catalizador sea el mínimo posible. El vapor de agua ayuda a la eliminación de azufre y controla la temperatura. Al término de la activación, el metano se introduce a bajo flujo y en una proporción aproximada de dos veces la relación de vapor de operación normal. Este flujo se aumenta lentamente hasta que la concentración de metano a la salida del reformador indique que el catalizador ha sido activado y opera normalmente. ⁽¹⁵⁾

Es importante hacer notar la función del catalizador, que va más allá de la simple aceleración de la reacción vapor-metano.

Durante el primer período de calentamiento en el ciclo, la oxidación del níquel libera una sustancial cantidad de calor:



Durante el segundo periodo, el metano reduce al óxido de níquel a níquel metálico en una reacción ligeramente exotérmica.



La impregnación de una pequeña cantidad de óxido de magnesio con el óxido de níquel mejora la actividad y estabilidad del soporte de alúmina del catalizador. ⁽¹¹⁾

III.2.2 Propiedades y Características

El catalizador de Reformación necesita conservar su eficiencia durante el mayor tiempo posible para tener una operación adecuada, es decir, debe mostrar una actividad alta y una gran estabilidad, de tal forma que permita operar en forma continua, de modo económico y con eficiencia alta de producción. Por lo anterior, la formulación del catalizador debe ser tal que se logre optimizar la combinación de actividad y estabilidad; y esta integrada por tres componentes:

1. La especie catalítica: constituida por metal (normalmente níquel) como fase activa;
2. El estabilizador; que impide la sinterización del metal;

⁽¹⁵⁾ "Producción de hidrógeno a partir de metano como materia prima para la fabricación de amoníaco", Hernández Beltrán Francisco Javier, 1980

⁽¹¹⁾ "Estudio de los catalizadores de reformación para la producción de gas de síntesis", Antonio Arriaga Vera (1978)

3. El soporte; que permite preparar la fase activa con grandes áreas metálicas y determina la resistencia mecánica del catalizador.

Las propiedades del catalizador en relación con sus constituyentes pueden estar agrupados de la siguiente manera:

- ◆ Actividad: Depende del área metálica, del contenido de níquel (relacionados con el tamaño de cristal metálico) y del tamaño de partícula catalítica;
- ◆ Estabilidad: Depende de su resistencia mecánica y del estabilizador empleado ⁽¹⁵⁾. La función del estabilizador es la de preservar el área metálica para mantener la actividad catalítica.

Los catalizadores más empleados para el proceso de Reformación son aquellos que contienen níquel como fase activa. La actividad del catalizador aumenta con el contenido de níquel y del área metálica que presente el mismo. ⁽¹⁶⁾

Para una determinada concentración de níquel, el área metálica es inversamente proporcional al tamaño de cristal y éste, a su vez, es función de las condiciones a las cuales se lleva a cabo la reducción del catalizador. El valor del área de superficie de níquel en el catalizador de reformación, una vez que ha sido reducido, es de aproximadamente $0,5 \text{ m}^2/\text{g Ni}$ y corresponde a un tamaño de cristal de 1 micrón. ⁽¹³⁾

Una característica importante del catalizador es su tamaño, el cual tiene una influencia notable en la actividad que pueda alcanzar; esta influencia se debe a los fenómenos de transferencia de calor y de difusión de los reactivos en el catalizador. Un tamaño de partícula catalítica muy pequeño, permite mayor eficiencia en dichos fenómenos. Sin embargo, el tamaño está limitado por el valor permisible de caída de presión en el reformador. ⁽¹⁵⁾

El tipo de catalizador comúnmente empleado, por los grandes volúmenes a reformar, es el de anillo Rasching, que por su forma, aumentan el área de contacto, y por su tamaño, minimiza la caída de presión en el reformador. ⁽¹⁵⁾

⁽¹⁶⁾ "Steam Reforming Catalysts". J. R. Rostrup-Nielsen; The research Laboratory of Haldor Topsøe, Dinamarca 1975

⁽¹³⁾ "Catalyst Handbook.-Imperial Chemical Industries". Springer-Verlag, N. Y. Inc. 1970

⁽¹⁵⁾ "Producción de hidrógeno a partir de metano como materia prima para la fabricación de amoníaco", Hemández Beltrán Francisco Javier, 1980

III.2.3 Estabilizadores y Soportes del Catalizador

Debido a las condiciones severas de operación a las que se expone el catalizador (aún en la reformación primaria, las temperaturas son mayores en 200°C a 300°C que las temperaturas a las cuales operan la mayoría de los catalizadores de otros procesos), y a su contacto directo con grandes flujos de gas y vapor de agua e hidrógeno, las propiedades deben ser optimizadas para evitar la disminución de su área activa por el crecimiento de los cristales metálicos. El metal sufre una sinterización muy rápida, particularmente a tamaños de cristal muy pequeños (menos de 500 Å) y valores de temperatura de la mitad de su temperatura de fusión, que para el níquel es de 726°C. ⁽¹⁶⁾ Por todo lo anterior, los catalizadores que tienen como fase activa un metal de bajo punto de fusión, contienen también estabilizadores que actúan como espaciadores de los cristales e impiden su tendencia a sinterizarse. ⁽¹³⁾ Los elementos comúnmente empleados son aluminio, cromo y magnesio. ⁽¹⁵⁾

Además de las especies catalítica y estabilizadora, la formulación del catalizador también incluye especies inertes que dan la forma y resistencia a la partícula catalítica, es decir, que constituyen el soporte del mismo. Para esto se emplean normalmente compuestos cerámicos. ⁽¹⁷⁾

La naturaleza del soporte puede tener influencia sobre la estructura de los átomos del agente catalítico dispersado, afectándolo de este modo, en su actividad y selectividad ⁽¹³⁾. Actualmente los soportes se integran principalmente con alúmina o magnesia, y aquellos que llegan a contener sílice, lo hacen en forma combinada con álcali u otros materiales como los mencionados anteriormente.

La resistencia mecánica de un catalizador depende de los materiales que integren el soporte y del método seguido en su fabricación. Los primeros tienen influencia sobre la densidad del catalizador y éste sobre el volumen y la distribución del poro. Las características de resistencia mecánica del catalizador deben ser tales que soporten la abrasión e impacto y los cambios de temperatura.

⁽¹⁶⁾ "Steam Reforming Catalysts", J. R. Rostrup-Nielsen; The research Laboratory of Haldor Topsoe, Dinamarca 1975

⁽¹³⁾ "Catalyst Handbook.-Imperial Chemical Industries", Springer-Verlag, N. Y. Inc. 1970

⁽¹⁵⁾ "Producción de hidrógeno a partir de metano como materia prima para la fabricación de amoníaco". Hernández Beltrán Francisco Javier, 1980

⁽¹⁷⁾ "Ingeniería de la Cinética Química", J. M. Smith, 2da edición, CECSA; 1977

III.2.4 Clasificación de los Procesos de Desactivación Catalítica

La vida de un catalizador puede ser definida como el periodo durante el cual éste produce el producto requerido en un campo igual o más grande que el especificado originalmente. Para muchos catalizadores la actividad disminuye rápidamente al inicio de la reacción y después cae en un estado donde la disminución es menor respecto al tiempo.

Básicamente, pueden ocurrir tres tipos de desactivación: ⁽¹⁸⁾

- (1) Sinterización o desactivación térmica del catalizador
- (2) Envenenamiento
- (3) Ensuciamiento

La *sinterización* es un proceso físico asociado con la pérdida de área efectiva del catalizador, la cual ocurre cuando éste es operado por arriba del rango normal de temperatura. Esta elevación de temperatura puede ocurrir alrededor del catalizador o puede localizarse en las áreas individuales donde ocurren las reacciones. Cuando el catalizador tiene como ingrediente activo un metal y como material de soporte un área grande de óxido, como los catalizadores de **níquel** y platino soportados en alúmina o sílice, la sinterización puede ocurrir no sólo por reducción del área de soporte, sino también por una coalescencia o pérdida de dispersión de los cristales metálicos. Esta pérdida de área del constituyente activo del catalizador provoca una caída considerable en la actividad de manera permanente.

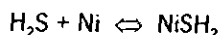
El *envenenamiento* es asociado con contaminantes tales como componentes de azufre (ej. sulfuro arsenioso, As_2S_3 ó sulfuro arsénico, As_2S_5), halógenos, fósforo y plomo que pueden estar presentes en la corriente de alimentación.

El azufre es probablemente el elemento nocivo clásico de los catalizadores de reformación. En el gas natural éste existe usualmente como H_2S donde las concentraciones son generalmente bajas. Típicamente para algunos catalizadores, la concentración de azufre debe ser **menor que 0,5 ppm**.

El envenenamiento de un catalizador de níquel debe ser asociado con la reacción entre el azufre y el níquel activo, donde las cantidades que reaccionan de ambos son muy pequeñas. Por ejemplo, un catalizador de reformación que

⁽¹⁸⁾ "Deactivation of Catalysts", R. Hughes : USA. Academic Press. INC. (1984)

contiene 15% de Ni a 775°C es envenenado cuando contiene sólo el 0,005% de azufre, lo cual corresponde a la sulfurización de 0,06% del Niquel. ⁽¹⁸⁾ El mecanismo de envenenamiento es vía quimisorción reversible del sulfuro de hidrógeno en el níquel mediante la reacción: ⁽¹⁵⁾



Muchos catalizadores de reformación contienen cantidades pequeñas de azufre (0,03%) que son introducidas inevitablemente junto con los materiales de fabricación. En este caso, la actividad se puede regenerar pasando una corriente de aire caliente sobre el catalizador, para oxidar los compuestos de azufre. ⁽¹⁰⁾

La presencia de arsénico en el gas tiene efectos similares a lo causados por el azufre, sin embargo, a diferencia de éste, su envenenamiento es permanente y paulatinamente se acumula en el catalizador hasta que la actividad del mismo se pierde y se hace necesaria su sustitución inmediata (de cuatro a cinco años, típicamente). La simple vaporización de los tubos catalizadores no remueve el elemento nocivo. No obstante, el arsénico es efectivo como un veneno cuando el As_2O_3 contenido en el catalizador excede 50 ppm. ⁽¹⁸⁾

El cloro y otros halógenos tienen un efecto similar al del azufre y tienen casi las mismas concentraciones límites. Como para éste, el efecto es reversible y puede restablecerse cuando se controla minuciosamente la concentración de estos compuestos en la alimentación del proceso.

La presencia de algunos metales disminuye también la actividad del níquel. El cobre, el plomo, la plata y el vanadio, por ejemplo, deben ser eliminados del gas de proceso porque, como el arsénico, se acumulan en el catalizador y lo desactivan en forma permanente. Las concentraciones de plomo de hasta 3 ppm pueden ser toleradas para periodos cortos por un par de días, después de lo cual, la acumulación comienza a tener efecto. ⁽¹⁸⁾ En cambio, el cadmio que se incluye algunas veces en pequeñas cantidades en el catalizador de reformación, no tiene efecto alguno. ⁽¹⁵⁾

Aunque estos sean los casos más documentados y más identificados de procesos de envenenamiento, es importante reconocer que otras formas de envenenamiento pueden ocurrir. Éstas incluyen el envenenamiento por un

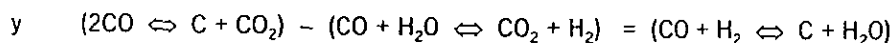
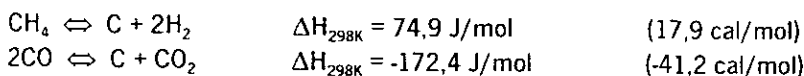
⁽¹⁸⁾ "Deactivation of Catalysts", R. Hughes ; USA. Academic Press. INC. (1984)

⁽¹⁵⁾ "Producción de hidrogeno a partir de metano como materia prima para la fabricación de amoniaco", Hernández Beltrán Francisco Javier, 1980

⁽¹⁰⁾ "Reformado de Metano"; Butrón Silva Jesús (1960)

producto de la reacción deseada el cual puede ser adsorbido en los sitios activos del catalizador, retardando de esta forma, la adsorción del reactivo. ⁽¹⁸⁾

El *ensuciamiento* es un proceso de desactivación del catalizador que puede ser de tipo físico o químico. El más típico de los procesos de ensuciamiento es el depósito del carbón o "coque". Las reacciones principales para la formación de carbón son:



Cuando se presenta el depósito y acumulación de coque en el catalizador, éste presenta serios problemas debido al bloqueo de su superficie activa y al aumento en las limitaciones difusionales; consecuentemente se presenta un sobrecalentamiento de los tubos y de la cama catalítica y el aumento de la caída de presión a través del reformador. El depósito de carbón sobre la superficie del catalizador, es mayor a medida que la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ disminuye, siendo máximo cuando la cantidad de agua es cero, es decir que se verifica una pirólisis del gas natural. ⁽¹⁹⁾

III.2.5 Tipos de Catalizadores

La gran mayoría de los catalizadores de la Reformación Primaria tienen como agente activo al Níquel. Sin embargo, dependiendo del tipo de carga del proceso y de las condiciones presentes en él, tienen diversas composiciones. A continuación en la tabla III.1 se muestra una composición típica.

Para contar con el catalizador óptimo dentro de un determinado proceso de reformación, se deben evaluar las diferentes características que puedan presentar dependiendo del fabricante.

ICI Katalco y Topsoe son dos de los más importantes fabricantes de catalizadores utilizados en la reformación primaria.

⁽¹⁸⁾ "Deactivation of Catalysts", R. Hughes ; USA. Academic Press. INC. (1984)

⁽¹⁹⁾ "Reformado de Metano"; Butrón Silva Jesús (1960)

Soporte: calcio/aluminato/titanato	
Composición (%peso):	
Ni	17,0 - 27,0
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	45,0 - 55,0
CaO	7,0 - 7,5
TiO ₂	10,0 - 12,5
Densidad compacta (kg/m ³):	720-880
Kg _w /m ³ cat:	167-220

Tabla III.1 Composición típica de catalizadores de Reformación Primaria. ⁽¹⁵⁾

Los siguientes catalizadores son fabricados por ICI-Katalco.

Ambos son catalizadores de Níquel utilizados en la Reformación Primaria de gas natural y de otros hidrocarburos ligeros, además presentan caída de presión baja y estable e impurezas mínimas y son fáciles de reducir y poner en operación. Sus características son mostradas en las tablas III.2 y III.3

Nombre Comercial	Katalco 23-4				
Soportes	α -alúmina				
	Propiedades Físicas (Típicas)			Composición Química (Típica)	
	Katalco 23-1	Katalco 23-1M	Katalco 23-1G		
Forma:	4-hueco Cilindrico	4-hueco Cilindrico	4-hueco Cilindrico	NiO:	16 % peso
Diámetro (OD):	25 mm	25 mm	25 mm	SiO ₂ :	<0,1%
Longitud:	17 mm	13 mm	18 mm	Al ₂ O ₃ :	Balance
Tamaño de Cavidades:	4 mm	5 mm	5-8 mm		
Densidad:	1,050 kg/m ³	1,050 kg/m ³	1,050 kg/m ³		
Resistencia Promedio (radial):	75 kgf	50 kgf	95 kgf		

Tabla III.2 Composición típica del catalizador Katalco 23-4, fabricado por ICI. ⁽¹⁹⁾

⁽¹⁵⁾ "Producción de hidrógeno a partir de metano como materia prima para la fabricación de amoníaco", Hernández Beltrán Francisco Javier, 1980

⁽¹⁹⁾ Página de Internet: www.iciindia.com/katalco_23_4.html?noframes

Este catalizador presenta además los siguientes beneficios:

- Forma optimizada para Reformación de eficiencia más alta, particularmente en hornos con tensiones muy grandes.
- La temperatura de los tubos se minimiza debido a sus propiedades de transferencia de calor superior.
- Se obtiene y se mantiene una cercana aproximación al equilibrio.

Nombre Comercial		Catalizador 57-3			
Soporte		Aluminato de Calcio			
	Propiedades Físicas (Típicas)			Composición Química (Típica)	
	57-3P	57-3S	57-3L		
Forma:	Anillos	Anillos	Anillos	NiO:	16 % peso
Díametro (OD):	17 mm	17 mm	17 mm	SiO ₂ :	0.15 %
Díametro (ID):	6 mm	6 mm	6 mm	Soporte	Balance
Longitud:	6 mm	10 mm	17 mm		
Densidad:	1,000 kg/m ³	1,000 kg/m ³	1,000 kg/m ³		
Resistencia de Aplastamiento (radial):	25 kgf	10 kgf	70 kgf		

Tabla III.3 Composición típica del catalizador 57-3, fabricado por ICI. ⁽²⁰⁾

Beneficios adicionales del catalizador 57-3:

- Tiempo largo de vida activa para reformación de hidrocarburos.
- Daños de procesos próximos regenerables.

Por otra parte, TOPSOE fabrica el catalizador RK-69-7H⁽²¹⁾, el cual es un catalizador de Reformación de actividad alta y promovido con álcali. Éste es recomendado para la parte superior del reformado tubular cuando el gas alimentado tiene un contenido alto de hidrocarburos.

El uso del catalizador RK-69-7H previene la formación de carbón en reformadores de flujos de calor altos. También previene el problema de la formación de "banda caliente" encontrado seguidamente en la porción superior de los reformadores con flujo de calor muy alto en esta parte. El RK-69-7H es usado

⁽²⁰⁾ Página de Internet: www.iciindia.com/catalyst_57_3.html.

⁽²¹⁾ "Topsoe Seminar on Ammonia Plant Catalysts" PEMEX Cosoleacaque, México, November 22, 1991

normalmente en combinación con el catalizador de reformación R-67-7H de actividad alta y libre de álcali.

La diferencia de actividad entre el RK-69-7H promovido con álcali y el R-67-7H libre de álcali incrementa con la disminución de la temperatura de operación. Esto es ilustrado en la figura III.2. Por lo tanto ha sido una práctica común cargar el primero de los catalizadores mencionados entre 40-50% de la parte superior del tubo. Sin embargo, en casos donde la temperatura de entrada al reformador está por debajo de 510°C (950°F), es una ventaja reemplazar el RK-69-7H con un catalizador libre de álcali como el R-67-7H en la parte más alta de los tubos donde las temperaturas del catalizador esta por debajo de 600°C (1 112°F).

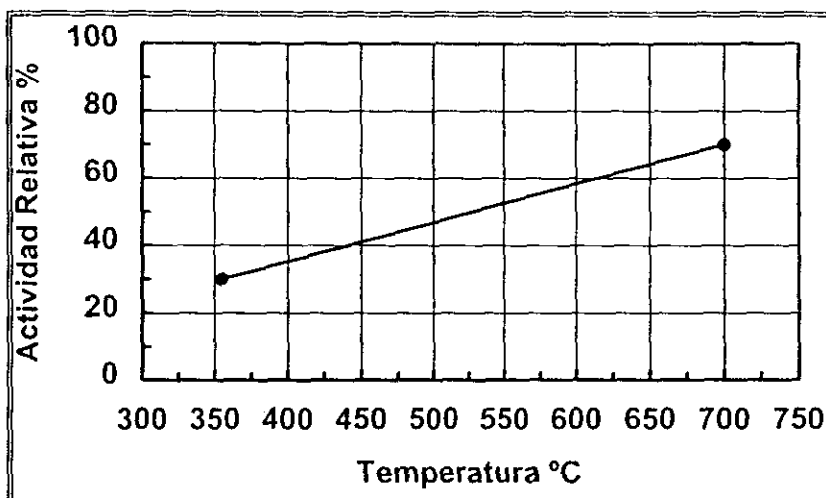


Figura III.2 Actividad relativa del catalizador promovido con álcali RH-69-7H comparado con el catalizador libre de álcali R-67-7H contra temperatura de operación. ⁽²¹⁾

Una carga típica de catalizador para un reformador está dada en la figura III.3, la cual en combinación con la figura III.2, permiten observar que la actividad total del catalizador incrementa considerablemente si el envase de catalizador optimizado es instalado en vez del envase tradicional de catalizador con álcali en la parte superior completa.

⁽²¹⁾ "Topsoe Seminar on Ammonia Plant Catalysts" PEMEX Cosoleacaque, México, November 22, 1991

El catalizador RK-69-7H está basado en una cerámica cargada de aluminato-magnesio, el cual tiene una estabilidad térmica muy alta debido a que tiene un área de superficie de níquel muy grande. Su composición química es:

NiO	%	16-18
K	%	0,2-0,5
SiO ₂	%	max. 0,1

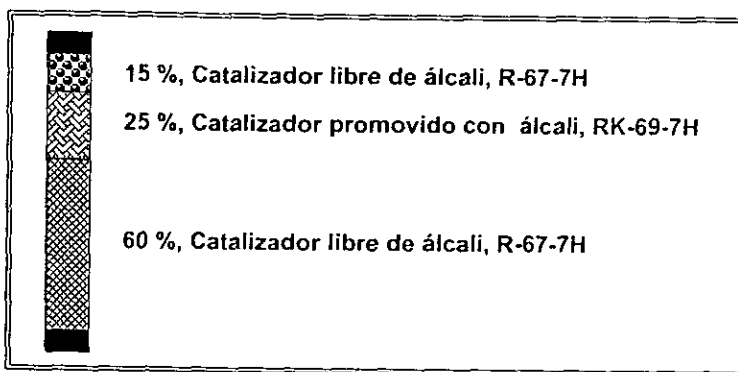


Figura III.3 Carga óptima para Reformación Primaria en planta de Metanol.

El envase de catalizador consistente de RK-69-7H/R-67-7H ofrece las siguientes ventajas:

- ◆ Evita la formación de "bandas calientes" o "puntos calientes" en los tubos.
- ◆ Temperaturas bajas de superficie de tubo debido a su actividad alta.
- ◆ Caída de presión baja debido a la optimización de su forma.

El catalizador promovido por álcali está disponible en la forma optimizada para RK-69-7H, un cilindro con 7 hoyos, manufacturado en dos tamaños estándares:

RK-69-7H

Diam. Ext. x (7) Diam. Int. x H	16 x (7) 3,5 x 11 mm
	16 x (7) 3,5 x 8 mm

El aspecto del catalizador está representado en la figura III.4.

Los productos de TOPSOE incluyen catalizadores para Reformadores Tubulares convencionales de alimentación de carga con rangos desde gas natural hasta Keroseno, y productos especialmente para reformaciones en condiciones críticas. En la tabla III.4 se muestran las características de ellos.

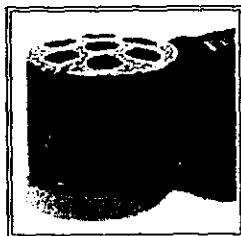


Figura III.4 Aspecto del catalizador fabricado por TOPSOE.

Área de Aplicación	Nombre del Catalizador	Tipo de Catalizador	Forma Física	Temperatura de Operación	Tamaño
REFORMACIÓN DE VAPOR: Reformador Tubular de Nafta	RKNR	Niquel	Anillo	375-900 °C	19/9x19, 16/8x16
	RK-68	Niquel Promovido con K	Anillo	450-750 °C	16/8x16, 16/8x10
	RK-68-7H	Niquel promovido con K	Cilindrico con 7 hoyos	430-750 °C	16x11
Reformador Tubular de Gas	R-67	Niquel	Anillo	350-1 400 °C	16/8x16, 16/8x10
	R-67-7H	Niquel	Cilindrico con 7 hoyos	300-1 400 °C	20x13, 16x11, 16x18
	RK-69	Niquel-baja promoción con K	Anillo	450-750 °C	16/8x16, 16/8x10
	RK-69-7H	Niquel-baja promoción con K	Cilindrico con 7 hoyos	450-750 °C	16x11, 16/8

Tabla III.4 Características de los catalizadores fabricados por TOPSOE.

Se hizo mención de estos dos fabricantes de catalizadores de reformación por ser los más conocidos y que, por lo tanto se tiene mayor información, sin embargo, no se deben descartar otros catalizadores que puedan cumplir con las condiciones de operación. Los parámetros que pueden ser indicativos del desempeño del catalizador son:

- A) CH_4 en la salida del reformador
- B) Caída de presión
- C) Temperatura de pared de tubos catalíticos
- D) Aproximación al equilibrio

CAPÍTULO IV.

DISEÑO DE REFORMADORES TUBULARES

IV.1 Criterios de Selección del Tipo de Reformador

Las configuraciones de reformación, usadas más ampliamente, son aquellas con quemadores en las paredes y quemadores en techo. Las propiedades elegidas entre estos dos tipos de reformadores dependen principalmente de tres puntos:

- (1) Tamaño del reformador
- (2) Aplicación
- (3) Tipo de combustible disponible a emplear.

Tamaño del reformador. Para unidades pequeñas, 24 tubos o menos, el reformador con quemadores en las paredes puede ser una elección económica, porque la sección de radiación es pequeña y la salida de los gases de chimenea por arriba del horno hace más sencilla la sección de convección. Sin embargo, esta configuración, en el caso de reformadores grandes, requiere de un número mayor de quemadores y la colocación de los tubos en dos o más cubiertas. Para quemadores en techo se tienen menos quemadores y una construcción compacta.

Aplicación. La configuración de quemadores en las paredes es preferida cuando se requiere un buen control de CO_2 en el hidrocarburo alimentado. El peligro de formación de carbón en la catálisis es alto, tanto que son necesarios cambios en el perfil de entrada de calor para igualar los cambios en la actividad catalítica.

Tipo de combustible disponible. Los reformadores con quemadores en las paredes se limitan a utilizar combustibles gaseosos. Los de quemadores en techo tienen más versatilidad y pueden quemar combustibles gaseosos, así como líquidos, incluso simultáneamente. En estos últimos, cuando los productos de combustión emergen desde mezclado en el techo de la caja radiante, ellos bajan en forma de flujo tapón, presentándose muy poco o no mezclados, llegando a ser más fríos y más pesados y tienen muy poca influencia en el comportamiento de la temperatura radiante.

Para el caso de quemadores en piso, los productos de combustión, los cuales pasan hasta la parte superior de la caja radiante, se enfrían y pierden su flotación

natural, resultando que se vuelvan a mezclar y disminuyan la temperatura radiante total. ⁽⁷⁾

IV.2 Colocación del Serpentin en la Sección de Radiación

En la selección del tipo de reformador va implícita la colocación del serpentín de radiación. Estas dos variables son dependientes entre si y de los requerimientos que deben cumplir para el buen funcionamiento del reformador. En el capítulo II.1 se mencionan algunas formas de colocación de los tubos en la sección radiante. Los tipos de serpentines se muestran en la figura IV.1

En esta sección es necesario mantener el serpentín de tubos fijo durante la operación del calentador, para ello son utilizados soportes tales como ganchos y espejos de tubos, los cuales son conectados a la estructura del horno y no al refractario. Por facilidad de mantenimiento y costo, los soportes utilizados en la sección de radiación deben tener la característica de poder ser removidos sin quitar el tubo y con un mínimo de desplazamiento de refractario, ya que dichos soportes constituyen, generalmente, las piezas del horno más substituidas.

Debido a que la colocación de los tubos es de manera vertical, están sujetos ya sea en el techo o en la base. Los tubos soportados en el techo son provistos con una guía en la base y viceversa. Una práctica común es utilizar soportes intermedios para evitar que los tubos se doblen, ya sea en la dirección de la flama o lateralmente.

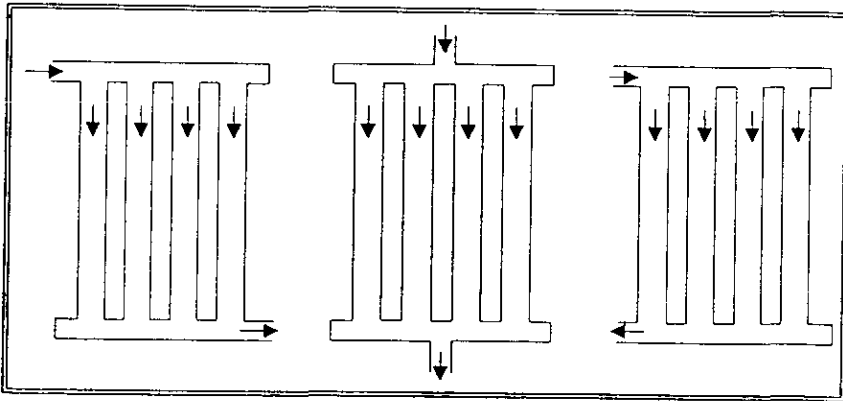


Figura IV.1 Tipos de serpentines.

⁽⁷⁾ "Hydrogen Production". H. Attfeller, R. Davis, V. Khurana, B. Reighard and A. Gardner: Today's R. Refinery. June 1995

IV.3 Criterios de Prediseño

Estos criterios no van incluidos en los métodos de cálculo clásicos (de diseño o evaluación) pero son básicos para el buen desarrollo de los mismos. Han sido obtenidos a través de experiencias con el manejo de Reformadores Tubulares y proporcionan la información primaria del comportamiento de estos.

IV.3.1 Aire para la Combustión

Los términos utilizados en este caso son:

- a) *Aire Teórico*: Aire estequiométrico para llevar a cabo la combustión del combustible en cuestión. Generalmente se conocen los poderes caloríficos (inferior o superior) necesarios del combustible para conocer su consumo.

Para simplificar los cálculos de aire teórico, se usan las siguientes fórmulas: ⁽⁹⁾

$$\text{Combustibles Hidrocarburos Gaseosos: } A_r = \frac{1638,5}{PCI + 155,0} + 15,0 \quad (\text{IV.3.1})$$

$$\text{Combustibles Hidrocarburos Líquidos: } A_r = 0,00075(PCS) \quad (\text{IV.3.2})$$

Donde: A_r = Relación de aire teórico; $\frac{kg_{aire}}{kg_{combustible}}$ ó $\frac{lb_{aire}}{lb_{combustible}}$

PCI = Poder Calorífico Inferior del combustible. (BTU/scf)

PCS = Poder Calorífico Superior del combustible, (Btu/lb)

- b) *Aire Práctico*: El aire usado realmente en la combustión, es llamado Aire Práctico, el cual debe ser superior al Teórico para asegurar una combustión completa. Se determina con el exceso de aire suministrado por medio de:

$$A_p = A_r \left(1,0 + \frac{\%exc.}{100} \right) \quad (\text{IV.3.3})$$

Donde: A_p = Aire Práctico; $\frac{kg_{aire}}{kg_{combustible}}$ ó $\frac{lb_{aire}}{lb_{combustible}}$

⁽⁹⁾ "Manual de Diseño Térmico de Hornos", Tomo II; División de Ingeniería de Hornos, Depto. de Diseño Térmico de Hornos: 1983(IMP)

c) *Exceso de Aire:* En la combustión se lleva cabo una reacción exotérmica resultado de la combinación rápida del oxígeno con el combustible. La mayoría de los combustibles contienen hidrocarburos y algunos sulfuros. Como una mezcla perfecta de combustible con el aire no es posible, el *exceso de aire* es necesario para asegurar una combustión completa.

Por cada parte de oxígeno, cuatro partes de nitrógeno entran al proceso de combustión y lo abandonan sin reaccionar. Ellos absorben algo del calor generado y lo transportan a la chimenea. Entonces, es necesario minimizar el exceso de aire para evitar la pérdida de calor excesiva.

El exceso de aire óptimo es el mínimo posible porque esto minimiza las pérdidas de calor en los gases de combustión, disminuye también el efecto de enfriamiento de la flama y mejora la transferencia de calor. Por otra parte, con una cantidad de aire insuficiente aparecerá combustible (CO e hidrógeno) sin quemarse en los gases de combustión. Esta presencia indica una combustión ineficaz. El valor de aire de exceso mínimo puede ser especificado por los proveedores de quemadores y verificado durante las pruebas de operación. Valores típicos recomendados, encontrados prácticamente, son mostrados en la tabla IV.1. Los niveles más bajos se presentan cuando existe precalentamiento.

	Tiro Natural	Tiro Forzado
Combustible Gaseoso	15-20%	10-15%
Acate Combustible Ligero	20-25%	15-20%
Acate Combustible Pesado	25-30%	20-25%

Tabla IV.1 Niveles de exceso de aire recomendados. ⁽²²⁾

Teniendo una operación cuidadosa del horno se pueden reducir los *excesos de aire*. Esto a la vez reduce el calor liberado necesario en el proceso, permitiendo de esta forma, un aumento en la eficiencia del reformador. (η =calor absorbido/calor liberado).

Algunas formas de llevar a cabo la disminución del % de exceso de aire son mediante el uso de quemadores especiales o de tiro forzado o precalentando el aire. En este último caso, se facilita la ignición de la mezcla comburente por llevar cierta energía (considerando que hay buen mezclado del aire en el combustible).

⁽²²⁾ "Optimize fired heater operations to save money", A. Garg; Hydrocarbon Processing, June 1997

Además, el aire precalentado hace que la temperatura de flama sea mayor y provoque mejor transferencia de calor, permitiendo subir o bajar la temperatura de los gases calientes a la salida de la sección de radiación (en comparación cuando no se usa aire precalentado), dependiendo de la cantidad de calor y flux necesarios en ésta sección. ⁽⁹⁾

Sin embargo, el precalentamiento de aire no es siempre recomendable, sobre todo cuando el número de quemadores dentro del proceso es muy grande e influye en el aspecto económico.

IV.3.2 Pérdidas de calor por las paredes

Los hornos se diseñan de tal forma que la temperatura exterior del cascarón no sobrepase los niveles máximos permitidos (94°C~200°F). Por lo tanto se deben considerar las pérdidas de calor por sus paredes. Este comportamiento depende del espesor de refractario usado.

Los porcentajes de pérdidas de calor que se toman de acuerdo a la práctica son los siguientes:

$$\text{TOTAL} = 3\% Q_L = q_p \quad (\text{IV.3.4})$$

$$\text{RADIACIÓN} = 2\% Q_L = q_{PR} \quad (\text{IV.3.5})$$

$$\text{CONVECCIÓN} = 1\% Q_L = q_{PC} \quad (\text{IV.3.6})$$

Donde: Q_L = Calor liberado total; (J/h) ó (Btu/h)

IV.3.3 Distribución del Calor Absorbido

El calor absorbido por la corriente de proceso es una variable que se determina de acuerdo a la eficiencia del horno por medio de:

$$Q_A = \frac{\eta_{TP}}{100} \times Q_L \quad (\text{IV.3.7})$$

Donde: Q_A = Calor absorbido por la corriente de proceso; (J/h) ó (Btu/h)
 η_{TP} = Eficiencia total del horno para el servicio de la corriente de proceso, %

⁽⁹⁾ "Manual de Diseño Térmico de Hornos", Tomo II; División de Ingeniería de Hornos, Depto. de Diseño Térmico de Hornos; 1983(IMP)

Además el Calor Absorbido total resulta de la suma de los calores absorbidos en las secciones de radiación y de convección:

$$Q_A = q_R + q_C \quad (\text{IV.3.8})$$

Donde: q_R = Calor absorbido en la sección de radiación por la corriente de proceso; (J/h) ó (Btu/h)
 q_C = Calor absorbido en la sección de convección por la corriente de proceso; (J/h) ó (Btu/h)

De acuerdo a valores típicos, del total del calor transmitido para la corriente de proceso, de un 62% a 70% se transmite en la sección de radiación y el resto en la sección de convección.

De esta manera: $q_R = (0,62 - 0,7)Q_A \quad (\text{IV.3.9})$

La variación de este porcentaje depende de la geometría de la sección de radiación así como de la temperatura y del flux del proceso.

IV.3.4 Distribución de Calor en la Sección de Radiación

La distribución real de calor en la sección de radiación no es uniforme, esto provoca una transferencia de calor demasiada alta en algunos puntos que puede provocar la formación de coque por descomposición del fluido de proceso.

En dirección paralela al arreglo de los tubos, la proximidad de los tubos relativamente fríos reduce significativamente el flujo de calor radiante en la pared de estos. El incremento de esta distorsión se presenta con la disminución del pitch (espacio tubo-tubo).⁽²³⁾

La figura IV.2 muestra esta variación para tubos de 127 mm (5 in) de diámetro y pitches de 178 mm (7 in) y 228,6 mm (9 in), que provoca gradientes de temperatura a través de la pared del tubo y alrededor de la circunferencia del mismo.

Reduciendo el Pitch para ajustar los tubos dentro de una caja radiante pequeña, se reduce el costo de esta pero se incrementa el costo de los tubos debido al espesor extra requerido para incrementar la temperatura de punto caliente. Como se observa en la tabla IV.2.

⁽²³⁾ "Modular steam-reformer design-2"; Bryan M. Blythe and Ronald W. Sampson. The Oil and Gas Journal, April 29, 1974

Incrementando el pitch, se reducen el efecto de protección entre los tubos y la temperatura máxima en la circunferencia de estos. Por todo lo anterior, se ha encontrado una relación óptima entre el pitch y el diámetro externo del tubo de 1,8 a 3.

Pitch (mm)	Espeor tubo (mm)	Temperatura máxima (°C)	Velocidad (ft/min)
178	14,7 (0,579)	927 (1700)	100 000
228,6	10,4 (0,408)	874 (1605)	100 000
294	95,3 (0,375)	863 (1586)	100 000

Tabla IV.2 Relación Pitch-Espesor de tubo.

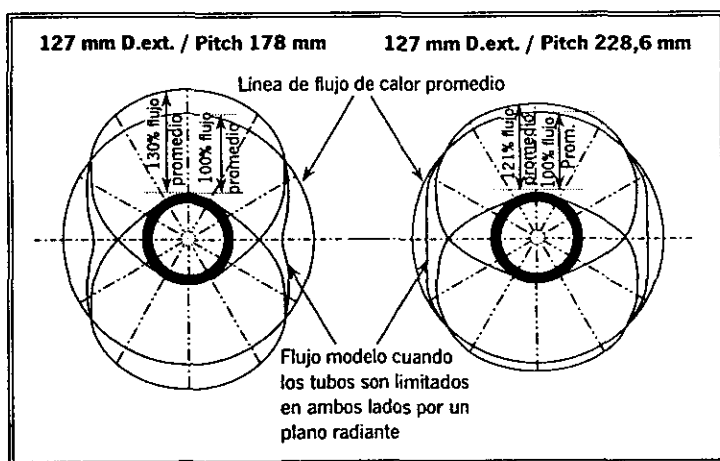


Figura IV.2 Variación de la distribución de flujo de calor.

El espacio entre los arreglos de los tubos es un aspecto muy importante para el buen funcionamiento de la sección de radiación, y debe ser suficiente para evitar el golpeteo de flama desde los quemadores, para los casos de los reformadores con quemadores en techo y con quemadores en piso, el valor de este espacio es de 1,8 m a 2,4 m (6 ft a 8 ft).⁽⁸⁾

La tubería del reformador, se diseña de tal forma que las variaciones del flujo del gas a los tubos y quemadores no exceda en $\pm 2,5$ %. Con esto se mantiene la uniformidad en la temperatura de pared del tubo.

⁽⁸⁾ "Designing steam reformers for hydrogen production", B. M. Tindall and D. L. King; Hydrocarbon Processing, July 1994

La figura IV.3 ilustra el efecto del pitch en la distribución de la temperatura alrededor de la pared del tubo, para pitches de 178, 228,6 y 279,4 mm (7, 9 y 11 pulgadas).

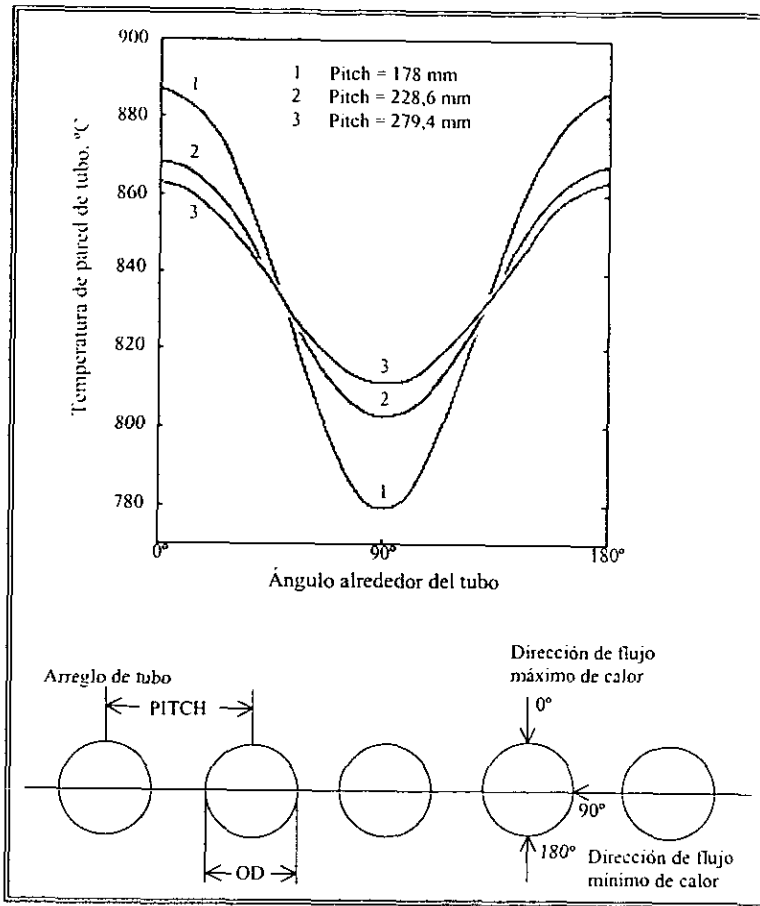


Figura IV.3 Distribución de la temperatura alrededor de la pared exterior del tubo para diferentes pitches.

Para asegurar una buena distribución, la tubería debe ser simétrica. En el diseño de los túneles para los flujos de gases de combustión, es necesario conocer las caídas de presión de forma detallada. Los túneles son estructuras de ladrillo

rectangulares, diseñadas con aberturas que permitan la distribución del flujo de gas de combustión en forma uniforme. ⁽⁸⁾

IV.3.5 Flux Promedio y Flux Máximo

El flujo de calor es definido como calor empleado por unidad de tiempo por unidad cuadrada de superficie de tubo interna W/m^2 (Btu/hft^2). Para una carga térmica dada, el flujo de calor se determina por el área de la superficie del tubo.

Un flujo bajo de calor permite un volumen extra de catalizador y bajas temperaturas de pared de tubo. Lo anterior tiene las siguientes ventajas:

- Un volumen extra de catalizador incrementa la conversión de la reacción de reformación
- A baja temperatura de pared en el tubo se reduce el espesor de éste, resultando una reducción del costo e incremento de la vida útil del tubo, así como la disminución del consumo de combustible.

Un flujo alto de calor tiene un efecto opuesto, pero reduce el número de tubos. Por las razones anteriores, el flujo de calor para plantas de hidrógeno varía entre 63 050 y 72 508 W/m^2 (20 000 y 23 000 Btu/hft^2). Estos flujos de calor son valores promedio para todo el horno. El valor máximo de flujo dentro del horno es entre 110 338 y 126 100 W/m^2 (35 000 y 40 000 Btu/hft^2).

El flux máximo recomendado no es el único factor importante, ya que es función directa de la temperatura de pared máxima que es también limitante con respecto a la seguridad de operación (temperatura máxima de operación del metal del tubo, oxidación y corrosión). Por lo tanto, cuando se requiera incrementar el calor absorbido en la sección de radiación, se debe tener en cuenta estas limitaciones; el objeto es operar la superficie calentada tan cerca como sea posible al valor del flux máximo recomendado sin rebasar la temperatura de pared del tubo máxima.

El flujo de calor local máximo en cualquier punto del serpentín puede ser estimado desde el flujo de calor promedio. Como se mencionó en IV.3.4, dentro del reformador los flujos de calor locales varían considerablemente porque no son uniformes alrededor y a lo largo de cada tubo. Las variaciones de flujo de calor radiante producidas por "sombreado" de otros tubos o debido a la posición de los

⁽⁸⁾ "Designing steam reformers for hydrogen production", B. M. Tindall and D. L. King: Hydrocarbon Processing, July 1994

tubos cercanos a la pared, son las variaciones circunferenciales. La conducción alrededor de los tubos y la convección desde los gases de combustión tienden a reducir este tipo de variaciones en el flux.

El factor de variación circunferencial, F_c , está dado como una función del espaciamiento de tubo y la geometría del serpentín en la figura IV.4. El factor dado por esta figura es la relación del flux local máximo en la superficie expuesta total del tubo con el flux promedio alrededor del tubo. Esta figura fue desarrollada desde consideraciones solamente de transferencia de calor radiante. La conducción alrededor del tubo y los flujos convectivos de los gases de combustión reducen este factor. Como estas influencias no son incluidas en este punto, el valor calculado, en su caso, será un poco más alto que el flux máximo actual.

Curvas

1. Doble hilera con espacio triangular contra pared.
2. Doble hilera con igual radiación desde ambos lados. Dos diámetros de distancia entre hileras (los tubos son espaciados de forma equilateral).
3. Una sola fila contra la pared.
4. Una sola fila con igual radiación en ambos lados

El flux máximo en cualquier punto en un serpentín puede ser estimado como sigue: ⁽²⁴⁾

$$q_m = F_c F_L F_T q_o + q_c \quad (\text{IV.3.10})$$

Donde:

- q_m = Flux radiante máximo, superficie externa, W/m^2 (Btu/hft²)
- q_o = Flux radiante promedio, superficie externa, W/m^2 (Btu/hft²)
- q_c = Flux convectivo promedio, superficie externa, W/m^2 (Btu/hft²)
- F_c = Factor de distribución para flux circunferencial
- F_L = Factor de distribución para flux longitudinal
- F_T = Factor para efecto de temperatura del tubo en flux radiante

El factor de variación longitudinal, F_L , no es fácil de cuantificar. A menudo se usan valores entre 1,0 y 1,5. En general, para quemadores que tienen forma "corta, ancha" (altura y longitud, respectivamente), los cuales tendrán más probablemente una distribución de flujo de calor muy uniforme, un valor de 1,0 puede ser apropiado. En el caso "alta, angosta" con quemadores en un solo final, un valor de 1,5 puede ser apropiado en algunas zonas y de 1,0 en otras. El diseñador del calentador usualmente llegará a estimar el valor de este factor para la zona bajo consideración.

⁽²⁴⁾"Fired Heater Engineering", AICHE TODAY SERIES, E. C. Grace & Herbert L. Berman, 1970

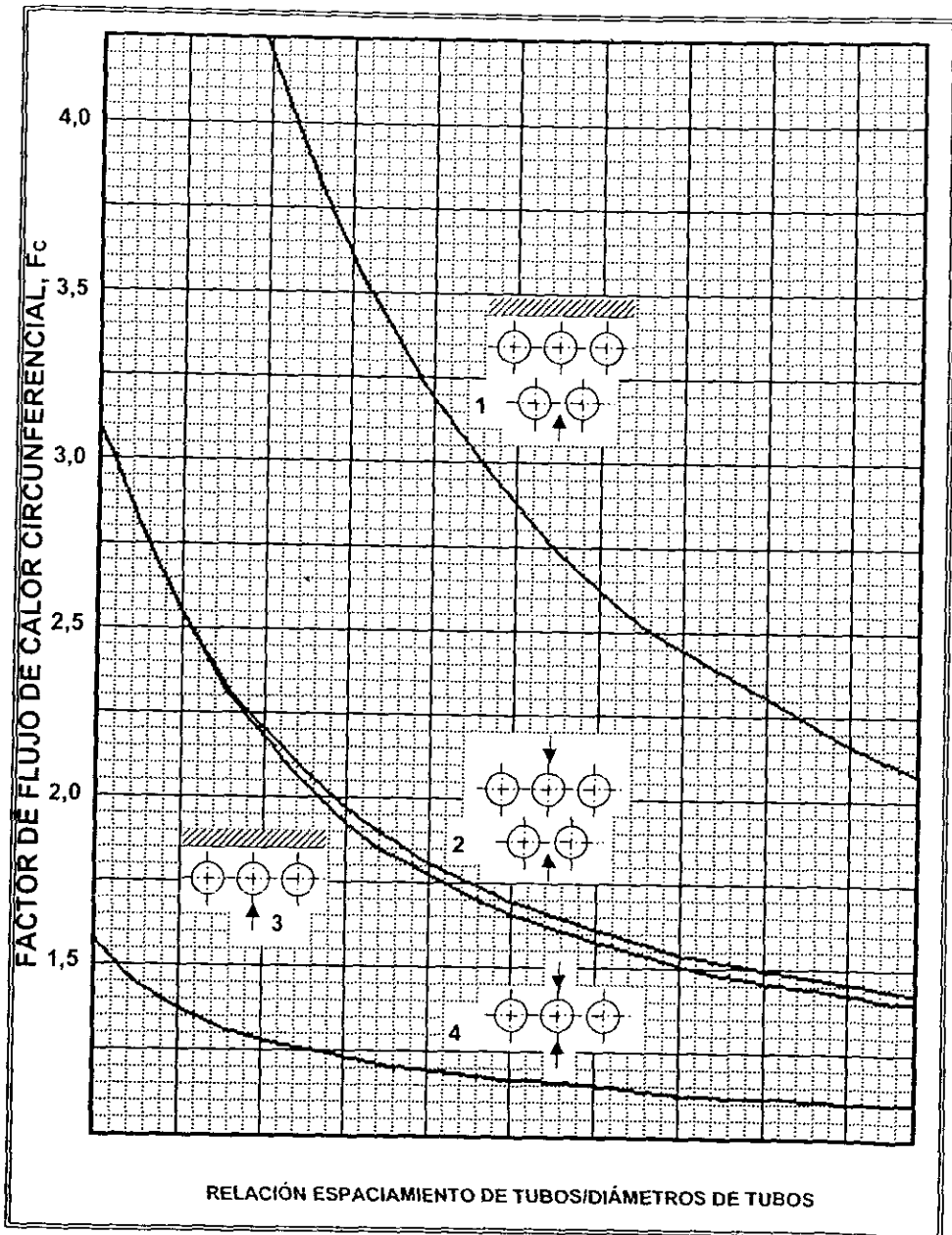


Figura IV.4 Relación del flux local máximo con flux promedio alrededor del tubo.

El factor de temperatura del tubo, F_T , será menor que 1.0 cerca de la salida del serpentín o en áreas de temperatura máxima del tubo. Este valor será más grande que 1.0 en áreas de bajas temperaturas de metal del tubo. Para más aplicaciones, el factor puede ser aproximado por la ecuación (IV.3.11):

$$F_T = \frac{T_g^4 - T_s^4}{T_g^4 - T_a^4} \quad (\text{IV.3.11})$$

Donde: T_g = Temperatura promedio de gas de combustión en la sección radiante, K (°R)

T_s = Temperatura del tubo en el punto bajo consideración, K (°R)

T_a = Temperatura promedio del tubo en la sección radiante, K (°R)

El flujo de calor convectivo en otras partes de la sección de radiación es usualmente pequeño comparado con el flujo de calor radiante.

En adición al coeficiente de transferencia de calor y al flujo de calor máximo, el cálculo de la temperatura máxima del tubo en la sección radiante del calentador requiere del perfil de temperatura del fluido en el serpentín. Este perfil es a menudo calculado por el proveedor del calentador. Para operación de diseño el perfil puede ser usado. Para operaciones radicalmente diferentes de diseño, un perfil de temperatura del seno del fluido debe ser calculado.

Cuando la temperatura del seno del fluido es conocida en cualquier punto del serpentín, la temperatura del tubo máxima puede ser calculada como sigue:

$$T_m = T_b + \Delta T_f + \Delta T_c + \Delta T_w \quad (\text{IV.3.12})$$

$$\Delta T_f = \frac{q_m}{h} \left(\frac{D_o}{D_i - 2t_c} \right) \quad (\text{IV.3.13})$$

$$\Delta T_c = \frac{q_m t_c}{k_c} \left(\frac{D_o}{D_i - t_c} \right) \quad (\text{IV.3.14})$$

$$\Delta T_w = \frac{q_m t_w}{k_w} \left(\frac{D_o}{D_o - t_w} \right) \quad (\text{IV.3.15})$$

Donde: T_m = Temperatura de metal tubo máxima, °C (°F)

T_b = Temperatura del seno del fluido, °C (°F)

ΔT_f = Diferencia de temperatura a través de la película del fluido, °C (°F)

ΔT_c = Diferencia de temperatura a través del coque o escama, °C (°F)

ΔT_w = Diferencia de temperatura a través de la pared del tubo, °C (°F)

D_o = Diámetro externo del tubo, m (ft)

D_i = Diámetro interno del tubo, m (ft)

t_c = Espesor de coque o escama, m (ft)

t_w = Espesor promedio de tubo, m (ft)

k_w = Conductividad del metal del tubo, W/m °C (Btu/h ft °F)

k_c = Conductividad térmica del coque o escama, W/m °C (Btu/h ft °F)

IV.3.6 Longitud y Diámetro de Tubos

El diseño de los tubos es la parte crítica en una planta reformadora. Estos son diseñados con un tiempo de vida útil teórico de 100 000 horas. Además, para su diseño, es necesario tener conocimientos de la transferencia de calor en el reformador, así como de la cinética de las reacciones catalíticas que se llevan a cabo en los tubos reformadores.

Se consideran todos los factores posibles que afectan la intensidad radiante alrededor de los tubos: material de los tubos, espacio tubo-tubo, arreglo tubo-quemador y colocación de los tubos (colocación de tubos sencilla ó colocación de tubos escalonada).⁽²⁵⁾

Los tubos de menor diámetro proporcionan mejor transferencia de calor y "enfriamiento de pared". El "enfriamiento de pared" reduce el espesor de la pared del tubo, lo cual disminuye el costo de éste, el consumo de combustible e incrementa su vida útil. Sin embargo son necesarios muchos tubos y la caída de presión es alta. De acuerdo a los factores anteriores, el diámetro interno es típicamente de 101,6 mm a 127 mm (4 in a 5 in).

Los espesores delgados en los tubos, incrementan la vida útil de éste porque las tensiones secundarias se minimizan durante el ciclo térmico en el arranque, paro y operación fija. El valor del espesor mínimo puede ser hasta 6,35 mm (0,25 in). Aunque este último valor de espesor mínimo mencionado, debe ser revisado, dependiendo de la presión que se maneje en el proceso, por el diseñador mecánico.

⁽²⁵⁾ "Careful design considerations can optimize H₂/CO production"; Shoou-I Wang; Technology Nov 1, 1982; Oil and Gas Journal

El uso de tubos largos, provee una superficie grande de transferencia de calor y disminuye el consumo de combustible, la temperatura de salida y el número de tubos. Sin embargo, la caída de presión es alta. Considerando lo anterior, la longitud óptima típica se encuentra dentro del rango de 12,2 m a 13,7 m (40 ft a 45 ft).⁽⁸⁾

IV.3.7 Rendimiento en la Sección de Radiación

El rendimiento de la sección de radiación es la relación que existe entre el calor absorbido en esta sección y el calor total liberado:

$$\eta_R = \frac{q_R}{Q_L} \quad (\text{IV.3.16})$$

Donde: η_R = Rendimiento de la sección de radiación

Existen formas de predecir el rendimiento aproximado de la sección de radiación en los hornos reformadores. Una de ellas es mediante la ecuación de Wilson, Lobo y Hottel y depende de la geometría del mismo:

$$\eta_R = \frac{1}{1 + \frac{A_p^2 Q_L \alpha A_{cp}}{C}} \quad (\text{IV.3.17})$$

Donde: A_{cp} = Área de plano frío, ft²

α = Factor de eficiencia de absorción, adimensional;
relacionado con la posición de los tubos y sus
diámetros exteriores.

αA_{cp} = Área de plano frío equivalente, ft²

C = Constante que relaciona la geometría del horno,
adimensional

También se puede calcular conociendo ó fijando la temperatura de los gases a la salida de la sección de radiación, el % de exceso de aire y mediante la figura IV.5. En ésta se localiza la temperatura de los gases de "y" y se toma la curva de exceso de aire respectiva, obteniendo en la ordenada la relación $\frac{Q_{rg}}{Q_L}$, entonces:

⁽⁸⁾ "Designing steam reformers for hydrogen production", B. M. Tindall and D. L. King; Hydrocarbon Processing, July 1994

$$\eta_R = 1,0 - \frac{Q_{PG}}{Q_L} - \frac{q_{PR}}{Q_L} \times 100 \tag{IV.3.18}$$

Donde Q_{PG} = Calor que llevan los gases de combustión a la salida de la sección de radiación, J/h ó (Btu/h)

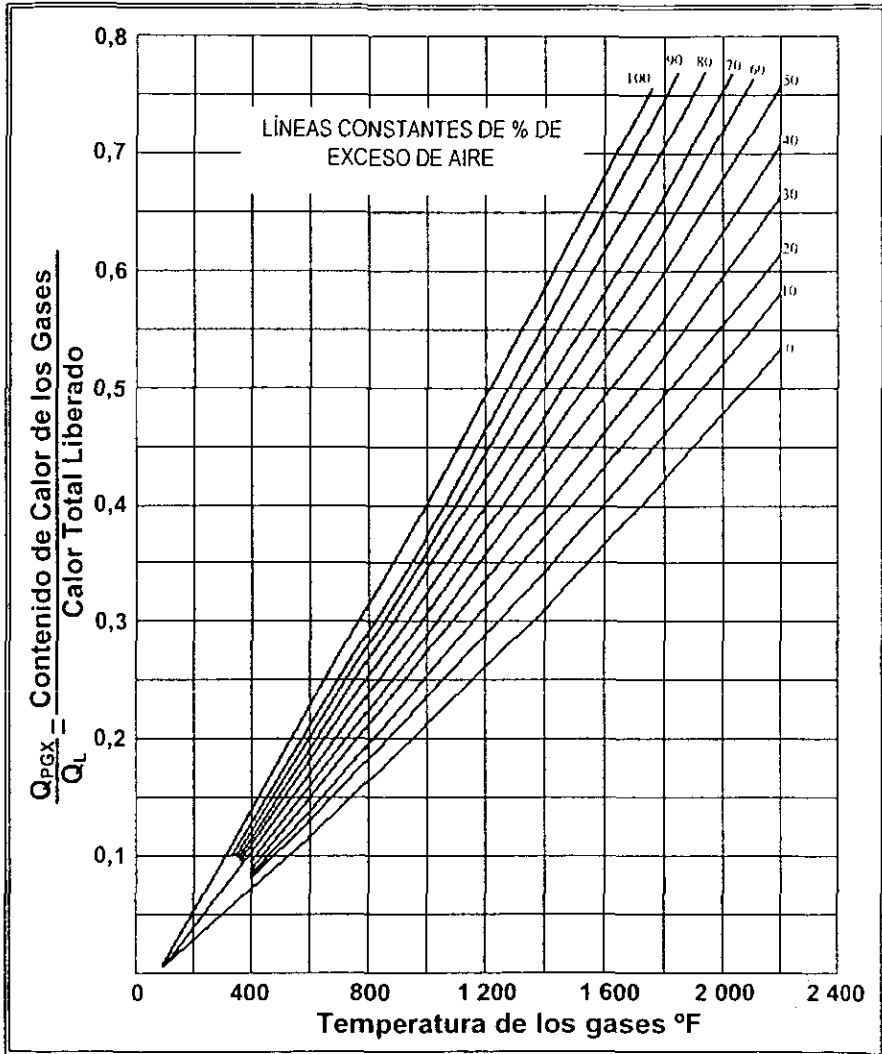


Figura IV.5 Contenido de Calor en los Gases de Combustión.

IV.3.8 Servicios en Reformador

El diseño del recuperador de calor en la sección de Reformación es un factor muy importante a ser considerado. Esencialmente, todo el hidrocarburo alimentado y el combustible son consumidos en la sección de Reformación. Maximizar la eficiencia de la planta es maximizar la recuperación de calor y optimizar el sistema de vapor.

Existen muchos caminos para mejorar los niveles bajos de energía. Típicamente, uno es precalentar el gas combustible y el aire para combustión con el gas de combustión. Otro camino es precalentar el agua de alimentación al rehervidor para aumentar la generación de vapor. El sistema de vapor considera requerimientos de vapor para uso de otros procesos, y para operación de compresores y bombas. Entonces, el vapor puede ser utilizado efectivamente y balanceado dentro de la planta o con otros servicios en el complejo Waste Heat Boiler. ⁽²⁵⁾

La mayor parte del calor para inducir las reacciones del reformador es transferido por radiación desde la combustión del combustible a la superficie externa del tubo. El calor es conducido a través de las paredes de los tubos y transferido por convección y radiación desde las paredes internas de estos al gas de proceso y al catalizador. El diseño del reformador debe considerar 3 servicios diferentes ⁽⁷⁾ :

1. Combustión
2. Transferencia de Calor Radiante
3. Recuperación de Calor por Convección (Incluyendo Generación de Vapor)

Los servicios están localizados en el reformador de la siguiente forma:

Sección de Radiación. En esta sección no se recomienda usar más de un servicio. Se debe tener prioridad al fluido de proceso y no depender del comportamiento de otros fluidos presentes, en su caso, en lo diversos servicios.

Sección de Convección. En esta parte del reformador se aprovecha la mayor cantidad posible del calor liberado por los gases de combustión, por lo que se pueden colocar cuantos servicios alcancen a absorber dicho calor.

⁽²⁵⁾ "Careful design considerations can optimize H₂/CO production"; Shouu-I Wang; Technology Nov 1, 1982; Oil and Gas Journal

⁽⁷⁾ "Hydrogen Production", H. Attfeller, R. Davis, V. Khurana, B. Reighard and A. Gardner; Today's R, Refinery, June 1995

El servicio principal se coloca lo más cerca posible de la sección de radiación, lugar donde se tiene el mayor nivel de temperatura.

El gas de combustión sale de la sección de radiación con una temperatura alrededor de 1 000°C (1 832°F). En la sección de convección se coloca una unidad Waste Heat Recovery (WHR) provista para recuperar el calor desde este gas. La WHR es una unidad empacada conteniendo:

- Serpentin Precalentador de Carga al Reformador
- Serpentin de Sobrecalentamiento de Vapor (si aplica)
- Serpentin de Generación de Vapor
- Serpentin Precalentador de Agua Alimentada al Rehervidor.
- También puede incluir Serpentin Precalentador de Gas Combustible

En el caso de que sea usado un precalentador de aire de combustión, la unidad precalentadora de carga puede reemplazar al serpentín de agua alimentada al rehervidor. El gas de combustión sale de la sección de convección con una temperatura cerca de 166°C (331°F) ⁽⁸⁾. La colocación de los servicios dentro del reformador es de enorme importancia, ya que a través de ellos se aumenta de manera considerable la eficiencia del mismo. Para un reformador con quemadores en techo con una pérdida de calor típica de 3% de la carga de calor absorbido, la eficiencia total es cerca de 91% en base poder calorífico inferior del combustible (LHV).

En reformadores tubulares típicos, cerca del 50% del calor producido por combustión en los quemadores, es transferido a través de las paredes de los tubos y absorbido por el gas de proceso. La otra mitad es recuperada en la WHR del reformador.

IV.3.9 Acercamiento de Temperaturas en la Sección de Convección

Para tener el mayor aprovechamiento del calor de la forma más adecuada sin que se eleve la cantidad de área de transferencia de calor considerablemente, se debe tomar en cuenta cierta diferencia de temperatura entre la de los gases que salen de la chimenea y la del fluido que entra al último servicio, teniéndose de esta forma también el rendimiento total.

⁽⁸⁾ "Designing steam reformers for hydrogen production", B. M. Tindall and D. L. King; Hydrocarbon Processing, July 1994

$$\text{De } \Delta T = T_g - T_f \quad (\text{IV.3.19})$$

$$\therefore T_g = T_f + \Delta T$$

Donde: T_g = Temperatura de los gases de combustión a la salida del banco de tubos del último servicio de la sección de convección, °C (°F)
 T_f = Temperatura de entrada del fluido al banco, °C (°F)
 ΔT = Acercamiento de temperatura, dado en tabla IV.3

Temperatura de entrada del fluido al proceso (°C)		Acercamiento de Temperatura Recomendado (ΔT)	
10-93 °C	50-200 °F	149 - 93 °C	300 - 200 °F
93-177 °C	200-350 °F	82 °C	180 °F
177-260 °C	350-500 °F	66 °C	150 °F
260-316 °C	500-600 °F	52 °C	125 °F
316-371 °C	600-700 °F	38 °C	100 °F
371-399 °C	700-750 °F	29,5 °C	85 °F

Tabla IV.3 Acercamiento de temperaturas.

IV.3.10 Características de la Sección de Convección

Los tubos en esta sección son arreglados en forma perpendicular al flujo de gases de combustión, como se muestra en la figura IV.6 y funcionan como un cambiador de calor. Esta sección es usada ya sea para precalentar la corriente de proceso, generar vapor, sobrecalentar vapor, o bien, precalentar el agua de alimentación a las calderas, aumentando de esta manera la eficiencia térmica del horno hasta un 92%. Si no existiera esta sección, la eficiencia del horno oscilaría de 50% a 60% con base al poder calorífico inferior del combustible (LHV).

El calor transferido al fluido de proceso en la sección de convección puede ser mejorado por la adición de superficie de transferencia de calor, para reducir la temperatura del gas de combustión en la chimenea a cerca de 50-100°C de la temperatura de entrada del fluido. Esto se puede hacer por 1) *Adición de tubos*, 2) *Reemplazando los tubos desnudos con tubos de superficie extendida* ó 3) *Sustituyendo a los tubos birlados por tubos aletados.* ⁽²⁶⁾

⁽²⁶⁾ "How to boost the performance of fired heaters", A. Garg; Chemical Engineering, November 1989

1. *Adición de tubos.* Dos hileras adicionales de tubos pueden ser instaladas en la sección de convección de muchos hornos sin hacer un cambio mayor, excepto por la recolocación de la entrada de la tubería final.

Si el espacio para la adición de los tubos no ha sido provisto, la sección de convección puede ser extendida después del último serpentín de esta sección o en la parte del ducto que conecta la abertura a la chimenea (llamada "offtake").

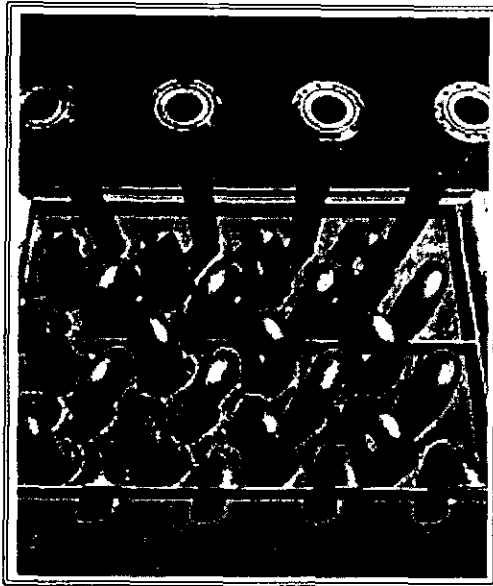


Figura IV.6 Sección de convección.

2. *Reemplazando los tubos desnudos con tubos de superficie extendida,* para obtener mayor transferencia de calor. El calor que fluye en esta sección está controlado básicamente por la resistencia de la película formada del lado donde fluyen los gases de combustión. Como un medio para aumentar la velocidad de transferencia calor por metro lineal de tubo, se utilizan tubos de superficie extendida los cuales tienen aceptación mundial. Sólo donde se queman combustibles de grado muy pobre y el riesgo de grandes depósitos de ceniza es eminente, se utilizan tubos lisos. Los tubos de superficie extendida pueden ser birlados o aletados, los primeros se usan cuando el combustible es sucio lo segundos para cuando el combustible desprende pocas cenizas.

Un tubo birlado típico provee de 2 a 3 veces más área de transferencia de calor que un tubo desnudo, y un tubo aletado de 4 a 5 veces más. Sin embargo, el mejoramiento debe hacerse con cuidado porque los tubos de superficie extendida del mismo tamaño que los tubos desnudos, no serán aptos en los espejos de los tubos existentes en la sección de convección.

Una sección de convección con tubos birlados o aletados, será compacta en su altura pero puede requerir la instalación de sopladores de hollín cuando se queme aceite combustible pesado.

Existen tres tipos de superficie extendida: aletadas segmentadas, aletas continuas y pernos.

- a) *Aletas Segmentadas*: es una aleta con perfil de "Y" dentada que se suelda helicoidalmente al tubo liso
- b) *Aletas Continuas*: Mecánicamente son más fuertes que las aletas segmentadas, pero generalmente suministran una transferencia ligeramente menor para la misma configuración de aleta y el flujo de gases de combustión. Estas aletas son soldadas helicoidalmente alrededor del tubo liso.
- c) *Pernos*: Son cuerpos cilindricos sólidos que van soldados a la periferia del tubo desnudo por medio de la técnica de arco con presión. La tubería pernada es más costosa que la tubería aletada.

3. *Sustituyendo a los tubos birlados por tubos aletados*. Aún cuando es quemado aceite combustible pesado, los tubos aletados de baja densidad (118 aletas/m, 2,54mm de espesor y 19mm de altura) han operado satisfactoriamente. Este tipo de tubos provee mayor transferencia de calor que los tubos birlados, y provoca mucho menor caída de presión. Las características de estos dos son comparadas en la tabla IV.4.

IV.3.11 Rendimiento Total

El rendimiento total del Reformador es la relación que existe entre el calor absorbido hasta el servicio considerado y el calor liberado total, de esta forma se tiene:

$$\eta_{TS} = \frac{Q_{DA}}{Q_L} \times 100 \quad (IV.3.20)$$

Donde: η_{TS} = Rendimiento total hasta el servicio considerado; %
 Q_{DX} = Calor absorbido hasta el servicio considerado; J/h (Btu/h)
 Q_L = Calor liberado total; J/h (Btu/h)

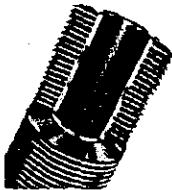

ALETADO	CARACTERÍSTICAS			BIRLADO
	19 mm altura x 2,54 mm espesor, 118 aletas/metro	Especificación para quemador de aceite	25 mm altura 13mm diámetro x 16 birlos/plano x 63planos/metro	
	25 mm altura x 1,27 mm espesor, 197 aletas/metro	Especificación para quemador de gas	25 mm altura 13mm diámetro x 16 birlos/plano x 63planos/metro	
	1,66-2,22	Relación de superficie extendida	1	
	0,5	Relación de $\Delta P/hilera$ (para el mismo arreglo)	1	

Tabla IV.4 Características de tubos de superficie extendida. (Los tubos aletados proveen mayor superficie de transferencia de calor por unidad de longitud que los tubos birlados pero son más difíciles de limpiar).

El calor absorbido Q_{DX} se calcula por medio de:

$$Q_{DX} = q_R + q_C + q_{SAX} \quad (IV.3.21)$$

Donde: q_{SAX} = Calor absorbido por otros servicios hasta el punto considerado;
J/h (Btu/h)

$$Y \quad Q_L = Q_{LC} + Q_A + Q_C \quad (IV.3.22)$$

Donde: Q_{LC} = Calor liberado por el combustible; J/h (Btu/h)
 Q_A = Calor suministrado por el aire de combustión (precalentado);
J/h (Btu/h)
 Q_C = Calor suministrado por el combustible (precalentado); J/h
(Btu/h)

Conociendo la temperatura de los gases de combustión a la salida de un determinado servicio y el % de exceso de aire, se puede también utilizar la figura IV.4 para conocer el rendimiento del horno hasta ese punto:

$$\eta_{TS} = \left(1,0 - \frac{Q_{PGX}}{Q_L} - \frac{q_{pv}}{Q_L \times 100} \right) \times 100 \quad (\text{IV.3.23})$$

Donde: $\frac{Q_{PGX}}{Q_L}$ = Relación del calor que se llevan los gases de combustión en el punto considerado; adimensional

$\frac{q_{pv}}{Q_L}$ = Calor perdido hasta el punto considerado; %

CAPÍTULO V.

EVALUACIÓN DE LA SECCIÓN DE RADIACIÓN

V.1 Variables de control de proceso

Las variables más importantes que controlan el funcionamiento dentro de un Reformador son:

- ◆ Presión de operación
- ◆ Temperatura de operación
- ◆ Relación vapor/metano
- ◆ ΔT de aproximación
- ◆ Flujo másico
- ◆ Espesor de pared del tubo
- ◆ Flujo de calor (Dependiendo del tipo de reformador que se use).

Sabiendo el efecto que cada una de las variables anteriores tiene sobre el funcionamiento de un Reformador, se pueden determinar los valores de cada una de ellas, para tener la seguridad de que se opera en las mejores condiciones posibles.

V.2 Consideraciones de diseño

Además del flux, catálisis y dimensiones de los tubos, las siguientes son las consideraciones que también se tienen que tomar en cuenta en el diseño de la sección de radiación.

Calidad de alimentación

El gas de alimentación a los reformadores de hidrógeno debe tener ciertas especificaciones de calidad, similares a aquellas para reformadores catalíticos. La alimentación no deberá contener **más de 0,1 ppm de cloruros, y 0,1% volumen de olefinas**. La desactivación catalítica por estos contaminantes es a veces reversible y la catálisis puede ser reactivada. Sin embargo, cuando la contaminación es severa, la reactivación no es práctica ni económica; además la desactivación catalítica provoca la formación de carbón en el interior de los tubos.

La alimentación de vapor a la planta de hidrógeno no debe incluir sodio, cloruros o sulfatos. ⁽⁷⁾

En algunos reformadores es conveniente agregar CO₂ en la alimentación para conservar la carga de hidrocarburos y disminuir la relación H₂/CO en el gas producido. ⁽³⁾

Presión

El equilibrio de la reacción de conversión (reacción 2), es independiente de la presión. De esta manera, el equilibrio de la reacción de reformación (reacción 1) es favorecido a bajas presiones. Por lo tanto, a estas condiciones la conversión de hidrocarburos a hidrógeno es alto.

Otra consideración que se toma en cuenta, es cuando se tiene el uso de procesos de purificación de hidrógeno, como unidades PSA, unidades de membrana o unidades criogénicas. ⁽³⁾ Para el caso de una PSA (Pressure Swing Adsorber), este proceso utiliza cedazos selectivos moleculares basados en zeolita donde es necesario tener altas presiones para que el funcionamiento sea más eficiente. La presión mínima para una operación aceptable de la PSA es de 1 a 1,5 MPa (130 a 203 psig). Mientras que la presión óptima puede ser de 2 a 3 MPa (275 a 420 psig).

Una consideración más, es la presión requerida del hidrógeno producido. En muchas aplicaciones, el hidrógeno producto requiere ser comprimido a presiones muy altas (*hidrotratamiento en refinerías*).

Los reformadores de Plantas de Hidrógeno generalmente operan a temperaturas de salida de la corriente arriba de 871°C (1600°F). A estas temperaturas, las consideraciones metalúrgicas de la tubería limitan la presión de salida del reformador a cerca de 3 MPa. Por lo tanto, muchos reformadores de Planta de Hidrógeno son diseñados con una presión de hidrógeno producido de cerca de 2,5 MPa (350 psig).

Por todo lo anterior en las Plantas de Hidrógeno, la presión de salida del reformador esta dentro del rango de 1 a 3 MPa (130 a 420 psig).

⁽⁷⁾ "Hydrogen Production". H. Attfellner, R. Davis, V. Khurana, B. Reighard and A. Gardner: Today's R. Refinery, June 1995

⁽³⁾ "Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes", Ib Dybkjaer: Fuel Processing Technology 42, 1995

Temperatura de salida

El equilibrio de la reacción de reformación es favorecido por altas temperaturas. Las temperaturas de salida del gas de proceso del reformador son típicamente de 816 a 871°C (1500 a 1600°F). Temperaturas bajas producen conversiones insuficientes. Temperaturas altas incrementan los requerimientos metalúrgicos, espesor de la pared del tubo y el consumo de combustibles.

Temperatura de entrada

La velocidad de reacción de reformación es significativa hasta cerca de 538°C (1000°F), con este valor se estima la temperatura de entrada de diseño. Para algunos reformadores esto es obtenido por precalentamiento de la alimentación al reformador con gas de combustión caliente en la sección de Recuperación de Calor Residual (WHR por sus siglas en inglés).

En muchos casos, la temperatura óptima de entrada está cerca de 510°C (950°F). Esta temperatura es lo suficientemente baja para maximizar la generación de vapor y lo suficientemente alta para minimizar el tamaño de horno. Si el vapor no tiene un valor alto, la temperatura óptima de entrada al reformador se encuentra cerca de 566°C (1050°F). Esta temperatura se considera la temperatura máxima de entrada al reformador.

Relación Vapor/Carbón

El hidrocarburo alimentado debe contener suficiente vapor para evitar la formación de carbón en la catálisis. La relación Vapor/Carbón es definida como el número de moles de vapor por moles de carbón en el hidrocarburo.

La conversión de la reacción de reformación es favorecida a altas relaciones Vapor/Carbón. En condiciones apropiadas de operación el valor de dicha relación está entre 1 y 3,5; aunque, para condiciones óptimas, la relación debe estar cerca de 3.

Caída de presión

La caída de presión del reformador depende principalmente del número de tubos, diámetro de estos y del catalizador seleccionado. Los valores típicos de caídas de presión de diseño se encuentran en el rango de 275,8 a 413,69 kPa (40 a 60 psi).⁽⁸⁾

⁽⁸⁾ "Designing steam reformers for hydrogen production", B. M. Tindall and D. L. King; Hydrocarbon Processing, July 1994

En el Complejo Petroquímico Independencia, en San Martín Texmelucan, Puebla, existe una planta de Metanol, y específicamente en el reformador, la caída de presión máxima en operación normal es de 147,74 kPa (21,43 psi).

En este trabajo, se considera que la caída de presión es un cambio relativo despreciable teniendo en cuenta las presiones de operación (1 a 3 MPa). Sin embargo, para cálculos más rigurosos, el comportamiento de la presión se puede conocer por medio de la ecuación V.2.1 ⁽²⁷⁾.

$$-\frac{dp_i}{dz} = f \frac{\rho_g u_s^2}{gd_p} \quad (V.2.1)$$

donde:

- p_i = presión del fluido, kg/m²
- z = longitud del reactor, m
- f = factor de fricción
- ρ_g = densidad del gas de proceso, kg/m³
- u_s = velocidad superficial, m³/(m² h)
- g = aceleración de la gravedad, m/h²
- d_p = diámetro equivalente de partícula, m

V.3 Balances de Masa y Calor

Para realizar los balances se considera un tubo solamente, puesto que en la industria el flujo total se divide entre el número de tubos que haya en el reformador.

Se estima que el comportamiento en todos los tubos es semejante como si se tratara de reactores colocados paralelamente, siempre y cuando la distribución de flujo de calor por parte del horno sea uniforme.

Para el objetivo de este trabajo se considera confiable el hecho de utilizar un modelo unidimensional que no toma en cuenta de forma estricta todos los fenómenos que se llevan a cabo en un reactor tubular de lecho relleno.

El balance de calor dentro del reformador indica como varía la temperatura a través del tubo.

⁽²⁷⁾ "Methane Steam Reforming: II. Diffusional Limitations and Reactor Simulation", Jianguo Xu and Gilbert F. Froment: AIChE Journal, January 1989, Vol. 35, No. 1, pp. 100

Esta variación depende del tipo de reformador que se utilice debido a las alteraciones de flujo de calor que presentan éstos. En la figura V.1 se muestran los perfiles de temperatura de pared de tubo para dos configuraciones de reformadores.

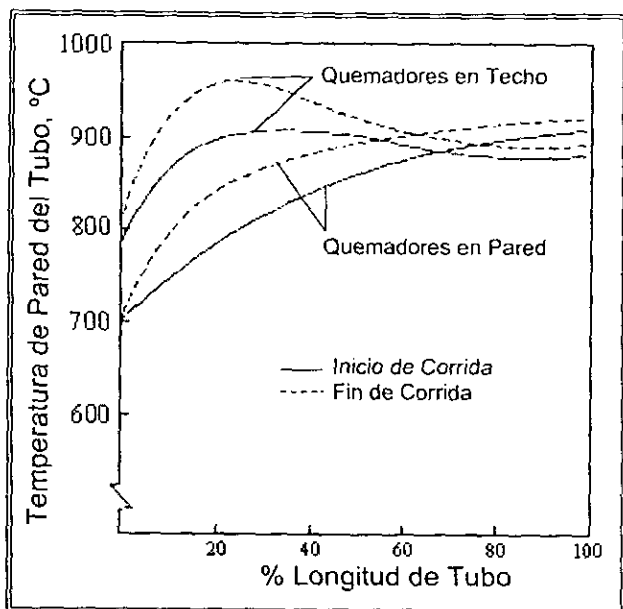


Figura V.1 Perfiles de temperatura de pared del tubo al inicio y final de corrida en reformadores con quemadores en techo y con quemadores en pared. ⁽³⁾

V.4 Algoritmo de cálculo del Reformador Primario

Este algoritmo se basa en el procedimiento propuesto por J. Davies y D. A. Lihou ⁽²⁸⁾. Éste establece las temperaturas de entrada y salida del fluido dentro del tubo y realiza los cálculos necesarios para encontrar la longitud del tubo que corresponda con la temperatura final previamente dada.

El modelo estima el desarrollo de un simple tubo-reactor como representativo de cualquier otro tubo en el horno. Éste produce perfiles de conversión y temperatura a lo largo del tubo considerando cambios de etapas de incremento en

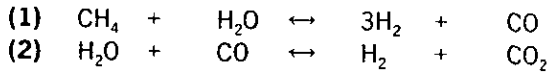
⁽³⁾ "Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes", Ib Dybkjaer, Fuel Processing Technology 42, 1995

⁽²⁸⁾ "Optimal Design of Methane Steam Reformer", J. Davies and D.A. Lihou, Chemical and Process Engineering, April 1971

la temperatura del gas de proceso con reactivos logrando el equilibrio en estas temperaturas.

En el algoritmo mencionado sólo se consideran dos reacciones, donde están presentes cinco componentes:

Reacciones:



Datos de entrada:

Los datos necesarios para la ejecución del modelo son:

T_0 = Temperatura de referencia

T_r = Temperatura de reactivos

T_p = Temperatura final del reactor

ΔT = Diferencia de temperatura (25 K)

P = Presión interna

P_2 = Presión externa

S = Relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ (1-3,5)

D_p = Diámetro equivalente de partícula (0,0328 ft)

D_i = Diámetro interno del tubo (0,333 ft)

D_e = Diámetro externo del tubo (0,416 ft)

r_1 = Radio interno del tubo (0,1666 ft)

r_2 = Radio externo del tubo (0,2083 ft)

G = Masa velocidad (6 000-8 000- lb/h ft²)

N_t = Número de tubos

$\text{NO}(\text{CH}_4)$ = Moles de metano a la entrada [$\text{NO}(\text{CH}_4) = G \times \text{Área} / (\text{PM}_{\text{CH}_4} + \text{PM}_{\text{H}_2\text{O}} \times S)$]

$\text{NO}(\text{H}_2\text{O})$ = Moles de agua a la entrada [$\text{NO}(\text{H}_2\text{O}) = \text{NO}(\text{CH}_4) \cdot 3,5$]

Pasos:

1. Se establece un ΔT
2. Con la temperatura inicial dada de reactivos (T_r) y el incremento de temperatura se calcula la temperatura siguiente ($T = T_r + \Delta T$). Con esta nueva temperatura se calculan las constantes de equilibrio de las dos reacciones consideradas para la reformación. (K_1, K_2):

De la energía libre de formación de las moléculas se muestra que las constantes de equilibrio son función de la temperatura de reacción (T, K).

$$\log K_1 = -\left(\frac{11650}{T}\right) + 13,076 \quad (\text{V.4.1})$$

$$\log K_2 = \left(\frac{1910}{T}\right) - 1,764 \quad (\text{V.4.2})$$

3. Conociendo K_1 y K_2 , además la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ y presión de operación (S y P , respectivamente), se procede a calcular de manera iterativa (en nuestro caso por el método de la secante) las conversiones al equilibrio. Las ecuaciones F_1 y F_2 deben ser igual a cero, cuando se cumple esta condición, los valores de " x " (mol CH_4 reformado/ CH_4 alimentado) y " y " (mol CO convertido en la reacción (2)/ CH_4 alimentado) corresponden al equilibrio:

$$F_1 = \frac{(x-y)(3x+y)^3 P^2}{(1-x)(2S-x-y)(1+2S+2x)^2} - K_1 \quad (\text{V.4.3})$$

$$F_2 = \frac{y(3x+y)}{(x-y)(2S-x-y)} - K_2 \quad (\text{V.4.4})$$

4. Teniendo los valores correctos de " x " y " y " para satisfacer las ecuaciones (V.4.1), (V.4.2), (V.4.3) y (V.4.4), los incrementos δx , δy (CH_4 reformado por mol de CH_4 alimentado y moles de CO convertido en la reacción (2) por mol de CH_4 alimentado, respectivamente) son usados en las ecuaciones (V.4.5) y (V.4.6) y a T para calcular los calores de reacción requeridos para una cantidad proporcional de las reacciones (1) y (2) a ocurrir:

$$HR_1 = (52,5507 + 0,0013T)\delta x \quad (\text{V.4.5})$$

$$HR_2 = -(11,022 - 0,0026T)\delta y \quad (\text{V.4.6})$$

En esta etapa se calcula también el calor sensible de los reactivos a T_r y de los productos a T , ambos con la temperatura de referencia T_0 y por medio de la ecuación (V.4.7):

$$HS \frac{T_r}{T} = \sum_{i=1}^5 \int_{T_0}^{T_r} (p_i C_{p_i}) dT - \sum_{i=1}^5 \int_{T_0}^T (r_i C_{p_i}) dT \quad (\text{V.4.7})$$

El calor específico, C_{p_i} , de cada componente es expresado como un polinomio de segundo orden a la temperatura absoluta:

$$C_{pi} = a_i + (b_i)(T) + (c_i)(T^2) + (d_i)(T^{-2}) \quad (V.4.8)$$

donde a_i, b_i, c_i y d_i se obtuvieron de Perry.

	a	b	c	d
CH_4	5,34	$1,15 \times 10^{-2}$	—	—
H_2O	8,22	$1,50 \times 10^{-4}$	$1,34 \times 10^{-6}$	—
CO	6,60	$1,20 \times 10^{-3}$	—	—
CO_2	10,34	$2,74 \times 10^{-3}$	—	-195 500
H_2	6,62	$8,10 \times 10^{-4}$	—	—

Tabla V.1 Parámetros constantes de los compuestos para la ecuación V.4.8. ⁽²⁹⁾

Sustituyendo la ecuación V.4.8 en V.4.7 e integrando inmediatamente, se tiene para reactivos:

$$HSr = \sum_{i=1}^5 [a_i * (T_r - T_0) + b_i * (T_r^2 - T_0^2)/2 + c_i * (T_r^3 - T_0^3)/3 - d_i * (1/T_r - 1/T_0)] * r_i \quad (V.4.9)$$

y para productos:

$$HSp = \sum_{i=1}^5 [a_i * (T - T_0) + b_i * (T^2 - T_0^2)/2 + c_i * (T^3 - T_0^3)/3 - d_i * (1/T - 1/T_0)] * p_i \quad (V.4.10)$$

Por medio del Balance Estequiométrico en función de la conversión, los moles del componente "i" en los reactivos (r_i) y en los productos (p_i) y se expresan como:

* Metano, CH_4 :

$$r_{CH_4} = n_{CH_4}^0 * (1 - x^0) \quad ; \quad p_{CH_4} = n_{CH_4}^0 * (1 - x) \quad (V.4.11)$$

* Agua, H_2O :

$$r_{H_2O} = n_{H_2O}^0 - (x^0 + y^0) * n_{CH_4}^0 \quad ; \quad p_{H_2O} = n_{H_2O}^0 - (x + y) * n_{CH_4}^0 \quad (V.4.12)$$

⁽²⁹⁾ "Perry's Chemical Engineers Handbook"; R. H. Perry, D. W. Green Seventh Edition, McGraw-Hill, 1997

* Monóxido de Carbono, CO:

$$r_{CO} = n_{CO}^o + n_{CH_4}^o \cdot (x^o - y^o) \quad ; \quad p_{CO} = n_{CO}^o + n_{CH_4}^o \cdot (x - y) \quad (V.4.13)$$

* Dióxido de Carbono, CO₂:

$$r_{CO_2} = n_{CO_2}^o + n_{CH_4}^o \cdot (y^o) \quad ; \quad p_{CO_2} = n_{CO_2}^o + n_{CH_4}^o \cdot (y) \quad (V.4.14)$$

* Hidrógeno, H₂:

$$r_{H_2} = n_{H_2}^o + n_{CH_4}^o \cdot (3 \cdot x^o + y^o) \quad ; \quad p_{H_2} = n_{H_2}^o + n_{CH_4}^o \cdot (3 \cdot x + y) \quad (V.4.15)$$

5. Con los calores de reacción y el calor sensible se calcula la carga de calor para el incremento correspondiente:

$$Q = 0.1124 \left[HS \frac{r_i}{r_i} + (HR_1 + HR_2) \right] \cdot 10^4 \quad (V.4.16)$$

6. Se calculan las propiedades físicas de los componentes y el gas mezclado a T con las ecuaciones (V.4.17), (V.4.18), (V.4.19), (V.4.20), y (V.4.21).⁽⁵⁾

Ecuaciones para las conductividades térmicas de cada componente (k_i) y del gas (k_m) a 40 bar, [kJ/(m·K)], determinadas con el simulador Aspen Plus 9.3-2

$$k_i = 3.6 \cdot (a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3) \quad (V.4.17)$$

$$k_m = \frac{\sum y_i k_i (M_i)^{0.33}}{\sum y_i (M_i)^{0.33}} \quad (V.4.18)$$

$$y_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (V.4.19)$$

⁽⁵⁾ "Estudio técnico-económico para modificar la sección de reformación de la planta de amoníaco No. 7 de Cosoleacaque. Ver. para aumentar su rendimiento energético". Alejandro Ramírez Manny: TESIS UNAM, 1998

	$a \cdot 10^7$	$b \cdot 10^6$	$c \cdot 10^7$	$d \cdot 10^{11}$
CH ₄	-1,869	8,72	1,179	-3,614
H ₂ O	7,341	-1,013	1,801	-9,1
CO	0,567	9,125	-0,352	0,8199
CO ₂	-7,215	8,015	0,05477	-1,053
H ₂	-8,099	6,689	-4,158	15,62

Tabla V.2 Constantes para la conductividad térmica.

Ecuaciones para la viscosidad de cada componente y de la mezcla a 40 bar, [kg/mh], determinadas con el simulador Aspen Plus 9.3.2

$$\mu_i = 3,6 \cdot a_i \cdot T^{b_i} \quad (V.4.20)$$

$$\mu_m = \frac{\sum y_i \cdot \mu_i \cdot (M_i)^{0,5}}{\sum y_i \cdot (M_i)^{0,5}} \quad (V.4.21)$$

	A	b
CH ₄	2,723809E-4	0,668129
H ₂ O	9,095646E-5	0,866491
CO	4,389140E-4	0,650177
CO ₂	2,788493E-4	0,721113
H ₂	1,912046E-4	0,656145

Tabla V.3 Constantes para la viscosidad.

7. Aquí se asume que la transferencia de calor desde las paredes del reactor es principalmente por convección forzada, entonces la radiación y la conducción se descartan. Por lo tanto, el coeficiente de transferencia de calor se calcula por medio de la ecuación (V.4.22). En esta ecuación los valores de D_p , D_i , G , μ_m y k_m deben estar necesariamente en unidades inglesas para su resolución, por lo tanto para μ_m (lb/ft-h) = $\mu_m \cdot (671.97 \times 10^{-3})$ y k_m (btu/h-ft²-F) = $k_m \cdot (160.499 \times 10^{-3})$. La ecuación desarrollada por Leva es usada para calcular el coeficiente de convección forzada desde la pared del reactor a los gases:

$$h = 0,813 \left(\frac{D_p \cdot G}{\mu_m} \right)^{0,9} \exp(-6D_p / D_i) \cdot k_m / D, \quad (V.4.22)$$

8. En esta etapa se calculan los valores máximos de las temperaturas de pared interna y externa (t_1 y t_2), por medio de un método iterativo.

Igualando la conducción de calor a través de la pared a la convección forzada interna, se obtiene una relación entre t_1 , t_2 y la temperatura de gas de proceso (en grados Fahrenheit), t ó t_p , para el final del incremento:

$$t_1 = t_p + \frac{k(r_1 + r_2)(t_2 - t_1)}{2hr_1(r_2 - r_1)} \quad (\text{V.4.23})$$

Para el cálculo de k (conductividad del metal) se hizo un ajuste con las conductividades conocidas a diferentes temperaturas, obteniéndose:

$$k = 6,4926 * \ln(t_p) - 32,3142 \quad (\text{V.4.24})$$

La suma de las tensiones tangencial (σ_H) y térmica (σ_r) da como resultado la tensión máxima permisible, y se expresa como:

$$\sigma_m = \sigma_H + \sigma_r \quad (\text{V.4.25})$$

donde:

$$\sigma_H = \left[(2 * P_1 * r_1^2) / (r_2^2 - r_1^2) \right] - P_2 \quad (\text{V.4.26})$$

y

$$\sigma_r = \frac{PR * EL * YM * (t_2 - t_1)}{2 * (PR - 1)} \left[\frac{2 * r_1^2}{r_2^2 - r_1^2} - \frac{1}{\ln(r_2 / r_1)} \right] \quad (\text{V.4.27})$$

Los valores de relación de Poisson (PR) Módulo de Young (YM) y Coeficiente Expansión Lineal (EL) varían para cada material y conforme a la temperatura.

Así se tiene para el caso de "Incoloy 800":

$$YM = 26,65 * 10^6 - 950 * (t_2) - 2,18 * (t_2)^2 \quad (\text{V.4.28})$$

$$PR = 0,341 + 6 * 10^{-6} * (t_2) + 2 * 10^{-8} * (t_2)^2 \quad (\text{V.4.29})$$

y

$$EL = 8,872 * 10^{-6} + 1,35 * 10^{-10} * (t_2) + 0,393 * 10^{-12} * (t_2)^2 \quad (\text{V.4.30})$$

Para la mezcla de acero con 25 Cr/20 Ni con 0.2-0.6 % de C, las propiedades físicas son más limitadas, entonces se toman valores promedios:

$$YM = 28,5 \times 10^6 \text{ psi}$$

$$PR = 0,34$$

$$EL = 10,5 \times 10^6 \text{ } ^\circ F^{-1}$$

De la misma manera, el cálculo de la tensión máxima permisible puede hacerse por medio de ecuaciones que toman en cuenta las propiedades físicas del material del tubo.

De esta forma se tiene para el caso de *Incoloy 800*:

$$\log \sigma_m = (3050 - t_r) / 450 \quad (V.4.31)$$

y para la mezcla 25Cr/20Ni:

$$\log \sigma_m = 49039 + 7,546 \times 10^{-4} T_m * (1 - 0,002357 * T_m) \quad (V.4.32)$$

En (V.4.23) se asume una diferencia de temperatura aproximada ($t_2 - t_1$), la cual fija t_1 , t_2 . A la tensión máxima permisible para 100 000 horas de vida del tubo con (V.4.31) ó (V.4.32) (según el caso) se le resta la tensión tangencial (V.4.26) para dar la tensión térmica permitida en el valor estimado de t_2 . La ecuación (V.4.27) entonces da un nuevo valor de ($t_2 - t_1$); esto se continúa hasta que la diferencia de los valores asumidos y calculados de ($t_2 - t_1$) sea muy pequeña.

9. Se determina el incremento en la longitud del tubo requerido para el gradiente de temperatura estimado por la ecuación (V.4.33).

$$\delta Le = \frac{Q F \ln \left[\frac{(t_1 - t_r)_r}{(t_1 - t_r)_p} \right]}{2\pi r_i h \left[(t_1 - t_r)_r - (t_1 - t_r)_p \right]} \quad (V.4.33)$$

10. Se calcula el área expuesta de los tubos por medio de:

$$A_E = \pi * D_k * Le * NT \quad (V.4.34)$$

También se calcula el flux por medio de (V.4.35) para posteriormente comparar el valor resultante con el de literatura.

$$F_x = \frac{Q^* F^* NT}{A_i} \quad (V.4.35)$$

11. Se asigna el valor $T_{\tau}T$, y se repiten los cálculos desde el paso 2. Se termina el programa hasta llegar a la temperatura final de acuerdo al dato especificado (cuando $T=T_p$). Aquí se sabe cuanto mide el tubo para las condiciones dadas del reactor, y por ende, los valores del área de transferencia de calor y el flux manejado.

V.5 Nomenclatura

Debido a que existen constantes dentro de algunas ecuaciones, la siguiente nomenclatura es presentada tanto en unidades inglesas como en unidades internacionales, dependiendo de la variable a calcular.

A_e	= Área expuesta, (ft ²)
C_{pi}	= Calor específico del componente i , (cal/gm mol K)
D_p, D_i	= Diámetro del catalizador, y diámetro interno del tubo, (ft)
D_e	= Diámetro externo del tubo, (ft)
EL	= Coeficiente de expansión lineal, (°F ⁻¹)
F	= CH ₄ alimentado, (lb/h por tubo)
F_x	= Flux a través del área total (Btu/h ft ²)
F_1, F_2	= Funciones objetivos en las ecuaciones (V.4.3) y (V.4.4)
G	= Masa velocidad superficial de la mezcla de reacción, (lb/h ft ²)
h	= Coeficiente de transferencia de calor de la pared del tubo a reactivos, (Btu/h ft ² °F)
HR_1, HR_2	= Calores de reacción (1) y (2), (kcal/gm mol CH ₄ , CO reaccionado)
HS_T^r	= Diferencia de calor sensible entre los productos a T_p y los reactivos a T_r y con temperatura de referencia T_0 , (Cal/gm mol CH ₄ alim.)
k	= Conductividad térmica de la pared del tubo, (Btu/h ft °F)
k_i, k_m	= Conductividades térmicas del componente i , y de la mezcla de la reacción, (kJ/m h K) y (Btu/ft h °F)
K_1, K_2	= Constantes de equilibrio en términos de presiones parciales (atm) para las reacciones (1) y (2)
Le	= Longitud equivalente, (ft)
M_i	= Peso molecular del componente i
NT	= Número de tubos

n_i, n_t	= Moles del componente i y moles totales
p_i	= Moles del componente i en los productos por mol de CH_4 alimentado
P	= Presión de operación, (atm)
P_i, P_o	= Presiones interna y externa en el tubo (psia)
νR	= Relación de Poisson para el metal del tubo
Q	= Calor cargado, (Btu/lb de CH_4)
r_1, r_2	= Radios interno y externo del tubo reformador, (ft)
r_i	= Moles del componente i en los reactivos por mol de CH_4 alimentado
S	= Relación vapor/metano en la alimentación
T_m	= Temperatura máxima de pared de tubo = $(t_2 + 460)/1.8$ (K)
t_1, t_2	= Temperaturas internas y externas de la pared del tubo, ($^{\circ}\text{F}$)
$t_r, (t)T_p$	= Temperaturas de gas de proceso en inicio y final del incremento, ($^{\circ}\text{F}$)
$(T)T_p$	= Temperatura al final de la etapa de reformación, (K)
T_r	= Temperatura al inicio de la etapa de reformación (K)
x	= CH_4 reformado por mol de CH_4 alimentado
y	= Moles de CO convertidos en la reacción (2) por mol de CH_4 alimentado
y_i	= Fracción mol del componente i en los reactivos
YM	= Módulo de Young (psi)
μ_i, μ_m	= Viscosidades absolutas del componente i , y de la mezcla de reacción, (kg/mh) y (lb/fth)
σ_{tt}	= Tensión tangencial, (psi)
σ_m	= Tensión total máxima para vida de tubo de 100.000 horas, (psi)
σ_t	= Tensión térmica, (psi)

CAPÍTULO VI.

EVALUACIÓN DE LA SECCIÓN DE CONVECCIÓN

En este capítulo se describen las ecuaciones necesarias para realizar la evaluación de la sección de convección.

Los métodos empleados para los cálculos térmicos de la sección de convección son similares a los de un cambiador de flujo cruzado, a excepción de la sección escudo que recibe radiación directa. En este diseño no se tomará en cuenta para simplificar el método.

El balance de calor para esta sección de proceso queda:

$$q_c = q_{ATE} + q_{ATA} \quad (VI.1)$$

donde:

q_{ATE} = Calor absorbido por los tubos desnudos, J/h (Btu/h)

q_{ATA} = Calor absorbido por los tubos de área extendida, J/h (Btu/h)

La ecuación anterior se puede expresar también como:

$$q_c = U_{CE} \times (A'_i \times N_{HD}) (LMTD)_{CE} + U_C \times (A'_i \times N_{HE}) (LMTD)_C \quad (VI.2)$$

donde:

U_{CE} = Coeficiente total de transferencia de calor para la sección de área desnuda, W/m² °C (Btu/h ft² °F)

A'_i = Área de tubos desnudos/cama, m² (ft²)

N_{HD} = Número de camas de tubos desnudos

$(LMTD)_{CE}$ = Diferencia media logarítmica de temperaturas de la sección d tubos desnudos, °C (°F)

U_C = Coeficiente total de transferencia de calor para la sección de área extendida, W/m² °C (Btu/h ft² °F)

A'_i = Área de tubos aletados/cama, m² (ft²)

N_{HE} = Número de camas de tubos de área extendida

$(LMTD)_C$ = Diferencia media logarítmica de temperaturas de la sección de tubos de área extendida, °C (°F)

Para determinar el coeficiente total de transferencia de calor en la sección de convección se desarrollan los siguientes dos puntos: ⁽⁹⁾

- A. Coeficientes de convección, por dentro de tubos
- B. Coeficientes transmisión de calor exteriores para bancos de tubos con superficies aletada y lisa con flujo cruzado

A. *El coeficiente de convección por dentro de tubos es una función del flujo, de las propiedades térmicas del fluido y de la geometría del sistema.*

En general, su valor numérico no es uniforme sobre la superficie y depende también del lugar donde se mida la temperatura del fluido. El gradiente de temperatura depende del gradiente de velocidad.

Reynolds observó que el tipo de flujo adquirido por un fluido que fluya dentro de un tubo, era influido por la velocidad, densidad y viscosidad del mismo, además del diámetro del tubo. Cuando estas variables se relacionan como el cociente $Dv\rho/\mu$ (o DG/μ), llamado el número de Reynolds, se encuentra que siempre existe flujo turbulento cuando el valor numérico de éste excede de 2 300. La transferencia de calor por convección procede mejor por medio de mezcla. Este procedimiento es satisfecho por flujo turbulento más no por flujo laminar. La velocidad a la que el calor se transmite de un fluido a un tubo, o viceversa, es considerablemente menor en flujo laminar que en el turbulento; debido a lo anterior, se debe procurar evitar condiciones tales como la velocidad baja del fluido que origina flujo laminar. ⁽³⁰⁾

Sieder y Tate, hicieron correlaciones tanto para el calentamiento como enfriamiento de varios fluidos, encontrando la siguiente relación empírica. ⁽³¹⁾

$$\frac{h_i D}{k} = 0,027 \left(\frac{DG}{\mu} \right)^{0,8} \left(\frac{c\mu}{k} \right)^{1,3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14} \quad (\text{VI.3})$$

donde:

h_i = Coeficiente de transferencia de calor por convección dentro de tubos, Btu/h ft² °F

D = Diámetro interior, ft

G = Masa velocidad, lb/h ft²

⁽⁹⁾ "Manual de Diseño Térmico de Hornos", Tomo II; División de Ingeniería de Hornos, Depto. de Diseño Térmico de Hornos; IMP 1983

⁽³⁰⁾ "Procesos de transferencia de calor". Donald Q. Kern. 27ma. Reimpresión México, Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V. México 1995. Pp 48,49, 133

- k = Conductividad térmica, Btu/h ft °F
 c = Calor específico del fluido, Btu/lb °F
 μ = Viscosidad del fluido, lb/ft h
 μ_w = Viscosidad del fluido a la temperatura de la pared del tubo, lb/ft h

B. *Coefficientes de Transmisión de Calor Exterior para Bancos en Flujo Cruzado.* Para la transferencia de calor para bancos de tubo con flujo cruzado de gases de combustión, se considera:

- El coeficiente de transmisión de calor por convección exterior.
 - La eficiencia de transmisión de calor en la superficie aletada o birlada.
 - La radiación desde los gases de combustión.
 - La rerradiación desde las paredes de refractario.
 - Coefficiente de película equivalente.
- a)** Coeficiente de Convección por fuera de tubos:

Tubos escudo (desnudos):

$$h_c = \frac{1,6G_g^{1,3}(T_{fo} + 460)^{0,3}}{DEX^{1,3}} \quad (VI.4)$$

Para calcular el coeficiente de convección para la sección de tubos de área extendida, se emplea la siguiente expresión que se debe corregir por la eficiencia de aleta o birlo:

$$h_c = \frac{2,14(T_{fo} + 460)^{0,28} G_g^{0,6}}{DEX^{0,4}} \quad (VI.5)$$

donde:

- h_c = Coeficiente de película de transferencia de calor por convección, Btu/h ft² °F
 T_{fo} = Temperatura promedio de la película del gas en el banco considerado, °F
 G_g = Densidad del gasto másico de los gases de combustión, lb/ft² s
 DEX = Diámetro exterior del tubo, pulgadas

- b) Corrigiendo el coeficiente de película para la eficiencia de la aleta o birlo se tiene:

$$h_f = h_c \frac{(E)(A_f) + A'_i}{A'_i} \quad (\text{VI.6})$$

$$A'_i = (X_{\text{tubos}})(L_r)(AU)$$

donde:

h_f = Coeficiente de la película corregido para la eficiencia de la aleta o birlo, $\text{W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$ ($\text{Btu/h ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$)

E = Eficiencia de aleta o birlo

A_f = Área de las aletas o birlos por cama de tubos, m^2 (ft^2)

A'_i = Área de tubos desnudos/hilera o cama, m^2 (ft^2)

L_r = Longitud de tubos, m (ft)

AU = Área exterior de tubo por unidad de longitud, m^2/m (ft^2/ft)

Para Aletas:

$$A_f = \frac{\pi}{24.0} (D_f^2 - DEX^2)(X_{\text{Nal}})(L_r)(N_{\text{TH}}) \quad (\text{VI.7})$$

Para Birlos:

$$A_f = \frac{\pi}{4} \left(\frac{E_b^2 + 4E_b + ALT_b}{144} \right) (N_{\text{BL}})(L_r)(N_{\text{TH}}) \quad (\text{VI.8})$$

donde:

D_f = Diámetro hasta el extremo de la aleta, pulgadas

X_{Nal} = Número de aletas por pulgada

N_{TH} = Número de tubos por hilera

E_b = Espesor de birlo, pulgadas

ALT_b = Altura de birlo, pulgadas

N_{BL} = Número de birlos totales por unidad de longitud*

* En la figura VI.1 se describen las relaciones pernos/plano, plano/unidad de longitud

- c) Por medio de la figura VI.2 y con la temperatura promedio de los gases y la temperatura promedio de pared del tubo, se obtiene el coeficiente de transferencia de calor por radiación (h_r).

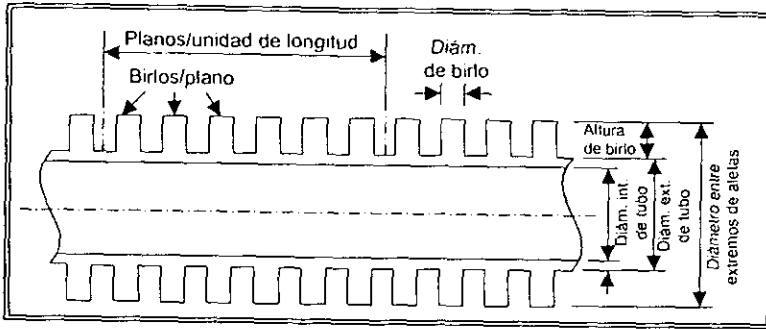


Figura VI.1 Corte transversal de tubo birlado. Secciones que describen su tamaño.

- d) Con la figura VI.3 y con la temperatura promedio de pared de tubo, se obtiene el coeficiente de radiación desde las paredes de refractario (h_{rw}).

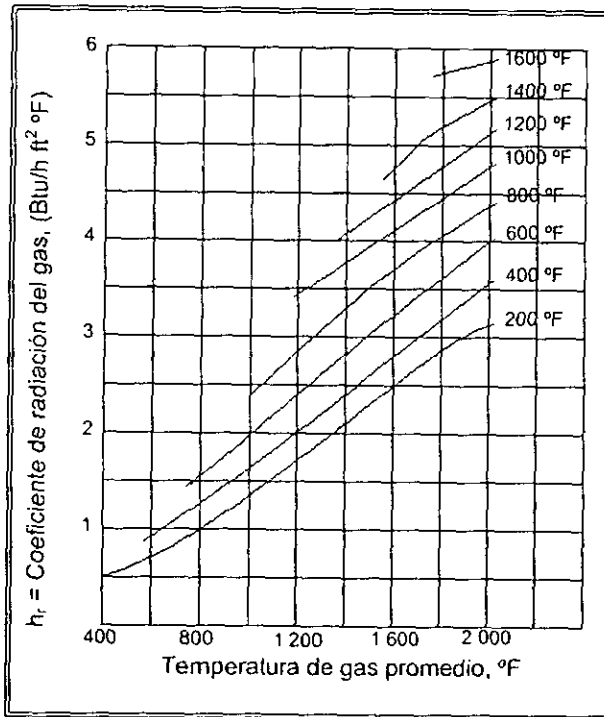


Figura VI.2 Coeficiente de radiación del gas.

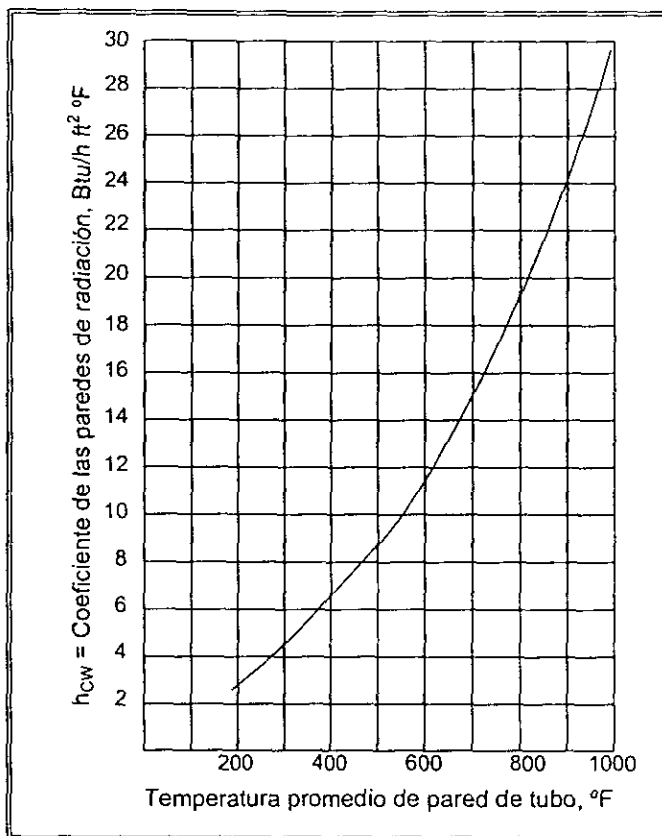


Figura VI.3 Coeficiente de radiación desde las paredes en la sección de convección.

- e) Tomando en cuenta la radiación desde las paredes de refractario hacia los tubos, la transferencia de calor radiante se expresa como una fracción del calor total transferido directamente a los tubos:

$$B = \left(\frac{h_{cw}}{h_f + h_r + h_{cw}} \right) \left(\frac{A_w}{A_i} \right) \quad (\text{VI.9})$$

y

$$A_w = (S_i)(L_T)(2.0) \quad (\text{VI.10})$$

donde:

B = Factor que toma en cuenta la radiación de las paredes de la sección

A_n = Área efectiva entre hileras de tubos, ft²/hilera

S' = Distancia vertical entre hileras, ft

El coeficiente de película equivalente de transferencia de calor en la sección de convección queda expresado como:

$$h_{cv} = (1 + B)(h_f + h_r) \quad (\text{VI.11})$$

- C. Teniendo los puntos A y B, el coeficiente total de transferencia de calor para el banco especificado de la sección de convección se determina por:

$$U_L = \frac{(h_{cv})(h_r)}{(h_{cv}) + (h_r)} \quad (\text{VI.12})$$

y considerando el ensuciamiento

$$U = \frac{1}{U_L + Rd} \quad (\text{VI.13})$$

donde:

U_L = Coeficiente total de transferencia de calor limpio, W/m² °C
(Btu/h ft² °F)

Rd = Ensuciamiento en la sección de convección, 1/W/m² °C
(1/Btu/h ft² °F)

y el área de transferencia de calor necesaria se calcula por:

$$A_s = \frac{q_{AT}}{U(LMTD)} \quad (\text{VI.14})$$

y el número de hileras por:

$$N_n = \frac{A_s}{A_n} \quad (\text{VI.15})$$

CAPÍTULO VII.

SELECCIÓN Y TAMAÑO DE QUEMADORES

Los quemadores empiezan y mantienen la combustión en la sección de radiación, mezclan el combustible y el aire, proveen una fuente de ignición y estabilizan la flama. Una combustión buena requiere de tres elementos:

- ◆ Cantidad de combustible y exceso de aire en cantidades correctas
- ◆ Mezclado completo del combustible y el aire
- ◆ Ignición sostenida de la mezcla.

Los diferentes tipos de quemadores están clasificados por el combustible quemado, el método de suministro de aire o emisiones de NO_x .⁽³¹⁾

Las temperaturas de pared típicas y perfiles de flujo de calor para hornos tipos Reformadores Quemadores en Techo (R.Q.T.) y Reformadores Quemadores en las Paredes (R.Q.P.), se muestran en la fig. VII.1.

Cuando se hace la elección del número de quemadores es importante considerar que entre más de ellos existan, más uniforme será la distribución de calor.⁽⁹⁾ El incremento del número de quemadores, reduce el calor liberado por cada quemador y permite que se tenga un diámetro de flama más pequeño y una ruta de espacio reducida.⁽³⁾

Para conocer el número de quemadores, es necesario tomar en cuenta las distancias recomendadas entre estos y los tubos del serpentín del equipo. Inicialmente se toma un diámetro de quemador de 0.6096 m (2'-0") y se estima una distancia de separación entre quemador y quemador que evite el mezclado de flamas; dependiendo del tamaño y de la configuración del horno, se obtiene un número inicial de quemadores. Conociendo el calor liberado se calcula la capacidad del quemador por medio de:

⁽³¹⁾ "Burners for Fired Heaters in General Refinery Services", API Publication 535, First Edition, July 1995

⁽⁹⁾ "Manual de Diseño Térmico de Hornos", Tomo II, División de Ingeniería de Hornos, Depto. de Diseño Térmico de Hornos; 1983(IMP)

⁽³⁾ "Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes". Ib Dybkjaer; Fuel Processing Technology 42, 1995

$$\frac{Q_t}{QUEM} = \text{Número de quemadores}$$

donde:

$$\frac{Q_t}{QUEM} = \text{Capacidad por quemador, W (Btu/h)}$$

Con esto se compara la distancia entre el centro del quemador y el centro de los tubos, ésta no debe ser menor que la recomendada por el Estándar API-STD-560, para evitar choque de flama en los tubos. La tabla VII.1 muestra los valores recomendados de los claros mínimos para operación de Tiro Natural. Cuando no se cumple, se amplía la distancia modificando el área de radiación.

En caso de que la distancia mínima se cumpla y quede aún más espacio, se puede variar el número de quemadores utilizando los catálogos de fabricantes, de tal manera que se puedan obtener las dimensiones de los mismos, disminuyendo así, la cantidad de estos de acuerdo al arreglo que se le dé al horno.

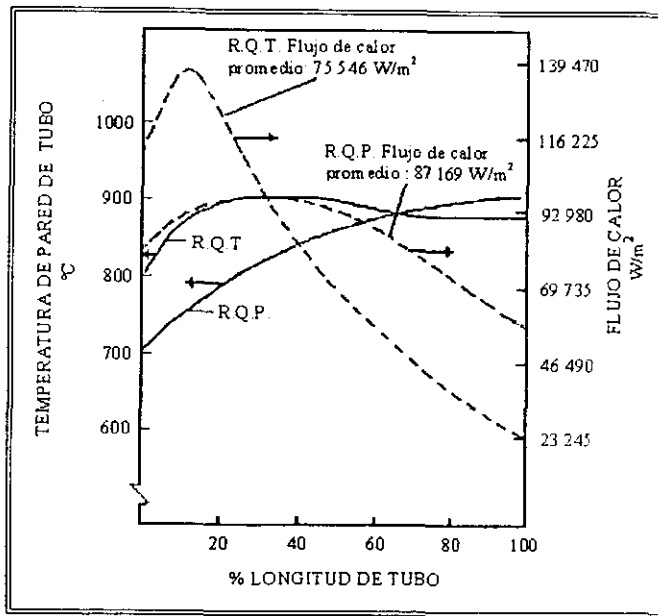


Figura VII.1 Temperaturas de pared típicas y perfiles de flujo de calor para hornos con quemadores en techo y con quemadores en las paredes. ⁽³⁾

⁽³⁾ "Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes", Ib Dybkjaer, Fuel Processing Technology 42, 1995

De acuerdo a la altura teórica de la flama, que varía según el fabricante y el tipo de quemador, aproximadamente de 30,48 cm por 292,876 kW de liberación de calor (1 pie por MMBtu/h), se debe evitar que ésta no sea mayor que la mitad de la distancia a que están los tubos más cercanos en dirección vertical. Lo anterior dependerá de la altura del equipo.

Calor Máximo Liberado por Quemador		Claro Mínimo								
		A		B		C		D		
MMBTu/h	Mw	Vertical a Línea Central de Tubos en Techo o Refractario (Sólo Quemado Vertical)		Horizontal desde Línea Central de Tubos en Pared		Horizontal desde Línea Central de Refractario sin Escudo		Entre Quemadores Opuestos (Quemado Horizontal)		
		pies	metros	pies	metros	pies	metros	pies	metros	
Quemado con Aceite										
4	1,2	12	3,7	2'-9"	0,8	2'-0"	0,6	16	4,9	
6	1,8	16	4,9	3'-3"	1,0	2'-6"	0,8	22	6,7	
8	2,3	20	6,1	3'-9"	1,1	3'-0"	0,9	28	8,5	
10	2,9	24	7,3	4'-3"	1,3	3'-6"	1,1	32	9,8	
12	3,5	28	8,5	4'-9"	1,4	4'-0"	1,2	36	11,0	
14	4,1	32	9,8	5'-3"	1,6	4'-6"	1,4	40	12,2	
Quemado con Gas										
2	0,6	7	2,1	2'-0"	0,6	1'-6"	0,5	8	2,4	
4	1,2	10	3,0	2'-6"	0,8	2'-0"	0,6	12	3,7	
6	1,8	13	4,0	3'-0"	0,9	2'-6"	0,8	16	4,9	
8	2,3	16	4,9	3'-6"	1,1	3'-0"	0,9	20	6,1	
10	2,9	19	5,8	4'-0"	1,2	3'-6"	1,1	24	7,3	
12	3,5	22	6,7	4'-6"	1,4	4'-0"	1,2	26	7,9	
14	4,1	25	7,6	5'-0"	1,5	4'-6"	1,4	28	8,5	

Notas:

^a Para quemado horizontal, la distancia entre la línea central del quemador y la línea central de quemador en techo o refractario deberá ser 50 % mayor que las distancias en columna.

^b Para quemadores de combinación líquido y gas, los claros serán basados en quemado de combustible líquido, excepto cuando éste es usado sólo para arranque.

^c Para quemadores de gas de bajo nivel de NO_x, debe ser provisto un incremento en el claro longitudinal. Esto deberá ser obtenido multiplicando las dimensiones en la columna A por un factor de 1,3, y D por un factor de 1,5. Los quemadores de bajo nivel de NO_x. Los quemadores de bajo nivel son aquellos que incorporan características de diseño con el intento específico de reducir la formación de NO_x debajo de los niveles producidos normalmente por quemadores convencionales.

^d Para relaciones de quemado intermedias, los claros requeridos pueden ser obtenidos por interpolación lineal.

Tabla VII.1 Claros Mínimos para Operación de Tiro Natural, reproducida desde API Standard 560 1995. ⁽³²⁾

⁽³²⁾ "Fired Heaters for General Refinery Services", API Standard 560, Second Edition, september 1995.

Para reformadores cilíndricos se sigue el mismo criterio sólo que el centro de quemadores es circular.

Una forma de aprovechar un ancho demasiado grande en los reformadores, es poner más de una hilera de quemadores.

Una vez que se tiene el número de quemadores y la liberación de calor por quemador, se selecciona el tipo deseado dependiendo de los catálogos de fabricantes.

VII.1 Selección del Tipo de Quemador

Debido a que los proveedores tienen una gran variedad de quemadores para cualquier uso, la selección de estos no genera gran problema. Primeramente se elige de acuerdo al tipo de combustible y el tiro que se vaya a emplear y enseguida a partir de: ⁽⁹⁾

- a) Capacidad por quemador
- b) Relación de rango de capacidad de liberación de calor (TURDOWN, Relación de Máxima a Mínima)
- c) Condiciones de la alimentación de combustible, aire y vapor de agua
- d) Tipo de flama
- e) Tipo de piloto para el encendido
- f) Formación de contaminantes
- g) Exceso de aire
- h) Poder calorífico del combustible
- i) Composición del combustible
- j) Dimensiones del horno para evitar choques de flama
- k) Nivel de ruido

Especificaciones correctas y precisas del combustible, son esenciales para predecir las emisiones de NO_x . ⁽³³⁾

Para combustibles gaseosos, es requerido el análisis completo listando los constituyentes, así como también cualquier variación posible en la composición del gas. Los componentes que más intervienen en las emisiones de NO_x son el nitrógeno y los hidrocarburos en el rango $\text{C}_3\text{-C}_4$. Otras propiedades físicas tales

⁽⁹⁾ "Manual de diseño térmico de hornos"

⁽³³⁾ "Specify Better Low- NO_x Burners For Furnaces", Ashutosh Garg, Chemical Engineering Progress, January 1994, pp. 46

como la presión, temperatura, y la capacidad de calentamiento son requeridas para el diseño del quemador.

Para combustibles líquidos, el parámetro más importante es el contenido de nitrógeno del combustible — alrededor del 40 al 90 % del nitrógeno en el combustible se presenta como NO_x en el gas de combustión. Otros parámetros del combustible líquido requeridos por los vendedores de quemadores son la presión, temperatura, viscosidad, y capacidad de calentamiento.

Los quemadores utilizados en los hornos reformadores se clasifican según el tipo de combustible que manejan como:

- A. Quemadores de combustible líquido**
- B. Quemadores de gas**
- C. Quemadores duales de combinación aceite-gas**

Dentro de esta clasificación se pueden distinguir 2 tipos, que son de tiro natural y de tiro forzado.

A. Quemadores de Combustible Líquido

Los quemadores de combustible líquido vaporizan o atomizan el combustible y lo mezclan íntimamente con el aire suministrado para la combustión. Cuando cumplen estas dos condiciones, se consigue obtener una combustión completa con un exceso de aire mínimo (s/precalentamiento 30%, c/precalentamiento 20%).

B. Quemadores de Gas.

Los quemadores de gas son divididos generalmente en los tipos de baja y alta presión. Esta presión se deriva de la presión de gas requerida para proporcionar una operación satisfactoria.

Quemadores de Baja Presión.

Los quemadores de baja presión son diseñados usualmente para capacidades relativamente bajas, y operan con gas natural a una presión desde 0,862 a 25,579 kPa (1/8 a 4 psi). Una construcción de multicorriente es empleada para proporcionar mezclado máximo del gas y aire a la presión disponible. El gas es conducido en un número de pequeñas corrientes, por surtidores individuales, a la abertura de descarga en el frente del quemado. El aire para la combustión, inducido por el tiro del horno, fluye alrededor de los surtidores, y la mezcla aire-gas es entonces quemada tan pronto entre al horno. Los registros (dampers) son usados adecuadamente para mantener el suministro correcto de aire.

Quemadores de Alta Presión.

El uso de altas presiones para la transportación del gas sobre distancias largas por líneas de tubería, es necesario para mantener bajos costos de operación. Debido a esto, prácticamente la mayoría de las instalaciones de quemado de gas de hoy en día son equipadas con quemadores que operan sobre presiones de desde 13,790 a 172,369 kPa (2 a 25 psi).

C. Quemadores Duales Aceite-Gas

Los quemadores de combinación (Aceite-Gas) resultan de adaptar cañones de aceite en la parte central de los diferentes tipos de quemadores de gas.

VII.2 Tiro en el Reformador

Los gases de combustión calientes dentro del reformador y la chimenea son más ligeros que el aire frío del ambiente. El aire de combustión es aspirado dentro de los quemadores y el gas caliente fluye fuera de la chimenea debido a esta diferencia de presión. Mientras pasan a través de la sección de convección y la chimenea, los gases de combustión encuentran resistencia por fricción. Se provee una altura de chimenea suficiente para superar estas pérdidas y asegurar que la presión sea siempre negativa dentro del reformador. ⁽²²⁾

El tiro es necesario en un horno porque mediante su efecto se proporciona aire a los quemadores para que pueda llevarse a cabo la combustión y, al mismo tiempo, ayuda a desalojar a través de la chimenea los gases producto de la combustión.

El tiro del calentador se puede obtener de dos formas. ⁽³⁴⁾

- a) Tiro Natural
- b) Tiro Mecánico

El primero de ellos es el obtenido a expensas de la diferencia de densidades, depende de la altura de la chimenea y de la diferencia de temperaturas del ambiente y de los gases de combustión, por lo que está sujeto a las variaciones meteorológicas y a las condiciones de operación del horno.

Los medios mecánicos para obtener el tiro son: Tiro Forzado, Tiro Inducido y Tiro Balanceado.

⁽²²⁾ "Optimize fired heater operations to save money", A. Garg; Hydrocarbon Processing, June 1997

⁽³⁴⁾ "Pemex. Petroquímica. Complejo Petroquímico Independencia, Planta Metanol II. Manual de Operación, Tomo 2, Carpeta # 10"

Tiro Forzado: Es el que se obtiene por medio de la inyección del aire necesario a los quemadores. Con este tiro se obtiene un mejor control en la combustión pues su efecto no depende de las condiciones atmosféricas.

El aire es suministrado por un ventilador centrífugo conocido comúnmente como de Tiro Forzado (FD, Forced Draft). Éste provee alta velocidad de aire, mejor mezclado aire-combustible y en consecuencia se tienen quemadores pequeños. La chimenea es todavía necesaria para crear un tiro negativo dentro del horno.⁽²²⁾

Tiro Inducido: Es el que se produce con un ventilador de Tiro Inducido (ID, Induced Draft) colocado entre el calentador y la chimenea, mismo que extrae los gases de combustión del horno. Este caso se presenta cuando la altura de la chimenea es inadecuada para satisfacer los requerimientos de tiro.

Tiro Balanceado: Se denomina así a la combinación de los anteriores (Forzado e Inducido). Por un lado se inyecta aire a los quemadores del horno, y luego los gases de combustión son extraídos e impulsados hacia la chimenea. Se deduce que son necesarios dos ventiladores y su efecto no depende de las condiciones meteorológicas.

La importancia del uso de tiro forzado se refleja en el consumo de combustible; como se mencionó en IV.4, con este tipo de tiro se requiere menor cantidad de aire que con el tiro natural. Una reducción de 10 % en el exceso de aire significa un 0,5 a 1,0 % de combustible ahorrado, dependiendo de la temperatura de los gases combustión como se muestra en la figura VII.2.

Los quemadores de tiro forzado tienen las siguientes ventajas:⁽²⁶⁾

1. Mayor eficiencia de combustión de aceite combustible pesado
2. Reducción en la emisión de partículas suspendidas
3. Bajo consumo de vapor de atomización
4. Mejor control de forma y estabilidad de flama
5. Menor chorreado de aceite
6. Operación más sencilla
7. Posibilidad de precalentamiento de aire de combustión

⁽²²⁾ "Optimize fired heater operations to save money", A. Garg, Hydrocarbon Processing, June 1997

⁽²⁶⁾ "How to boost the performance of fired heaters": A. Garg, Chemical Engineering November 1989, pp. 240

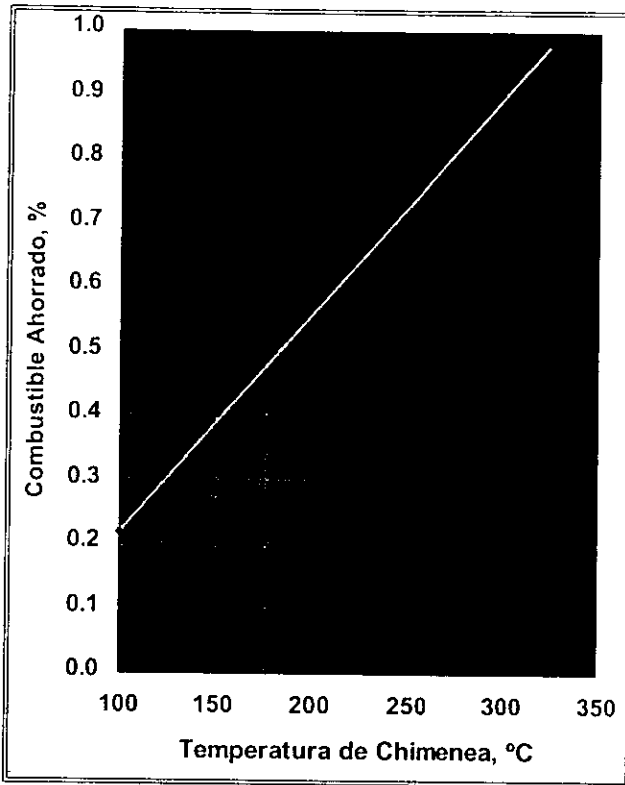


Figura VII.2 Porcentaje de combustible ahorrado para una reducción de 10% de exceso de aire.⁽²⁶⁾

VII.3 Quemadores de bajo nivel de NO_x

Los límites estrictos de NO_x hacen que sea cada vez más importante comprender la capacidad de las tecnologías de control de emisión nuevas, y como ellas afectan el desempeño total del horno.

Los contaminantes generados por combustible quemado se encuentran en tres categorías: monóxido de carbono (CO), hidrocarburos no quemados, y materiales

⁽²⁶⁾ "How to boost the performance of fired heaters": A. Garg, Chemical Engineering November 1989, pp. 242

orgánicos oxidados parcialmente y hollín, resultado de una combustión incompleta; óxidos de azufre y ceniza directamente atribuible a la composición del combustible; y óxidos de nitrógeno (NO_x) formados a temperaturas de caja radiante por la reacción del oxígeno y el nitrógeno presentes en el aire y el combustible.

Los productos de combustión incompleta pueden ser tomados generalmente como mínimos tolerables por la operación propia del quemador moderno, mientras los óxidos de azufre y emisiones de ceniza pueden ser eliminados por el uso del combustible conveniente. Sin embargo, las concentraciones de óxido de nitrógeno están principalmente en función de la composición del combustible, diseño del quemador y temperatura de la caja radiante, y de esta manera tienen que ser controladas por medio de la elección de las condiciones de operación adecuadas.

Existen varios mecanismos de formación de NO_x en los hornos. La fijación térmica del nitrógeno y el oxígeno atmosférico en el aire de combustión produce " NO_x térmico", mientras que la conversión del nitrógeno ligado químicamente en el combustible produce el llamado " NO_x combustible".⁽³⁵⁾

Para gas natural y aceites destilados ligeros, casi todas las emisiones de NO_x resultan desde una fijación térmica. Para el caso de aceite combustible residual, la contribución del nitrógeno ligado al combustible puede ser significativa y, en ciertos casos, predominante. Esto se debe porque el nitrógeno contenido en el aceite combustible residual no puede ser tan alto como 0.3 % N_2 , y la conversión de NO_x de 50-60 %.

Los quemadores de bajo NO_x generalmente modifican las formas de introducción del aire y el combustible para retardar el mezclado, reducen la disponibilidad de oxígeno, y disminuyen la temperatura de flama. Estos quemadores deben satisfacer 5 requerimientos importantes:

1. Operación con baja formación de NO_x
2. Un comportamiento de flama compatible con la geometría del horno
3. Fácil mantenimiento y accesibilidad
4. Una flama estable en condiciones de relación máxima a mínima (turndown)
5. Disponibilidad para manejar un rango extenso de combustibles

⁽³⁵⁾ "Trimming NO_x from furnaces", Ashutosh Garg, Chemical Engineering/November 1992, pp 123

Los tipos de quemadores de bajo nivel de NO_x son: ⁽³³⁾

Quemadores por medio de Aire por Etapas. El aire de combustión es dividido y dirigido hacia las zonas primaria y secundaria, de este modo creando zonas ricas y pobres de combustible.

Todo el combustible es inyectado en la garganta del quemador y es combinado con el aire primario, el cual fluye a través del venturi y se quema. En esta zona rica en combustible, éste es parcialmente quemado y el nitrógeno es convertido en agentes reducidos. Estos componentes de nitrógeno son subsecuentemente oxidados a nitrógeno elemental, minimizando de esta forma la generación de NO_x combustible. ⁽³⁵⁾

Estos quemadores son más adecuados para aplicaciones de quemado de combustible líquido y tiro forzado. La energía de presión del aire de combustión ayuda por sí mismo para un mejor control de la división de los flujos de aire. Esto asegura una velocidad del aire bastante alta para producir un buen mezclado aire-combustible y por lo tanto una flama favorable.

Quemadores de Combustible por Etapas. El gas combustible es inyectado dentro de la zona de combustión en dos etapas, de este modo creando una zona pobre de combustible y retardando la terminación del proceso de combustión. El combustible suministrado es dividido en combustible primario y combustible secundario en una relación que depende de los niveles de NO_x requeridos. La longitud de flama de este tipo de quemador es cerca de 50 % más larga, que aquella de un quemador de gas estándar.

Los quemadores de combustible por etapas son recomendables para aplicaciones de tiro natural.

Quemadores de bajo exceso de aire. Estos quemadores reducen las emisiones de NO_x por llevar a cabo una combustión completa con las menores cantidades de exceso de aire posibles, generalmente no más que 5-8 %. El incremento de exceso de aire resulta un incremento en la formación de NO_x , como se muestra en la figura VII.3.

⁽³³⁾ "Specify Better Low- NO_x Burners For Furnaces", Ashutosh Garg, Chemical Engineering Progress, January 1994, pp. 46

⁽³⁵⁾ "Trimming NO_x from furnaces", Ashutosh Garg, Chemical Engineering/November 1992, pp 128

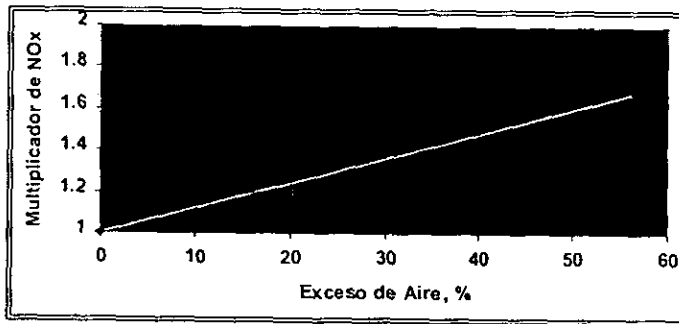


Figura VII.3 Emisión de NO_x en función del % de exceso de aire. ⁽³³⁾

Quemadores de Recirculación de Gas de Combustión. En estos quemadores, 15-25 % del gas de combustión caliente (300-500°F) es recirculado junto con el aire de combustión. Los gases de combustión actúan como diluyente, reduciendo la temperatura de flama y suprimiendo la presión parcial del oxígeno (y su disponibilidad para reaccionar con el nitrógeno), disminuyendo de esta forma, la formación de NO_x. La Recirculación de Gas de Combustión (FGR, Flue Gas Recirculation) externa puede ser usada con quemadores de tiro natural, aunque es manejada principalmente con quemadores de aire precalentado y tiro forzado. Su instalación requiere ductos adicionales, ventilador de recirculación de gas de combustión, registro de control de flujo.

Quemadores de ultra-bajo nivel de NO_x. En el presente, son disponibles diversos diseños que combinan 2 pasos para la reducción de óxidos de nitrógeno (NO_x) dentro de un quemador sin equipo externo alguno, como en el caso anterior. Estos quemadores incorporan típicamente aire o combustible en etapas con FGR interna. En un primer diseño, el combustible es mezclado con parte del aire de combustión, creando una zona rica en combustible. La atomización de alta presión de combustible líquido o gas combustible origina FGR. El aire secundario es dirigido por medio de tubos o puertos en el bloque del quemador para completar la combustión y optimizar el perfil de la flama.

En quemadores de gas combustible por etapas con FGR interna, ésta es inducida por la presión del gas combustible, creando una zona delgada de combustible y una reducción en la presión parcial del oxígeno.

⁽³³⁾ "Specify Better Low-NO_x Burners For Furnaces", Ashutosh Garg, Chemical Engineering Progress, January 1994, pp. 48

En las figuras VII.4, VII.5, VII.6 y VII.7, se comparan los Quemadores de Combustión por Etapas con los Quemadores de Aceite y Gas Estándares.

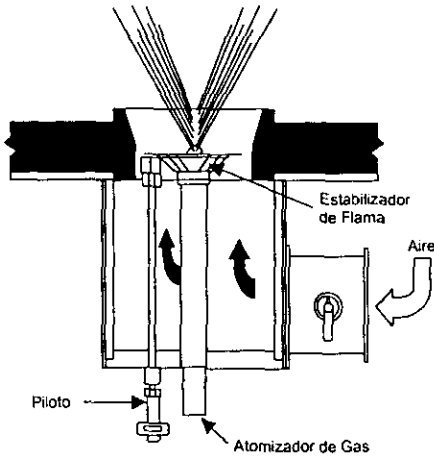


Figura VII.4 Quemador Estándar de Gas.

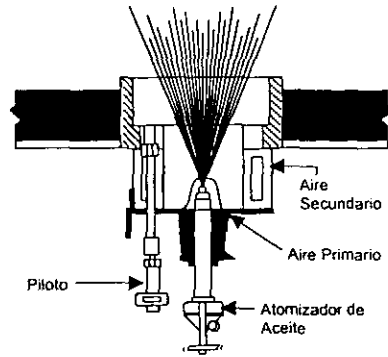


Figura VII.5 Quemador Estándar de Aceite.

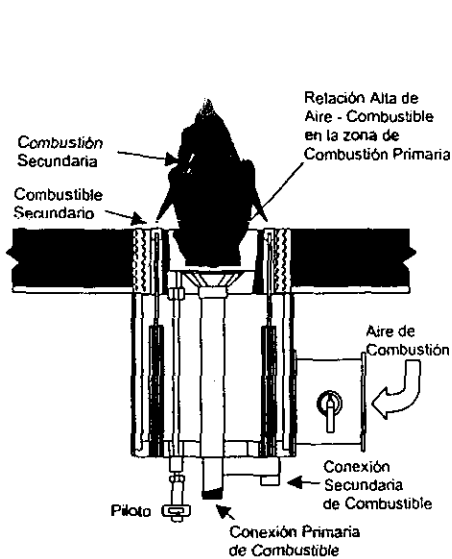


Figura VII.6 Quemador de Gas Combustible por Etapas.

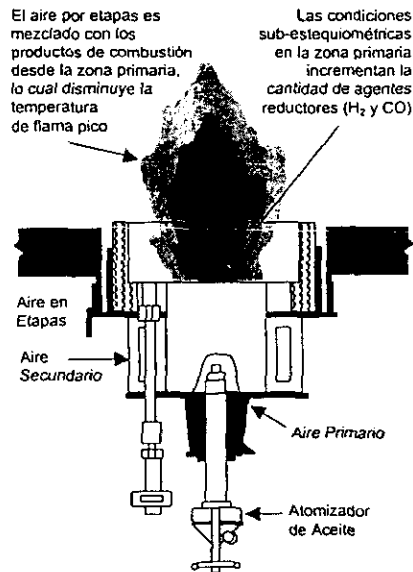


Figura VII.7 Quemador por medio de Aire por Etapas.

CAPÍTULO VIII.

MATERIALES RECOMENDADOS PARA EL DISEÑO DE REFORMADORES

Existe una gran variedad de mezclas disponibles, las cuales son adecuadas para diferentes aplicaciones de los reformadores. Las más comunes e importantes son:

HK 40 → 25 Cr/20 Ni (0,35%-0,45% de carbón) ⁽³⁶⁾

HP con Nb → 25 Cr/35 Ni, Nb (con trazas de Titanio y Circonio) ⁽³⁶⁾

→ 24 Cr/24 Ni, (1,5 Nb) ⁽²³⁾

El material HK 40 se considera la mejor elección para reformadores con vapor que operan a bajas presiones y rangos de temperatura entre 799°C y 1049°C (1470°F y 1920°F). Este material es elegido porque tiene una resistencia apropiada a la ruptura y a la deterioración a las temperaturas mencionadas.

Para reformadores con quemadores en techo, la metalurgia preferida es una mezcla 25Cr/35Ni (HK Modificado) con niobo y micromezclas con trazas de elementos como titanio y zirconio, también para reformadores de alta presión, se aplica el High Pressure (HP) con Nb por tener mayor costo efectivo. ⁽³⁶⁾

En el caso que el espesor del tubo sea aproximado de 2,54 cm (1 in), se puede utilizar como mejor opción económica el tercer caso. ⁽²³⁾

La selección adecuada de aleaciones de alta resistencia de calor para hornos reformadores puede mejorar los costos de producción y la selectividad, además reduce los tiempos de paro e incrementa las corridas de producción.

El desarrollo de aleaciones para hornos tubulares depende de una buena fuerza de tensión, resistencia de carburización, capa de óxido protectora estable, ductibilidad de alta temperatura, operación y mantenimiento apropiados. Las propiedades de HP-Mod y especialmente de aleaciones níquel (Ni)-cromo (Cr)-silicio (Si) han sido mejoradas de manera importante. Sin embargo, las áreas que requieren atención son: mejoramiento de diseño y ensamblaje, prevención de

⁽³⁶⁾ "Trends in hydrogen plant design", T. Johansen, K. S. Raghuraman & L. A. Hackett, Hydrocarbon Processing, August, 1992

⁽²³⁾ "Modular steam-reformer design-2"; Bryan M. Blythe and Ronald W. Sampson: The Oil and Gas Journal, April 29, 1974

puntos de tensión, iniciación de cuidados en los procedimientos de arranque y paro, acentuación de longitudes de corrida entre la decoquización, y conservación de operación buena del horno y procedimientos de mantenimiento prudentes.

VIII.1 Clases de Materiales

No obstante existen muchas aleaciones para elegir, la figura IX.1 muestra los tres grupos básicos utilizados en hornos de pirólisis. Estos son la aleación HK-40 con alto contenido de Si, las aleaciones modificadas HP-45, aleaciones modificadas con alto contenido de Ni. Últimamente, las industrias tienen más o menos estandarizado los materiales HP-Mod para servicios de pirólisis.

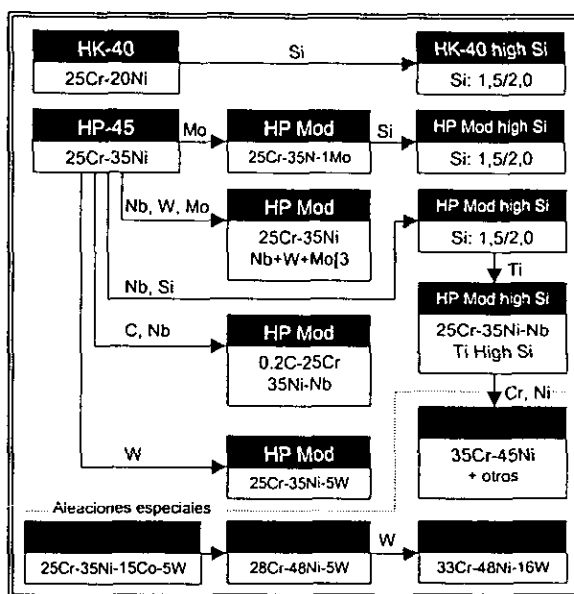


Figura VIII.1 Aleaciones para hornos de pirólisis. (37)

Una versión inicial de HP modificado incluyó la adición de 1,25% de Mo. Esta versión fue seguida pronto por la adición de niobio (Nb) y tungsteno (W) con o sin Mo. El Nb, W y el Mo son soluciones sólidas reforzadoras y forman carburos de temperatura estable. El Nb es considerado mejor que el Mo porque forma carburos finos y mejor distribuidos. El Nb y el W proveen también resistencia a la

(37) "Use alloys to improve ethylene production", S. B. Parks & C. M. Schillmoller, Hydrocarbon Processing, March 1996

carburización. Otras modificaciones incluyeron 4% a 5% de W o combinaciones de W, cobalto (Co) y Nb.

VIII.2 Consideraciones para la Selección de la Aleación

Las principales consideraciones en la selección metalúrgicamente apropiada para hornos de pirólisis son: ⁽³⁷⁾

- Oxidación
- Carburización
- Resistencia a la termofluencia
- Ductibilidad a alta temperatura
- Costo

Desdichadamente no existe una valoración simple de propiedades que asegure la relación costo-efectividad máxima para el tiempo de vida de una unidad. Las condiciones de servicio no anticipadas, hacen que las predicciones de vida sean dificultosas.

Oxidación. La formación de una película de óxido estable, compacta y protectora es necesaria para minimizar la oxidación desde los lados de combustión del tubo y de proceso. Un mínimo de 25% de Cr es deseado para proveer la resistencia de oxidación adecuada. Una cantidad mayor permite tener una capa más estable pero provoca inestabilidad en la estructura de la aleación, sino es impedido por la adición de Ni y otros elementos.

Existen otros elementos que promueven la resistencia a la oxidación. El más efectivo de todos es el Si. Incluso, adiciones pequeñas de elementos de tierras raras han sido usadas para mejorar la estabilidad del óxido, especialmente en aleaciones que contienen Nb. El Ni tiene un efecto de oxidación cíclica y reduce el astillamiento de las películas protectoras. La alternancia de la reducción y oxidación, tales como los procesos que toman lugar durante la operación y el ciclo de coquización, son altamente responsables de la degradación del material del tubo. Lo anterior explica el interés reciente en las aleaciones 35Cr/45Ni, en las cuales los altos contenidos de Cr, Ni, Si y adiciones de Nb, Ti y elementos de tierras raras mejoran su desempeño.

⁽³⁷⁾ "Use alloys to improve ethylene production", S. B. Parks & C. M. Schillmoller, Hydrocarbon Processing, March 1996

Carburización. Los efectos de penetración de carbón en las propiedades mecánicas del tubo del horno, hacen que la carburización sea el efecto más crítico en la determinación de la vida del tubo. Ésta reduce la ductibilidad, provocando que el tubo sea más susceptible a los daños por tensión debidos a los ciclos térmicos y a los momentos de inflexión. El depósito de carbón incrementa el volumen del metal y el coeficiente de expansión, resultando con esto que haya tensiones internas fuertes que pueden causar fallas permanentes del tubo.

Aunque el mecanismo preciso de carburización no sea completamente conocido, puesto que los factores que influyen en él son muchos y complejos, la observación y prueba comparativa guiaron a mejoras empíricas en la operación y selección de la aleación. A continuación se mencionan algunos de estos factores:

- La carburización incrementa con la temperatura; la proporción de escabrosidad se duplica por cada incremento de 56°C (100°F) en la temperatura del metal del tubo.
- El Cr, Ni y Si son barreras efectivas de la carburización. Los valores altos son benéficos y proveen una película de óxido protectora y regenerativa.
- El W provee resistencia a la carburización; sin embargo, éste es mejor con adición de Nb que solo.
- Capas y superficies enriquecidas usando Si, Cr, aluminio (Al) y combinaciones de estos, han sido probadas, pero no han tenido éxito sobre un periodo largo, especialmente a temperaturas altas.

Resistencia a la termofluencia. La fuerza de ruptura bajo deformación a temperatura alta, es la propiedad principal para determinar el espesor de la pared del tubo.

Las aleaciones fuertes permiten que la operación a temperaturas altas tenga una productividad mayor, o diseñando a la misma temperatura, que la pared del tubo sea más delgada. También produce mejor trabajo de ciclo térmico y resistencia a la carburización.

La influencia de los elementos es como sigue: Cr y carbono controlan la fuerza de ruptura a través de la formación de carburo. El Nb es una solución sólida fortalecedora así como el W y el Mo.

Minimización de coque. La coquización catalítica puede ser controlada por la selección de aleaciones que contenga alto contenido de Cr, Si, o por tratamiento de la superficie como pre-oxidación y pre-sulfurización. Las aleaciones con alto

contenido de Cr (Cr μ 27%), conteniendo 1,5% a 2,0% de Mn, pueden formar óxidos protectores y de "autoreparación" en la superficie del metal.

Como se mencionó al inicio de este capítulo, los materiales mayormente usados en la reformación con vapor son el HK 40 (25 Cr/20 Ni) y una modificación de éste, el HP (25Cr/35Ni). A continuación se mencionan algunas especificaciones de estos:

		Composición, %							
GRADO	TIPO	Carbono	Manganeso max	Silicio max	Fósforo max	Azufre max	Cromo	Níquel	Molibdeno max
HK	25 Cromo, 20 Níquel	0.20-0.60	2.00	2.00	0.04	0.04	24-28	18-22	0.5
	25 Cromo, 35 Níquel	0.35-0.75	2.00	2.50	0.04	0.04	24-28	33-37	0.5

Tabla VIII.1 Requerimientos químicos para las aleaciones HK 40 y HP. ⁽³⁸⁾

HK 40

Temperatura de servicio límite: 1 093 °C (2 000 °F).

Resistencia Atmosférica: Resistencia de carburización moderada.

Aplicaciones Típicas: Tubos de reformador, serpentines de pirólisis de etileno, soportes de tubos.

HP

Temperatura de servicio límite: 1 121 °C (2 050 °F).

Resistencia Atmosférica: Buena resistencia de carburización. Resistencia de oxidación alta.

Aplicaciones Típicas: Supercalentadores de vapor, tubos de reformador, serpentines de pirólisis, soportes y colgaderos de tubos.

⁽³⁸⁾ "Standard Specification for Steel Castings, Iron-Chromium and Iron-Chromium-Nickel, Heat Resistant, for General Application", American Society for Testing & Materials, A 297/A 297M-97, 1998.

CAPÍTULO IX.

ELABORACIÓN DE UN PROGRAMA DE CÓMPUTO PARA EL DISEÑO TERMOHIDRÁULICO DE REFORMADORES CON VAPOR

La elaboración del programa se basó en el algoritmo desarrollado en el capítulo V.4. Como se mencionó en éste, los pasos que se siguen son los propuestos por J. Davies y D. A. Lihou⁽²⁸⁾, donde se establecen las temperaturas de entrada y salida del fluido dentro del tubo, con el objetivo de encontrar su longitud en el intervalo propuesto.

En este estudio se consideraron las técnicas de regresión no-lineal basadas en el algoritmo de Levenberg⁽²⁹⁾-Marquardt⁽⁴⁰⁾ (1944, 1963) para la obtención de los parámetros cinéticos. En el apéndice se presenta una forma simplificada de este algoritmo.

El modelo del *Reformador Primario* fue programado en lenguaje Fortran 90, para lo anterior se utilizó el *Software Visual Fortran Professional Edition 5.0 A*, el cual incluye la paquetería de *International Math and Statistics Library (IMSL)*, de donde se utilizó la subrutina "UNSLF" para determinar los valores óptimos de "x" y "y" (CH_4 ref./ CH_4 alim. y $\text{CO conv.}/\text{CH}_4$ alim., respectivamente) en las funciones objetivos F_1 y F_2 :

$$F_1 = \frac{(x-y)(3x+y)^2 P^2}{(1-x)(2S-x-y)(1+2S+2x)^2} - K_1 \quad ; \quad F_2 = \frac{y(3x+y)}{(x-y)(2S-x-y)} - K_2$$

De la misma manera forma se encontró el valor de la temperatura interna del tubo (t_1) que satisface el siguiente par de ecuaciones:

$$t_1 = t_p + \frac{k(r_1 + r_2)(t_2 - t_1)}{2hr_1(r_2 - r_1)} \quad ; \quad \sigma_T = \frac{PR * EL * YM * (t_2 - t_1)}{2 * (PR - 1)} \left[\frac{2 * r_1^2}{r_2^2 - r_1^2} - \frac{1}{\ln(r_2/r_1)} \right]$$

⁽²⁸⁾ "Optimal Design of Methane Steam Reformer", J. Davies and D.A. Lihou., Chemical and Process Engineering, April 1971

⁽²⁹⁾ "A method for solution of certain non-linear problems in least squares, Quart. Appl. Math.", Levenberg K., Vol. 2, (1944), Pag. 164-168.

⁽⁴⁰⁾ "J. Soc. Indust. Appl. Math.", Marquardt Donald W., Vol. 11, N° 2 (1963), Pag. 432 - 441.

Debido a que la caída de presión no es un factor determinante dentro del comportamiento de los reformadores, se utilizó un gradiente empírico de $0,038786 \text{ atm/ft}^{(28)}$.

Las propiedades físicas (módulo de Young, coeficiente lineal de expansión, relación de Poisson) son las que corresponden al tipo de material HK-40 por ser el más utilizado actualmente y del que se tiene mayor información respecto a su resistencia térmica.

El modelo estima el desarrollo de un simple reactor tubular como representativo de cualquier otro tubo en el horno. Se producen perfiles de conversión y temperatura a lo largo de éste, considerando cambios de etapas de incremento en la temperatura del gas de proceso con las dos reacciones en equilibrio a estas temperaturas.

Aunque han sido estudiadas cinéticas y mecanismos, y es sabido que la trayectoria de la reacción implica oxidación y reducción alternadas del catalizador, se ha establecido que en el rango de operación usual del flujo de calor ($53\,593 - 66\,203 \text{ W/m}^2$ ó $17\,000 - 21\,000 \text{ Btu/h ft}^2$) las reacciones son controladas por la proporción de transferencia de calor (cantidad de calor absorbido). Los cambios químicos son muy rápidos provocando factores de efectividad bajos, tales que la rapidez de las reacciones son proporcionales a la superficie exterior del catalizador, para este caso se utilizó un solo tamaño del mismo a lo largo del tubo, donde se considera sólo su diámetro equivalente de partícula.

El programa presenta subarchivos que son "llamados" desde un archivo principal, como se muestra en la figura IX.1. La función principal es la determinación aproximada del tamaño del reformador a través de los datos obtenidos. En este programa se puede observar el comportamiento de los reformadores con vapor a distintos valores de variables de operación y la influencia que tienen. Los resultados que se obtienen consideran una vida de operación de tubo de 100 000 horas.

A continuación se muestra el listado del programa (en éste se anexó el cálculo del área de transferencia de calor y del flux en cada incremento de longitud de tubo).

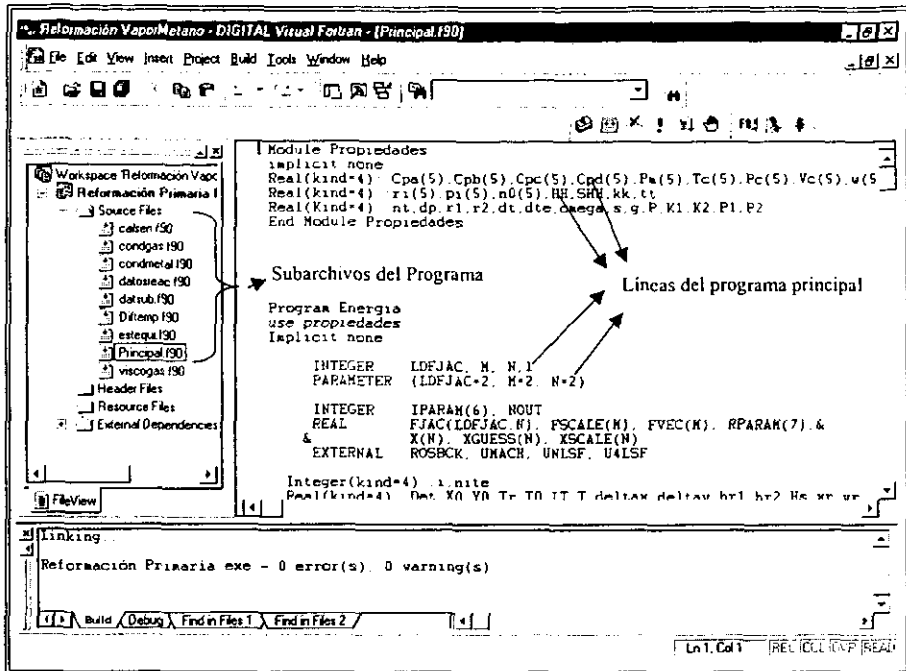


Figura IX.1 Aspecto del programa en Visual Basic.

LISTADO DEL PROGRAMA:

Module Propiedades

```
implicit none
Real(kind=4)::Cpa(5),Cpb(5),Cpc(5),Cpd(5),Pw(5),Tc(5),Pc(5),Vc(5),w(5)
Real(kind=4)::ri(5),pi(5),n0(5),mti(5),HH,SHH,kk,tt,sm,st,sfx,fxav
Real(kind=4)::nt,dp,r1,r2,dt,dte,omega,s,g,P,K1,K2,P1,P2,QT,CT
End Module Propiedades
```

Program Energia use propiedades Implicit none

```
INTEGER LDFJAC, M, N, I
PARAMETER (LDFJAC=2, M=2, N=2)

INTEGER IPARAM(6), NOUT
REAL FJAC(LDFJAC,N), FSCALE(M), FVEC(M), RPARAM(7), &
& X(N), XGUESS(N), XSCALE(N)
```

EXTERNAL ROSBCK, UMACH, UNLSF, U4LSF

```
Integer(kind=4)::i,nite
Real(kind=4)::Det,X0,Y0,Tr,T0,LT,T,deltax,delay,hr1,hr2,Hs,xr,yr
Real(kind=4)::Q,Vism,lamm,Pmm,h,K,Sh,t1,tp,t1r,t1p
Real(kind=4)::Yi(5),moltot,f,a,sl,ter,tep,fx
```

interface

SUBROUTINE ESTEQUI(X,Xr,Yr,Yi,moltot)

use propiedades

Implicit none

Real,intent(in)::X(:),xr,yr

real,intent(out)::Yi(:),moltot

end SUBROUTINE ESTEQUI

SUBROUTINE CALSEN(T,Tr,HS)

use propiedades

real,intent(in)::T,Tr

real,intent(out)::Hs

end SUBROUTINE CALSEN

SUBROUTINE VISCOGAS(T,Yi,VISm)

real,intent(in)::T,Yi(:)

real,intent(out)::VisM

end SUBROUTINE VISCOGAS

SUBROUTINE CONG(T,Yi,LAMM,PMm)

use propiedades

Implicit None

Real(kind=4),intent(in)::T,Yi(:)

Real(kind=4),intent(out)::Lamm,Pmm

end SUBROUTINE CONG

SUBROUTINE CONDMET(T,K)

Implicit None

real(kind=4),intent(in)::T

real(kind=4),intent(out)::K

end SUBROUTINE CONDMET

SUBROUTINE DIFTEMP(T,K,h,t1,SH)

use propiedades

implicit None

Real(kind=4),intent(in)::T,K,h,Sh

Real(kind=4),intent(out)::t1

end Subroutine Diftemp

end interface

open(unit=10,file='salida.txt')

open(unit=11,file='salida2.txt')

call Dat

call datreac

DET=25.0

X0=0.0

Y0=0.0

Tr=783.15

T0=298.15

tp=1124.00

P=39.5

LT=0.0

nite=0

P1=P*14.6959488

P2=14.6959487

```

T=Tr
WRITE(*,*) 'Numero de Iteracion= ',nite
write(10,*) 'Numero de Iteracion= ',nite
write(11,*) 'Numero de Iteracion= ',nite
WRITE(*,*) 'T inicio de incremento= ',T, 'Kelvin'
write(10,*) 'T inicio de incremento= ',T, 'Kelvin'
write(11,*) 'T inicio de incremento= ',T, 'Kelvin'
x(1)=X0
x(2)=Y0
xr=X(1)
yr=X(2)

WRITE(*,*) 'X= ',X(1), ' ', 'CH4reformado/CH4alim.'
WRITE(*,*) 'Y= ',x(2), ' ', 'COconvertido/CH4alim.'
WRITE(10,*) 'X= ',X(1), ' ', 'CH4reformado/CH4alim.'
WRITE(10,*) 'Y= ',x(2), ' ', 'COconvertido/CH4alim.'

CALL ESTEQUI(X,Xr,Yr,Yi,moltot)

WRITE(*,*) 'CH4 alim.= ',N0(1), 'lbmol/h'
WRITE(*,*) 'H2O alim.= ',N0(2), 'lbmol/h'

WRITE(*,*) 'mtot = ',moltot,'lbmol/h'

WRITE(*,*) 'Yi(CH4)= ',Yi(1), ' ', 'Fracción mol de CH4'
WRITE(*,*) 'Yi(H2O)= ',Yi(2), ' ', 'Fracción mol de H2O'
WRITE(*,*) 'Yi(CO)= ',Yi(3), ' ', 'Fracción mol de CO'
WRITE(*,*) 'Yi(CO2)= ',Yi(4), ' ', 'Fracción mol de CO2'
WRITE(*,*) 'Yi(H2)= ',Yi(5), ' ', 'Fracción mol de H2'

WRITE(10,*) 'CH4 alim.= ',N0(1), 'lbmol/h'
WRITE(10,*) 'H2O alim.= ',N0(2), 'lbmol/h'

WRITE(10,*) 'mtot = ',moltot,'lbmol/h'

WRITE(10,*) 'Yi(CH4)= ',Yi(1), ' ', 'Fracción mol de CH4'
WRITE(10,*) 'Yi(H2O)= ',Yi(2), ' ', 'Fracción mol de H2O'
WRITE(10,*) 'Yi(CO)= ',Yi(3), ' ', 'Fracción mol de CO'
WRITE(10,*) 'Yi(CO2)= ',Yi(4), ' ', 'Fracción mol de CO2'
WRITE(10,*) 'Yi(H2)= ',Yi(5), ' ', 'Fracción mol de H2'

CALL VISCOGAS(T,YI,VISM)
WRITE(*,*) 'Vism= ',Vism, ' ', 'lb/ft h'
WRITE(10,*) 'Vism= ',Vism, ' ', 'lb/ft h'

CALL CONG(T,YI,LAMM,PMm)
WRITE(*,*) 'Km= ',Lamm, ' ', 'Btu/h ft F'
WRITE(*,*) 'PMm= ',Pmm, ' ', 'lb/lbmol'
WRITE(10,*) 'Km= ',Lamm, ' ', 'Btu/h ft F'
WRITE(10,*) 'PMm= ',Pmm, ' ', 'lb/lbmol'
G=(moltot*PMm)/omega
h=0.813*(DP*G/(VISM*0.67197))**0.9*EXP(-6*DP/DT)*(LAMM*0.160499)/DT
Write(*,*) 'G= ',G, ' ', 'lb/h ft2', ' ', 'Masa velocidad'
Write(*,*) 'h= ',h, ' ', 'Btu/h ft2 F', ' ', 'Coef.de transferencia de calor'

```

```
Write(10,*) 'G= ',G,'      ','lb/h ft';      ','Masa velocidad'
Write(10,*) 'h= ',h,'      ','Btu/h ft F';    ','Coef.de transferencia de calor'
```

```
CALL CONDMET(T,K)
```

```
Write(*,*) 'K= ',K,'      ','Btu/h ft F';    ','Coef. térmico de pared de tubo'
Write(10,*) 'K= ',K,'      ','Btu/h ft F';    ','Coef. térmico de pared de tubo'
```

```
SH=((2*PI*r1**2)/(r2**2-r1**2))-P2
```

```
Write(*,*) 'Sh= ',Sh,'    ','psi';          ','Esfuerzo tangencial'
Write(10,*) 'Sh= ',Sh,'    ','psi';          ','Esfuerzo tangencial'
```

```
CALL DIFTEMP(T,K,h,t1,SH)
```

```
t1r=T1
```

```
Write(*,*) 'st= ',st,'    ','psi';          ','Esfuerzo térmico'
Write(10,*) 'st= ',st,'    ','psi';          ','Esfuerzo térmico'
Write(*,*) 'sm= ',sm,'    ','psi';          ','Esfuerzo total máximo'
Write(10,*) 'sm= ',sm,'    ','psi';          ','Esfuerzo total máximo'
Write(*,*) 'T1= ',T1,'    ','F';           ','Temp. pared interna de tubo'
Write(10,*) 'T1= ',T1,'    ','F';           ','Temp. pared interna de tubo'
Write(*,*) 'T2= ',T2,'    ','F';           ','Temp. pared interna de tubo'
Write(10,*) 'T2= ',T2,'    ','F';           ','Temp. pared interna de tubo'
write(10,*)
Write(10,*) " *****"
write(10,*)
```

```
Do while (t < tp)
```

```
  pause
```

```
  nite=nite+1
```

```
WRITE(*,*) 'Numero de Iteracion= ',nite
```

```
write(10,*)'Numero de Iteracion= ',nite
```

```
write(11,*)'Numero de Iteracion= ',nite
```

```
  T=T+DET
```

```
WRITE(*,*) 'T inicio de incremento= ',T, 'Kelvin'
```

```
write(10,*)'T inicio de incremento= ',T, 'Kelvin'
```

```
write(11,*)'T inicio de incremento= ',T, 'Kelvin'
```

```
  K1=10**(-11650.0/T+13.076)
```

```
WRITE(*,*) 'K1= ',K1,'    ','Cte. equilibrio reacc. 1'
```

```
WRITE(10,*) 'K1= ',K1,'    ','Cte. equilibrio reacc. 1'
```

```
  K2=10**(1910.0/T-1.764)
```

```
WRITE(*,*) 'K2= ',K2,'    ','Cte. equilibrio reacc. 2'
```

```
WRITE(10,*) 'K2= ',K2,'    ','Cte. equilibrio reacc. 2'
```

```
DO I=1,M
```

```
  FSCALE(I)=1.0
```

```
END DO
```

```
DO I=1,N
```

```
  XSCALE(I)=1.0
```

```
END DO
```

```
xguess(1)=0.34
```

```
xguess(2)=0.32
```

```
CALL U4LSF (IPARAM, RPARAM)
```

```
  iparam(3)=1000
```

```
  iparam(4)=1000
```

```
  RPARAM(4) = 10.0E0*RPARAM(4)
```

```
CALL UNLSF (ROSBCK, M, N, XGUESS, XSCALE, FSCALE, IPARAM,&  
& RPARAM, X, FVEC, FJAC, LDFJAC)
```

```
WRITE(*,*) 'X=',X(1), ' ', 'CH4reformado/CH4alim.'
```

```
WRITE(*,*) 'Y=',x(2), ' ', 'COconvertido/CH4alim.'
```

```
WRITE(10,*) 'X=',X(1), ' ', 'CH4reformado/CH4alim.'
```

```
WRITE(10,*) 'Y=',x(2), ' ', 'COconvertido/CH4alim.'
```

```
  DELTAX=X(1)-Xr
```

```
  DELTAY=x(2)-Yr
```

```
  xr=x(1)
```

```
  yr=x(2)
```

```
  HR1=(52.5507+0.0013*T)*DELTAX
```

```
  HR2=-(11.022-0.0026*T)*DELTAY
```

```
WRITE(*,*) 'HR1=',hr1, ' ', 'kcal/gmol CH4'; ' ', 'Calor de reacc. 1'
```

```
WRITE(*,*) 'HR2=',hr2, ' ', 'kcal/gmol CO'; ' ', 'Calor de reacc. 2'
```

```
WRITE(10,*) 'HR1=',hr1, ' ', 'kcal/gmol CH4'; ' ', 'Calor de reacc. 1'
```

```
WRITE(10,*) 'HR2=',hr2, ' ', 'kcal/gmol CO'; ' ', 'Calor de reacc. 2'
```

```
CALL ESTEQUI(X,Xr,Yr,Yi,moltot)
```

```
WRITE(*,*) 'CH4 alim.= ',N0(1),'lbmol/h'
```

```
WRITE(*,*) 'H2O alim.= ',N0(2),'lbmol/h'
```

```
WRITE(*,*) 'CH4= ',mti(1), ' ', 'lbmol/h'
```

```
WRITE(*,*) 'H2O= ',mti(2), ' ', 'lbmol/h'
```

```
WRITE(*,*) 'CO = ',mti(3), ' ', 'lbmol/h'
```

```
WRITE(*,*) 'CO2= ',mti(4), ' ', 'lbmol/h'
```

```
WRITE(*,*) 'H2 = ',mti(5), ' ', 'lbmol/h'
```

```
WRITE(*,*) 'mtot = ',moltot, ' lbmol/h'
```

```
WRITE(*,*) 'Yi(CH4)= ',Yi(1), ' ', 'Fracción mol de CH4'
```

```
WRITE(*,*) 'Yi(H2O)= ',Yi(2), ' ', 'Fracción mol de H2O'
```

```
WRITE(*,*) 'Yi(CO) = ',Yi(3), ' ', 'Fracción mol de CO'
```

```
WRITE(*,*) 'Yi(CO2)= ',Yi(4), ' ', 'Fracción mol de CO2'
```

```
WRITE(*,*) 'Yi(H2) = ',Yi(5), ' ', 'Fracción mol de H2'
```

```
WRITE(10,*) 'CH4 alim.= ',N0(1),'lbmol/h'
```

```
WRITE(10,*) 'H2O alim.= ',N0(2),'lbmol/h'
```

```
WRITE(10,*) 'CH4= ',mti(1), ' ', 'lbmol/h'
```

```
WRITE(10,*) 'H2O= ',mti(2), ' ', 'lbmol/h'
```

```
WRITE(10,*) 'CO = ',mti(3), ' ', 'lbmol/h'
```

```
WRITE(10,*) 'CO2= ',mti(4), ' ', 'lbmol/h'
```

```
WRITE(10,*) 'H2 = ',mti(5), ' ', 'lbmol/h'
```

```
WRITE(10,*) 'mtot = ',moltot, ' lbmol/h'
```

```
WRITE(10,*) 'Yi(CH4)= ',Yi(1), ' ', 'Fracción mol de CH4'
```

```
WRITE(10,*) 'Yi(H2O)= ',Yi(2), ' ', 'Fracción mol de H2O'
```

```
WRITE(10,*) 'Yi(CO) = ',Yi(3), ' ', 'Fracción mol de CO'
```

```
WRITE(10,*) 'Yi(CO2)= ',Yi(4), ' ', 'Fracción mol de CO2'
```

WRITE(10,*) 'Yi(H2) = ',Yi(5), ' ', 'Fracción mol de H2'

CALL CALSEN(T,Tr,HS)

WRITE(*,*) 'HS= ',HS, ' ', 'cal/gmol', ' ', 'Calor sensible'
 WRITE(10,*) 'HS= ',HS, ' ', 'cal/gmol', ' ', 'Calor sensible'

Q=0.1124*(HS+(HR1+HR2)*1000)
 QT=Q+QT

WRITE(*,*) 'Q= ',Q, ' ', 'Btu/lb CH4', ' ', 'Calor en el incremento'
 WRITE(10,*) 'Q= ',Q, ' ', 'Btu/lb CH4', ' ', 'Calor en el incremento'
 WRITE(*,*) 'QT= ',QT, ' ', 'Btu/lb CH4', ' ', 'Calor Total'
 WRITE(10,*) 'QT= ',QT, ' ', 'Btu/lb CH4', ' ', 'Calor Total'

CALL VISCOGAS(T,YI,VISM)

WRITE(*,*) 'Vism= ',Vism, ' ', 'lb/ft h'
 WRITE(10,*) 'Vism= ',Vism, ' ', 'lb/ft h'

CALL CONG(T,YI,LAMM,PMm)

WRITE(*,*) 'Km= ',Lamm, ' ', 'Btu/h ft F'
 WRITE(*,*) 'PMm= ',Pmm, ' ', 'lb/lbmol'
 WRITE(10,*) 'Km= ',Lamm, ' ', 'Btu/h ft F'
 WRITE(10,*) 'PMm= ',Pmm, ' ', 'lb/lbmol'

G=(moltot*PMm)/omega

h=0.813*(DP*G/(VISM*0.67197))**0.9*EXP(-6*DP/DT)*(LAMM*0.160499):DT

Write(*,*) 'G= ',G, ' ', 'lb/h ft2', ' ', 'Masa velocidad'
 Write(*,*) 'h= ',h, ' ', 'Btu/h ft2 F', ' ', 'Coef.de trans. de calor'
 Write(10,*) 'G= ',G, ' ', 'lb/h ft2', ' ', 'Masa velocidad'
 Write(10,*) 'h= ',h, ' ', 'Btu/h ft2 F', ' ', 'Coef.de trans. de calor'

CALL CONDMET(T,K)

Write(*,*) 'K= ',K, ' ', 'Btu/h ft F', ' ', 'Coef. térm. de pared de tubo'
 Write(10,*) 'K= ',K, ' ', 'Btu/h ft F', ' ', 'Coef. térm. de pared de tubo'

SH=((2*P1*r1**2)/(r2**2-r1**2))-P2

Write(*,*) 'Sh= ',Sh, ' ', 'psi', ' ', 'Esfuerzo tangencial'
 Write(10,*) 'Sh= ',Sh, ' ', 'psi', ' ', 'Esfuerzo tangencial'

CALL DIFTEMP(T,K,h,t1,SH)

t1p=t1

Write(*,*) 'st= ',st, ' ', 'psi', ' ', 'Esfuerzo térmico'
 Write(10,*) 'st= ',st, ' ', 'psi', ' ', 'Esfuerzo térmico'
 Write(*,*) 'sm= ',sm, ' ', 'psi', ' ', 'Esfuerzo total máximo'
 Write(10,*) 'sm= ',sm, ' ', 'psi', ' ', 'Esfuerzo total máximo'
 Write(*,*) 'T1= ',T1, ' ', 'F', ' ', 'Temp. pared interna de tubo'
 Write(10,*) 'T1= ',T1, ' ', 'F', ' ', 'Temp. pared interna de tubo'
 Write(*,*) 'T2= ',T2, ' ', 'F', ' ', 'Temp. pared interna de tubo'
 Write(10,*) 'T2= ',T2, ' ', 'F', ' ', 'Temp. pared interna de tubo'

F=N0(1)*(16.043)

Write(*,*) 'F= ',F, ' ', 'lb/h', ' ', 'Metano alimentado por tubo'
 Write(10,*) 'F= ',F, ' ', 'lb/h', ' ', 'Metano alimentado por tubo'
 ter=(Tr-273.15)*1.8+32
 tep=(T-273.15)*1.8+32


```

SL=(Q*F*LOG(((1r-1cr)/(1p-tep)))
sl=sl/(2*3.14159265359*r1*h*((1r-1cr)-(1p-tep)))
Write(*,*) 'sl= ',sl,' ', 'ft',' ', 'Incremento de long. de tubo'
Write(10,*) 'sl= ',sl,' ', 'ft',' ', 'Incremento de long. de tubo'
1r=1p

```

```
LT=LT+SL
```

```

A=LT*3.14159265359*DTE*NT
WRITE(*,*) 'Ltubo=',LT,' ft'
WRITE(10,*) 'Ltubo=',LT,' ft'
WRITE(11,*) 'Longitud de tubo=',LT,' ft'

```

```
CT=QT*F*NT/1000000
```

```

WRITE(*,*) 'CT= ',CT,' MMBtu/h',' Carga Térmica Total'
WRITE(10,*) 'CT= ',CT,' MMBtu/h',' Carga Térmica Total'
WRITE(11,*) 'CT= ',CT,' MMBtu/h',' Carga Térmica Total'

```

```

WRITE(*,*) 'A. DE T.C.=,A,'ft2'
WRITE(10,*) 'A. DE T.C.=,A,'ft2'
WRITE(11,*) 'A. DE T.C.=,A,'ft2'

```

```

P=P-0.0387861994286*SL
P1=P*14.7
WRITE(*,*) 'Presion=',P,' ', 'atm'
WRITE(10,*) 'Presion=',P,' ', 'atm'

```

```

Fx=QT*F*NT/A
sfx=Fx+sfx
Fxav=sfx/nite

```

```

WRITE(*,*) 'Flux=', Fx,' ', 'Btu/h ft2',' Flux en el incremento'
WRITE(10,*) 'Flux=', Fx,' ', 'Btu/h ft2',' Flux en el incremento'
WRITE(*,*) 'Fxav=', Fxav,' ', 'Btu/h ft2',' Flux promedio'
WRITE(10,*) 'Fxav=', Fxav,' ', 'Btu/h ft2',' Flux promedio'

```

```

write(*,*)
Write(*,*) "*****"
write(*,*)
write(10,*)
Write(10,*) "*****"
write(10,*)
WRITE(*,*) 't', t
T=T
End do
END PROGRAM ENERGIA

```

```
SUBROUTINE ROSBCK (M, N, X, F)
```

```
use propiedades
```

```
INTEGER M, N
```

```
REAL X(N), F(M)
```

```

F(1)=(((X(1)-x(2))*(3*X(1)+x(2))**3)*P**2)/((1-X(1))*(2*S-X(1)-x(2))*(1+2*S+2*X(1)**2))-K1
F(2)=((x(2)*(3*X(1)+x(2)))/((X(1)-x(2))*(2*S-X(1)-x(2))))-K2

```

```
RETURN
END SUBROUTINE ROSBCK
```

```
!C*****
!C      SUBROUTINA BALANCE ESTEQUIOMÉTRICO
!C*****
      SUBROUTINE ESTEQUI(X,Xr,Yr,Yi,moltot)
      use propiedades
      Implicit none
      Real,intent(in)::X(:),xr,yr
      real,intent(out)::Yi(:),moltot
      integer::I
      ri(1)=(N0(1)*(1-Xr))/N0(1)
      ri(2)=(N0(2)-(Xr+Yr)*N0(1))/N0(1)
      ri(3)=(N0(3)+N0(1)*(Xr-Yr))/N0(1)
      ri(4)=(N0(4)+N0(1)*Yr)/N0(1)
      ri(5)=(N0(5)+N0(1)*(3*Xr+Yr))/N0(1)
      Pi(1)=(N0(1)*(1-X(1)))/N0(1)
      Pi(2)=(N0(2)-(X(1)+x(2))*N0(1))/N0(1)
      Pi(3)=(N0(3)+N0(1)*(X(1)-x(2)))/N0(1)
      Pi(4)=(N0(4)+N0(1)*x(2))/N0(1)
      Pi(5)=(N0(5)+N0(1)*(3*X(1)+x(2)))/N0(1)

      mti(1)=N0(1)*(1-X(1))
      mti(2)=N0(2)-(X(1)+x(2))*N0(1)
      mti(3)=N0(3)+N0(1)*(X(1)-x(2))
      mti(4)=N0(4)+N0(1)*x(2)
      mti(5)=N0(5)+N0(1)*(3*X(1)+x(2))

      moltot=0.0
      DO I=1,5
      moltot=Pi(I)*N0(1)+moltot
      end do
      DO I=1,5
      Yi(I)=(Pi(I)/moltot)*N0(1)
      End do
      RETURN
      END
```

```
!*****
!C      SUBROUTINA CALOR SENSIBLE
!C*****
      SUBROUTINE CALSEN(T,Tr,HS)
      use propiedades
      real,intent(in)::T,Tr
      real,intent(out)::HS
      Real(kind=4)::T0,HSP,HSR
      Integer::I

      T0=298.15
      HSP=0.0D0
      DO I=1,5
      HSP=(CPA(I)*(T-T0)+CPB(I)*(T**2-T0**2)/2+CPC(I)*(T**3-T0**3)&
      & /3-CPD(I)*(1/T-1/T0))*Pi(I)+HSP
```

```

End do

HSR:=0.0D0
DO I=1,5
HSR=(CPA(I)*(Tr-T0)+CPB(I)*(Tr**2-T0**2)/2+CPC(I)*(Tr**3-T0**3)/6
& 3-CPD(I)*(1/Tr-1/T0))*ri(I)+HSR
End do

HS=HSP-HSR
RETURN
END

```

```

!C*****
!C  SUBROUTINA VISCOSIDAD DEL GAS , kg/m h
!C*****
SUBROUTINE VISCOSIDAD(T,Yi,VISM)
real,intent(in)::T,Yi(:)
real,intent(out)::Vism
real::mui(5)
MUI(1)=2.72380978653E-4*T**(0.668129934084)
MUI(2)=9.09564611375E-5*T**(0.866491840062)
MUI(3)=4.38914087911E-4*T**(0.650177607172)
MUI(4)=2.78849281627E-4*T**(0.721113470495)
MUI(5)=1.91204685517E-4*T**(0.656145948589)
VISM=0
DO I=1,5
VISM=VISM+MUI(I)*Yi(I)
End do
Vism=Vism*3.
RETURN
END

```

```

!C*****
!C  SUBROUTINA CONDUCTIVIDAD DEL GAS , kJ/m h K
!C*****
SUBROUTINE CONDUCTIVIDAD(T,Yi,LAMM,PMm)
use propiedades
Implicit None
Real(kind=4),intent(in)::T,Yi(:)
Real(kind=4),intent(out)::Lamm,PMm

Real(kind=4)::lam(5)
Integer:: I
LAM(1)=-1.869D-3+8.72D-5*T+1.179D-7*T**2-3.614D-11*T**3
LAM(2)=7.341D-3-1.013D-5*T+1.801D-7*T**2-9.1D-11*T**3
LAM(3)=5.067D-4+9.125D-5*T-3.524D-8*T**2+8.199D-12*T**3
LAM(4)=-7.215D-3+8.015D-5*T+5.477D-9*T**2-1.053D-11*T**3
LAM(5)=-8.099D-3+6.689D-4*T-4.158D-7*T**2+1.562D-10*T**3

LAMM=0
PMm=0
DO I=1,5
LAMM=LAMM+LAM(I)*Yi(I)*3.6
PMm=PMm+PM(I)*Yi(I)

```

```

End do
RETURN
END

```

```

!C*****
!C  SUBROUTINA CONDUCTIVIDAD DEL METAL
!C*****

```

```

SUBROUTINE CONDMET(T,K)
  Implicit None
  real(kind=4),intent(in)::T
  real(kind=4),intent(out)::K
  real(kind=4)::Tep,tfp,A,B
  A=6.49263673271
  B=-32.3141711709
  tep=T-273.15
  tfp=tep*1.8+32.0
  K=(A*LOG(tfp)+B)
  RETURN
END

```

```

!C*****
!C  SUBROUTINA DIFERENCIA DE TEMPERATURA
!C*****

```

```

SUBROUTINE DIFTEMP(T,K,h,t1,SH)
  use propiedades
  implicit None
  Real(kind=4),intent(in)::T,K,h,Sh
  Real(kind=4),intent(out)::t1

  Real(kind=4)::Pr,El,ym,D,tep,t2k,dc,error
  INTEGER  LDFJAC, M, N,i
  PARAMETER (LDFJAC=2, M=2, N=2)
  INTEGER  IPARAM(6), NOUT
  REAL    FJAC(LDFJAC,N), FSCALE(M), FVEC(M), RPARAM(7), &
  &      X(N), XGUESS(N), XSCALE(N)
  EXTERNAL ROSBCK1, UMACH, UNLSF, U4LSF

  KK =K
  SHH=sh
  HH=h

  DO I=1,M
    FSCALE(I)=1.0
  END DO
  DO I=1,N
    XSCALE(I)=1.0
  END DO
  tt=T
  xguess(1)=T
  xguess(2)= T+1.0
  CALL U4LSF (IPARAM, RPARAM)

```

RPARAM(4) = 10.0E0*RPARAM(4)

CALL UNLSF (ROSBCK1, M, N, XGUESS, XSCALE, FSCALE, IPARAM.&
& RPARAM, X, FVEC, FJAC, LDFJAC)

T1=X(1)
T2=X(2)
st=sm-shh

RETURN
END

SUBROUTINE ROSBCK1 (M, N, X, F)

use propiedades

Implicit None

INTEGER M, N

REAL X(N), F(M)

real pr,el,ym,tep,t2k

PR=0.34

EL=10.5e-6

YM=28.5e6

tep=(TT-273.15)*1.8+32

F(1)=(tep+(KK*(r1+r2)*(x(2)-x(1))/(2.0*hH*r1*(r2-r1))))-X(1)

t2K=(x(2)+460)/1.8

SM=10**(4.9039+0.0007546*t2K*(1.0-0.002357*t2K))

F(2)= ShH-sm+((PR*El*YM*(X(2)-x(1))/(2.0*(pr-1)))*((2*r1**2/(r2**2-r1**2))&
& -(1/log(r2/r1))))

RETURN
END SUBROUTINE ROSBCK1

!C*****
!C SUBROUTINA DATOS DEL REACTOR
!C*****

SUBROUTINE DATREAC

use propiedades

NT=300.0

DP=0.033

r1=0.1666D0

r2=0.2083D0

DT=r1*2.0D0

DTE=r2*2.0D0

OMEGA=(3.141516*DT**2)/4.0

S=3.5

G=6000

N0(1)=G*OMEGA/(16.043+18.05*S)

N0(2)=N0(1)*S

N0(3)=0

N0(4)=0

N0(5)=0

RETURN

END subroutine datreac

```
!C.....  
!C SUBROUTINA BASE DE DATOS, PROPIEDADES FÍSICAS  
!C.....  
SUBROUTINE DAT  
use propiedades  
  
CPA(1)=5.34  
CPB(1)=0.0115  
CPC(1)=0.0  
CPD(1)=0.0  
CPA(2)=8.22  
CPB(2)=0.00015  
CPC(2)=1.34D-6  
CPD(2)=0.0  
CPA(3)=6.60  
CPB(3)=1.2D-3  
CPC(3)=0.0  
CPD(3)=0.0  
CPA(4)=10.34  
CPB(4)=2.74D-3  
CPC(4)=0.0  
CPD(4)=-195500  
CPA(5)=6.62  
CPB(5)=8.10D-4  
CPC(5)=0.0  
CPD(5)=0.0  
PM(1)=16.043  
PM(2)=18.05  
PM(3)=28.01  
PM(4)=44.01  
PM(5)=2.016  
  
RETURN  
END subroutine Dat
```

CAPÍTULO X.

CONCLUSIONES

ANÁLISIS DE RESULTADOS:

Los resultados obtenidos en la evaluación del programa se almacenan dentro de un archivo anexo de datos, a continuación se muestran algunos resultados encontrados (se trata sólo de las iteraciones 0 y 12 para el caso específico):

Numero de Iteracion=	0	
T inicio de incremento=	783.1500	Kelvin
X=	0.000000E+00	CH4reformado/CH4alim.
Y=	0.000000E+00	COconvertido/CH4alim.
CH4 alim.=	6.852951	lbmol/h
H2O alim.=	23.98533	lbmol/h
mtot =	30.83828	lbmol/h
Yi(CH4)=	0.2222222	Fracción mol de CH4
Yi(H2O)=	0.7777778	Fracción mol de H2O
Yi(CO) =	0.000000E+00	Fracción mol de CO
Yi(CO2)=	0.000000E+00	Fracción mol de CO2
Yi(H2) =	0.000000E+00	Fracción mol de H2
Vism=	0.1006331	lb/ft h
Km=	0.2823407	Btu/h ft F
PMm=	17.60400	lb/lbmol
G=	12688.80	lb/h ft2
h=	172.4154	Btu/h ft2 F
K=	12.20235	Btu/h ft F
Sh=	694.6039	psi
st=	9044.112	psi
sm=	9738.716	psi
T1=	1128.250	F
T2=	1268.011	F

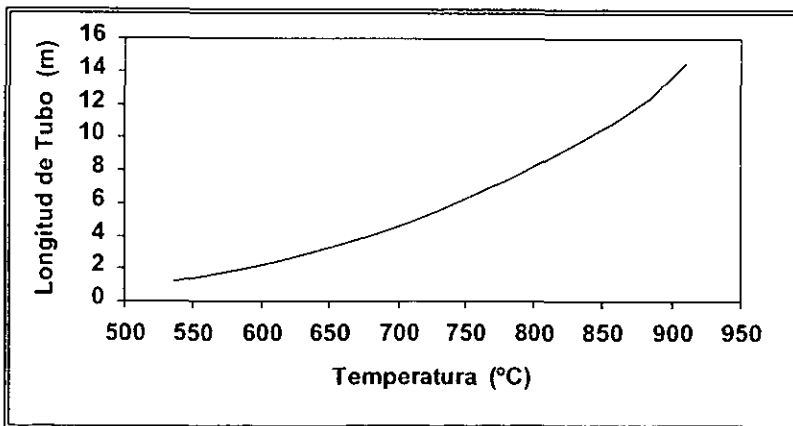
.....

Numero de Iteracion=	12	
T inicio de incremento=	1083.150	Kelvin
K1=	209.0904	Cte. equilibrio reacc. 1
K2=	0.9985625	Cte. equilibrio reacc. 2
X=	0.8693416	CH4reformado/CH4alim.
Y=	0.5544441	COconvertido/CH4alim.
HR1=	2.563192	kcal/gmol CH4
HR2=	-1.7654223E-02	kcal/gmol CO
CH4 alim.=	6.852951	lbmol/h
H2O alim.=	23.98533	lbmol/h
CH4=	0.8953955	lbmol/h
H2O=	14.22820	lbmol/h
CO =	2.157977	lbmol/h
CO2=	3.799578	lbmol/h
H2 =	21.67225	lbmol/h
mtot =	42.75339	lbmol/h
Yi(CH4)=	2.0943264E-02	Fracción mol de CH4
Yi(H2O)=	0.3327969	Fracción mol de H2O
Yi(CO) =	5.0475001E-02	Fracción mol de CO
Yi(CO2)=	8.8871971E-02	Fracción mol de CO2

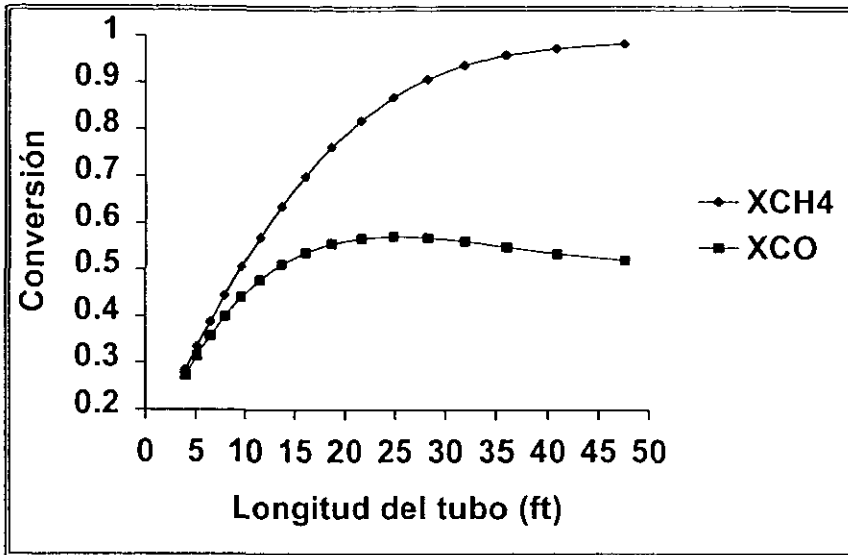
Yi(H2) =	0.5069129	Fracción mol de H2	
HS=	1408.039	cal/gmol	Calor sensible
Q=	444.3820	Btu/lb CH4	Calor en el incremento
QT=	6487.709	Btu/lb CH4	Calor Total
Vism=	0.1040779	lb/ft h	
Km=	0.9392660	Btu/h ft F	
PMm=	12.68997	lb/lbmol	
G=	12680.91	lb/h ft2	Masa velocidad
h=	556.1500	Btu/h ft2 F	Coef de trans. de calor
K=	15.12448	Btu/h ft F	Coef. térm. de pared de tubo
Sh=	669.4268	psi	Esfuerzo tangencial
st=	2677.740	psi	Esfuerzo térmico
sm=	3347.167	psi	Esfuerzo total máximo
T1=	1510.303	F	Temp. pared interna de tubo
T2=	1551.730	F	Temp. pared externa de tubo
F=	109.9419	lb/h	Metano alimentado por tubo
sl=	5.385756	ft	Incremento de long. de tubo
Ltubo=	41.80548	ft	
A. DE T.C.=	3231.962	ft2	
Presion=	37.87853	atm	
Flux=	7618.754	Btu/h ft2	Flux en el incremento
Fxav=	15258.33	Btu/h ft2	Flux promedio

.....

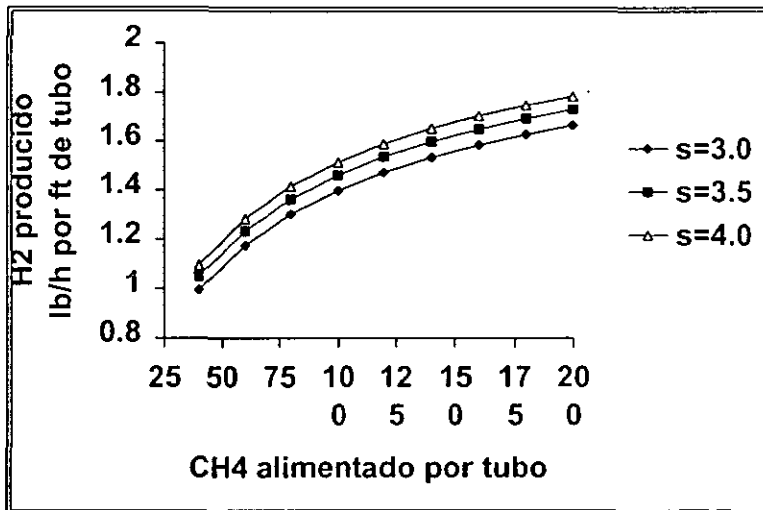
El programa permite evaluar las condiciones de operación del reformador primario. Éste fue principalmente utilizado para observar el comportamiento en el equipo mencionado. Los resultados proporcionan las condiciones primarias de la reformación que pueden servir para diseños posteriores. Comparando los resultados obtenidos, con los encontrados por J. Davies y D. A. Lihou, se observan diferencias, esto se debe probablemente a las condiciones de cálculo con respecto a las propiedades físicas (viscosidad, conductividad de calor, calor específico) así como del tamaño del catalizador.



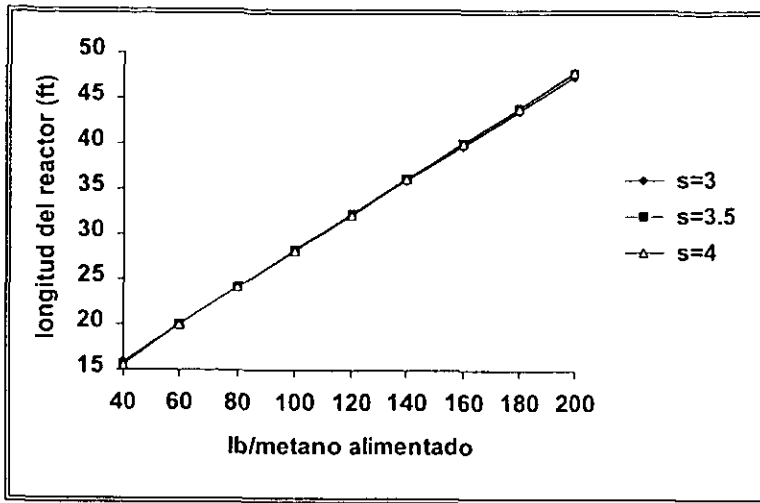
Gráfica X.1 Perfil de temperatura en el reformador primario.



Gráfica X.2 Perfil de conversiones.



Gráfica X.3 Metano alimentado por tubo contra hidrógeno producido.



Gráfica X.4 Longitud de tubo contra metano alimentado por tubo.

Actualmente, es posible utilizar flujos de calor muy altos debido a la mejora continua de los materiales, esto permite tener temperaturas de pared de tubo altas. Para el caso específico del programa que se presenta en este trabajo, si se utilizan flujos de calor muy superiores a los recomendados en IV.3.5 (mayores de $72\ 508\ \text{W/m}^2$ ó $23\ 000\ \text{Btu/h ft}^2$), la reacción llega a ser más rápida considerablemente, provocando que un mero criterio de aproximación al equilibrio no sea seguro o válido. En tal hecho, se requiere un modelo cinético específico.

En cuanto a la aleación utilizada en estos tipos de reformadores, y aunque existen diversos materiales que tienen gran resistencia térmica, el más utilizado es el HK-40 por tener buen costo efectivo, sobre todo en los hornos que no sobrepasan los $1000\ ^\circ\text{C}$ ($1832\ ^\circ\text{F}$), la cual es considerada la temperatura superior límite de este material antes de presentar fallas de operación (reducción de ductibilidad por carburización, daños por tensión).

Existen diversas tecnologías de reformación que pueden variar las condiciones de operación ya sea para producción de amoníaco o para metanol o para cualquier otro uso del H_2 . El tipo de catalizador varía también dependiendo del tecnólogo. Dentro del estudio de la reformación, se busca que un catalizador específico, sirva para un determinado proceso, aunque no es poco común que posteriormente se pretenda utilizar un catalizador que mejore los resultados.

La configuración del reformador se debe obtener a partir de las necesidades que se requieran cubrir, y depende de la capacidad de la planta, las características de la materia prima disponible, condiciones de operación (entrada y salida). Tomando en cuenta lo anterior, las configuraciones mayormente utilizadas en la actualidad son las que presentan quemadores en el techo y la de quemadores en las paredes (capítulos II y IV).

La reformación con vapor junto con la reformación autotérmica, son las tecnologías más importantes para la producción de gas de síntesis. Por lo anterior se debe seguir con el desarrollo e investigación, con respecto al diseño del proceso y del equipo, que permitan encontrar las mejores condiciones posibles pero sin dejar a un lado la consideraciones ecológicas.

Se espera que el estudio de esta tesis pueda contribuir a obtener mayor información en lo que respecta a la reformación con vapor. En la actualidad, la obtención de hidrógeno es muy importante en el desarrollo económico de países productores de petróleo, sin embargo, se le debe dar el uso adecuado y aprovechar todas sus opciones como materia prima con el fin de obtener mayores beneficios.

APÉNDICE

Apéndice

Método de Levenberg-Marquardt.

Una expresión general para las ecuaciones de velocidad no-lineales está dada como:

$$Y=f(X; B) \quad (A-1)$$

Donde X, es el vector correspondiente de X_1, \dots, X_m ; m variable independiente; B, vector correspondiente a $B(1), \dots, B(k)$, k parámetros; Y, la velocidad de la reacción.

Los n puntos de datos pueden ser escritos por:

$$(Y_i, X_i) \quad i=1, \dots, n \quad (A-2)$$

El problema es encontrar la estimación de los parámetros, la cual minimice la función objetivo:

$$\phi = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (A-3)$$

Donde \hat{Y}_i es el valor de Y de la ecuación (A-1) en "i" puntos de datos.

El método tiene la forma de solución

$$B_{n+1} = B_n + t_n \delta \quad (A-4)$$

Donde δ es el valor de corrección, se calcula del siguiente sistema:

$$A_n \delta = -g \quad (A-5)$$

Donde A_n es una matriz característica de la forma de $n \times n$, para el método de Levenberg-Marquardt (1944,1963), queda expresada de la siguiente forma:

$$A_n = (\mu I + P^T P), \mu > 0 \quad (A-6)$$

$$P = \left(\frac{\partial f_i}{\partial B_j} \right), i=1, \dots, n; j=1, \dots, k$$

I = La matriz identidad

$$g = P^T f(x).$$

t_n es un escalar que es usualmente es escogido de tal forma que satisface que $X_{n+1} < X_n$.

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

- (1) "Medium Size Hydrogen Supply Using The Topsoe Cvection Reformer"; Ib Dybkjaer, Jorgen N. Gol, Denis Cieutar & Raymond Eyguesier; National Petroleum Refiners Association, A. Meeting, March 1997
- (2) "Memorias de Labores de PEMEX", 1998
- (3) "Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas -- an overview of available processes", Ib Dybkjaer; Fuel Processing Technology 42 , 1995
- (4) "Petrochemical Processes 1997", Hydrocarbon Processes, March 1997 pp. 108-110
- (5) "Estudio técnico-económico para modificar la sección de reformación de la planta de amoniaco No. 7 de Cosoleacaque, Ver. para aumentar su rendimiento energético"; Alejandro Ramirez Manny; TESIS UNAM, 1998
- (6) "Produce synthesis gas by steam reforming natural gas"; H. D. Marsch & H.J. Herbort, Uhde GmbH; Hydrocarbon Processing, June 1982; pp. 101.
- (7) "Hydrogen Production", H. Attfellner, R. Davis, V. Khurana, B. Reighard and A.Gardner; Today's R, Refinery, June 1995
- (8) "Designing steam reformers for hydrogen production", B. M. Tindall and D. L. King; Hydrocarbon Processing, July 1994
- (9) "Manual de Diseño Térmico de Hornos", Tomo II; División de Ingeniería de Hornos, Depto. de Diseño Térmico de Hornos; 1983(IMP)
- (10) "Reformado de Metano"; Tesis, Butrón Silva Jesús (1960)
- (11) "Estudio de los catalizadores de reformación para la producción de gas de síntesis"; Antonio Arriaga Vera (1978)
- (12) "Encyclopedia of Chemical Technology", Kirk-Othmer, 3ra Edi, vol. 4 (1978)
- (13) "Catalyst Handbook.-Imperial Chemical Industries", Springer-Verlag, N. Y. Inc. 1970
- (14) "Catalytic Process and Proven Catalysts", Charles L. Thomas, Academic Press Inc. N. Y. 1970
- (15) "Producción de hidrógeno a partir de metano como materia prima para la fabricación de amoniaco", Hernández Beltrán Francisco Javier, 1980
- (16) "Steam Reforming Catalysts", J. R. Rostrup- Nielsen; The research Laboratory of Haldor Topsoe, Dinamarca 1975

- (17) "Ingeniería de la Cinética Química", J. M. Smith, 2da edición, CECSA; 1977
- (18) "Deactivation of Catalysts", R. Hughes ; USA. Academic Press. INC. (1984)
- (19) Página de Internet: www.iciindia.com/katalco_23_4.html?noframes
- (20) Página de Internet: www.iciindia.com/catalyst_57_3.html.
- (21) "Topsoe Seminar on Ammonia Plant Catalysts" PEMEX Cosoleacaque, México, November 22, 1991
- (22) "Optimize fired heater operations to save money", A. Garg; Hydrocarbon Processing, June 1997
- (23) "Modular steam-reformer design-2"; Bryan M. Blythe and Ronald W. Sampson; The Oil and Gas Journal, April 29, 1974
- (24) "Fired Heater Engineering", AICHE TODAY SERIES, E. C. Grace & Herbert L. Berman, 1976
- (25) "Careful design considerations can optimize H₂/CO production"; Shouu-I Wang; Technology Nov 1, 1982; Oil and Gas Journal
- (26) "How to boost the performance of fired heaters", A. Garg; Chemical Engineering, November 1989
- (27) "Methane Steam Reforming: II. Diffusional Limitations and Reactor Simulation", Jianguo Xu and Gilbert F. Froment; AICHE Journal, January 1989, Vol. 35, No. 1, pp. 100
- (28) "Optimal Design of Methane Steam Reformer", J. Davies and D.A. Lihou.; Chemical and Process Engineering, April 1971
- (29) "Perry's Chemical Engineers Handbook"; R. H. Perry, D. W. Green Seventh Edition, McGraw-Hill, 1997
- (30) "Procesos de transferencia de calor", Donald Q. Kern, 27ma. Reimpresión México, Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V. México 1995. Pp 48,49, 133
- (31) "Burners for Fired Heaters in General Refinery Services", API Publication 535, First Edition, July 1995
- (32) "Fired Heaters for General Refinery Services", API Standard 560, Second Edition, September 1995.
- (33) "Specify Better Low-NO_x Burners For Furnaces", Ashutosh Garg, Chemical Engineering Progress, January 1994, pp. 46

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

- (34) "Pemex. Petroquímica. Complejo Petroquímico Independencia, Planta Metanol II. Manual de Operación, Tomo 2, Carpeta # 10"
- (35) "Trimming NO_x from furnaces", Ashutosh Garg, Chemical Engineering/November 1992, pp 128
- (36) "Trends in hydrogen plant design", T. Johansen, K. S. Raghuraman & L. A. Hackett, Hydrocarbon Processing, August, 1992
- (37) "Use alloys to improve ethylene production", S. B. Parks & C. M. Schillmoller, Hydrocarbon Processing, March 1996
- (38) "Standard Specification for Steel Castings, Iron-Chromium and Iron-Chromium-Nickel, Heat Resistant, for General Application", American Society for Testing & Materials, A 297/A 297M-97, 1998.
- (39) "A method for solution of certain non-linear problems in least squares, Quart. Appl. Math", Levenberg K.; Vol. 2, (1944), Pag. 164-168.
- (40) "J. Soc. Indust. Appl. Math. ", Marquart Donald W.; Vol. 11, N° 2 (1963), Pag.432 - 441.