

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DISEÑO DE UN SOFTWARE DE ENTRENAMIENTO PARA UNA PLANTA ESCALA BANCO DE EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE REFORMADO DE METANO

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por el Br. Ardila E., Miguel A.
para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2010

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DISEÑO DE UN SOFTWARE DE ENTRENAMIENTO PARA UNA PLANTA ESCALA BANCO DE EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE REFORMADO DE METANO

TUTORES ACADÉMICOS:

Profa. Adriana García

Prof. Domingo Ramírez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por el Br. Ardila E., Miguel A.
para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2010

Ardila E., Miguel A.

DISEÑO DE UN SOFTWARE DE ENTRENAMIENTO PARA UNA PLANTA ESCALA BANCO DE EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE REFORMADO DE METANO

Tutores académicos: Profa. Adriana García, Prof. Domingo Ramírez

**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
Año 2010, 108 pág.**

Palabras Claves: Simulación, Software de entrenamiento, Reformación catalítica, LabView.

Resumen.

El propósito de éste Trabajo Especial de Grado fue diseñar un software de entrenamiento para la planta escala banco de evaluación de catalizadores de reformado de metano, ubicada en el laboratorio de Refinación y Petroquímica. Con el fin de proporcionar un entrenamiento a los usuarios en un ambiente seguro, controlado y confiable. Este entrenamiento consiste en el total conocimiento de las acciones para la operación de la planta y de cada uno de los procedimientos de seguridad dado a que el reformado se lleva a cabo a elevadas temperaturas y en conjunto con gases inflamables. Para desarrollar el software en primer lugar, se realizó una documentación para la comprensión de cada uno de los procesos y operaciones unitarias de forma tal de establecer el modelo. Entre las ecuaciones utilizadas se tomó como referencia, el modelo cinético que se encuentra en la investigación realizada por Larentis y col. (2001). Una vez efectuada la selección del modelo, se realizó una validación en Matlab usando los datos de investigaciones realizadas en la planta, resultando en un la aceptación del modelo con un 11% de desviación. Al momento de realizar la validación del modelo cinético seleccionado se determinó que el mismo no era viable debido a que no representaba los datos publicados al realizar su evaluación. Se efectuó un reajuste de los coeficientes con los datos publicados obteniendo un 94% de ajuste, validando el modelo. El software que luego de la validación se exportó de Matlab a LabView, contempla la presentación dinámica de los parámetros con variaciones en el tiempo, así como también la simulación de perturbaciones al sistema como Falla Eléctrica, Vaciado del cilindro de gas diluyente y una elevación de la temperatura del reactor por falta de la termocupla. El usuario debe efectuar maniobras de emergencia, de forma ordenada y en secuencia, para evitar que la situación llegue a un accidente y al mismo tiempo aprender las acciones correctas mediante la puntuación que el software proporciona en relación a su desempeño.

Caracas, 02 de Noviembre de 2010

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Miguel Angel Ardila Espinel, titulado:

**“DISEÑO DE UN SOFTWARE DE ENTRENAMIENTO PARA UNA PLANTA
ESCALA BANCO DE EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE
REFORMADO DE METANO”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Profa. Tamara Pérez

Jurado

Prof. Johnny Vásquez

Jurado

Profa. Adriana García

Tutor

Prof. Domingo Ramírez

Co-Tutor



ACTA



MENCIÓN HONORÍFICA

Los abajo firmantes, miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado del Bachiller: **Miguel Angel Ardila Espinel CI: 17.718.609**, cuyo título es **“DISEÑO DE UN SOFTWARE DE ENTRENAMIENTO PARA UNA PLANTA ESCALA BANCO DE EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE REFORMADO DE METANO”**. queremos dejar constancia del nivel del trabajo realizado, ya que el mismo en cuanto a su ejecución, presentación y utilidad de los resultados ameritó que se le asignara la nota máxima obtenible en estos casos: **Veinte puntos (20)**. Así mismo, hemos decidido concederle **Mención Honorífica** como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado y por el impacto del aporte de su trabajo, ya que a través del software realizado es posible disminuir los riesgos asociados a la operación de la planta de evaluación de catalizadores de reformado para la producción de gas de síntesis y es una herramienta para fortalecer las capacidades de los operadores de la planta ya que proporciona un entorno de funcionamiento de la misma simulando situaciones rutinarias y situaciones anormales o fallas.

Dado en Caracas, a los dos días del mes de noviembre del año dos mil diez.

Profa. Tamara Pérez

Jurado Principal

Prof. Johnny Vásquez

Jurado Principal

Profa. Adriana García

Tutora

Prof. Domingo Ramírez

Tutor

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
OBJETIVOS	6
Objetivo General	6
Objetivos Específicos.....	6
MARCO TEÓRICO.....	7
CONVERSIÓN DE METANO	7
PROCESOS CATALÍTICOS UTILIZADOS PARA OBTENER GAS DE SÍNTESIS MEDIANTE EL REFORMADO DE METANO	8
Reformado de metano con vapor de agua (RMV)	10
Reformado seco de metano con Dióxido de Carbono.....	11
Oxidación parcial de metano (POM)	12
Reformado combinado de metano con O ₂ y CO ₂	14
Reformado autotérmico de metano	16
Reformado autotérmico de metano y reformado seco	17
PLANTAS DE REFORMADO DE METANO.....	18
Planta de producción de Hidrógeno	18
Descripción del proceso	18
Problemas Operacionales en plantas de Hidrógeno	20
PLANTAS DE EVALUACIÓN DE CATALIZADORES.....	21
Bloque de alimentación.....	24
Bloque de pretratamiento de los reactivos.	25
Bloque de reacción.....	29

ÍNDICE GENERAL (CONT.)

Bloque de separación	30
Bloque de análisis	31
Problemas Operacionales en la Planta de Evaluación de catalizadores del laboratorio de Refinación y Petroquímica en la Escuela de Ingeniería Química	32
SOFTWARE DE ENTRENAMIENTO.....	33
Simulación en Procesos Químicos	36
Clasificación de los métodos de simulación	36
Arquitectura de Simuladores en Procesos Químicos	38
Estructura de un Simulador Secuencial Modular en Estado Estacionario	39
METODOLOGÍA	41
ESTABLECIMIENTO DE MODELOS MATEMÁTICOS Y DOCUMENTACIÓN DEL PROCESO DE REFORMADO DE METANO.....	41
DESARROLLO DE LA SIMULACIÓN DE LA PLANTA EN ESTADO ESTACIONARIO	43
DESARROLLO DE LA SIMULACIÓN DINÁMICA DE LA PLANTA.....	44
DISEÑO DE UN MÓDULO DE INTERFÁZ USUARIO-SIMULACIÓN.....	45
ELABORACIÓN DEL MANUAL DE USUARIO DEL SOFTWARE DE ENTRENAMIENTO.....	46
PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	48
ESTABLECIMIENTO DE MODELOS MATEMÁTICOS Y VALIDACIÓN DE LOS MISMOS	48
DESARROLLO DE LA SIMULACIÓN DINÁMICA	55
DISEÑO DEL MÓDULO DE INTERACCIÓN DEL USUARIO.....	59
MANUAL DE OPERACIÓN DEL SOFTWARE DE ENTRENAMIENTO	60
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	61

ÍNDICE GENERAL (CONT.)

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
APÉNDICES	67
APÉNDICE A. Publicación de Larentis y col. (2001).....	67
APÉNDICE B. Evaluación del modelo de Larentis con los datos publicados.	84
APÉNDICE C. Procedimiento realizado para el cálculo de los coeficiente del Nuevo Larentis.....	85
APÉNDICE D. Manual de Operación del Software de Entrenamiento.....	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Esquema de las diferentes vías de conversión de metano. (López, 2008)	7
Figura N° 2. Diagrama de Bloques de la Reformación de metano con vapor. (López, 2008)	11
Figura N° 3. Diagrama de flujo del proceso de producción de Hidrógeno a través de reformado de metano. (NYSERDA, 2005)	20
Figura N° 4. Diagrama de flujo de la planta escala banco de evaluación de catalizadores. (García, 2009)	23
Figura N° 5. Controladores de flujo. (a) Controladores de flujo, Cole-Parmer. (b) Rotámetro y válvula de diafragma. (García, 2009)	26
Figura N° 6. Mezcladores de gases. (a) Mezclador 1 (M1). (b) Mezclador 2 (M2). (García, 2009)	27
Figura N° 7. Sistema de saturación. (a) Saturador . (b) Baño térmico. (García, 2009)	28
Figura N° 8. Reactores. (a) Reactor tipo flange . (b) Reactor tipo rosca. (García, 2009)	30
Figura N° 9. Bloque de separación. (a) Condensador y separador flash . (b) Sistema de enfriamiento. (García, 2009)	31
Figura N° 10. Sistema de análisis. (a) Cromatógrafo Varian 3300 . (b) Procesador. (García, 2009)	32
Figura N° 11. Ventana Principal del Programa	56
Figura N° 12. Ventana de Alimentación	56
Figura N° 13. Ventana de Reacción	57
Figura N° 14. Simulación de Perturbaciones	59
Figura N° 15. Panel de Acciones de Emergencias	59

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico N° 1. Presión interna del cilindro de gas en función del tiempo.....	49
Gráfico N° 2. Conversión de metano en función de la Temperatura de reacción experimental, ajuste con Ecuación de Larentis y datos experimentales Larentis.	52
Gráfico N° 3. Comparación de la relación H ₂ /CO en función de la temperatura de reacción para los datos experimentales, función de Larentis y los datos experimentales Larentis.	53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Procesos catalíticos utilizados para obtener gas de síntesis a través de reformado de metano.....	9
---	---

INTRODUCCIÓN

El aprovechamiento del gas natural por ser una gran fuente de energía alternativa va aunado con el desarrollo económico e industrial. Una de las muchas forma de hacer uso del gas natural es mediante su reformado obteniendo gas de síntesis, que a su vez puede ser usado para la producción de hidrocarburos, de metano e hidrógeno.

Venezuela al encontrarse entre los diez países con mayores reservas de gas natural en el mundo, ha desarrollado numerosos proyectos de investigación para el aprovechamiento óptimo de los productos derivados del éste gas. Debido a que la mayor inversión en procesos para la producción de gas de síntesis se localizan en el reformado del gas natural, una mejora en este punto en particular representa una mejora en la totalidad del proceso. Por esta razón, las investigaciones en materia de reformado de metano se han dirigido a incrementar la conversión de los reactivos en el proceso, así como también la síntesis de mejores catalizadores.

La Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela, ha desarrollado una planta de evaluación de catalizadores de reformado de metano con el objetivo de realizar investigaciones en este campo. Las reacciones que se llevan a cabo en el reformado de metano, toman lugar a temperaturas elevadas y los reactivos son gases altamente inflamables, por lo que es necesario realizar un entrenamiento previo antes de operar la planta.

En éste trabajo Especial de Grado se pretende diseñar un software de entrenamiento para la planta de evaluación de catalizadores, en el que se le proporcione al usuario de una ambiente seguro en el que se puede recrear situaciones peligrosas, que en la realidad pueden llevar a catástrofes.

Para lleva a cabo éste trabajo se desarrollan cinco capítulos, primeramente se encuentran los fundamentos de la investigación, donde se plantea el problema, del

cual se generan los objetivos a realizar para alcanzar el Objetivo General de la investigación. En el segundo capítulo, se desarrolla un marco teórico, donde se presentan diferentes aspectos referidos al gas natural, las distintas vías de reformación de metano para convertirlo en gas de síntesis, características de planta de evaluación de catalizadores, qué es la simulación de procesos y cómo está estructurado un simulador.

Una vez sentadas las bases de la investigación se elaboró la metodología experimental, capítulo tres, que permitió llevar a cabo los objetivos planteados, en la cual se explican los pasos seguidos para la selección del modelo y validación, la simulación dinámica de la planta, la integración del módulo de interacción con el usuario y el manual de operación del software.

En el capítulo cuatro, se presenta los resultados obtenidos junto con el análisis correspondiente derivándose así las conclusiones y recomendaciones de esta investigación, las cuales se presentan en el quinto capítulo.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo inicial se expone la situación que ha motivado la realización del presente Trabajo Especial de Grado y los objetivos que se desean alcanzar, a través de su ejecución, con el fin de darle situación al problema planteado.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El gas natural se presenta como una fuente de energía alternativa, que puede hacer compatible el progreso económico e industrial con la preservación del medio ambiente. Dentro de las formas de aprovechamiento del gas natural está su reformación para obtener gas de síntesis, el cual es una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, que es usado como materia prima de diversos procesos, tales como la producción de hidrocarburos líquidos, de metanol y la producción de hidrógeno (Becerra, 2008).

Dado los numerosos usos del reformado de metano y al hecho de que Venezuela posee grandes reservas de gas natural las cuales ascienden a 4.708 millones de m³, ubicándolo en el 8vo lugar a nivel mundial para el año 2008 (BP 2009), el estado venezolano en agosto del 2005 propone como plan estratégico en el sector de energía, el plan Siembra Petrolera (2007-2013) el cual prevé la ejecución de 35 proyectos de los cuales 16 se orientarán a consolidar complejos Petroquímicos actuales, tales como Morón (Edo. Carabobo), Ana María Campos (Edo. Zulia) y José Antonio Anzoátegui (Edo. Anzoátegui) (Pequiven 2007), es por ello que se hace estratégico el desarrollo de tecnologías en el área de reformado de metano en Venezuela. En respuesta a esta necesidad, la Universidad Central de Venezuela y más específicamente en la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería se ha venido realizando un programa de investigaciones sobre catalizadores para la reformación de metano, entre cuyos logros cabe destacar, el montaje de una planta a escala banco con la finalidad

de evaluar catalizadores para la manufactura de gas de síntesis (Becerra, 2008) (López, 2008)

La operación de plantas de reformación de metano independientemente de su escala involucra una serie de aspectos de ámbito humano entre los que se encuentran la debida capacitación y formación de personal en materia de operación de la planta y de seguridad. Esta capacitación es necesaria e imprescindible para todos y cada uno de los usuarios de la planta, pero dada su naturaleza requiere de una gran inversión de tiempo, espacio, y contar con la disponibilidad de los instructores y facilitadores expertos en el área.

La importancia de la capacitación, no sólo surge del hecho de prevenir posibles accidentes por falla en la planta, sino también de tomar en cuenta distintos factores externos que pueden convertir situaciones peligrosas en catástrofes. La planta a escala banco, que se ha desarrollado y construido en el laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química, permite efectuar pruebas de catalizadores para conversión indirecta del metano, la cual toma lugar a temperaturas elevadas e involucra el uso de componentes altamente inflamables. Esto sumado al hecho de que el recinto donde está ubicada es un laboratorio donde se almacenan otros componentes como combustibles y comburentes, por lo que los aspectos de seguridad se tornan en un tema de gran importancia en el día a día de los usuarios de dicha planta.

En tal sentido, se observa la necesidad de contar en el laboratorio con una herramienta virtual que brinde la seguridad durante la operación de la planta de reformado de metano solventar esta problemática y en la cual los usuarios tengan la oportunidad de conocer y practicar las acciones preventivas y correctivas a ejecutar, en caso de eventualidades, en un ambiente seguro, controlado y confiable.

El presente Trabajo Especial de Grado tiene como meta diseñar un software de entrenamiento para la planta escala a banco de reformado de metano, ubicada en el laboratorio de Refinación y Petroquímica, con el objetivo de proporcionar una

alternativa para que el estudiante y usuario de la misma obtenga los conocimientos necesarios en función de sus acciones y evitar posibles accidentes durante la operación.

OBJETIVOS

Objetivo General

Diseñar un software de entrenamiento para operación de una planta escala banco de evaluación de catalizadores de reformado de metano.

Objetivos Específicos

1. Definir los modelos matemáticos de las operaciones unitarias que conforman el proceso.
2. Realizar la simulación de la planta en estado estacionario a fin de validar los modelos matemáticos.
3. Realizar la simulación dinámica de la planta que incluya arranque, operación y parada de la misma, así como perturbaciones que ejemplifiquen situaciones inesperadas.
4. Diseñar un módulo de interacción con el usuario a fin de informarle la calidad de su desempeño.
5. Elaborar manual de operación del software de entrenamiento.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

CONVERSIÓN DE METANO

La conversión de metano, se puede llevar a cabo por diferentes procesos, dependiendo del producto que se desea obtener y su posterior uso, entre los que destacan: conversión térmica, conversión directa y conversión indirecta.

En la Figura N°1 se muestran las diferentes rutas para el reformado del metano y los productos obtenidos a través de cada una de ellas.

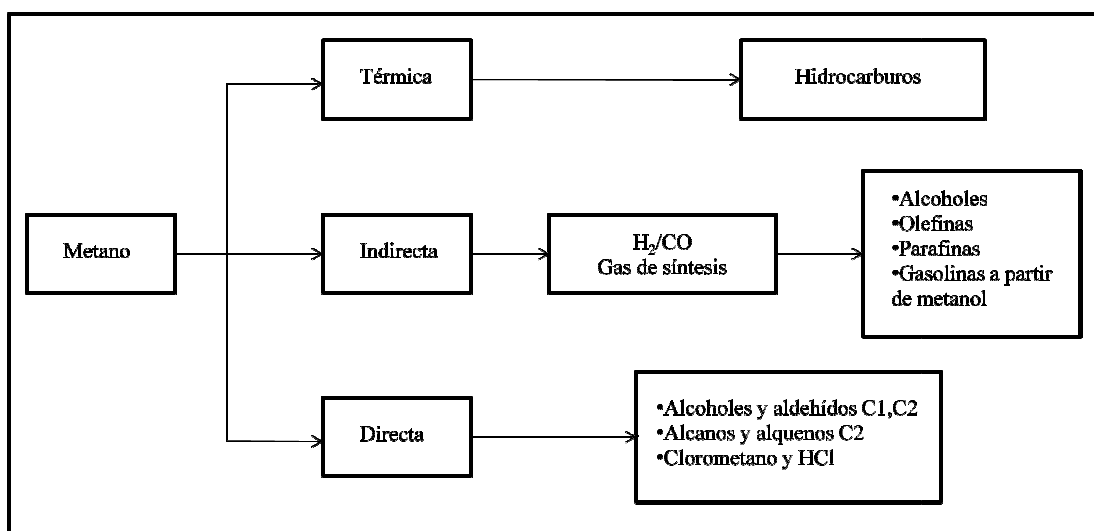


Figura N° 1. Esquema de las diferentes vías de conversión de metano. (López, 2008)

La conversión por vía térmica se encuentra hoy en día en desuso. Esto se debe a las altas temperaturas necesarias para este tipo de conversión y a la formación de carbón, que se ve termodinámicamente favorecido, por lo que resulta ineficiente su uso.

El proceso de conversión directa se efectúa cuando los productos obtenidos a partir del metano se logran en un sólo paso de reacción, formándose hidrocarburos superiores. Las reacciones involucradas se llevan a cabo mediante el uso de catalizadores ácido como zeolitas, complejos metálicos y superácidos, resultando en

la conversión del metano directamente en combustible líquido, constituyendo en teoría, una ruta más sencilla y económicamente más eficiente. Sin embargo, estas reacciones conducen a bajas conversiones y/o bajas selectividades hacia hidrocarburos superiores.

En cuanto al proceso indirecto, éste involucra la conversión de metano a gas de síntesis como primer paso, para finalmente ser convertido en diversos productos. En este primer paso es donde se enfoca la mayor parte de la inversión, lo que es indicativo de que cualquier mejora que se realice en esta sección se traducirá en grandes impactos en el proceso global, trayendo mayores beneficios.

El proceso de conversión indirecta, ha sido motivo para el desarrollo de diversas investigaciones, por lo tanto se han hecho estudios de los distintos procesos catalíticos para la obtención de gas de síntesis a partir de metano por medio de esta vía.

PROCESOS CATALÍTICOS UTILIZADOS PARA OBTENER GAS DE SÍNTESIS MEDIANTE EL REFORMADO DE METANO

La característica de alta estabilidad por parte de la molécula de metano, hace que su procesamiento se realice bajo condiciones severas de reacción. A pesar de que la conversión de metano a gas de síntesis se puede conducir a temperaturas por debajo de los 430 °C, se requieren temperaturas más elevadas (700 °C aproximadamente) para así obtener un mejor rendimiento (Rojas y col., 2004).

Entre los procesos principales de reformado de metano a gas de síntesis se encuentra el reformado con vapor de agua, reformado seco con dióxido de carbono y mediante la oxidación parcial catalítica. En la Tabla N° 1 se muestran algunas características de estos procesos. Otras vías se generan a partir de la combinación de las reacciones anteriores para suministrar el calor requerido por las reacciones endotérmicas a partir de las exotérmicas; a estas reacciones se les conoce como reformado combinada de metano y reformado autotérmica de metano (ATR por sus siglas en Inglés).

Tabla N° 1. Procesos catalíticos utilizados para obtener gas de síntesis a través de reformado de metano.

PROCESO	REACCIÓN PRINCIPAL	CATALIZADORES UTILIZADOS	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Reformado con vapor	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ($\Delta H^\circ_{298} = +206 \text{ KJ/mol}$)	Catalizador de níquel soportado sobre alúmina	Es utilizado a nivel industrial. Genera una alta relación H_2/CO	Altamente endotérmica. Alta formación de carbón y coque. Pérdida de la termo-estabilidad del catalizador por causa de las altas temperaturas.
Oxidación parcial	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ ($\Delta H^\circ_{298} = -36 \text{ KJ/mol}$)	Catalizadores de metales nobles	Altamente exotérmica, bajos requerimientos energéticos	Deposición de carbón y hollín sobre la superficie del catalizador. Reacción altamente riesgosa.
Reformado seco con CO_2	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ($\Delta H^\circ_{298} = +264 \text{ KJ/mol}$)	Catalizadores de metales nobles y a base de níquel	Disminución de la relación H_2/CO Disminución de las emisiones de CH_4 y CO_2	Desactivación y destrucción del catalizador por deposición de carbón vía desproporción de CO y descomposición del metano

Fuente: (Pacheco, 2005) (García, 2005)

Reformado de metano con vapor de agua (RMV)

El reformado con vapor de agua es uno de los procesos más estudiados y uno de los pocos aplicados a nivel industrial. El proceso consiste en un conjunto de etapas que van desde la alimentación de los gases de entrada, precalentamiento y pretratamiento de los mismos, reformación a gas de síntesis, transformación de CO a H₂ remoción del CO₂ producido (Peña, Gómez y Fierro 1996). La principal reacción en este proceso es la de reformación propiamente dicha la cual está dada por la ecuación 1



En la Figura N°2 se presenta un esquema de la reformado con vapor, donde el metano reacciona en un primer reformado con el vapor de agua sobre un catalizador de níquel soportado, para producir gas de síntesis. El gas reformado se genera a alrededor de 927 °C y a presiones comprendidas entre 15 y 30 barg. Para reducir la deposición de carbón, se emplea un exceso de vapor de agua en la entrada, con una relación de moles H₂O/CH₄ típicamente entre 2 y 5, dependiendo del uso final que se le dará al gas de síntesis. Las conversiones de metano a la salida del primer reformador son aproximadamente 90-92 %. En la segunda etapa, se coloca justo a la salida del primer reformador un reformador autotérmico secundario. El metano no convertido se hace reaccionar con Oxígeno y vapor de agua para producir más gas de síntesis. Las condiciones de reacción tales como catalizador empleado y temperatura, son las mismas que en el primer reformador. Para la producción de Hidrógeno, el Monóxido de carbono del efluente reformado es convertido en Hidrógeno adicional en convertidores a alta y baja temperaturas a través de la reacción de desplazamiento de gas de agua, permitiendo obtener Hidrógeno con una pureza del 95-98 %, siendo la impureza predominante el CH₄.

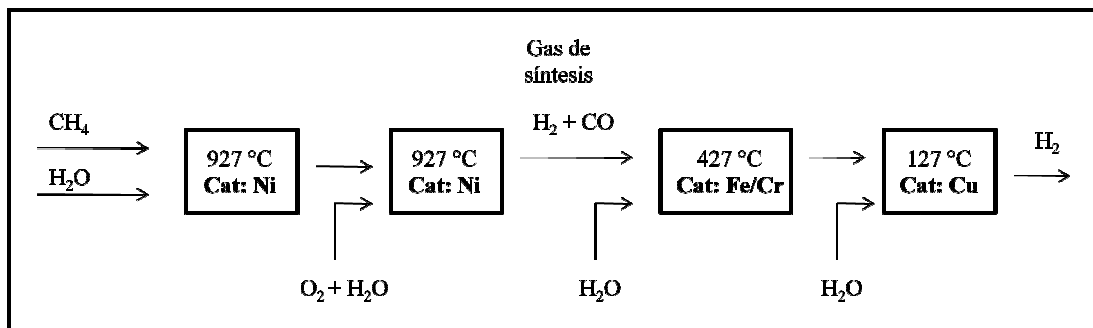
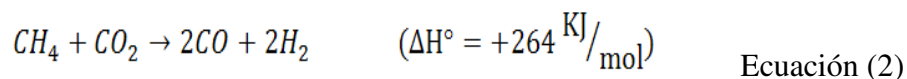


Figura N° 2. Diagrama de Bloques de la Reformación de metano con vapor. (López, 2008)

A pesar de que la reacción de RMV, ha sido bien establecida en la industria para transformar gas natural a Hidrógeno o a gas de síntesis, debido a los altos contenidos de energía debido a su alta temperatura de reacción (Ecuación 1) y al exceso de vapor que debe introducirse para evitar la formación de carbón, lo que resulta bastante costosa.

Reformado seco de metano con Dióxido de Carbono

La cinética específica de esta reacción fue estudiada por Bodrov y Apel'baun en 1967, ellos encontraron que el comportamiento de esta reacción se representaba por la misma expresión cinética obtenida para la reformación de metano con vapor de agua en condiciones similares (Bodrov y Apel'baun, 1967). Este proceso se puede describir mediante la siguiente ecuación estequiométrica (Ecuación 2).



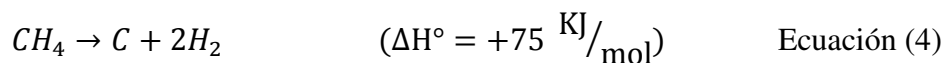
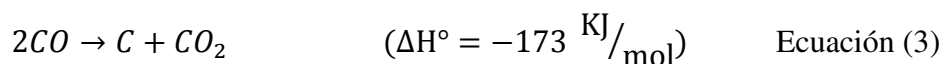
Otros estudios, como por ejemplo los de Peña y col., Rostrup-Nielsen y Hansen en 1993, han confirmado que el reemplazo de vapor de agua por CO_2 en la reacción de reformación, no tiene influencia significativa sobre el mecanismo, cuando se utiliza el mismo catalizador (Ni soportado). Entre las ventajas que presenta el reformado de metano con Dióxido de Carbono se tienen:

- Se obtienen bajas relaciones de H_2/CO , estas relaciones requeridas para la síntesis de Fischer Tröpsch ya que esto permite el crecimiento de las cadenas carbonadas e inhibe la metanación, y en los procesos de metanol en los que se

favorece la producción de aromáticos, los cuales son utilizados para mejorar la calidad de la gasolina.

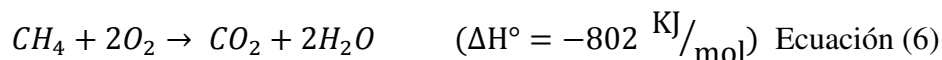
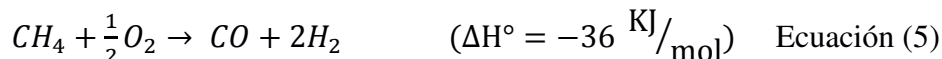
- Como materia prima para la reformación de metano, el Dióxido de carbono constituye una fuente más económica que el vapor de agua, ya que requiere menos tratamientos y consumo energético.
- Desde el punto de vista ambiental, representa una oportunidad para reducir las emisiones de Dióxido de Carbono, contribuyendo a la desaceleración del efecto invernadero.

Por otro lado se tiene que el mayor problema de este tipo de reformación es la desactivación y destrucción del catalizador por la deposición de carbón vía desproporción del CO (Ecuación 3) y descomposición del metano (Ecuación 4) (Lugo, 2002).



Oxidación parcial de metano (POM)

En este proceso ocurren simultáneamente las reacciones (5) y (6):



Estas reacciones 5 y 6 ocurren a mayor velocidad en comparación con las de reformación con vapor de agua y la reformación seca debido a la exotermicidad de las mismas, lo que hace ventajoso a este proceso, puesto que reduce el consumo de energía implicado en el mismo.

En este proceso los perfiles de temperatura que se observan a lo largo del lecho catalítico sugieren una reacción inicial exotérmica, seguida de un paso endotérmico.

El proceso exotérmico ocurre justo a la entrada del lecho del catalizador, y se atribuye a la oxidación parcial (Ecuación 5) y la combustión total (Ecuación 6) de parte del metano, donde se consume el 100 % de Oxígeno y se producen los óxidos de carbono y agua. El proceso endotérmico subsiguiente se explica sobre las bases de la reformación del metano remanente con agua (Ecuación 1) y Dióxido de Carbono (Ecuación 2). El desarrollo de la etapa exotérmica seguida por el paso endotérmico fue denominado Mecanismo de Reacción de Combustión y Reformado (RCR).

En este proceso se obtiene una relación molar H_2/CO igual a 2, requerida para la síntesis de metanol o para la síntesis Fischer Tröpsch. Sin embargo, entre las desventajas se tiene que la selectividad hacia el H_2 y el CO se ven modificadas debido a la formación de agua y Dióxido de Carbono, y la actividad de catalizadores se puede ver afectada por la formación de "hot spots" (puntos calientes) localizados (González, 2000). Estos puntos calientes están definidos como puntos en el catalizador que presentan mayor temperatura, haciendo que el Oxígeno gaseoso proveniente de la alimentación se fije sobre estos, generando especies más activas que las del metano, disminuyendo la selectividad hacia el H_2 y el CO y producir principalmente CO_2 y H_2O (Lugo, 2002).

El uso de catalizadores que superen el problema de la deposición de carbón sin añadir vapor en la alimentación, ha renovado el interés por el proceso de oxidación parcial de metano. Es bien conocido que metales, algunos nobles, son eficientes para esta reacción desde el punto de vista de su alta actividad y selectividad para evitar la formación de carbón. Sin embargo, debido al alto costo y disponibilidad limitada de estos metales, es deseable desde el punto de vista industrial el desarrollo de catalizadores alternativos.

Desde hace unos años las investigaciones han sido orientadas hacia el estudio de sistemas de reacciones que combinan las reacciones planteadas anteriormente, entre las ventajas que presentan las posibles combinaciones se destacan las siguientes

- Proceso eficiente desde el punto de vista energético.
- Reducción de los puntos calientes y puntos fríos que se forman en el lecho catalítico.

- Se puede controlar la relación molar H_2/CO al cambiar las proporciones de O_2 , H_2O y CO_2 en la alimentación y así la selectividad hacia varios productos de la síntesis Fischer Tröpsch.

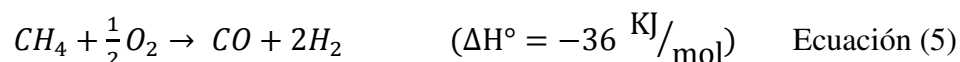
A continuación se describen las posibles combinaciones de las reacciones de reformado con vapor, reformado seco y oxidación parcial.

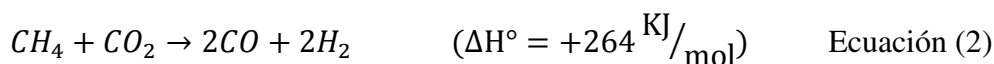
Reformado combinado de metano con O_2 y CO_2

En 1950 Haldor Topsoe desarrolló el reformado autotérmico del metano con el objetivo de realizar la reformación en un sólo reactor, combinando la oxidación parcial no catalítica y el reformado con vapor de agua. (Peña y col., 1996). Con el tiempo se ha buscado diseñar procesos que combinen de manera simultánea reacciones de naturaleza endotérmica como lo son las reacciones del reformado de metano con vapor y/o CO_2 (Ecuación 1 y 2 respectivamente), con la reacción de oxidación parcial (Ecuación 5) la cual es exotérmica. Esta combinación se ha hecho con el interés de operar de un modo más eficiente desde el punto de vista energético, con pequeños (o sin) requerimientos de energía externa, lo que implicaría beneficios económicos (Lugo, 2002). En años recientes se han concentrado mayores esfuerzos en el reformado con CO_2 , la oxidación parcial y la combinación de esta última con el reformado con CO_2 y/o H_2O .

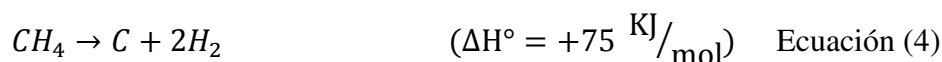
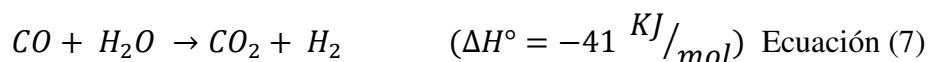
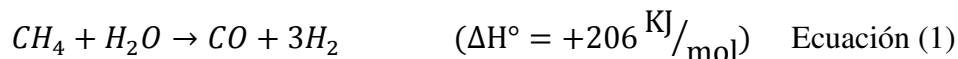
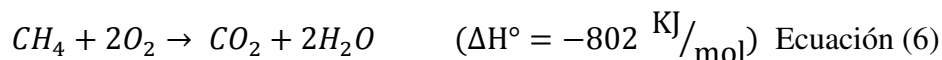
En el reformado combinado de metano con O_2 y CO_2 se da una serie de reacciones, unas de interés ya que conllevan a la formación de gas de síntesis (H_2 y CO), y otras colaterales que pueden afectar las conversiones y selectividades de los productos. La ocurrencia de las reacciones en mayor o menor proporción depende de las condiciones de reacción. Las reacciones que se presentan a continuación permiten describir el proceso:

Reacciones principales:





Reacciones colaterales:



Las reacciones (Ecuación 5) y (Ecuación 6) corresponden a la oxidación parcial y combustión del metano respectivamente, éstas son exotérmicas y se favorecen a temperaturas menores a las requeridas para que ocurra el reformado con CO_2 (Ecuación 2). Las reacciones de metano con oxígeno son las primeras que ocurren, el calor que liberan es aprovechado para el reformado con CO_2 disminuyendo las necesidades de energía externa al sistema. El oxígeno es un oxidante más fuerte que el CO_2 , y es por ello que las reacciones que lo involucran ocurren más rápido que el reformado con dióxido de carbono. Por otra parte la reacción de metano con vapor de agua (Ecuación 1) se promueve por la formación de agua a partir de la oxidación total.

La reacción de desplazamiento de agua (Ecuación 7) es reversible y dependiendo de la temperatura y del catalizador empleado el equilibrio puede desplazarse hacia la formación de CO_2 y H_2 o de vapor de agua y CO . A bajas temperaturas, alrededor de 300°C , la formación de CO_2 y H_2 se ve favorecida, mientras que a temperaturas mayores, tiene lugar la formación de agua y CO . Se cree que esta reacción es responsable de la alta selectividad hacia CO y baja relación H_2/CO en el reformado autotérmico de metano (García, 2005).

La deposición de carbón tiene lugar por medio de la reacción de Boudouard (Ecuación 3) y por el craqueo de metano según (Ecuación 4).

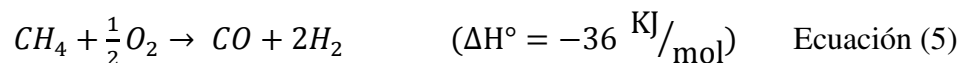
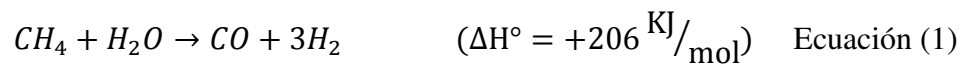
La formación de carbón puede ser catalizada por las superficies metálicas y ésta puede conducir a la descomposición del catalizador. En consecuencia, la actividad del catalizador disminuye al pasar el tiempo.

Estudios realizados (Peña y col., 1996) muestran que la cantidad de carbón depositado depende de la temperatura de operación. Se ha observado que a medida que aumenta la temperatura, la descomposición directa del metano es la ruta principal de formación de carbón ya que a pesar de que la molécula de metano es muy estable, sufre craqueo en fase homogénea y esta acción se acentúa a altas temperaturas. Por otro lado, la reacción (Ecuación 3) también conocida como reacción de Boudouard, es favorecida sólo a bajas temperaturas, lo que disminuye la producción de carbón durante la conversión del gas natural.

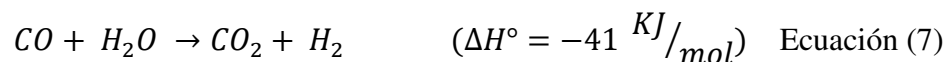
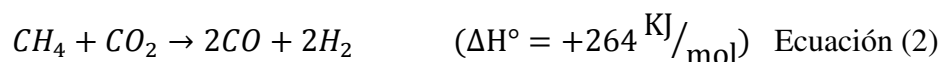
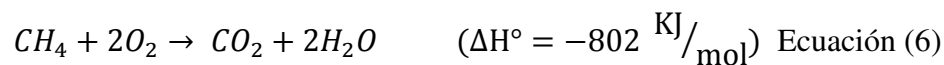
Reformado autotérmico de metano

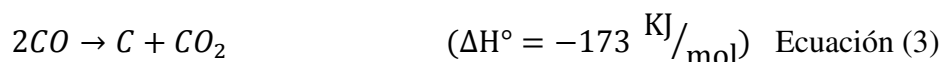
El reformado autotérmico es una combinación del proceso de oxidación parcial no catalítica del metano y el proceso de reformado con vapor de agua. Las reacciones principales que se presentan a continuación permiten describir el proceso (Simeone y col., 2008) (Barrio y col., 2007):

Reacciones principales:



Reacciones colaterales:



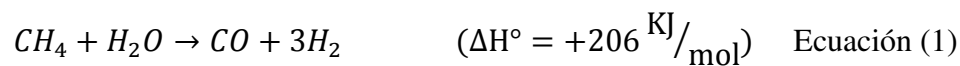
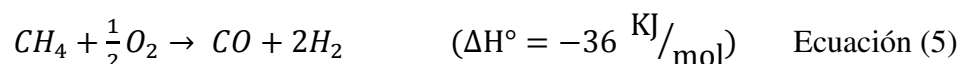


Este proceso es uno de los más estudiados para la producción de hidrógeno, ya que además de ser un proceso que puede llegar a ser autotérmico, es uno de los que reporta las mayores relaciones H_2/CO .

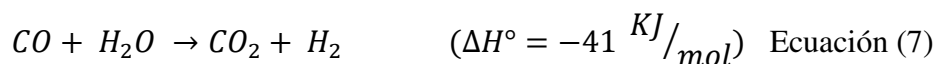
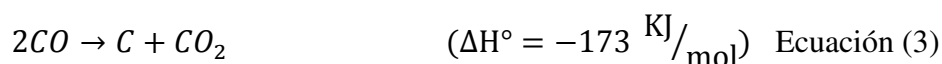
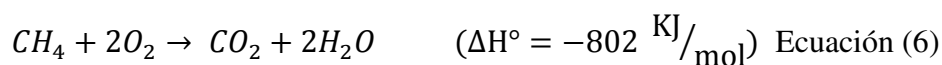
Reformado autotérmico de metano y reformado seco

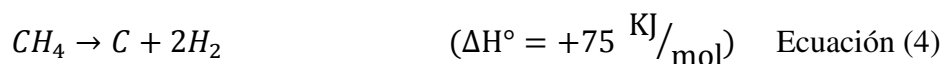
A raíz de la aprobación de los distintos tratados ambientales por casi el 90% de los países del mundo, éstos han orientado sus investigaciones en el desarrollo de tecnologías que permitan disminuir las emisiones de CO_2 al ambiente, entre ellas se encuentra captura, encapsulamiento y empleo del dióxido de carbono como materia prima de procesos. Dado que, uno de los sistemas de reacciones combinadas en reformado de metano más prometedor es el reformado autotérmico, es de interés determinar cómo afecta la incorporación de dióxido de carbono en la corriente de alimentación. Entre las reacciones que se llevan a cabo en este sistema se encuentran:

Reacciones principales:



Reacciones colaterales:





Una vez conocido qué es el reformado de metano se procederá a explicar los usos del mismo a nivel industrial.

PLANTAS DE REFORMADO DE METANO

Debido a que el reformado de metano por conversión indirecta tiene varios usos en la industria, se han creado diferentes complejos para poder generar el gas de síntesis y seguidamente transformarlo en productos de mayor valor agregado. Entre los compuestos de mayor producción se encuentra el Metanol, Hidrógeno y Amoniaco.

A pesar de que cada producto requiere una serie de procesos particulares para la obtención del mismo, la sección de producción de gas de síntesis es común para todos, teniendo diferencias en función de la relación H_2/CO necesaria para los procesos subsiguientes en la planta.

Planta de producción de Hidrógeno

Existen diversas formas de obtención de Hidrógeno, como por ejemplo la hidrólisis del agua, a partir de biomasa, de Carbón y la producción de gas de síntesis a partir de la conversión del Gas Natural. Esta última es la más utilizada a nivel industrial y de mayor rentabilidad. (USEHP, 2006)

A continuación se realizará la descripción del proceso de producción de Hidrógeno, haciendo énfasis en la conversión del metano, que al mismo tiempo es similar para otras plantas para efectos del proceso.

Descripción del proceso

La Figura N° 3 presenta un diagrama de simplificado del proceso de producción de Hidrógeno mediante el reformado de metano, el cual comienza con la alimentación a la planta que se purifica para eliminar de la corriente de Gas Natural, que es la materia prima del proceso de reformado, los diferentes contaminantes como Azufre y Cloro, que pueden afectar desfavorablemente la reacción e incluso deteriorar al

catalizador y causar corrosión en los equipos y líneas de la planta. Luego de realizada la purificación de la corriente de alimentación se realiza la conversión del metano.

El primer paso para la producción de Hidrógeno es el reformado del Gas Natural, el cual involucra la reacción del mismo con vapor de agua a temperaturas entre 750 y 800 °C y así producir gas de síntesis. Estas temperaturas son alcanzadas haciendo pasar la mezcla de reactivos a través de una serie de tubos que se encuentran en un horno de combustible que en conjunto con el catalizador proporciona las condiciones de reacciones adecuadas para la conversión.

Como segundo paso, la mezcla proveniente de la conversión del metano se hace reaccionar una segunda vez para así lograr el máximo de producción de Hidrógeno adicionando vapor de agua a la mezcla y en conjunto con el Monóxido de Carbono generar Hidrógeno y Dióxido de Carbono. Este proceso ocurre en dos etapas, la primera a alta temperatura (350°C) y la última a baja temperatura (192-210°C).

Debido a que la mezcla resultante posee Hidrógeno acompañado de Monóxido de Carbono, Dióxido de Carbono y otros componentes, es necesario la separación del producto de interés por lo que se procede a la purificación de la corriente. Una primera separación se realiza disminuyendo la temperatura para lograr la condensación del vapor de agua que seguidamente es retirado como líquido. Como siguiente paso, se introduce la mezcla de gases a una torre empacada en donde el Dióxido de Carbono es absorbido y por lo tanto separado de la corriente. Finalmente, se realiza una metanación de los gases y remover trazas restantes de Óxidos de Carbono y lograr una corriente con Hidrógeno en mayor proporción.

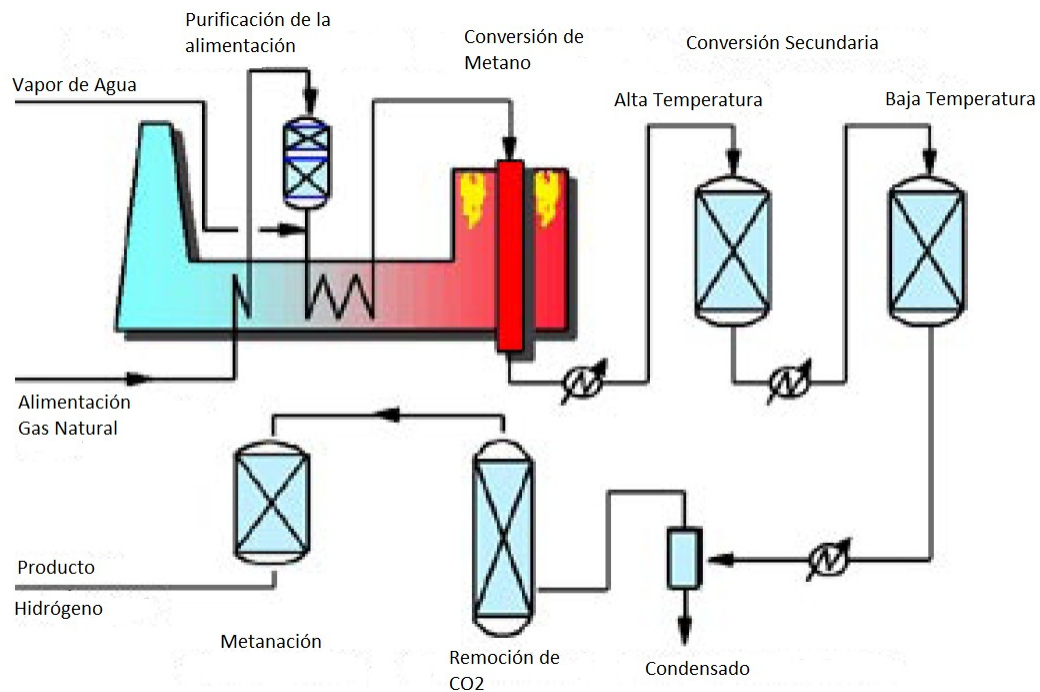


Figura N° 3. Diagrama de flujo del proceso de producción de Hidrógeno a través de reformado de metano. (NYSERDA, 2005)

Problemas Operacionales en plantas de Hidrógeno

Debido a las condiciones de operación en las cuales se realiza el proceso de conversión de metano, en una planta de producción de Hidrógeno, existen muchos factores de seguridad que son de gran importancia para el buen funcionamiento de la planta y equipos, así como también el bienestar e integridad física del personal que la opera. Por lo tanto, estudiar los sucesos que han ocurrido a través del tiempo, permite estar prevenidos y preparados para evitar futuros accidentes.

Por lo general, en los procesos donde un catalizador se encuentra operando en condiciones para las cuales fue diseñado, no se deberían generar mayores inconvenientes para los operadores. Sin embargo, si se encuentra en condiciones anormales ya sea con la planta en operación, parada o en arranque de ésta, el catalizador puede promover otras reacciones no planeadas. Estas reacciones generan grandes cantidades de calor, producen componentes tóxicos e incluso son

potencialmente peligrosas, causando en el peor de los casos grandes daños a los equipos y también amenazar la seguridad del personal.

Se han presentado casos en los que han ocurrido incidentes con catalizadores en plantas de producción de Hidrógeno o procesos similares, y en los que se ha demostrado un comportamiento inesperado a causa de estar expuestos a condiciones anormales, que por lo general se encuentran fuera de los procedimientos de operación especificados por el fabricante de los catalizadores. Entre los incidentes que han ocurrido en el pasado se encuentran, subidas de temperatura que exceden las temperaturas de diseño de los equipos causando la falla del mismo, fallas en los tubos del reformador, formación del componente extremadamente tóxico Carbonilo de Niquel, entre otras.

Al realizar un análisis de estos casos, en su mayoría, se han presentado durante procedimientos no frecuentes en la planta, por lo tanto informar y realizar un entrenamiento del personal de la planta en materia de prevención y acción durante los incidentes puede llevar a un gran descenso en el número de los mismos, especialmente en los arranques y paradas de la planta (Brightling, Broadhurst, Roberts.2006).

En la gran mayoría de los casos de catástrofes que se han estudiado, el catalizador que generalmente se encuentra en el centro del accidente no es la causa del mismo, ya que el incidente es generalmente causado por exposiciones del catalizador a condiciones de operación fuera de las indicadas por el fabricante, ya sea por realizar operaciones no regulares como la parada de la planta o incluso una mala acción del personal por solventar una situación de emergencia y querer regresar el estado de la planta a una operación normal. Esto finalmente puede ser causa de un mal entrenamiento y entendimiento de los procedimientos que se deben seguir de acuerdo con la situación.

PLANTAS DE EVALUACIÓN DE CATALIZADORES

Debido a que el gas natural representa un fuente importante de energía y aunado al hecho de que Venezuela posee grandes reservas del mismo (BP 2009), en el país se

han planteado proyectos, como el Plan Siembra Petrolera (2007-2013), con el fin de aprovechar este recurso en los diferentes complejos Petroquímicos de la Nación (Pequiven 2007).

En función a este escenario, se ha hecho vital en Venezuela el estudio de tecnologías en el área de reformado de metano, esto ha impulsado a la Universidad Central de Venezuela y más específicamente a la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería a realizar investigaciones en este ámbito, lo que ha llevado a la instalación de una planta escala banco para la evaluación de catalizadores para la obtención de gas de síntesis a partir del metano. (Becerra, 2008) (López, 2008) (Ojeda 2008).

A continuación se presenta la descripción de la planta escala banco ubicada en el laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, cuyo esquema general se muestra en la figura N°4.

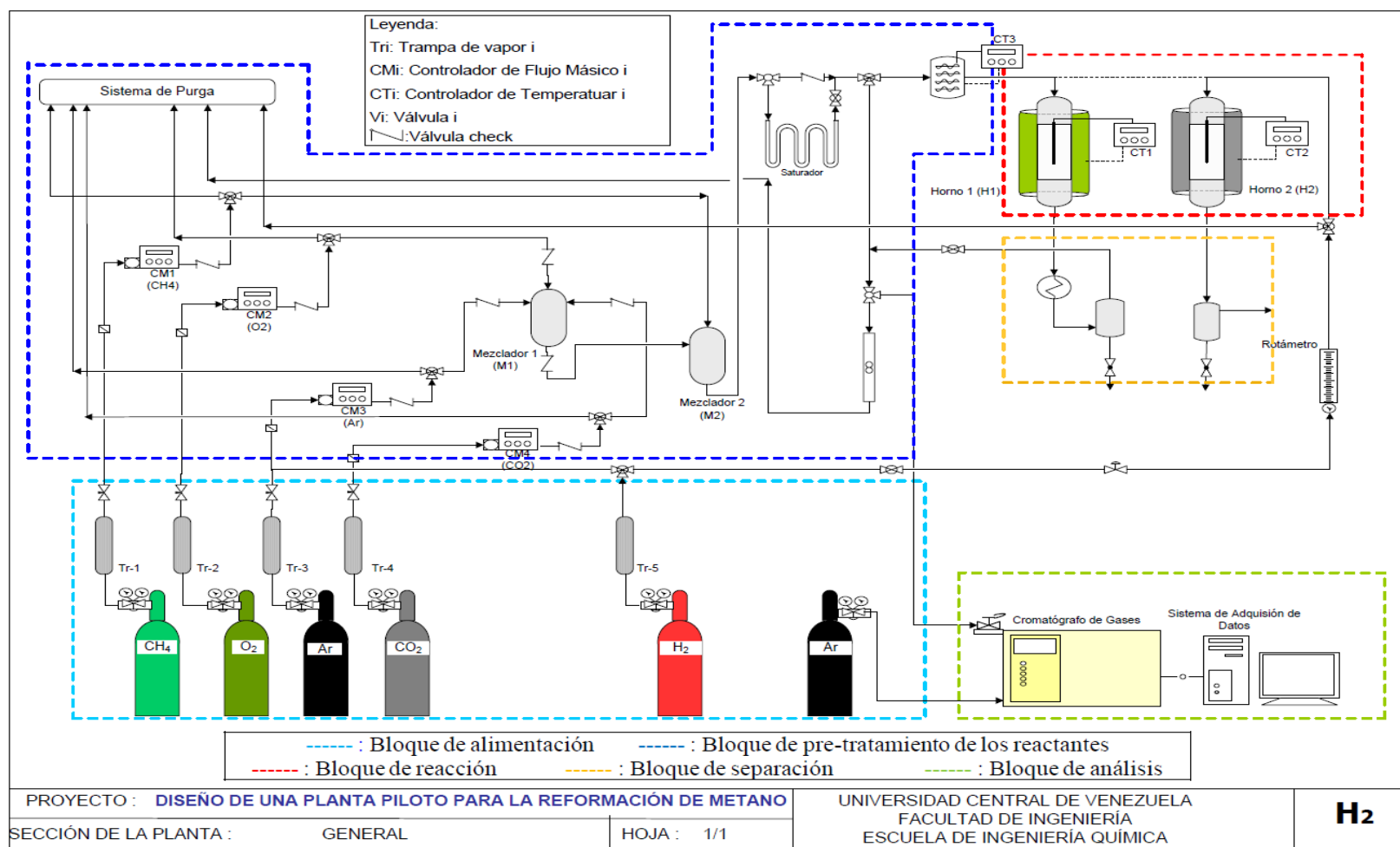


Figura N° 4. Diagrama de flujo de la planta escala banco de evaluación de catalizadores. (García, 2009)

La planta escala banco de evaluación de catalizadores está constituida por diferentes bloques que van desde la preparación de los reactivos hasta el análisis de los gases luego de la reacción. Para el diseño de la misma se tomó como base la planta de reformado de metano con oxígeno y/o dióxido de carbono ubicada en el Laboratorio de Química del C1 de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y se tomaron los siguientes criterios para mejorar el diseño:

- Disminuir el tiempo necesario para llegar a condiciones estacionarias.
- Garantizar flujos molares confiables.
- Mejorar sistema de enfriamiento.
- Versatilidad.
- Escalamiento y capacidad de la planta.
- Utilizar recursos disponibles.
- Garantizar seguridad de equipos y operadores.

Tomando en cuenta los criterios señalados anteriormente se realizó el montaje de la planta.

Bloque de alimentación

En esta sección se encuentra el sistema de gases, el cual está compuesto por las cilindros tanto de gases de reacción, como lo son: metano, Oxígeno y Dióxido de Carbono, como las de gases de servicio, como lo son el Argón (gas diluyente y fase móvil en el cromatógrafo) y el Hidrógeno, utilizado como gas reductor del precursor catalítico. Cada cilindro de gas cuenta con un sistema de manómetros, uno para la lectura de su presión interna (manómetro de alta) y otro para el control de la presión de salida del mismo (manómetro de baja). Cada cilindro de gas se conecta al sistema mediante tuberías de cobre de 1/8" de diámetro nominal, pasando primeramente por una trampa donde se elimina principalmente la humedad y cualquier otra impurezas que puedan traer los gases en cuestión, para luego ser enviados a los controladores de flujo másico (López, 2008). El bloque de alimentación se puede observar en la Figura N° 4 delimitado por la línea segmentada de color azul claro.

Bloque de pretratamiento de los reactivos.

Para garantizar que los reactivos alcancen las condiciones óptimas de operación, se emplean una serie de equipos, dentro de los cuales se encuentran los controladores de flujo, marca Cole-Parmer serie 16, los cuales son utilizados para controlar de forma rápida y precisa el flujo másico de los gases de reacción antes de entrar al reactor, lo que es necesario para fijar las relaciones molares de los reactivos. A la entrada de cada uno de estos controladores se colocaron filtros de 7 micrones para garantizar que no entrara ninguna impureza al equipo, y a la salida válvulas check, esto para evitar el flujo reverso. Se dispone de 4 controladores de flujo másico, los cuales se utilizaron para el Argón, Metano, Oxígeno y Dióxido de Carbono. Para regular el flujo de Hidrógeno se utilizó un rotámetro con un válvula de diafragma, aquí es de destacar, que el Hidrógeno posee una línea de alimentación independiente, que permite realizar reacción y reducción del catalizador simultáneamente. Por esta línea independiente, circula tanto Hidrógeno para reducir, como Argón para desalojar el Hidrógeno una vez finalizada la reducción. La Figura N° 5 muestra los dispositivos de control de flujo.

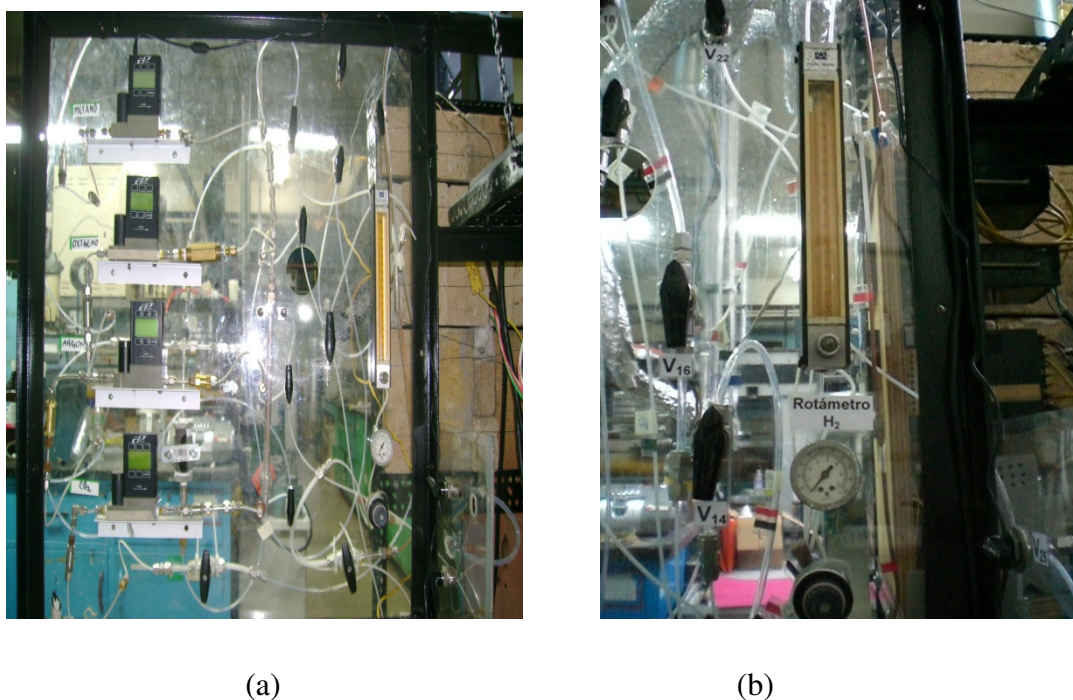


Figura N° 5. Controladores de flujo. (a) Controladores de flujo, Cole-Parmer. (b) Rotámetro y válvula de diafragma. (García, 2009)

Adicionalmente a los controladores de flujo se cuenta con el sistema de válvulas que permite el paso de los gases de reacción al resto del sistema, en esta parte las tuberías son de teflón PFA de 1/8" de diámetro y conexiones Swagelok. Las válvulas son de tres vías (V15-18 en el esquema del sistema de reacción) las cuales permiten llevar los gases a la purga, donde mediante un burbujometro se mide el flujo individual de cada gas y verificar el flujo fijado en el controlador. Para el proceso de mezclado, los flujos que salen de los controladores de Argón, Oxígeno y Dióxido de Carbono son llevados a un primer mezclador, diseñado de acero inoxidable, con tres entradas y una salida, esta mezcla de gases fue llevada a un segundo mezclador, del mismo material, donde se pone en contacto con el metano, a la salida de cada uno de los mezcladores se encuentran válvulas check para evitar la mezcla gaseosa se devuelva, esto puede observarse en la Figura N° 6.

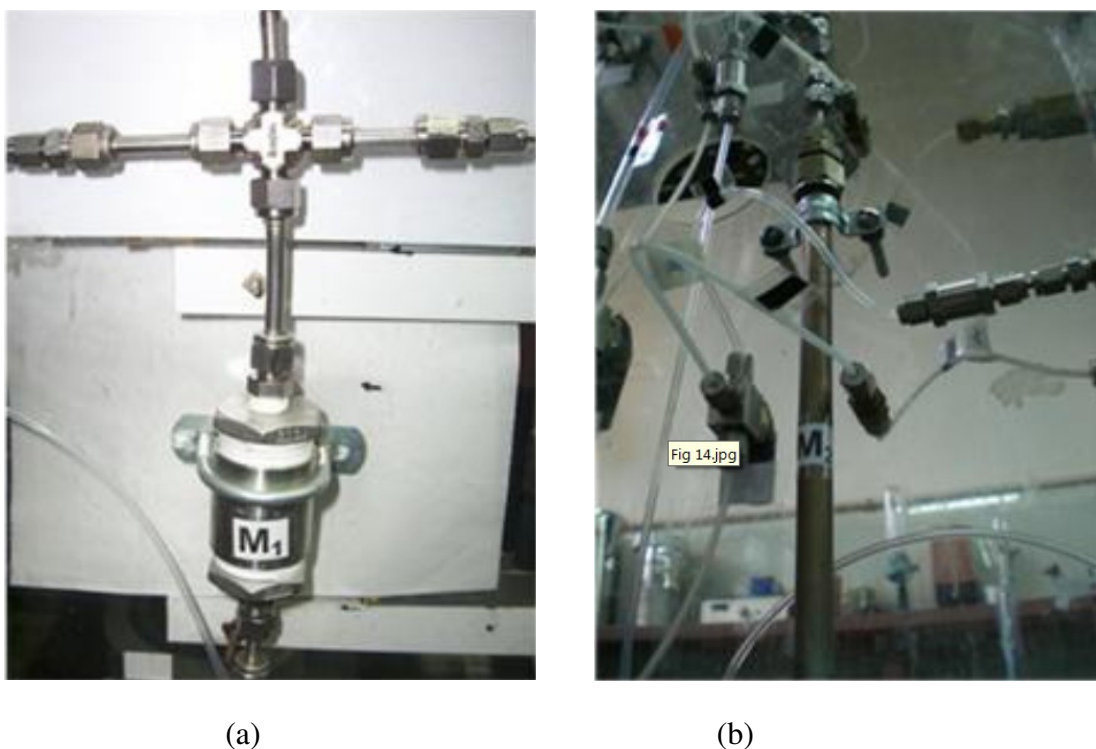


Figura N° 6. Mezcladores de gases. (a) Mezclador 1 (M1). (b) Mezclador 2 (M2). (García, 2009)

Cabe destacar, que los gases son alimentados por el tope de los mezcladores, esto para favorecer el mezclado. Los mezcladores no poseen relleno que facilite el contacto entre los gases, ya que al ser los flujos tan pequeños, la caída de presión que generaba el relleno impedía el flujo de los gases.

Luego del sistema de mezclado se encuentra la válvula V-19 de tres vías donde se tiene la opción de hacer la reformación con o sin presencia de agua, por una vía se alimenta la mezcla gaseosa al reactor, y por otra vía se hace pasar por el saturador. El saturador, Figura N° 7 (a) , es un dispositivo que contiene agua destilada y está diseñado de tal forma que la mezcla gaseosa burbujee hasta saturarse con vapor de agua al pasar por cada uno de los bulbos. Este equipo está dentro de un baño térmico de glicerina, Figura N° 7 (b) , el cual permite calentar el agua a una temperatura tal que garantice una fracción de vapor de agua en la mezcla gaseosa.

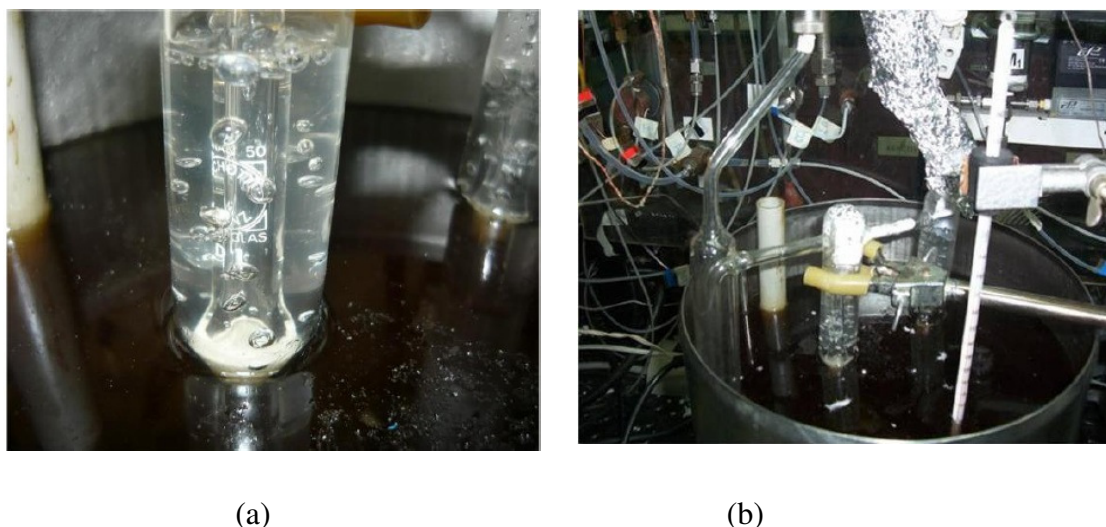


Figura N° 7. Sistema de saturación. (a) Saturador . (b) Baño térmico. (García, 2009)

A la salida del saturador las tuberías utilizadas son de 1/8" de diámetro, de acero inoxidable 316, las cuales se encuentran recubiertas con una resistencia eléctrica para mantener la mezcla gaseosa por encima del punto de ebullición del agua y evitar que el vapor condense. Dichas resistencias son de alambre especial para calentamiento, recubriendo dicho alambre con perlas de cerámica para evitar el contacto directo con la tubería de acero inoxidable, el alambre se conecta a un reóstato que le proporciona la alimentación eléctrica para su calentamiento, originando así la resistencia eléctrica. El sistema tubería-resistencia eléctrica se acopla a la planta utilizando cable de asbesto por toda la superficie, y se recubierto con lana mineral y papel de aluminio para mantenerlo aislado, de igual forma se tienen termocuplas de forma de verificar la temperatura. Luego del saturador se encuentra la válvula V-20 a través de la cual los gases pueden ir al reactor o al bypass, a través de éste último, los gases llegan a una válvula que permite llevar los gases del burbujometro a medir flujo o al cromatógrafo para hacer análisis de las condiciones iniciales.

En esta sección, adicionalmente tiene un sistema que permite purgar las líneas de reacción en caso de que se genere alguna sobrepresión y a la vez permite verificar si

existe alguna fuga en las tuberías mediante la medición del flujo que sale por la purga (Becerra, 2008).

Este bloque de pretratamiento de reactivos explicado, puede observarse en la Figura N° 4 en el recuadro enmarcado por las líneas segmentadas de color azul oscuro.

Bloque de reacción

Luego de que se han alcanzado las condiciones de reacción, los reactivos pasan al reactor, el cual se encuentra dentro de un horno regulado por un controlador de temperatura multitrapa PID. La planta dispone de dos tipos de reactores de acero inoxidable en forma tubular, con dimensiones de 30 cm de largo y 2,5 cm de diámetro interno aproximadamente, que le permite trabajar a altas temperaturas. El primer reactor, posee una tapa enroscable para abrirlo y reparar el lecho catalítico, a dicha pieza se le acopló un termopozo que sirvió de soporte para la termocupla que registra la temperatura a la cual se lleva la reacción, estas termocuplas son de tipo K de Ni-Cr. El segundo reactor es un reactor con flange, hecho del mismo material y las mismas medidas que el primero con la diferencia de que la tapa está compuesta de dos partes: la parte superior, la conforma un disco macizo, al que se le abrieron cuatro orificios de 1/4" de diámetro en la periferia del mismo, adicionalmente tiene acoplado un termopozo que sirve de soporte para la termocupla; la parte inferior consiste, de igual forma, de un disco macizo, al cual posee un orificio concéntrico de diámetro igual al tubo del cuerpo del reactor y cuatro orificios de 1/4" de diámetro cuadrados de tal forma que coinciden con la parte superior de la tapa.

La planta también cuenta con dos hornos metálicos, cilíndricos, rellenos de material refractario, lo que permite la operación en paralelo realizando al mismo tiempo la reacción y la reducción del catalizador (García, 2009).

Esta sección del sistema puede ser observada en el esquema que se mostró en la Figura N° 4 en recuadro enmarcado por las líneas segmentadas de color rojo. Los componentes de este bloque se observan en la Figura N° 8 que se presenta a continuación.



(a)



(b)

Figura N° 8. Reactores. (a) Reactor tipo flange . (b) Reactor tipo rosca. (García, 2009)

Bloque de separación

En la reformación autotérmica de metano, el agua, se tiene como reactivo y como producto, es por ello que luego de la reacción se hace pasar la mezcla a través de una serie de equipos destinados a extraer al máximo el contenido de agua. Estos equipos lo conforman en primer lugar un condensador que opera a contracorriente, usando como refrigerante agua proveniente de un baño térmico siendo esta suministrada al equipo, por medio de de mangueras de goma de 1/4" de diámetro. Luego de que la mezcla es enfriada, pasa al separador flash donde finalmente se separa el agua de los demás gases provenientes de la reacción. En la Figura N° 9 se puede observar el sistema de separación que se encuentra en la planta.

A la salida del separador flash se encuentra una válvula de tres vías que permite llevar la corriente al burbujometro o a la válvula de inyección al sistema de análisis.

Éste bloque de separación puede observarse en la Figura N° 4 , delimitado por el recuadro de líneas segmentadas de color amarillo (López, 2008).

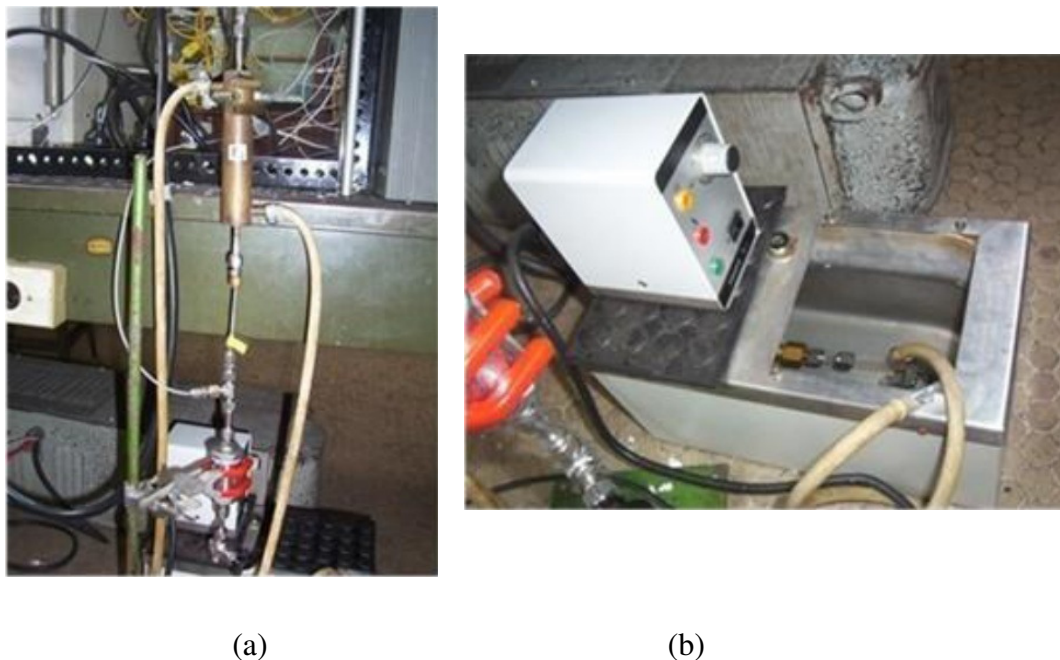


Figura N° 9. Bloque de separación. (a) Condensador y separador flash . (b) Sistema de enfriamiento. (García, 2009)

Bloque de análisis

El sistema de análisis está conformado por un cromatógrafo de gases, el cual posee una columna empacada Carbosieve SII, de 1/4" de diámetro y una longitud de 6 pies, un detector de conductividad térmica (TCD) utilizando como gas de arrastre Argón de ultra alta pureza. Adicionalmente la planta posee una válvula de inyección automática permite constantemente suministrar una cantidad fija de muestra al equipo. Al finalizar el análisis de la muestra, la información es llevada a un CPU mediante un sistema de adquisición de datos y así facilitar su posterior análisis. La Figura N° 10 muestra el sistema anteriormente descrito (Becerra, 2008).

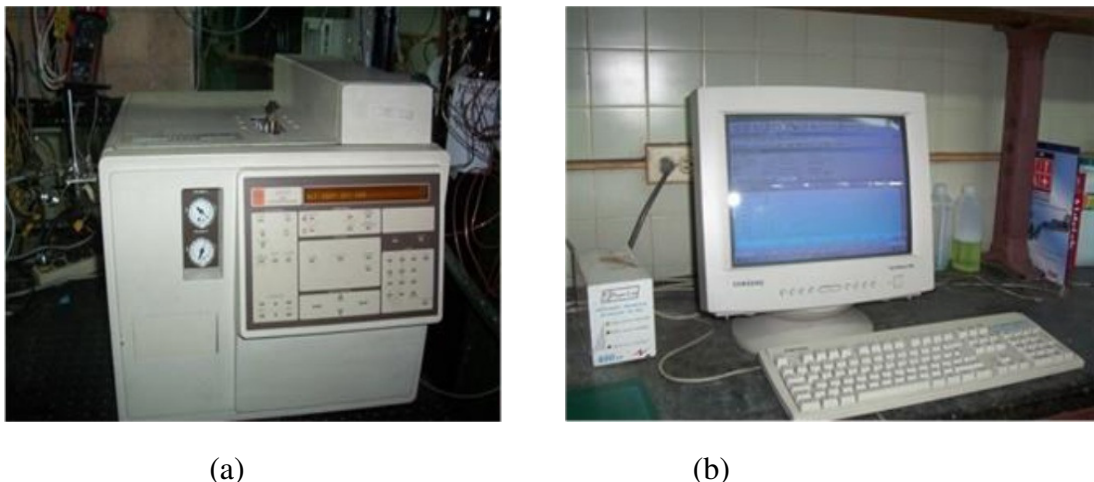


Figura N° 10. Sistema de análisis. (a) Cromatógrafo Varian 3300 . (b) Procesador. (García, 2009)

Adicionalmente a las secciones descritas, la planta también cuenta con un sistema de ventilación con la finalidad de garantizar las concentraciones de Monóxido de Carbono, producido por el proceso de reformación autotérmica de metano, el cual es un gas letal a concentraciones elevadas. El sistema consta de un extractor plástico que succiona los gases de la zona de trabajo y los lleva al sistema de extracción principal a través de un ducto de plástico de 8" de diámetro. Este está dispuesto de forma tal que garantiza las concentraciones permitidas por las normas COVENIN, en especial debido al hecho de que el recinto en donde se encuentra la planta es un espacio cerrado (García, 2009).

Problemas Operacionales en la Planta de Evaluación de catalizadores del laboratorio de Refinación y Petroquímica en la Escuela de Ingeniería Química

Debido a que la planta de evaluación de catalizadores no se encuentra automatizada en su totalidad y dada las elevadas temperaturas y la naturaleza de los componentes con los que se trabaja, la seguridad es de gran importancia y en especial el conocimiento del operario de la planta. A través del desarrollo de los diferentes proyectos, para la evaluación de catalizadores, se han detectado aspectos importantes

en los que la persona a cargo de la operación de la planta debe tener presente en todo momento y así evitar situaciones peligrosas que pueden llegar a ser catástrofes.

Entre los problemas operacionales se tiene:

- Cercanías a límites de explosividad en las mezclas gaseosas.
- No disposición de la termocupla que mide la temperatura en el reactor.
- Emisiones de gases nocivos.
- Daños a los equipos por mala operación de los mismos.
- Fallas eléctricas.
- Vaciado del cilindro del gas diluyente de la mezcla.

Debido a estos inconvenientes y a las consecuencias que pueden traer los mismos, hasta el momento se ha implementado un protocolo de revisión, puesta en marcha y parada de la planta, el cual no es más que una serie de pasos que se realizan antes de iniciar las pruebas de forma de garantizar el buen funcionamiento de la planta. Esta serie de pasos a seguir, son enseñados al estudiante siendo esto el entrenamiento del mismo para la operación de la planta.

La puesta en marcha de la planta comienza haciendo una revisión de las fugas en cada una de las secciones de la planta, comenzando con las bombonas, pasando por los controladores de flujo, los reactores y hasta llegar al inyector del cromatógrafo. Para realizar esta revisión, la planta posee válvulas que permiten tanto aislar cada sección como desviar los flujos a un burbujómetro para que estos sean medidos y corroborar si la cantidad mostrada por los controladores es realmente la que está pasando por el sistema. Seguidamente se verifica el funcionamiento de los reóstatos, los controladores, el posicionamiento de los distintos instrumentos de monitoreo de la variables de la planta, la carga del reactor con lecho catalítico y el sellado del mismo y finalizando con la revisión y limpieza del cromatógrafo.

SOFTWARE DE ENTRENAMIENTO

En términos de seguridad, la prevención es la mejor estrategia para evitar accidentes, por lo tanto, en cuanto a operación de plantas químicas, el conocimiento es de gran

importancia, ya que no sólo permite saber con qué se trabaja sino también aporta información acerca de cómo lidiar con la situación y evitar que se transforme en catástrofe. Dado a que el conocimiento es tan importante, la capacitación del personal se hace necesaria para cualquier empresa o planta con el fin de proteger a sus trabajadores y equipos.

La capacitación de personal involucra una serie de aspectos tales como tiempo, dinero y horas hombre calificadas, para así garantizar que los conocimientos impartidos sean lo más eficientemente transmitidos. Actualmente, no todas las empresas disponen en su totalidad de los elementos requeridos para que el entrenamiento sea el más adecuado posible, es por esto que se han dirigido a el uso de alternativas, apoyándose en las diferentes herramientas computacionales del mundo moderno.

Para el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado, el software de entrenamiento a diseñar se realizará utilizando como herramientas computacionales, Matlab® y LabVIEW que a continuación se hará una breve descripción de cada uno.

MATLAB® es un lenguaje computacional de alto nivel con un ambiente interactivo para el desarrollo de algoritmos, visualización y análisis de datos. El uso de Matlab® permite resolver problemas técnicos y computacionales con mayor rapidez que con los lenguajes tradicionales como C++ y Fortran. El software permite el uso de una gran variedad de aplicaciones, incluyendo procesamiento de imágenes y señales, comunicaciones, diseño de control, pruebas y mediciones, modelado financiero y análisis e incluso biología computacional.

Adicionalmente el software provee un gran número de aplicaciones para documentar y compartir el trabajo, haciendo posible la integración de su código con otros lenguajes y aplicaciones para así distribuir las creaciones en Matlab® a fuentes externas. (Mathworks, 2010)

Entre las características claves que posee Matlab® se tienen las siguientes:

Características principales

- Lenguaje de alto nivel computacional.
- Ambiente para desarrollo de código, archivos y datos.
- Herramientas interactivas para exploración, diseño y solución de ecuaciones.
- Funciones matemáticas de álgebra lineal, estadística, análisis Fourier, filtrado, optimización e integración numérica.
- Funciones de graficación y visualización de datos 2-D y 3-D.
- Herramientas para crear interfaz gráfica de usuario personalizada.
- Funciones para la integración de algoritmos hecho en Matlab® con lenguajes y aplicaciones externas como C, C++, Fortran, Java, COM y Microsoft Excel.

LabVIEW es un entorno de programación gráfica usado por ingenieros e investigadores para desarrollar sistemas sofisticados de medida, pruebas y control usando íconos gráficos e intuitivos simulando un diagrama de flujo. LabVIEW ofrece una integración con miles de dispositivos de hardware y brinda una gran cantidad de bibliotecas integradas para análisis avanzado y visualización de datos.(National Instruments, 2010). Dado a su gran versatilidad se hace idónea para la elaboración del software de entrenamiento que es el objetivo del presente Trabajo Especial de Grado.

Características Principales

- Rápida programación.
- Integración con hardware.
- Análisis avanzado.
- Varios enfoques de programación.
- Interfaces de usuario profesionales.
- Programación multinúcleo.

Simulación en Procesos Químicos

La simulación en general se refiere al uso de computadoras y herramientas computacionales para la representación de sucesos reales. El avance de las computadoras en el tiempo ha permitido que cada vez se presten más para llevar a cabo estas tareas, debido a que poseen la característica de realizar cálculos velozmente luego de ser programada. Almacena, manipula y da acceso rápido a enorme cantidad de información. Como consecuencia del avance de las computadoras, se ha logrado cubrir la brecha existente entre los métodos precomputadora y los algoritmos numéricos aplicados a los distintos campos de la ingeniería, incluyendo a la ingeniería química y a los procesos químicos. (Scenna y Col. 1999)

Para el año 1974 se conoce el primer simulador de procesos químicos de nominado FLOWTRAN, que sirvió de base para el desarrollo de diferentes simuladores comerciales de la actualidad como por ejemplo SPEED UP, ASPEN PLUS, PRO II, HYSYSM, HYSYS, CHEMCAD. Cada uno con características particulares, lo que hace importante conocer cómo se clasifican en función de su estructura y forma de abordar la resolución de los diferentes procesos presentes en la actualidad.

La clasificación de los métodos de simulación y puntos subsiguientes se basan en la estructura planteada en la bibliografía realizada por Scenna y colaboradores en el año 1999.

Clasificación de los métodos de simulación

Las herramientas de simulación pueden clasificarse según diversos criterios, por ejemplo, según el tipo de procesos (batch o continuo), si involucra el tiempo (estacionario o dinámico), si maneja variables estocásticas o determinísticas, variables cuantitativas o cualitativas, etc.

A continuación se expondrán brevemente las características de los distintos tipos de herramientas de simulación generalmente utilizadas.

- Simulación cualitativa y simulación cuantitativa

La simulación cualitativa tiene por objeto principalmente el estudio de las relaciones causales y las tendencias temporales cualitativas de un sistema, así como también la propagación de perturbaciones a través de un proceso dado. Entre los campos de aplicación de este tipo de simulación se encuentran el análisis de tendencias, supervisión y diagnóstico de fallas, análisis e interpretación de alarmas, control estadístico de proceso, entre otros.

La simulación cuantitativa, en cambio, es aquella que describe numéricamente el comportamiento de un proceso, a través de un modelo matemático del mismo. Para ello se procede a la resolución de los balances de materia, energía y cantidad de movimiento, junto a las ecuaciones de restricción que imponen aspectos funcionales y operacionales del sistema. La simulación cuantitativa abarca la simulación en estado estacionario y la simulación en estado dinámico.

- Simulación estacionaria y simulación dinámica

La simulación en estado estacionario implica resolver los balances de un sistema sin involucrar la variable temporal, por lo que el sistema de ecuaciones reflejará en el modelo las variaciones de las variables de interés con las coordenadas espaciales, que dependiendo de la naturaleza del cambio de dicha variable en el espacio, el modelo deberá resolver ecuaciones diferenciales ordinarias o parciales.

Por otra parte, y como su nombre lo indica, la simulación dinámica plantea los balances en su dependencia con el tiempo, ya sea para representar el comportamiento de equipos batch, o bien para analizar la evolución que se manifiesta entre dos estados estacionarios para un equipo o una planta completa. En este caso, el modelo matemático estará constituido por un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias cuya variable diferencial es el tiempo. En caso contrario, se deberá resolver un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, abarcando tanto las coordenadas espaciales como la temporal (parámetros distribuidos).

Desde el punto de vista de los fenómenos o sistemas que se estudian, la simulación puede también clasificarse en determinística o estocástica.

- Simulación determinística y simulación estocástica

Se considera modelo determinístico aquél en el cual las ecuaciones dependen de parámetros y variables conocidas con certeza, es decir que no existe incertidumbre ni leyes de probabilidades asociadas a las mismas. En cambio en modelo estocástico, como su nombre lo indica, ciertas variables estarán sujetas a la incertidumbre, que podrá ser expresada por funciones de distribución de probabilidad.

Una vez conocida la clasificación del simulador que se desea diseñar, es importante definir su arquitectura antes de comenzar a programar, y esta se basa en el enfoque que posee el modelo matemático que lo constituye.

Arquitectura de Simuladores en Procesos Químicos

Los simuladores de procesos pueden dividirse en los siguientes tipos según la filosofía bajo la cual se plantea el modelo matemático que representa el proceso a simular:

- Simuladores globales u orientados a ecuaciones

Bajo este enfoque se plantea el modelo matemático que representa al proceso construyendo un gran sistema de ecuaciones algebraicas que representa a todo el conjunto o planta a simular. De esta forma el problema se traduce en resolver un gran sistema de ecuaciones algebraicas, por lo general altamente no lineales.

- Simuladores secuenciales modulares

Los simuladores secuenciales modulares se basan en módulos de simulación independientes que siguen aproximadamente la misma filosofía que las operaciones unitarias, es decir, cada equipo: bomba, válvula, intercambiadores, etc.; son modelados a través de expresiones específicas de cada uno y además, el sentido de la información coincide con el "flujo físico" en la planta. En esta filosofía se tiene como ventaja el hecho que cada sistema de ecuaciones es resuelto con la metodología adecuada para el mismo, ya que es posible analizar bajo todas las circunstancias

posibles, el comportamiento del método de resolución propuesto, esto es sistemas ideales, no ideales, distintas variables, etc.

Dado que el interés principal de este Trabajo Especial de Grado es diseñar un software para una planta escala banco de reformado de metano de evaluación de catalizadores y teniendo en cuenta la forma en la que está estructurada la misma, ésta posee las características de un simulador con filosofía de un simulador secuencial modular, cuya estructura se explicará a continuación.

Estructura de un Simulador Secuencial Modular en Estado Estacionario

Una de las características más importantes al momento de realizar o analizar un software es el conocimiento de su estructura, ya que esta difiere según la aplicación y el contenido del mismo. Para un simulador en Estado Estacionario es posible identificar tres componentes principales en su estructura:

- Bloque de Lógica Central del simulador

De forma general comprende la administración de los diferentes procesos a ejecutarse para lograr la simulación de un proceso dado. Debe resolver el diagrama de flujo y decidir si es de forma lineal o existen elementos que requieren otras estrategias para su resolución como lo son los reciclos. Asimismo, se encarga de seleccionar sobre cuales variables deberá iterarse y determinar el orden en que las ecuaciones serán resueltas, así como también tomar una acción si se ha cumplido el criterio de convergencia previamente establecido. Es decir, determina el algoritmo a seguir para la resolución de la simulación, teniendo en cuenta el orden de los equipos presentes en el diagrama de flujo y determina si se llegó a una solución al cumplir con la tolerancia o a un criterio definido por el usuario o programador.

Esta sección a su vez también posee una estructura interna que está definida por una sección de entrada, sección de salida de resultados y finalmente la lógica central de administración. Esto con el fin de delimitar la entrada y salida de datos, de la parte de lógica de cálculo y resolución de la simulación. La sección entrada se encarga de la adquisición de los datos, determinando la fuente de los mismos e identificando cada

variable de modo tal que la sección de cálculo pueda distinguir y utilizar de manera correcta cada una de ellas. Mientras que la sección de salida es donde se ordena, guarda y se presentan los datos obtenidos de la simulación al usuario, bien sea de forma de tablas, gráficos o utilizando herramientas gráficas y animaciones para ilustrar de forma más amigable la información al usuario.

- Bloque de estimación de propiedades fisicoquímicas

La estimación de las propiedades fisicoquímicas al momento de resolver cualquier tipo de operación unitaria o proceso químico es de gran importancia, debido a que a lo largo de una simulación se presentan cambios de condiciones como presión y temperatura, cambios de fase e incluso cambios en la composición que afectan el comportamiento de cada fluido y las propiedades que estos presentan. Por lo tanto es indispensable que exista una sección en donde se realicen la estimación de cada una de las propiedades, ya que las ecuaciones que modelan a los diferentes equipos son funciones de estas propiedades, además de ser indispensables para garantizar que los resultados obtenidos representan lo que se desea simular.

- Bloque de módulos de equipos

Engloba cada una de las ecuaciones y expresiones matemáticas que resuelven los balances de masa y energía de los equipos y cada una de las operaciones unitarias presentes en la simulación, apoyándose en las estimaciones de las propiedades fisicoquímicas efectuadas en el bloque anterior para así tener en su totalidad los parámetros necesarios y aplicar los métodos de resolución del modelado.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta la metodología experimental que se empleará para cumplir los objetivos planteados en éste Trabajo Especial de Grado.

ESTABLECIMIENTO DE MODELOS MATEMÁTICOS Y DOCUMENTACIÓN DEL PROCESO DE REFORMADO DE METANO

Se realizó la documentación necesaria para la comprensión de las operaciones unitarias que conforman a una planta escala banco de reformado de metano y de esta forma se establecieron los modelos matemáticos que la rigen, basándose en los principios de conservación, como es el caso del vaciado de los cilindros que contienen los gases de reacción, los mezcladores, el saturador, el condensador y tambor flash. Para realizar la selección del modelado se establecieron dos parámetros que permitieron delimitar la elección:

- Se consideró Gas ideal con mezcla ideal, para cada una de las secciones y equipos de la planta.
- El modelo contempló ecuaciones que no requieran métodos numéricos complicados para su resolución.

En cuanto al reactor se implementó un modelo fenomenológico, que ha sido reportado por Larentis y colaboradores (2001). Esto se debe a que el modelado no sólo se obtiene a partir de balances sino también a través de fenómenos observados al emplear un determinado tipo de catalizador en la reacción.

El modelo empírico presentado para el reactor y desarrollado por Larentis y colaboradores (2001) es el siguiente:

- Conversión de metano

$$C_{CH_4} = (86,735 \pm 1,519) + (14,600 \pm 1,070) * (O_2/CH_4) + (-3,055 \pm 1,070) * (GHSV) + (18,818 \pm 0,948) * (TEMP) + (3,316 \pm 1,310) * (O_2/CH_4) * (GHSV) + (-6,914 \pm 1,536) * (O_2/CH_4)^2 + (-13,313 \pm 1,617) * (TEMP)^2$$

Ecuación (8)

Donde:

C_{CH_4} : Conversión de metano (%)

O_2/CH_4 : Relación de alimentación de Oxígeno/Metano (mol/mol)

GHSV: Velocidad Espacial (h^{-1})

TEMP: Temperatura ($^{\circ}C$)

- Selectividad del Monóxido de Carbono

$$S_{CO} = (39,460 \pm 0,730) + (5,978 \pm 0,891) * (O_2/CH_4) + (-2,404 \pm 0,514)(GHSV) + (13,062 \pm 0,456) * (TEMP) + (2,502 \pm 0,630) * (O_2/CH_4) * (GHSV) + (1,640 \pm 0,630) * (GSHV) * (TEMP) + (-3,897 \pm 0,739) * (O_2/CH_4)^2 + (-10,152 \pm 0,777) * (TEMP)^2 + (-3,687 \pm 1,091) * (GSHV)^2 * (O_2/CH_4)$$

Ecuación (9)

Donde:

S_{CO} : Selectividad del Monóxido de Carbono (%)

O_2/CH_4 : Relación de alimentación de Oxígeno/Metano (mol/mol)

GHSV: Velocidad Espacial (h^{-1})

TEMP: Temperatura ($^{\circ}C$)

- Relación Hidrógeno/Monóxido de Carbono

$$H_2/CO \text{ ratio} = (1,291 \pm 0,049) + (-0,451 \pm 0,030) * (TEMP) + (-0,112 \pm 0,042) * (O_2/CH_4) * (GSHV) + (-0,142 \pm 0,042) * (GSHV) * (TEMP) + (0,109 \pm 0,049) * (O_2/CH_4)^2 + (0,405 \pm 0,052) * (TEMP)^2 + (0,167 \pm 0,042) * (TEMP)^2 * (GSHV)$$

Ecuación (10)

Donde:

$H_2/CO \text{ ratio}$: Relación Hidrógeno/Monóxido de Carbono (%)

O_2/CH_4 : Relación de alimentación de Oxígeno/Metano (mol/mol)

GHSV: Velocidad Espacial (h^{-1})

TEMP: Temperatura ($^{\circ}C$)

DESARROLLO DE LA SIMULACIÓN DE LA PLANTA EN ESTADO ESTACIONARIO

Posterior al estudio y análisis de la planta de reformación de metano y luego de haber establecido los modelos matemáticos de los diferentes procesos de la misma, se realizó la simulación en estado estacionario haciendo uso de las herramientas computacional Matlab®, de manera de validar los modelos matemáticos. Esta validación se realizó comparando datos de la simulación con la experimental ya existente de los diferentes proyectos en la planta.

La validación se realizó introduciendo al programa Matlab® los valores de entrada de los datos experimentales (relaciones molares y temperatura) obteniendo su correspondiente valor de salida (composición de gases a la salida del reactor), seguidamente se graficó ambos y determinó la desviación de los valores del modelado con respecto a los experimentales. Para realizar esta validación se crearon vectores en Matlab de forma tal de evaluar este en cada una de las funciones mediante el uso de ciclos "FOR" y generar un vector resultado que luego fue comparado con los valores experimentales y determinar la desviación.

Para que el software cumpla con los objetivos para los cuales se desea, se acepta un modelo como válido si la desviación es menor al 20%. El cual es un valor usualmente considerado como aceptable por los investigadores que han utilizado la planta.

En el caso de que la desviación superara el valor establecido como aceptable, hubiese sería necesario realizar modificaciones al modelo y validar nuevamente hasta que la desviación se encuentre dentro del intervalo de aceptación.

El software presenta una arquitectura como la de un simulador modular secuencial en estado estacionario, la cual fue citada anteriormente en el Marco Teórico, adicionando niveles de acceso al programa y al código, como el nivel de instructor y el nivel de operador, permitiendo así restringir el acceso a la manipulación y modificación de las ecuaciones que conforman el modelo. Asimismo, el código de programación del simulador se encontrará completamente documentado de forma de dar continuidad al proyecto en el futuro.

Cabe destacar que la programación del modelo debe realizarse de forma lógica, secuencial y ordenada, de manera de que sea fácil de comprender y modificar para facilitar los demás pasos en el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado y posterior uso como herramienta de adiestramiento en la planta de evaluación de catalizadores de reformado de metano.

DESARROLLO DE LA SIMULACIÓN DINÁMICA DE LA PLANTA

Al finalizar la elaboración de la simulación en estado estacionario y haber validado los modelos matemáticos, se realizó la simulación en estado dinámico de la planta tomando en cuenta las variables y los parámetros del proceso en función del tiempo incluyendo las perturbaciones que se presentan y utilizando el software LabVIEW de National Instruments, habiendo previamente exportado la simulación en estado estacionario desde Matlab[®]. La simulación dinámica comprende la recreación de situaciones peligrosas como cercanías a límites de explosividad por incumplimiento de relaciones molares en la mezcla de alimentación al reactor por parte del inerte (Argón) y el Oxígeno, así como también el no disponerse dentro del reactor de una

termocupla que mida su temperatura. Todo esto con el fin de entrenar y capacitar al usuario a tomar las acciones correctas y evitar accidentes durante la utilización de la planta.

Para la elaboración de la simulación dinámica de la planta en LabView se utilizó un ciclo While (While Loop) en donde se encontraban diversos bloques de formula (Formula Node), paso de variables con Variables Globales, Case Structures para condicionales, Clusters para agrupar los paneles y property node para habilitar y deshabilitar botones, así como también hacer el parpadeo de las alarmas.

La simulación dinámica debe poder representar en tiempo real de operación de la planta, pero a su vez debe tener la posibilidad de modificar la velocidad con la que se efectúan los procesos de forma tal que sea posible estudiar varias veces en una sesión de trabajo la operación completa de la planta, ya que en la realidad toma varias horas la puesta a punto de la misma.

DISEÑO DE UN MÓDULO DE INTERFÁZ USUARIO-SIMULACIÓN

Para el diseño del módulo de interacción con el usuario se integró, a la simulación dinámica de la planta, un sistema de verificación de las variables más importantes con el fin de generar un reporte del desempeño del usuario durante la sesión de entrenamiento. A su vez se implementaron recomendaciones acerca de la metodología a seguir de acuerdo a la situación presentada para brindar al estudiante toda la información necesaria en caso de una eventualidad y evitar accidentes.

Este módulo se adicionó al software una vez que la simulación dinámica de la planta se completó en su totalidad, debido a que para poder realizar el monitoreo de las variables y mostrar las recomendaciones de acciones a seguir, es necesario asegurarse de que cada una de las variables involucradas en el proceso se comporta de forma acorde con los principios de conservación, termodinámica y cinética por los cuales se rige.

La forma de evaluar el desempeño del usuario se realizará la verificación de las variables que influyen directamente sobre los posibles problemas operacionales en la planta de evaluación de catalizadores y dependiendo de la naturaleza de la misma se le asignará a la simulación un valor booleano o continuo, siendo booleano por ejemplo el haber colocado la termocupla en el horno o no. Mientras que para las variables continuas se medirá el tiempo que se mantienen dichas variables fuera de los límites de riesgo, como en el caso de la concentración de inerte en la mezcla para evitar cercanías a límites de explosividad.

Para efectuar la evaluación del desempeño se crearon vectores (Arrays) dentro del ambiente de LabView de forma de comparar las acciones con otro vector modelo y poder asignar una puntuación mediante ciclos "FOR".

ELABORACIÓN DEL MANUAL DE USUARIO DEL SOFTWARE DE ENTRENAMIENTO

Se elaboró una guía que contiene instrucciones acerca de la operación del software de simulación de la planta de reformación de metano con el propósito de que el estudiante en entrenamiento y el facilitador obtengan los conocimientos necesarios para operar el software de forma adecuada.

El manual se elaboró de forma sencilla a fin de cumplir el objetivo de continuidad del proceso, debido a que la herramienta del software tiene la finalidad de brindar al estudiante el entrenamiento que requiere sin la presencia constante de un profesor o facilitador.

Entre los aspectos que conforman el manual se encuentran los siguientes:

- Introducción

Contempla una breve explicación del objetivo del programa, sus características e información de los creadores.

- Interface gráfica del programa

Contiene la explicación de cada uno de los elementos que se encuentran en cada una de las ventanas de la interface gráfica del programa que simulará a la planta de evaluación de catalizadores.

- Resolución de problemas

Esta sección incluye las posibles soluciones que a problemas de programación que se puedan generar durante la sesión de entrenamiento.

CAPITULO IV

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir del procedimiento experimental, con sus respectivos análisis. Los resultados se presentan de acuerdo al cumplimiento de los objetivos específicos planteados para este Trabajo Especial de Grado, tal como se muestra a continuación.

ESTABLECIMIENTO DE MODELOS MATEMÁTICOS Y VALIDACIÓN DE LOS MISMOS

Para realizar el establecimiento del modelo matemático que rige a la planta de evaluación de catalizadores y a cada una de las operaciones unitarias que la conforman, se efectuó una separación por bloques y una identificación de los procesos en cada una de estas, para llevar a cabo la documentación necesaria y definir el modelo.

- Bloque de alimentación

En este bloque se encuentra el vaciado de los cilindros de gas de cada uno de los gases de reacción de la planta. El modelo del vaciado se realizó ajustando datos de presión interna del cilindro obtenidos en el laboratorio en función del flujo de salida y el tiempo de vaciado. Este ajuste se realizó para el cilindro de Argón y mediante el uso del método general de mínimos cuadrados para el ajuste de datos experimentales a una función dada, se seleccionó este método dado que no presenta restricciones en cuanto al tipo de función del ajuste (Carnahan, B. 1969). La expresión matemática resultante se presenta en la siguiente ecuación (Ecuación 11).

$$P = A + B * F * t \quad \text{(Ecuación 11)}$$

Donde:

P: Presión interna del cilindro (psig)

F: Flujo volumétrico de salida (ml/min)

t: Tiempo (min)

B: Coeficiente (psig/ml)

A: Coeficiente (psig)

El Gráfico N°1 presenta la comparación de los datos experimentales con el ajuste realizado para el vaciado del cilindro.

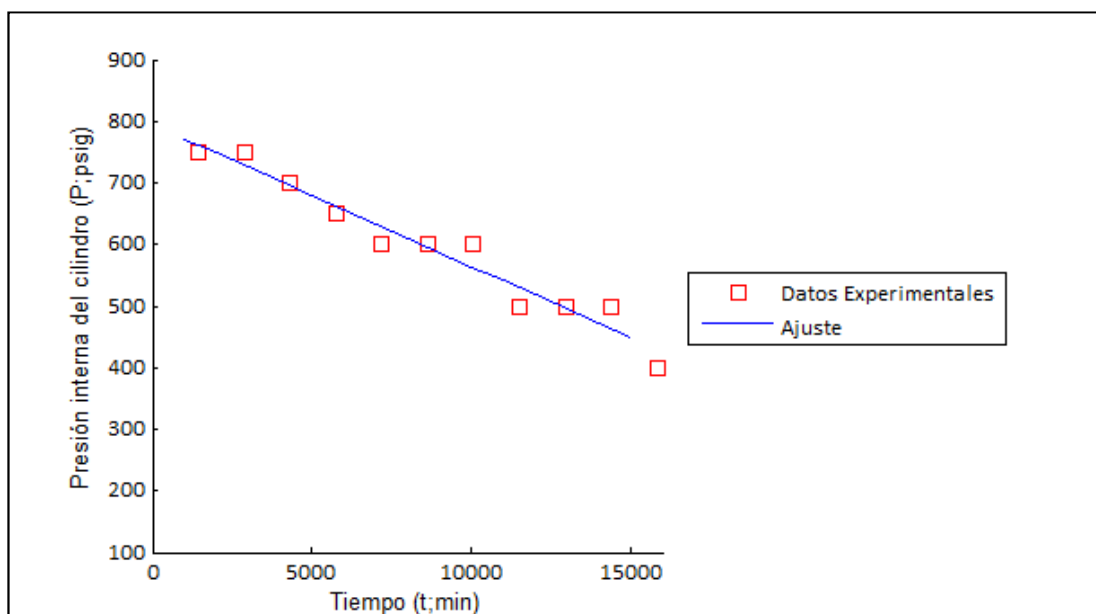


Gráfico N° 1. Presión interna del cilindro de gas en función del tiempo

El ajuste de los datos para el vaciado del cilindro reportó un aproximación de 96% ($r^2=0,96$) con respecto a los datos provenientes de las mediciones realizadas en la planta, proporcionando así una aproximación aceptable para el desarrollo del software de entrenamiento.

- Bloque de preparación de los reactivos

Para esta sección de la planta se encuentra en primer lugar los mezcladores de gases. Debido a que en la planta no cuenta con un sistema de adquisición de datos para estos equipos, fue necesario establecer un modelo teórico, que para el cual se hicieron las siguientes suposiciones:

1. Mezcla ideal de gases ideales.

2. Presión de salida de los mezcladores es igual al mayor valor de presión de las corrientes de entrada.

Tomando en cuenta las suposiciones anteriores y lo consultado en la bibliografía (Smith y Van Ness. 2001) el modelo de los mezcladores queda representado por las expresiones (Ecuación 12) y (Ecuación 13).

$$n_i = \frac{P_i * F_i}{R * T} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde:

n_i : Flujo de moles de la especie i (lbmol/min)

P_i : Presión de la especie i (psi)

F_i : Flujo volumétrico de i (pie³/min)

R : Constante de los gases (psi.pie³/lbmol.°R)

T : Temperatura de la mezcla (°R)

$$n_{mezcla} = \sum_{i=1}^n n_i \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde:

n_{mezcla} : Flujo molar de la mezcla (lbmol/min)

Adicionalmente a los mezcladores, el bloque de preparación de los reactivos incluye al saturador, el cual proporciona la cantidad de vapor de agua a la mezcla de reacción en el caso de que la adición de vapor de agua sea necesaria. Para este equipo se utilizó la ley de Raoult (Smith y Van Ness. 2001) debido a la existencia de una sola especie condensable en la mezcla, como lo es el agua. La ecuación N° 14 representa la ley de Raoult aplicada a este sistema.

$$P_i^V = Y_i * P \quad (\text{Ecuación 14})$$

Donde:

P_i^V : Presión de Vapor de la especie condensable (mmHg)

Y_i : Composición de vapor de la especie condensable (adim)

P: Presión de la mezcla (mmHg)

Para determinar la presión de vapor del agua en la mezcla se utilizó la ecuación de Antoine (Felder y Rousseau. 2004), la cual se describe a continuación (Ecuación 15).

$$\log_{10} P_{H_2O}^v = A - \frac{B}{T+C} \quad (\text{Ecuación 15})$$

$$A = 7,96681$$

$$B = 1668,21$$

$$C = 228,0$$

Donde:

$P_{H_2O}^v$: Presión de vapor de agua a una T dada (mmHg)

A, B, C: Constantes de Antoine para el agua en el rango de Temperatura de 60 a 150 °C.

Bloque de reacción

El bloque de reacción contempla el reactor y por lo tanto el modelo debe representar cada uno de los cambios que ocurren dentro del reactor para dar lugar a los productos deseados. Como se explicó anteriormente en la sección de Metodología, se tomaron como expresiones matemáticas para conformar el modelo del reactor, las ecuaciones publicadas por Larentis y Col. (2001).

Durante el proceso de validación del modelo, para esta sección, se realizó una revisión de las ecuaciones seleccionadas de la bibliografía, en donde se evaluaron las condiciones de operación del estudio en los polinomios. Al realizar esta evaluación se evidenció que las ecuaciones no reproducían los valores publicados. Debido a esto fue necesario buscar una alternativa y para ello se utilizó método general de mínimos

cuadrados para el ajuste de datos experimentales a una función dada, haciendo uso de la misma estructura de las expresiones matemáticas y de esta forma recalculando los coeficientes. Tanto la publicación como la evaluación de las expresiones y el nuevo ajuste de las funciones, se encuentran en los apéndices A, B y C respectivamente.

Una vez obtenidos los nuevos coeficientes se realizó la comparación de este nuevo ajuste, el cual se denominará como Modelo Propuesto, con los datos experimentales de la planta resultando una desviación de un 10% para la función que representa la variación de la conversión de metano.

Al observar el Gráfico N°2, se aprecia una diferencia entre la función recalculada (Modelo Propuesto) y los datos obtenidos en la planta, pero al ser esta diferencia en promedio de un 10% la ecuación proporciona una buena aproximación a la realidad, además de cumplir con el requisito de validación establecido para el software de entrenamiento. Cabe destacar que el ajuste posee un r^2 en relación a los datos experimentales publicados por Larentis y col. de 93%, y a pesar de que es algo mayor a lo que se considera como aceptable, se encuentra como válido para el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado.

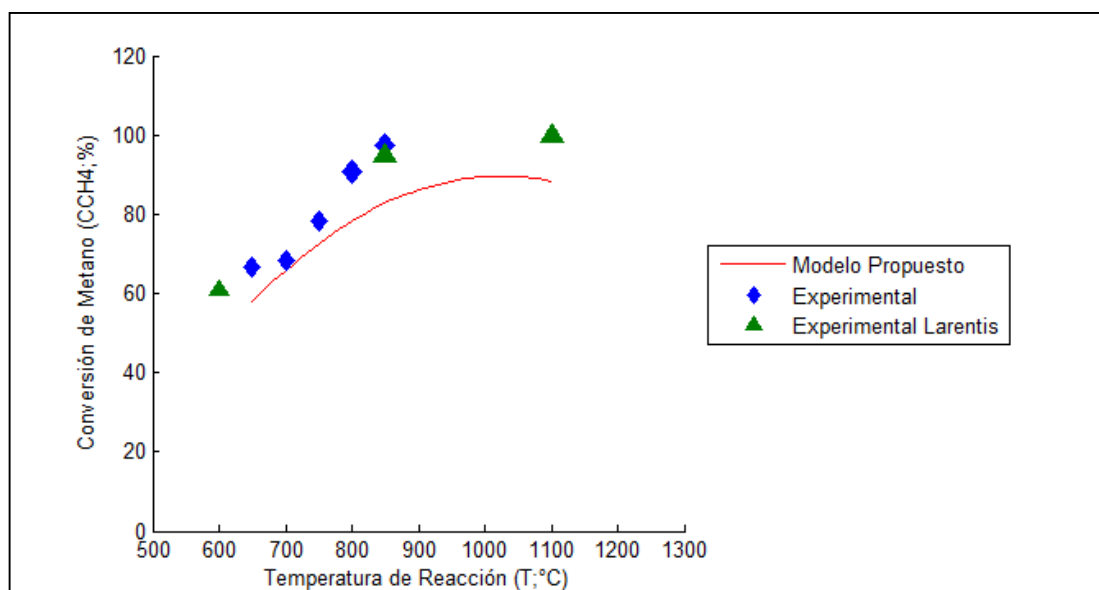


Gráfico N° 2. Conversión de metano en función de la Temperatura de reacción experimental, ajuste Modelo Propuesto y datos experimentales Larentis.

Para la función que describe la relación de H_2/CO se obtuvo lo siguiente:

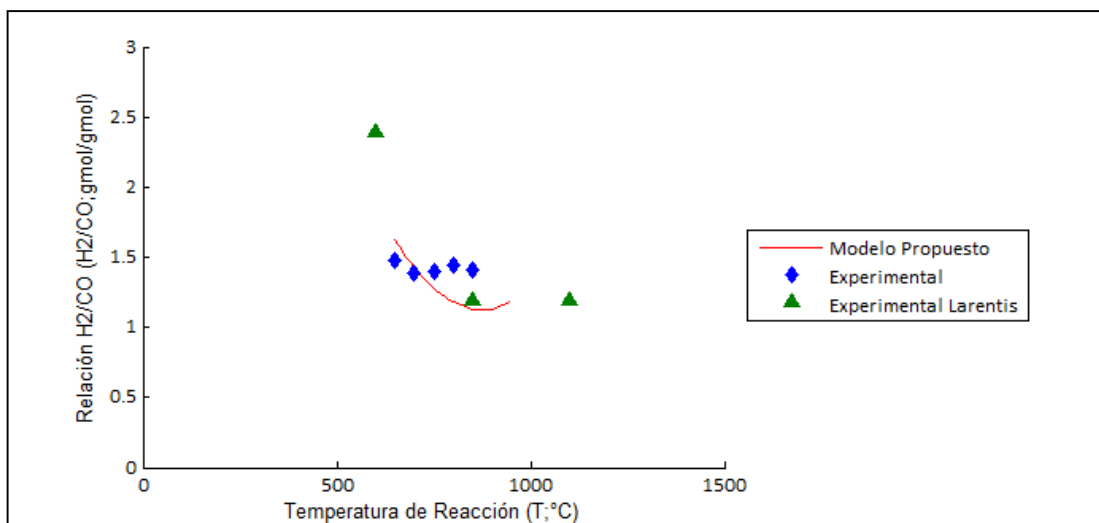


Gráfico N° 3. Comparación de la relación H_2/CO en función de la temperatura de reacción para los datos experimentales, Modelo Propuesto y los datos experimentales Larentis.

Esta función de relación H_2/CO tiene una desviación promedio con los datos provenientes de la planta de 11%, lo que nos brinda un error aceptable. En este caso el modelo propuesto obtuvo un 96% de r^2 en relación a los valores experimentales publicados.

Bloque de separación

Esta sección está conformada por un intercambiador de calor para disminuir la temperatura de los gases de reacción y un separador flash con el objetivo de retirar el agua de la mezcla gaseosa.

El intercambiador de calor se modeló según las ecuaciones de transferencia de calor aplicadas a un intercambiador de doble tubo como se encuentran en la bibliografía (Incropera, F. 1999) y se presentan en la ecuación 16 y 17.

$$Q = U * A * \Delta T m_{log} \quad (\text{Ecuación 16})$$

Donde:

Q: Calor transferido (KJ/s)

U: Coeficiente global de transferencia de calor ($KJ/s.m^2.K$)

A: Área de transferencia de calor (m²)

ΔTm_{log} : Delta de temperatura media logarítmica (K)

$$\frac{1}{U \cdot A} = \frac{1}{h_i \cdot A_i} + \frac{\ln(D_{ext}/D_{int})}{2 \cdot \pi \cdot K \cdot L} + \frac{1}{h_{ext} \cdot A_{ext}} \quad (\text{Ecuación 17})$$

Donde:

h_i : Coeficiente convectivo del fluido interno (W/m².K)

A_i : Área interna de transferencia de calor (m²)

D_{ext} : Diámetro referido al Área externa de transferencia de calor (m)

D_i : Diámetro referido al Área interna de transferencia de calor (m)

K: Coeficiente de conducción (W/m)

L: Longitud del intercambiador (m)

h_{ext} : Coeficiente convectivo del fluido externo (W/m².K)

A_{ext} : Área externa de transferencia de calor (m²)

Además del uso de las ecuaciones, para el modelo del intercambiador, se realizó la medición de las dimensiones del mismo. Se determinó el flujo de agua proporcionado por el baño térmico, midiendo el tiempo en el que se realizaba el llenado de un volumen específico para después promediar los tiempos y obtener el flujo de agua.

Luego de que se ha disminuido la temperatura de los gases de reacción, el vapor de agua contenido en la mezcla se ha condensado y por lo tanto debe ser separado y para esto se dispone de un separador flash en el cual se realizaron suposiciones equivalentes a las del saturador, resultando en el uso de la ley de Raoult como expresión que rige al proceso.

A pesar de que se establecieron condiciones ideales para la selección del modelo de los equipos que constituyen a la planta, en conjunto con el modelo cinético de Larentis, no se observaron desviaciones con respecto a los datos experimentales, que condujeran a la selección de una nueva serie de expresiones matemáticas.

DESARROLLO DE LA SIMULACIÓN DINÁMICA

La simulación dinámica incluye, además de simular el comportamiento de las variables en función del tiempo, la reproducción de situaciones de peligro de forma tal que el usuario aprenda los procedimientos necesarios para evitar accidentes en caso de que se lleguen a presentar. En primer lugar se mostrarán las ventanas más representativas, en cuanto a simulación dinámica se refiere y seguidamente se describirán aquellas que simulan las situaciones peligrosas. Para una explicación más detallada del programa, dirigirse a la sección de apéndices en el Apéndice D, titulado Manual de operación del software de entrenamiento.

La Figura N° 11 presenta la ventana principal del programa la cual está constituida por el diagrama de la planta encerrado en color rojo, el panel principal en azul, el panel secundario de color naranja y el panel de acciones de emergencia dentro del cuadro amarillo.

El diagrama de la planta, contiene cada uno de las secciones que conforman a la misma, además de botones de acceso a ventanas de visualización en donde se puede observar cómo es el cambio de las variables en función del tiempo. Una de las secciones más representativas es la de alimentación, la cual emerge al hacer click sobre la imagen de los cilindros dentro de la ventana principal del software.

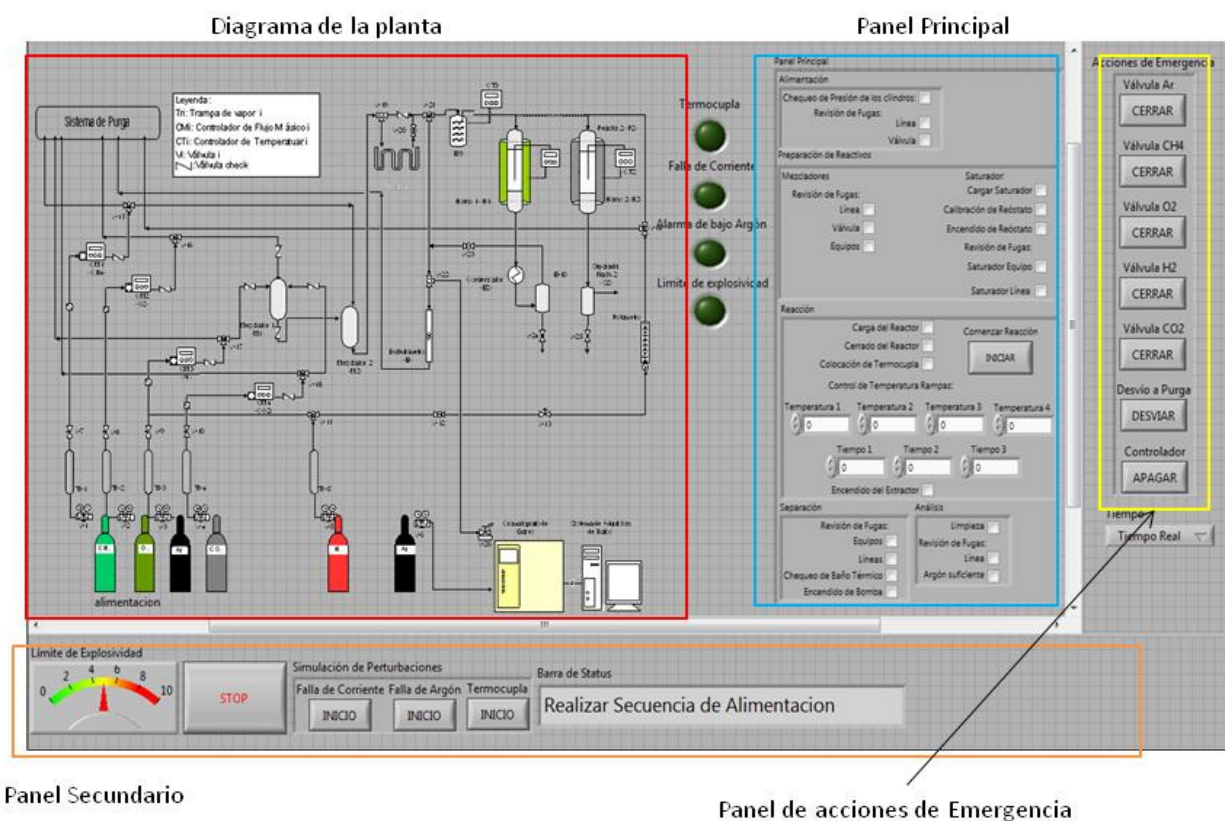


Figura N° 11. Ventana Principal del Programa

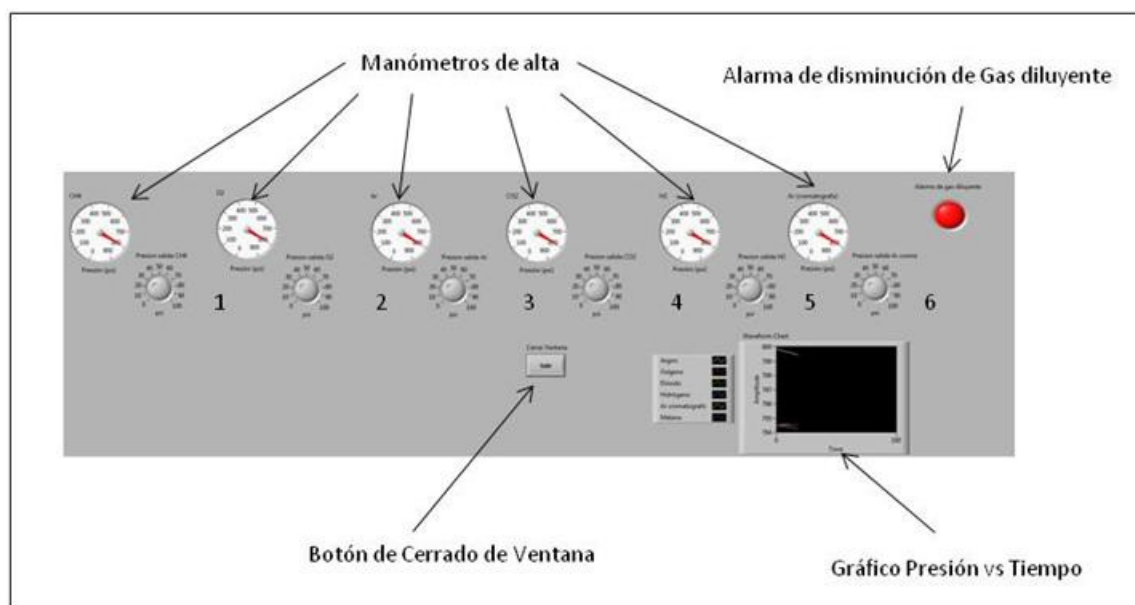


Figura N° 12. Ventana de Alimentación

La Figura N° 12 exhibe el contenido de la ventana de alimentación en donde se puede observar un manómetro de alta presión y un dial para la presión de salida de cada

cilindro , un gráfico de la presión interna de los cilindros en función del tiempo, modelando el vaciado de los mismos, una alarma en caso de que se vacíe el cilindro de gas diluyente y un botón de salida para cerrar la ventana.

Al hacer click en el ícono con forma de reactor, se despliega la ventana del bloque de reacción en donde se observa un gráfico de la temperatura de reacción en función del tiempo, una alarma en caso de que la temperatura se acerque a la de fusión del reactor y una serie de parámetros del controlador, para que éste realice las rampas de temperaturas programables. La Figura N° 13 muestra la ventana del bloque de reacción y sus componentes.

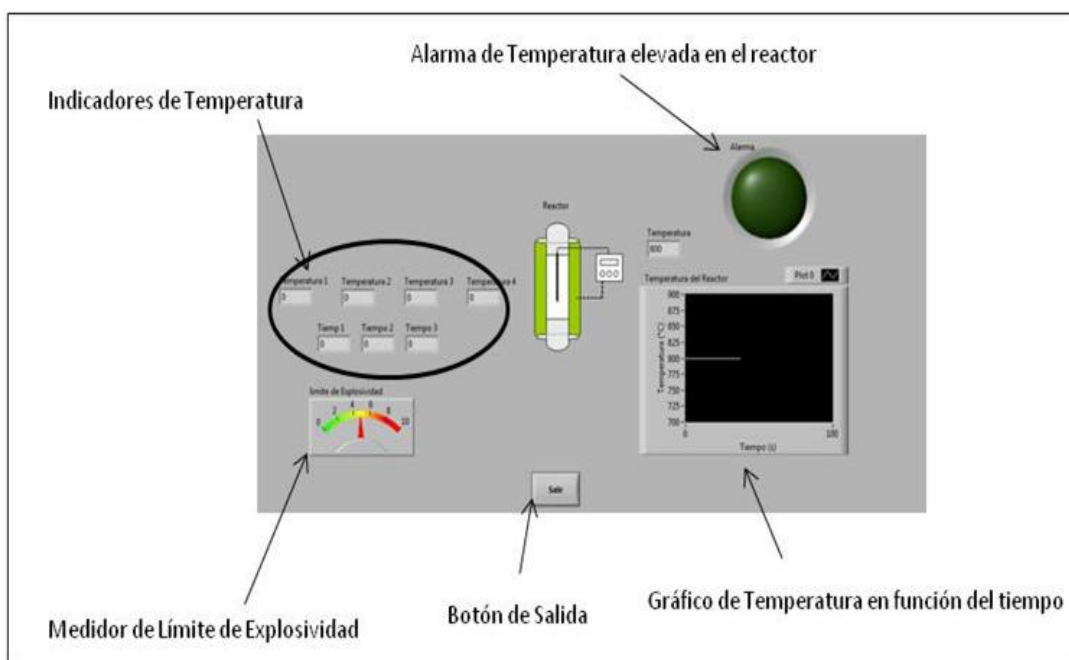


Figura N° 13. Ventana de Reacción

Es importante resaltar que durante la sesión de entrenamiento, algunos de los botones que permiten el acceso a las ventanas se encuentran bloqueados hasta que el usuario realice la actividad que permita el acceso. En la sección de Secuencia de Puesta a punto de la Planta en el manual de operación del Apéndice D, se explica con más detalle las actividades que se deben realizar para activar los botones.

Una vez visualizadas las ventanas que contienen elementos de simulación dinámicos, se continúa con la recreación de las perturbaciones al sistema para generar las situaciones peligrosas.

Dentro de la ventana principal de programa y en la parte inferior, se encuentra un panel que contiene elementos importantes y al alcance del usuario durante toda la sesión de entrenamiento, como lo es el medidor de límite de explosividad, la barra de status que indica la operación a realizar por parte del usuario, y un pequeño panel de perturbaciones. Este último contiene tres botones que al presionarlos inician la recreación de una falla en el sistema. Entre las perturbaciones a simular fueron programados tres escenarios, el primero corresponde a una falla eléctrica en el sistema provocando en la realidad, la deshabilitación de los controladores de flujo evitando así el poder tener en todo momento suficiente gas diluyente y alejar a la mezcla de su límite de explosividad. Al iniciar esta secuencia el usuario es alertado de la situación mediante el encendido de alarmas y éste debe solventar la situación haciendo uso del panel de acciones de emergencia.

La segunda situación programada corresponde al vaciado del cilindro de argón el cual hace que la mezcla se mantenga por debajo del límite de explosividad, provocando una situación de emergencia e igual a la situación anterior, el usuario debe recurrir a las acciones de emergencia para eliminar el peligro.

La última de las perturbaciones incluidas, es la mala colocación de la termocupla del reactor, lo que ocasiona un aumento acelerado de la temperatura debido a no poder alcanzar el setpoint. Este aumento de la temperatura puede causar daños al reactor llegando al punto de fusión del mismo, haciendo uso del panel de emergencia se puede solventar la situación

El panel de perturbaciones se presenta en la Figura N°14 y la Figura N°15 contiene el panel de acciones de emergencia.

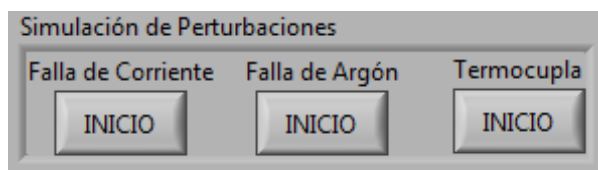


Figura N° 14. Simulación de Perturbaciones

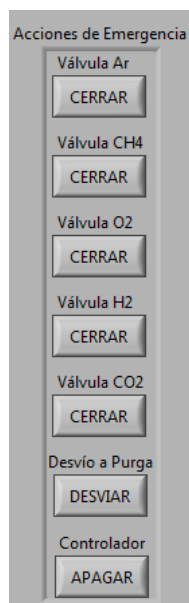


Figura N° 15. Panel de Acciones de Emergencias

DISEÑO DEL MÓDULO DE INTERACCIÓN DEL USUARIO

El módulo de interacción con el usuario contempla la creación de un sistema medición del desempeño, en la sesión de entrenamiento, y al mismo tiempo informar del mismo utilizando una escala entendible. Es por esto que se adicionó al software un indicador de puntuación del usuario.

Debido a que para poder solucionar las situaciones de perturbación en la planta, es necesario realizar una secuencia ordenada se incluyó una rutina que determina el orden en que se realizaron los pasos y ésta es comparada con la secuencia correcta, otorgando un valor de una unidad (1) al puntaje en caso de haber realizado alguno de los pasos en el orden correcto.

Ambas situaciones de perturbación poseen una secuencia de 6 pasos, por lo tanto el mayor puntaje posible es de 6 puntos. Dado a que, en una situación de emergencia, no es correcto abrir una válvula y cerrarla de nuevo o viceversa, se implementó un bloqueo de los botones a medida que estos van siendo activados, evitando así que el usuario efectúe esta acción incorrecta y fije el conocimiento de la manera correcta.

MANUAL DE OPERACIÓN DEL SOFTWARE DE ENTRENAMIENTO

El Manual de Operación del Software de Entrenamiento se encuentra en la sección de Apéndices, bajo el Apéndice D y contiene la explicación detallada de cada una de las ventanas, paneles, botones, secuencias de arranque, secuencia de reacción, procedimiento para iniciar la simulación de las perturbaciones y una sección de Solución de Problemas.

El Manual fue elaborado de forma tal que el usuario puede familiarizarse fácilmente con la interface del mismo.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A partir de los resultados obtenidos se generan las siguientes conclusiones y recomendaciones.

CONCLUSIONES

- El ajuste de los datos experimentales de la planta, usando el método general de mínimos cuadrados para una función dada, proporciona un ajuste aceptable para ser considerado como modelo matemático para el vaciado de los cilindros de gas.
- El modelo cinético publicado por Larentis y col. no reproduce los datos experimentales empleados para la elaboración del modelo.
- El modelo propuesto tiene una desviación del 11% con respecto a los valores experimentales de la planta de evaluación de catalizadores, haciéndolo aceptable para el constituir las ecuaciones matemáticas de un software de entrenamiento.
- Las suposiciones de idealidad en los equipos de la planta no presentaron aporte significativo a la desviación del modelo, en relación a los datos experimentales, pudiendo así tomar las expresiones como válidas para el modelo.
- La simulación dinámica se realizó mediante ventanas emergentes que presenta al usuario los parámetros con variaciones en función de tiempo.
- La integración al código del simulador de tres situaciones de perturbación permiten recrear eventos de peligro en la sesión de entrenamiento.
- La secuencia ordenada de acciones de las situaciones de peligro proporcionan una forma de evaluar el rendimiento del usuario.

- El manual de Operación del Software de Entrenamiento ofrece una guía clara e ilustrativa acerca del funcionamiento del programa.
- La selección un modelo cinético no diferencial y el establecimiento de ecuaciones con criterios de idealidad conforman las ecuaciones que hacen posible el diseño de un software con fines didácticos y de aprendizaje.

RECOMENDACIONES

- Realizar una simulación más rigurosa de forma de hacer que el software se acerque más aun a la realidad de la planta de evaluación de catalizadores.
- Dotar a la planta con más dispositivos de medición y control de forma tal de obtener mayor cantidad de datos experimentales en distintos puntos y realizar mejores ajustes.
- Adicionar al software la manipulación de cada una de las válvulas presentes en la planta.
- Implementar al software una mayor cantidad de situaciones de peligro y así dar al usuario un mejor entrenamiento.
- Incluir animaciones de actividades manuales a realizar en la planta para hacer el entrenamiento lo más cercano posible a la realidad.
- Colocar al software en un servidor de manera que se habilite el acceso remoto.
- Añadir la creación de un archivo por usuario en donde se guarden las acciones ejecutadas por el usuario y realizar la evaluación del mismo.
- Adicionar mensajes, al software, que indiquen la evaluación del desempeño.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Barrio, V. L., y otros. (2007). Reactor modeling to simulate catalytic partial oxidation and steam reforming of methane. Comparison of temperature profiles and strategies for hot spot minimization. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1421-1428.

Becerra Z., Norymar J. (2008). Estudio de la reformación de metano con O_2 y CO_2 empleando catalizadores estructurados tipo perovskita para la obtención de gas de síntesis. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Caracas.

Bodrov, I. M., y Apel'baum, L. O. (1967). Kinetics of the reaction of Methane with Carbon Dioxide over nickel. *Journal of Catalysis*, 10, 99.

BP.(British Petroleum Company). (s.f.). Statistical Review of World Energy June 2009. Obtenida el 7 de febrero del 2010, de <http://bp.com/statisticalreview/>.

Brightling, J., Broadhurst, P. y Roberts, M. (2006). Catalyst catastrophes in hydrogen plants. Johnson Matthey Catalysts.

Carnahan, B. (1969). *Applied Numerical Methods*. Wiley. Nueva York.

Felder y Rousseau. (2007). *Principios elementales de los procesos químicos*. Limusa Wiley. México. 681 p.

García, A., (2005). Reformación combinada de metano sobre catalizadores Perovskíticos microestructurados. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Caracas.

García, A. (2009). Sistemas de reacciones de reformado de metano sobre catalizadores a base de óxidos tipo Perovskitas soportados en estructuras metálicas. Trabajo de Grado Maestría. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Caracas.

González, O. (2000). Preparación de óxidos tipo Perovskitas ABO_3 (A= tierra rara, B=Ru, Ni, solo o en asociación) por el método de Sol-Gel a través de la técnica de autocombustión para la reformación de metano con CO_2 . Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Caracas.

Incropera, F. (1999). Fundamentos de Transferencia de Calor. Prentice Hall. 4ta Edición. México. 912 p.

Larentis, A., Solange, N; Martins, V. y Pinto J. (2001). Modeling and optimization of the combined carbon dioxide reforming and partial oxidation of natural gas. Applied Catalysis: A General, 215, 211-224.

López C., Estefanía, (2008). Estudio del efecto de la incorporación de CO_2 en la reformación autotérmica de metano empleando catalizadores estructurados. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Caracas.

Lugo, M. (2002). Catalizadores tipo perovskita $ACo_{1-x}Ni_xO_3$ y $AFe_{1-x}B_xO_3$ (A=La, Ca B=Co, Ni) para la reformación de metano con CO y O_2 . Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Caracas.

Mathworks. (2010). MATLAB- The language of technical Computing. Obtenida el 2 de mayo de 2010, de <http://www.mathworks.com/products/matlab/>.

National Instruments. (2010). NI LabVIEW. Obtenida el 2 de mayo de 2010, de <http://www.ni.com/labview/whatis/esa/>.

NYSERDA, New York State Energy Research and Development Authority. (2005). Hydrogen Production Steam Methane Reforming. Obtenida el 3 de febrero de 2010, de <http://www.nyserda.org>.

Ojeda, I. (2008) Estudio de la producción de Hidrógeno a partir de la reformación auto térmica de metano utilizando catalizadores estructurados. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Caracas.

Pacheco, F., (2005). Reformación de metano con vapor empleando catalizadores de níquel soportados. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Caracas.

Peña, M. A., Gómez, J.P., Fierro, J. L. G. (1996). New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis: A General*, 144, 7-57.

Pequiven. (s.f). Revolución Petroquímica Socialista 2007-2013. Obtenida el 7 de febrero del 2010, de http://www.camarapetrolera.org/presentaciones_xi_jornadas2008/.

Rojas, J. D. y otros. (2004). Estudio Preliminar de la Preparación de Catalizadores estructurados para la reformación de metano con Dióxido de Carbono. *Actas del Simposio XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*. 3246-3253.

Rostrup-Nielsen, J. R., y Bak Hansen, J. H. (1993). CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals. *Journal of Catalysis*, 144, 38-49.

Scenna, N. y colaboradores. (1999). *Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos*, 1ra Edición. Argentina. 825 p.

Simeone, M, L. Salemme, D. Scognamiglio, C. Allouis, y G. Volpicelli. Effect of water addition and stoichiometry variations on temperature profiles in an autothermal methane reforming reactor with Ni catalyst. *International Journal of Hydrogen* 33: 1252-1261.

Smith y Van Ness. (1997). *Introducción a la termodinámica en la ingeniería química*. México, Mc. Graw Hill, 857 p.

USEHP, U. S. Department of Energy Hydrogen Program. (2006). *Hydrogen Production*. Obtenida el 2 de mayo de 2010, de <http://www.hydrogen.energy.gov>.

APÉNDICES

APÉNDICE A. Publicación de Larentis y col. (2001).

www.elsevier.com/locate/apcata

Applied Catalysis A: General 215 (2001) 211–224

Modeling and optimization of the combined carbon dioxide reforming and partial oxidation of natural gas

Ariane Leites Larentis, Neuman Solange de Resende, Vera Maria Martins Salim*, José Carlos Pinto

Programa de Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CP 68502, Rio de Janeiro, RJ, 21945-970, Brazil

Received 11 August 2000; received in revised form 31 January 2001;
accepted 9 February 2001

Abstract

The optimization of the combined carbon dioxide reforming and partial methane oxidation over a 1% Pt/ - Al₂O₃ catalyst was studied in order to produce synthesis gas with hydrogen/carbon monoxide ratio close to 1, for applications in metallurgical and polycarbonates processes and for production of oxygenated compounds and hydrocarbons. The study was performed with the help of experimental design and two mathematical modeling approaches: empirical and phenomenological. Empirical polynomial models were employed to analyze the effects of the process variables on the response factors and the final correlation coefficients obtained were above 95%. The phenomenological model was obtained from individual mass balances and the obtained correlation coefficients were above 95% for CH₄ and N₂, 90% for CO₂ and H₂O and near 70% for H₂ and CO. The empirical modeling approach was found to be more efficient, simpler and led to better results than those obtained with the phenomenological model approach. Therefore, the empirical modeling was used for optimization of the process operation conditions. At an oxygen/methane ratio of 0.55 gmol/gmol and temperature of 950° C, optimized process conditions were obtained with complete methane conversion, maximum carbon monoxide selectivity of 43% and minimum hydrogen/carbon monoxide ratio of 1.3, in

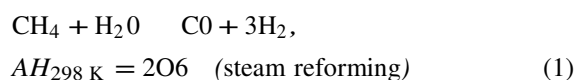
absence of water. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Natural gas; Synthesis gas; Combined process of carbon dioxide reforming and partial oxidation; Methane; Process optimization; Experimental design; Empirical modeling; Phenomenological modeling

1. Introduction

Synthesis gas, constituted by different quantities of carbon monoxide and hydrogen, can be used to produce high purity hydrogen streams and chemical products with high added values, such as hydrocarbons, oxygenated compounds and polycarbonates [1–5]. Industrially, synthesis gas is produced mostly by natural gas steam reforming, although this process

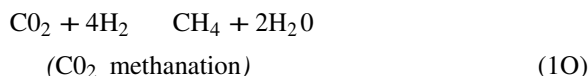
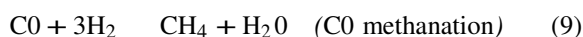
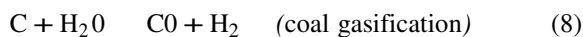
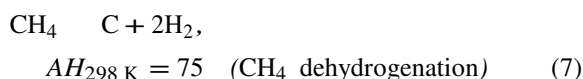
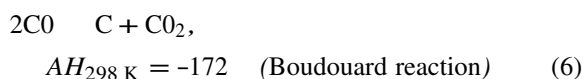
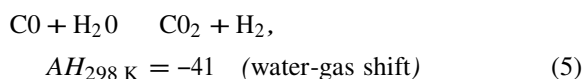
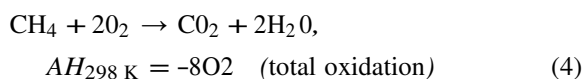
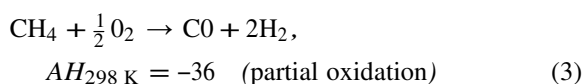
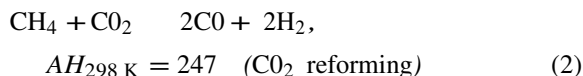
is very expensive, due to the high heat demand [1,3,6]. Alternative routes to convert natural gas into synthesis gas have been studied and include the carbon dioxide reforming [2,7–9], the partial methane oxidation [3,10,11] and combinations of these reaction routes [4,12–16]. The reaction network in all cases is very complex [1,7] and includes the reaction steps described in Eqs. (1)–(10) (AH is expressed in kJ/gmol).



* Corresponding author.

E-mail address: vera@peq.coppe.ufrj.br (V.M.M. Salim).

Nomenclature			
A_j	frequency factor for reaction j (dimensionless)	T_m	measured temperature on feed conditions (K)
c_i	molar concentration for component i (gmol/m ³)	x	dimensionless catalytic bed length (dimensionless)
C_{CH_4}	methane conversion (%)	y_i	molar fraction for component i (gmol/gmol)
CO_2/CH_4	carbon dioxide/methane feed ratio (gmol/gmol)	<i>Greek letters</i>	
E_j	activation energy for reaction j (J/gmol)	$\lambda, \lambda_O, \lambda_1$	partial oxidation parameters (dimensionless)
F	volumetric reaction flow for T and P (m ³ /s)	ρ_{cat}	catalyst specific mass (g/m ³ or g/ml)
F_O	volumetric feed flow for T and P (m ³ /s)	ξ	total oxidation parameter (dimensionless)
F_m	measured feed flow (m ³ /s or ml/h)		
GHSV	gas hourly space velocity (h ⁻¹)		
H_2/CO	hydrogen/carbon monoxide ratio (gmol/gmol)		
HC	lump of hydrocarbon streams (molar %)		
$AH_{298\text{ K}}$	molar reaction enthalpy at 298 K (kJ/gmol)		
k_j	velocity constant for reaction i (—)		
$k_{j,r}$	reversible velocity constant for reaction j (—)		
m_{cat}	catalyst mass (g)		
N_C	total component number (dimensionless)		
N_R	number of reactants (dimensionless)		
O_2/CH_4	oxygen/methane feed ratio (gmol/gmol)		
P	reaction pressure (Pa)		
P_m	measured pressure on feed conditions (Pa)		
$q_{i,j}$	stoichiometric coefficient for component i on reaction j (dimensionless)		
r	linear correlation coefficient (dimensionless)		
R	universal gas constant (8.31 J/gmol K)		
R_i	reaction term in volumetric basis (gmol/m ³ s)		
R_i^{cat}	reaction term in mass basis (gmol/g s)		
S_{CO}	carbon monoxide selectivity (%)		
T	reaction temperature (K)		
TEMP	temperature (°C)		



The catalysts commonly used for synthesis gas production are based on the VIII metal transition group, including Rh, Ru, Pt, Pd, Ni and Co, supported on metallic oxides, such as TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂ and MgO [2,3,11].

The synthesis gas production can be made by the combined process of carbon dioxide reforming and partial oxidation of natural gas, described as



This process can produce low hydrogen/carbon monoxide ratios (near 1), which are appropriate for production of oxygenated compounds, heavy hydrocarbons by Fischer–Tropsch synthesis and carbon monoxide for synthesis of polycarbonates [4,16]. Besides, the combination of these reactions is energetically favorable [12,14,15]. Addition of oxygen feed to the carbon dioxide reforming can reduce the carbon deposition on the catalytic surface and increase the methane conversion, although this can also cause the reduction of process selectivity [4]. Additionally, as the methane oxidation is highly exothermic, the temperature control of the reactor may be very difficult at certain conditions, leading to the formation of hot spots (huge temperature peaks in the catalyst bed). The addition of carbon dioxide feed to the partial oxidation reaction can significantly improve the reactor temperature control and reduce the risk of hot spot development, as the carbon dioxide reforming of methane is endothermic [14,16].

Experimental design and mathematical modeling techniques are the mathematical tools normally used to optimize a process. Experimental design techniques were developed to allow the gathering of maximum process information with reduced number of experiments [17,18]. Experimental design techniques usually rely on empirical model structures in order to interpret experimental data and provide optimum process operation conditions. Such empirical models have already been used to study the production of hydrocarbons from synthesis gas [19]. However, detailed mechanistic models are used much more often than empirical models for interpretation of catalytic processes. In this case, the mechanistic models are used as a basis for investigation of reaction mechanisms, for the estimation of adsorption and activation energies [7,9,10,20,21] and for evaluation of the mass and heat transfer rate constants in the reactor [22–24]. Process optimization can be accomplished after determination of the kinetic, mass transfer and heat transfer mechanisms and estimation of the model parameters. In spite of the relatively high number of publications in the field, according to the available information, consensus has yet to be reached regarding the proper kinetic rate modeling of the reaction mechanism of syngas production. Besides, it seems that a systematic modeling approach has not been performed yet for the combined process. Therefore, the use of detailed

mechanistic models for catalytic process optimization may not be very effective. Unfortunately, the scenario is similar for a very large number of catalytic processes, which encourages the development and use of empirical procedures for process optimization.

In this work, the optimization of the combined process of carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane was studied in order to obtain maximum methane conversion, maximum synthesis gas selectivity and minimum hydrogen/carbon monoxide ratio, near 1, for applications in the metallurgical field and for production of oxygenated compounds, hydrocarbons and polycarbonates. The study was performed using a 1% Pt/Al₂O₃ catalyst, with the help of experimental design and mathematical modeling. The Pt/Al₂O₃ catalyst was selected for this study because this catalyst is used for syngas production in actual industrial sites. Besides, this is a standard catalyst for a large number of actual industrial applications.

Two modeling approaches were employed in this work: empirical and pseudo-phenomenological approaches. One of the main objectives of this paper is showing that the use of the so-called fundamental or phenomenological models for optimization of catalyst performance and process operation may not be the best approach for many reasons. First, because it is very hard to develop a sound kinetic basis to describe the behavior of the catalytic process for different catalysts and different processes as a routine work. Second, because the phenomenological model may lead to a large set of model parameters, which are very difficult to estimate due to the uncertain kinetic mechanism and to the usually high correlation among the various model parameters [25]. Third, because very frequently it is hard to know what the actual kinetic mechanism is, as different fundamental models are able to fit available kinetic data [7]. Finally, because data obtained during actual process operation conditions are not necessarily adequate for fundamental kinetic studies. Therefore, the so-called fundamental models most of the times are also empirical in a certain sense, so that it is very hard to say that such models may lead to better predictive performance when compared to much simpler model structures, commonly used by statisticians. One of the main objectives then was to observe whether the more fundamental phenomenological approach might lead to significant improvement of the catalytic process optimization procedure.

It will be shown here that the empirical modeling approach seems to be much more efficient for catalytic process optimization procedures, as it is much simpler and faster than the phenomenological approach. It will also be shown here that syngas with a minimum hydrogen/carbon monoxide ratio of 1.3 may be produced with complete methane conversion and carbon monoxide selectivity of 43% when the oxygen/methane feed ratio is equal to 0.55 gmol/gmol and reactor temperature is equal to 950°C.

2. Experimental

2.1. Catalyst

A 1.12% Pt/y-Al₂O₃ catalyst, with a specific area of 196 m²/g and a metal area of 93 m²/g_{Pt}, was used for catalytic tests. The support (y-Al₂O₃, AL-3916P, Engelhard Corporation Catalysts, 208 m²/g of specific area and 0.5 cm³/g of porous volume) was calcined for 16 h at 550°C and with an air flow of 50 ml/min, using a heating rate of 5°C/min. The catalyst was prepared by dry impregnation of the support with an aqueous solution of Pt(NH₃)₄Cl₂ (Aldrich, 98%). The catalytic precursor was dried at 100°C, for 20 h, and calcined at 550°C, for 6 h, using an air flow of 50 ml/min and heating rate of 5°C/min.

2.2. Apparatus

The reaction was performed in a micro U-shaped tubular reactor, built of quartz with cross-section diameter of 6 mm. The catalyst bed was placed in an enlarged reactor section with 15 mm of diameter and height of 25 mm, as presented in Fig. 1. The reactor temperature was controlled with a digital controller/programmer (Therma). The flow of each gas stream was controlled with a mass flow meter (MKS Instruments). Concentration analysis was performed with a gaseous chromatograph (Chrompack CP 9001), using a packed column (HAYESEP D) and a thermal conductivity detector. The reaction set-up is shown in Fig. 1. The reactants used were natural gas (79% CH₄, 17% C₂H₆ and 4% C₃H₈), compressed and dried air over molecular sieve (20% O₂, 79% N₂ and 1% Ar), and ultrapure CO₂ (99.99%). The water content of all gas streams used is guaranteed to be below 20 ppm.

2.3. Experimental design

The experimental conditions were defined using full factorial experimental design techniques. The reactions were performed at all combinations of the extreme and the central points of the process variables. This experimental plan was proposed in order

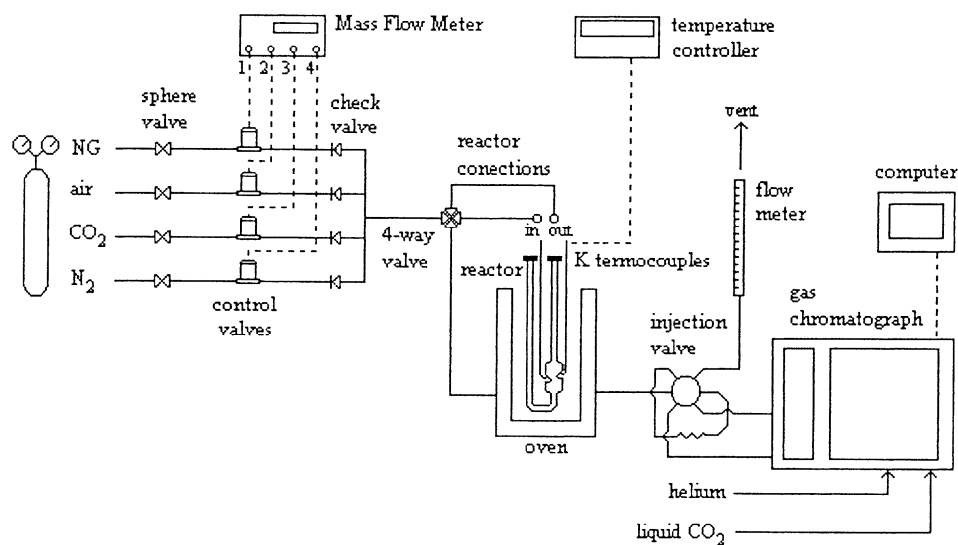


Fig. 1. Schematic representation of the experimental apparatus.

to detect the possible existence of minimum and maximum points on the response factor surfaces. Extremes permit to estimate the linear effects optimally, i.e. the increase or decrease of response factors when process variables change. The central point permits to estimate the quadratic effects of the process variables.

The process variables were the oxygen/methane feed ratio, O_2/CH_4 , the spatial velocity, gas hourly space velocity (GHSV)

$$GHSV = \frac{F_m \rho_{cat}}{m_{cat}} \quad (12)$$

and the temperature, TEMP. The GHSV was measured at the feed conditions, for pressure of 1 atm and temperature of 25°C. Reactions were performed at O_2/CH_4 ratios of 0.25, 0.40 and 0.55 gmol/gmol, GHSV of 10,000, 15,000 and 20,000 h^{-1} , with temperatures in the range of 600–1100°C. Reaction conditions were selected in accordance with previous experience [4,11,14,26] and are sufficiently broad to include operation conditions normally used at actual industrial sites. A reactor feed flow rate with CO_2/CH_4 ratio of 0.37 gmol/gmol was used, in accordance with previous optimization studies [26].

The response factors were the methane conversion, carbon monoxide selectivity and hydrogen/carbon monoxide ratio (gmol/gmol), defined, respectively, as

$$C_{CH_4}(\%) = \frac{\text{molar\% HC}_{in} - \text{molar\% HC}_{out}}{\text{molar\% HC}_{in}} \quad (13)$$

$$S_{CO}(\%) = \frac{\text{molar\% CO}_{out}}{(\text{molar\% of } j)_{out}},$$

$$j = CH_4, CO, H_2, CO_2, H_2O \quad (14)$$

and

$$H_2/CO \text{ ratio} = \frac{\text{molar\% H}_2 \text{ out}}{\text{molar\% CO}_{out}} \quad (15)$$

According to Eq. (14), the CO selectivity is defined as the molar fraction of CO obtained with respect to all the possible products of the reaction network. The optimization was performed by maximizing the methane conversion and carbon monoxide selectivity, and minimizing the hydrogen/carbon monoxide ratio, by means of an empirical and a pseudo-phenomenological

model. In both approaches, parameter estimates were analyzed with a 95% confidence *t*-test. The parameter estimates that were not statistically significant within the 95% confidence levels were discarded.

The empirical models were used to analyze the influence of the process variables on the response factors. Second-order polynomial models were used to verify the linear and quadratic effects of the process variables and their linear and quadratic interactions. The study employed normalized process variables, in order to compare the relative importance of model parameters and to obtain independent linear parameters. Therefore, process variables assumed the values (–1), (0) or (+1) for minimum, central and maximum values. The temperatures used were 600, 850 and 1100°C, resulting in a three-level experimental design, with 35 experiments ($3 \times 3 \times 3 + 8$ replicates). Empirical parameters were estimated with standard least-squares procedures, using the statistical package *Statistica 5.0* [27].

The parameters of the pseudo-phenomenological model were estimated using experiments performed at seven different temperature levels (600, 700, 800, 850, 900, 1000 and 1100°C). As discussed afterwards, the phenomenological model required a much higher number of experiments to allow the proper estimation of kinetic constants. The total number of experiments used in the estimation was 87 ($3 \times 3 \times 7 + 24$ replicates). The parameter estimation was carried out using maximum likelihood procedures [28]. Maximum likelihood procedures were needed because all responses are analyzed simultaneously and because experimental errors are different for each process response.

3. Experimental results

The combined process of carbon monoxide reforming and partial oxidation of natural gas led to methane conversions ranging from 25 to 100%, to carbon monoxide selectivity ranging from 3 to 44% and to H_2/CO ratios within 1.2–2.8. The standard deviations of process responses were calculated with the replicates for O_2/CH_4 ratio of 0.40 gmol/gmol, GHSV of 15,000 h^{-1} and all temperature conditions. The standard experimental deviation was equal to 2.64 for methane conversion, 0.81 for carbon monoxide selectivity and 0.07 for H_2/CO ratio. The complete set of

experimental data may be found in Larentis [29], and in order to save space they will not be presented here.

It was verified that the catalyst deactivates at 1100°C and carbon formation on the catalyst surface was detected at this temperature. The quantity of carbon formed was reduced with the increase of the O₂/CH₄ feed ratio. The maximum temperature differences observed in the catalytic bed ranged from 5 to 10°C, and were observed with the two thermocouples placed inside the reactor, as shown in Fig. 1. This means that temperature heterogeneities are unimportant at the range analyzed (600–1100°C).

4. Empirical modeling

4.1. Methane conversion

The empirical model used to describe the experimental methane conversion led to a linear correlation coefficient of 0.98. The O₂/CH₄ ratio and the reactor temperature were shown to be the main variables affecting CH₄ conversion (%). The spatial velocity showed much less influence on this variable. The model obtained for the normalized variables was

$$\begin{aligned} C_{\text{CH}_4} = & (86.735 \pm 1.519) + (14.600 \pm 1.070) \\ & \times (\text{O}_2/\text{CH}_4) + (-3.055 \pm 1.070)(\text{GHSV}) \\ & + (18.818 \pm 0.948)(\text{TEMP}) \\ & + (3.136 \pm 1.310)(\text{O}_2/\text{CH}_4)(\text{GHSV}) \\ & + (-6.914 \pm 1.536)(\text{O}_2/\text{CH}_4)^2 \\ & + (-13.313 \pm 1.617)(\text{TEMP})^2 \end{aligned} \quad (16)$$

The methane conversion increases when increasing the reactor temperature and with addition of oxygen to the reaction. This could already be expected due to the increase of the combustion efficiency. The spatial velocity effect was limited probably because of the thermodynamic equilibrium constraints, as discussed afterwards.

4.2. Carbon monoxide selectivity

The empirical model obtained to describe the experimental CO selectivity (%) data in terms of the

normalized variables was

$$\begin{aligned} S_{\text{CO}} = & (39.460 \pm 0.730) + (5.978 \pm 0.891) \\ & \times (\text{O}_2/\text{CH}_4) + (-2.404 \pm 0.514)(\text{GHSV}) \\ & + (13.062 \pm 0.456)(\text{TEMP}) \\ & + (2.502 \pm 0.630)(\text{O}_2/\text{CH}_4)(\text{GHSV}) \\ & + (1.640 \pm 0.630)(\text{GHSV})(\text{TEMP}) \\ & + (-3.897 \pm 0.739)(\text{O}_2/\text{CH}_4)^2 \\ & + (-10.152 \pm 0.777)(\text{TEMP})^2 \\ & + (-3.687 \pm 1.091)(\text{GHSV})^2 (\text{O}_2/\text{CH}_4) \end{aligned} \quad (17)$$

which led to a linear correlation coefficient of 0.99. The reactor temperature showed the highest influence on the CO selectivity, followed by the O₂/CH₄ ratio and the spatial velocity. Again, results seem to be related to the increase of the methane combustion efficiency at higher temperatures and O₂ concentrations. However, when both reactor temperature and O₂/CH₄ ratio reach their maximum values, the CO selectivity decreases, because of the existence of secondary parallel reactions. This illustrates the importance of the interaction effects in Eq. (17).

4.3. Hydrogen/carbon monoxide ratio

The experimental H₂/CO ratio (gmol/gmol) was described in terms of the normalized variables by an empirical model with a linear correlation coefficient of 0.96. The resulting model was

$$\begin{aligned} \text{H}_2/\text{CO ratio} = & (1.291 \pm 0.049) \\ & + (-0.451 \pm 0.030)(\text{TEMP}) \\ & + (-0.112 \pm 0.042)(\text{O}_2/\text{CH}_4)(\text{GHSV}) \\ & + (-0.142 \pm 0.042)(\text{GHSV})(\text{TEMP}) \\ & + (0.109 \pm 0.049)(\text{O}_2/\text{CH}_4)^2 \\ & + (0.405 \pm 0.052)(\text{TEMP})^2 \\ & + (0.167 \pm 0.042)(\text{TEMP})^2 (\text{GHSV}) \end{aligned} \quad (18)$$

The temperature is the most influential process variable and this effect is related to the reactions that occur in the system. At the highest temperatures, the resulting H₂/CO ratio, ranging from 2.0 to 2.5, was influenced by steam reforming and partial oxidation

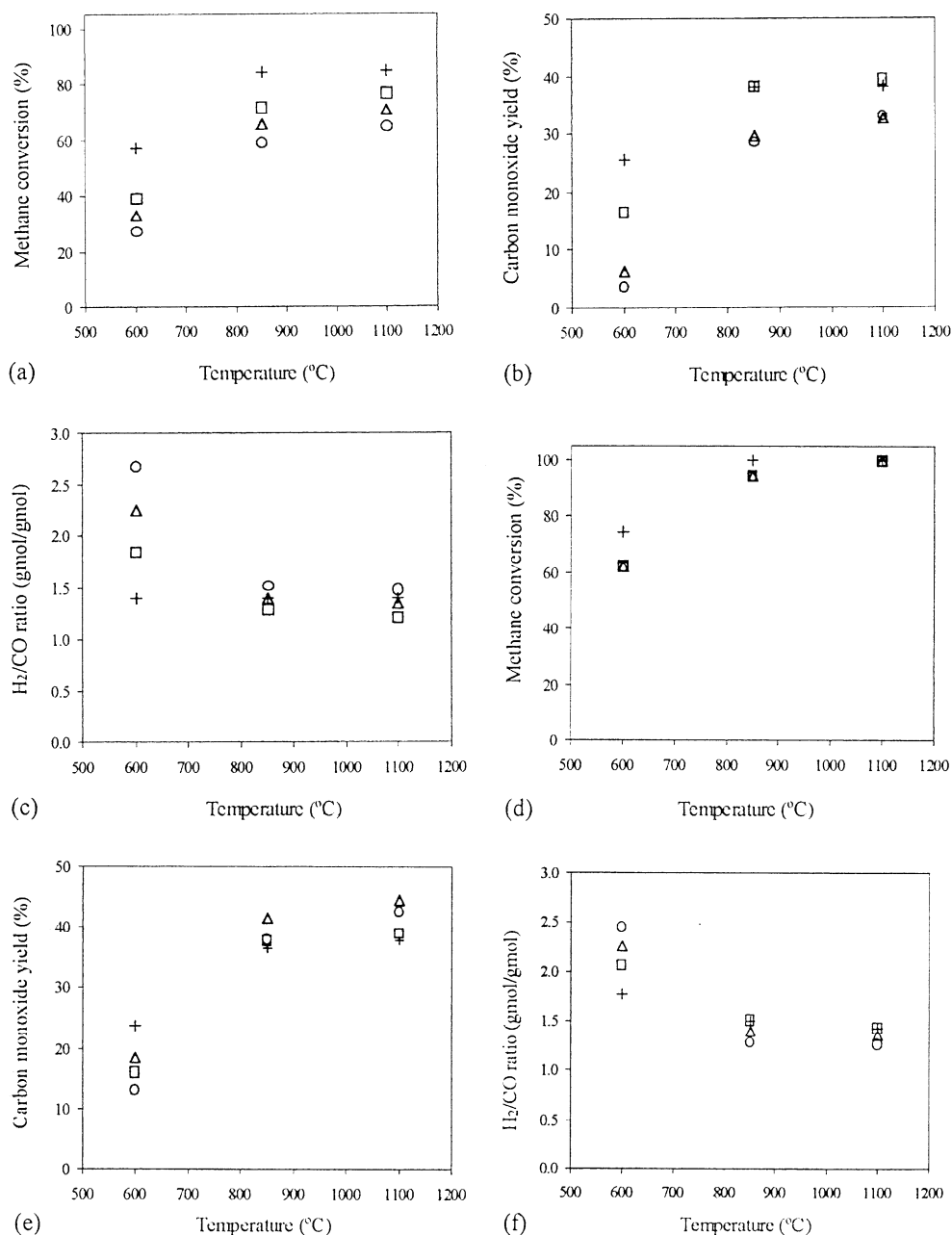


Fig. 2. Empirical models and equilibrium simulation for: (a) C_{CH_4} (%) ($O_2/CH_4 = 0.25$ gmol/gmol); (b) S_{CO} (%) ($O_2/CH_4 = 0.25$ gmol/gmol); (c) H_2/CO ratio (gmol/gmol) ($O_2/CH_4 = 0.25$ gmol/gmol); (d) C_{CH_4} (%) ($O_2/CH_4 = 0.55$ gmol/gmol); (e) S_{CO} (%) ($O_2/CH_4 = 0.55$ gmol/gmol) and (f) H_2/CO ratio (gmol/gmol) ($O_2/CH_4 = 0.55$ gmol/gmol). () GHSV = 10,000 h⁻¹; (Δ) GHSV = 15,000 h⁻¹; (O) GHSV = 20,000 h⁻¹; (+) equilibrium simulation.

stoichiometry. At the lowest temperatures, the H_2/CO ratio, close to 1.3, was influenced by partial oxidation and carbon dioxide reforming. The O_2/CH_4 ratio and the spatial velocity are less influential than the temperature, but show some synergism with temperature.

According to Eqs. (16)–(18), the O_2/CH_4 ratio and the reactor temperature are the most important process variables, while the spatial velocity has a limited effect upon the response factors. In order to test the hypothesis that the thermodynamic equilibrium limits the GHSV effect, the experimental conditions of O_2/CH_4 and temperature were used to simulate the equilibrium compositions of each component in the reaction system. The simulation package *Aspen Plus 10.1* [30] was used to compute equilibrium compositions, considering that the components behave as ideal gases. It was possible then to confirm that the system operates close to the thermodynamic equilibrium conditions, specially at the highest values of O_2/CH_4 ratio and temperature. Fig. 2 compares the empirical models responses and the simulated equilibrium states at the experimental conditions analyzed.

5. Pseudo-phenomenological modeling

Molar concentration data were used to build a pseudo-phenomenological model, obtained from individual mass balances for CH_4 , O_2 , CO , H_2 , CO_2 , H_2O and N_2 . The CH_4 mass balance lumps the methane, ethane and propane concentrations in the system. It has been considered that the components behave as ideal gases. The model described the chemical reactions through a pseudo-homogeneous kinetics and the adsorption mechanisms are not included. This must not be seen as a major drawback for many reasons. First, the pseudo-homogeneous kinetics is the first approach to be used when detailed kinetic data is not available. Second, the pseudo-homogeneous kinetics leads to a smaller set of parameters to be estimated. For instance, assuming that reaction orders are equal to 1 and that each reaction step involves two different reactants, then the usual heterogeneous models (for example, Langmuir–Hinshelwood) will increase the number of model parameters by at least a factor of 3. Third, detailed model building and model discrimination is not required during daily routine optimization

of catalytic process performance. Fourth, agreement has yet to be reached regarding the detailed reaction mechanism of the reactions studied here. Therefore, pseudo-homogeneous reactor modeling sounds very appealing for catalytic process optimization. It must also be emphasized that mass and heat transfer mechanisms were not considered in the model. Comparing the magnitudes of the reactor temperatures and of the temperature variation observed in the catalytic bed, neglecting of heat transfer effects sounds reasonable. The mass transfer was not included in the model in order to simplify the problem and reduce the number of parameters. In spite of the lack of kinetic basis for formulation of the phenomenological model, one should observe that the mass balance constraints are satisfied, which may be regarded as a significant improvement of the model structure.

The equations used to describe the phenomenological model were the individual and the global mass balances, written, respectively, as

$$F \frac{dc_i}{dx} + c_i \frac{dF}{dx} = m_{cat} R_i^{cat} \quad (19)$$

and

$$\frac{dF}{dx} = \frac{RT}{P} m_{cat} \sum_{i=1}^{N_c} R_i^{cat} \quad (20)$$

The boundary conditions used to solve the system of differential algebraic equations were the known molar concentration data for each component on the reactor feed and the known volumetric feed flow rate. The molar concentration were calculated with the ideal gas law, as a function of the reaction pressure and temperature, using the molar fraction obtained by gas chromatography, as

$$c_{i,0} = \frac{y_{i,0} P}{RT} \quad (21)$$

The volumetric feed flow rates F_m were measured at pressures and temperatures that were different from the reaction conditions. Then, the initial volumetric feed flow F_0 , associated to reaction conditions, was corrected by the relation

$$F_0 = F_m \frac{T}{T_m} \frac{P_m}{P} \quad (22)$$

The reaction rates were described in mass basis by R_i^{cat} , defined as

$$R_i = \rho_{\text{cat}} R_i^{\text{cat}} \quad (23)$$

The individual chemical reaction terms, R_i , are defined as

$$R_i = \sum_{j=1}^{N_R} q_{i,j} k_j c_{\rho,j} \quad (24)$$

where all reaction orders were assumed to be equal to 1. Reaction orders were not estimated in order to simplify the mathematical problem and reduce the number of parameters. It must be observed that estimation of reaction orders would double the number of model parameters, as each reaction step involves at least two different reactants.

The velocity constants, k_j , were modeled with Arrhenius Equation form. The estimated parameters were the activation energies and the frequency factors of the chemical reactions, E_j and A_j , described as

$$k_j = \exp \left(A_j - \frac{E_j}{RT} \right) \quad (25)$$

The phenomenological model applied to the combined process of carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane employed the steam reforming, carbon dioxide reforming, water-gas shift reaction, partial and total oxidation of methane as the reaction system. Therefore, a total number of 20 model parameters had to be estimated, for direct and inverse reaction steps. Despite all model simplifications, the resulting set of model parameters is much larger than shown in Eqs. (16)–(18) which is used to describe very effectively the process responses.

Oxygen consumption in the reaction is complete in all experiments, which means that the oxidation velocity rate constants are very high. Then, it is not necessary to use the Arrhenius Equation to the oxidation reactions. These reactions were included in the model through the modification of the components concentration in the reactor feed. It was assumed that the oxygen consumption can occur by the partial oxidation of methane, producing H_2 and CO and described by parameter A , or by the total oxidation of methane, producing CO_2 and H_2O and described by parameter ξ . The resulting modification of

reactant concentration on reactor feed are presented in Eq. (26), as follows

$$2\xi + \frac{1}{2}A = c_{\text{O}_2, \text{feed}} \quad (26)$$

$$c_{\text{CH}_4, \text{O}} = c_{\text{CH}_4, \text{feed}} - \xi - A$$

$$c_{\text{O}_2, \text{O}} = 0$$

$$c_{\text{CO}, \text{O}} = c_{\text{CO}, \text{feed}} + A$$

$$c_{\text{H}_2, \text{O}} = c_{\text{H}_2, \text{feed}} + 2A$$

$$c_{\text{CO}_2, \text{O}} = c_{\text{CO}_2, \text{feed}} + \xi$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}, \text{O}} = c_{\text{H}_2\text{O}, \text{feed}} +$$

$$2\xi c_{\text{N}_2, \text{O}} = c_{\text{N}_2, \text{feed}}$$

The influence of the temperature on the oxidation reactions was described by a function similar to Arrhenius Equation, presented as

$$A = \exp \left(A_0 - \frac{A_1}{RT} \right) \quad (27)$$

After these model simplifications are inserted into the model, the total number of estimable process parameters is reduced to 14. The steam reforming, carbon dioxide reforming and water-gas shift were employed in the model as reversible reactions, because the system is believed to operate very close to the thermodynamic equilibrium. The activation energies and frequency factors of these reactions were estimated. The water-gas shift reaction was described using its known equilibrium constant at 750°C , $k_{\text{WGS}, \text{eq}} = 1.15$ [31], because at the temperature range used in the experiments, this value is not expected to vary significantly. Therefore, 12 model parameters must be estimated simultaneously.

The set of algebraic differential equations was solved numerically with the help of the *Dassl* numerical procedure [32]. The complete set of differential equations can be described as

$$\begin{aligned} F \frac{dc_{\text{CH}_4}}{dx} + c_{\text{CH}_4} \frac{dF}{dx} &= m_{\text{cat}} (-k_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4} c_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{H}_2\text{O}, \text{r}} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2} \\ &\quad - k_{\text{CO}_2, \text{CH}_4} c_{\text{CO}_2} + k_{\text{CO}_2, \text{r}} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2}) \\ F \frac{dc_{\text{O}_2}}{dx} + c_{\text{O}_2} \frac{dF}{dx} &= 0 \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned}
F \frac{dc_{\text{CO}}}{dx} + c_{\text{CO}} \frac{dF}{dx} &= m_{\text{cat}} \left(k_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} - k_{\text{H}_2\text{O},r} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2} \right. \\
&\quad \left. + 2k_{\text{CO}_2} c_{\text{CH}_4} c_{\text{CO}_2} - 2k_{\text{CO}_2,r} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2} \right. \\
&\quad \left. - k_{\text{WGS}} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{k_{\text{WGS}}}{k_{\text{WGS,eq}}} c_{\text{CO}_2} c_{\text{H}_2} \right) \\
F \frac{dc_{\text{H}_2}}{dx} + c_{\text{H}_2} \frac{dF}{dx} &= m_{\text{cat}} \left(3k_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{CH}_4} c_{\text{H}_2\text{O}} - 3k_{\text{H}_2\text{O},r} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2} \right. \\
&\quad \left. + 2k_{\text{CO}_2} c_{\text{CH}_4} c_{\text{CO}_2} - 2k_{\text{CO}_2,r} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2} \right. \\
&\quad \left. + k_{\text{WGS}} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{k_{\text{WGS}}}{k_{\text{WGS,eq}}} c_{\text{CO}_2} c_{\text{H}_2} \right) \\
F \frac{dc_{\text{CO}_2}}{dx} + c_{\text{CO}_2} \frac{dF}{dx} &= m_{\text{cat}} \left(-k_{\text{CO}_2} c_{\text{CH}_4} c_{\text{CO}_2} + k_{\text{CO}_2,r} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2} \right. \\
&\quad \left. + k_{\text{WGS}} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{k_{\text{WGS}}}{k_{\text{WGS,eq}}} c_{\text{CO}_2} c_{\text{H}_2} \right) \\
F \frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} + c_{\text{H}_2\text{O}} \frac{dF}{dx} &= m_{\text{cat}} \left(-k_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{CH}_4} c_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{H}_2\text{O},r} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2} \right. \\
&\quad \left. - k_{\text{WGS}} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{k_{\text{WGS}}}{k_{\text{WGS,eq}}} c_{\text{CO}_2} c_{\text{H}_2} \right) \\
F \frac{dc_{\text{N}_2}}{dx} + c_{\text{N}_2} \frac{dF}{dx} &= 0
\end{aligned}$$

including the global mass balance shown in Eq. (20).

The estimated parameters obtained for the combined process of carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane are presented in Table 1.

The estimated parameters shown in Table 1 indicate that synthesis gas formation is mainly due to the total methane oxidation, followed by the steam reforming and water-gas shift reaction. The occurrence of total oxidation is evidenced by water formation in the reaction system until 900°C. Surprisingly, the carbon diox-

Table 1

Reaction parameters estimated for the combined process of carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane over 1.12% Pt/Al₂O₃ catalyst

Reaction	Estimated parameter	Standard deviation
Partial oxidation	$A = 0$	–
Total oxidation	$\xi = \frac{c_{\text{O}_2, \text{al}}}{2}$	–
Steam reforming	$E_{\text{H}_2\text{O}} = 106.1 \text{ kJ/gmol}$ $A_{\text{H}_2\text{O}} = 2.6$ $k_{\text{H}_2\text{O},r} = 0$	1.3 kJ/gmol 0.2 –
Carbon dioxide reforming	$k_{\text{CO}_2} = 0$	–
Water-gas shift	$E_{\text{WGS}} = 28.0 \text{ kJ/gmol}$ $A_{\text{WGS}} = -8.2$	1.1 kJ/gmol 0.1

is a probable evidence of the incomplete description of the reaction mechanism.

The correlation coefficients between the parameters $E_{\text{H}_2\text{O}}$ and $A_{\text{H}_2\text{O}}$, and between E_{WGS} and A_{WGS} are very close to 1, as shown in Table 2. The estimated

parameters E_j and A_j presented very high correlation coefficients due to the mathematical expression of the velocity constant by Arrhenius Equation. This is an important aspect that makes the parameter estimation very difficult [25,33].

It must be emphasized that results presented in Table 1 could only be obtained when seven different temperature levels were used for parameter estimation. Results obtained for three temperature levels were meaningless from the physical point of view.

Besides, given the huge correlation coefficients, parameter estimation was very slow. First, parameters had to be estimated on a one-parameter-at-a-time basis, with continuous and slow increase of the dimension of the estimation problem. This means that many days were required for building of the phenol reforming rate velocity was equal to zero, which

nomenological model, which cannot be accepted for daily routine catalytic process optimization.

Table 2
Correlation coefficients matrix for estimated parameters

Parameters	$E_{\text{H}_2 \text{ O}}$	E_{WGS}	$A_{\text{H}_2 \text{ O}}$	A_{WGS}
$E_{\text{H}_2 \text{ O}}$	1.000	-0.251	0.997	-0.339
E_{WGS}	-0.251	1.000	-0.221	0.987
$A_{\text{H}_2 \text{ O}}$	0.997	-0.221	1.000	-0.316
A_{WGS}	-0.339	0.987	-0.316	1.000

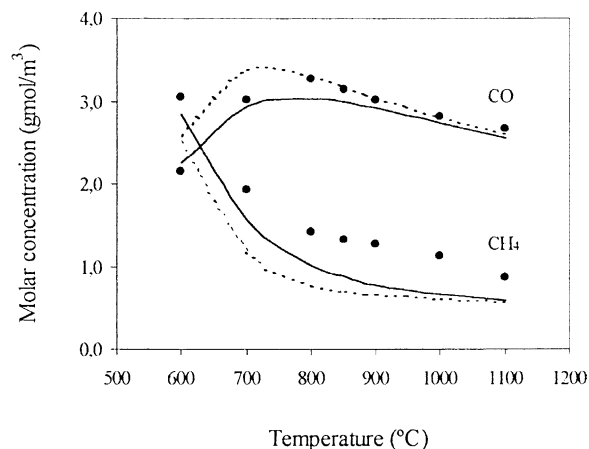


Fig. 3. Molar concentration profiles as functions of reactor temperature, as predicted by the phenomenological model and obtained experimentally ($O_2/CH_4 = 0.25$ gmol/gmol and GHSV = $10,000\text{ h}^{-1}$). (—) Phenomenological model; (●) experimental; (---) equilibrium simulation.

Fig. 3 shows the composition profiles as functions of reactor temperature, and compares the estimated molar concentration data to experimental results. Molar concentrations were also compared to simulated equilibrium data obtained with the simulation package *Aspen Plus 10.1* [30].

The phenomenological model was able to describe the concentration profiles qualitatively with fair accuracy. The comparison of the estimated molar concentration values to experimental values, for all components and all reaction conditions, is shown in Fig. 4.

The linear correlation coefficients for CH_4 and N_2 , presented in Fig. 4(a) and (f), are higher than 0.95, while for CO_2 and H_2O , r is near 0.90. These coefficients are lower for H_2 and CO, approximately 0.7, indicating that the pseudo-phenomenological model presented estimation data with significant deviation from experimental values.

The results of the activation energies estimated and the correlation factors obtained for the phenomenological model are compatible with the literature [7,10,34]. In the work of Mark et al. [7], many models were tested to describe the methane kinetics on the carbon dioxide reforming. Heterogeneous models, such as Eley Ridel, Lagmuir—Hinselwood, and a homogeneous model, based on the stoichiometric reaction

were employed. The results of all models for methane concentrations were very close, with linear correlation coefficients ranging from 0.95 to 0.98, which is in good agreement with results presented here. Then, it can be seen that it is difficult to determine the kinetic behavior of the system, even when one component in one reaction is studied. In order to compare the pseudo-phenomenological results to those obtained by empirical modeling, the methane conversion, carbon monoxide selectivity and H_2/CO ratio were calculated and are shown in Fig. 5. It may be seen that, despite the smaller number of parameters, smaller number of experiments and much less rigorous model formulation, empirical model predictions may be regarded as much better in all cases. Therefore, for the case analyzed, phenomenological model building sounds unreasonable for practical catalytic process optimization.

Fig. 5 shows that the empirical model fits the experimental data much better than the pseudo-phenomenological model. Using a confidence level of 95%, it can be verified that the empirical models are capable to describe all experimental data within the experimental error range. The models did not presented a tendentious behavior, because the predicted values are randomly distributed around the reference model. On the other hand, the pseudo-phenomenological model presented less accurate results, mainly for CO selectivity and H_2/CO ratio.

The results obtained show that the pseudo-phenomenological model structure, in spite of all estimation efforts, is not good yet. This occurred because kinetic mechanisms for complex reaction networks, such as the synthesis gas formation, are not well known [2,3,7,10]. If a good phenomenological model were required, it would be necessary to develop a good kinetic mechanism, to build reliable kinetic rate expressions and to estimate the tens of model parameters. Only after all this work it would be possible to optimize the catalytic process with the help of the good phenomenological model. This procedure is not efficient in industrial and commercial environments, because it is too slow and too expensive. As shown here, the empirical modeling approach may provide very good results in a much shorter period of time. Moreover, empirical models are simple, direct and easy to construct. When the aim of the study is the process optimization, it seems that the phenomenological modeling is not the best approach, because

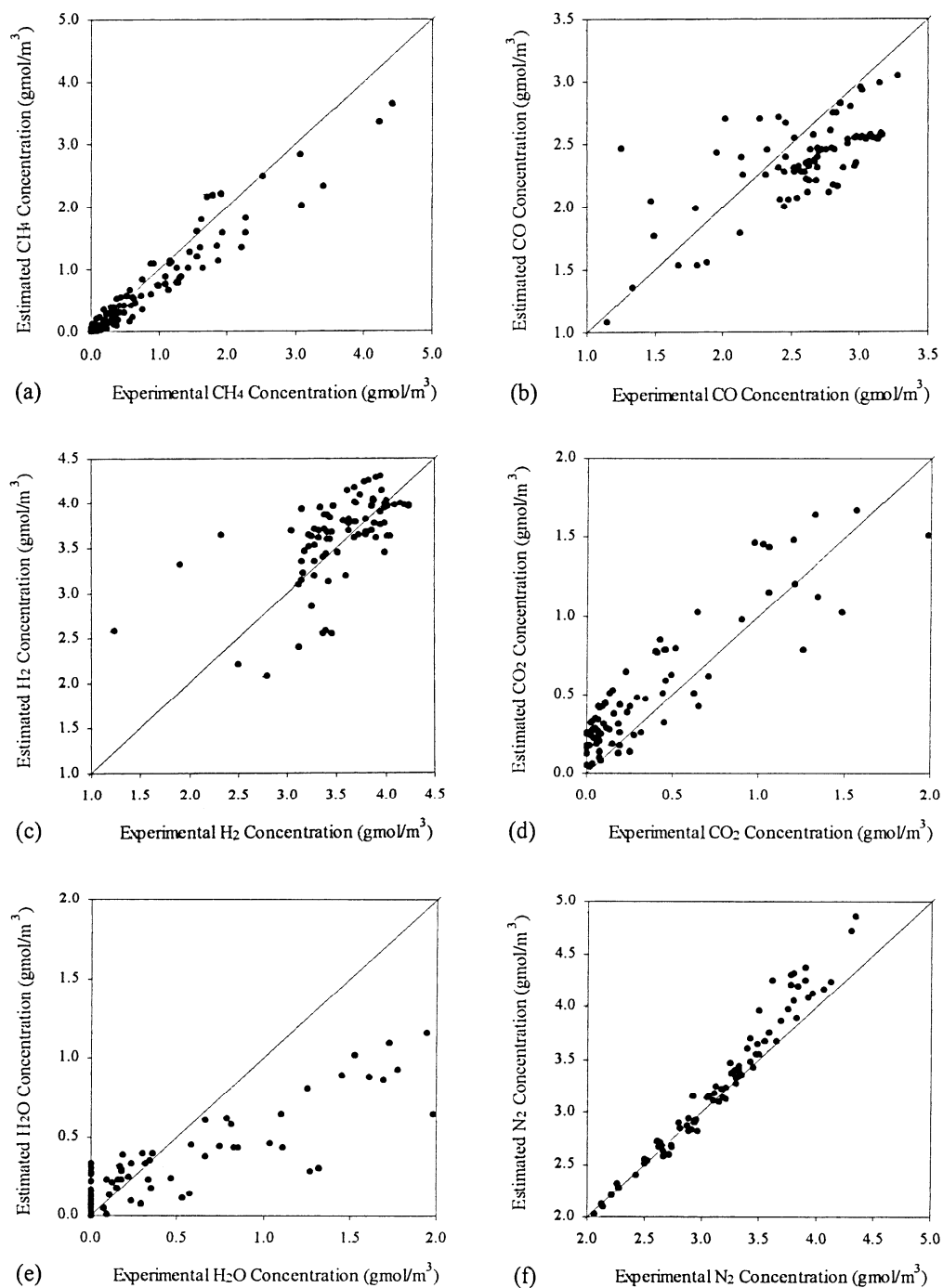


Fig. 4. Comparison for estimated and experimental molar concentration values (gmol/m^3) for each reaction component. The phenomenological model results are shown for: (a) methane ($r = 0.96$); (b) carbon monoxide ($r = 0.75$); (c) hydrogen ($r = 0.65$); (d) carbon dioxide ($r = 0.91$); (e) water ($r = 0.88$); (f) nitrogen ($r = 0.98$).

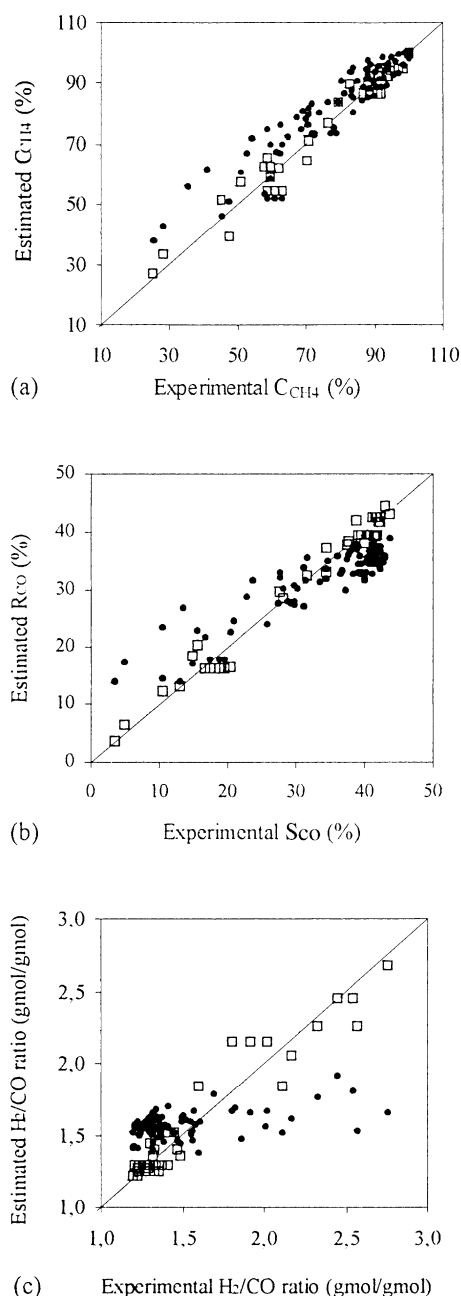


Fig. 5. Experimental values vs. predicted values obtained for: (a) methane conversion; (b) CO selectivity; (c) H_2/CO ratio, for both the empirical and pseudo-phenomenological models. () Empirical model; (●) phenomenological model.

the empirical study is able to give the optimization responses much faster than the phenomenological approach.

6. Process optimization

In order to optimize the process and obtain maximum methane conversion and CO selectivity, with minimum H_2/CO ratio, near to 1, the empirical models were employed. The optimization was performed independently for each empirical model. The experimental conditions that lead to optimum solutions for each model are very close for variables O_2/CH_4 and temperature. Regarding the spatial velocity, however, the optimum points are different for each model, probably because of the effect of thermodynamic equilibrium. From a practical point of view, however, model responses are not very sensitive to variations of the GHSV, which means that it is possible to choose the spatial velocity that is more convenient for the process. At an oxygen/methane ratio of 0.55 gmol/gmol and temperature of 950°C, optimized process conditions were obtained with complete methane conversion, maximum carbon monoxide selectivity of 43% and H_2/CO ratio of 1.3. Model predictions agree extremely well with experimental results obtained, which means that this is indeed an optimum experimental condition for the catalytic process. Then, the combined application of experimental design and empirical modeling was very successfully applied to detect the optimum operation condition of the process.

7. Conclusions

It was verified, through the analysis of the obtained results with the help of experimental design and empirical modeling, that it was possible to optimize the combined process of carbon dioxide reforming and partial oxidation of natural gas at O_2/CH_4 ratio of 0.55 gmol/gmol and temperature of 950°C. At these conditions, the response factors were total methane conversion, 43% of carbon monoxide selectivity and H_2/CO ratio of 1.3 gmol/gmol. The synthesis gas produced was formed by 56% of hydrogen, 43% of carbon monoxide, 1% of carbon dioxide, without water and

with minimum carbon deposition on catalyst surface. The temperature and O_2/CH_4 ratio presented the most important effects on the response factors. The spatial velocity had a limited effect because the system approaches the thermodynamic equilibrium. In spite of the reduced number of experiments, optimum operation conditions obtained with the three level experimental design may be regarded as very good.

It seems that the phenomenological analysis of a catalytic system cannot be a routine procedure for process optimization problems, because the good model performance depends on an accurate kinetic study. Besides, in this case, parameter estimation may be very difficult and demands significant computation effort, because of the high parameter correlation and the high problem dimension. Then, it may be said that the empirical modeling is more appropriate when the process optimization is aimed and the kinetic mechanism is not well known and should constitute a basis for routine catalytic process optimization.

Acknowledgements

The authors thank Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for providing scholarships and supporting this work.

References

- [1] M.A. Peña, J.P. Gómez, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 144 (1996) 7.
- [2] J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.* 176 (1998) 93. [3] Y. Lu, J. Xue, C. Yu, Y. Liu, S. Shen, *Appl. Catal. A* 174 (1998) 121.
- [4] A.M. O'Connor, J.R.H. Ross, *Catal. Today* 46 (1998) 203. [5] K. Otsuka, Y. Wang, E. Sunada, I. Yamanaka, *J. Catal.* 175 (1998) 152.
- [6] H. Al-Qahtani, *Chem. Eng. J.* 66 (1997) 51.
- [7] M.F. Mark, F. Mark, W.F. Maier, *Chem. Eng. Technol.* 20 (1997) 361.
- [8] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41 (1) (1999) 1.

- [9] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, J. Catal. 183 (1999) 69. [10] E.P.J. Mallens, J.H.B.J. Hoebink, G.B. Marin, J. Catal. 167 (1997) 43.
- [11] K. Nakagawa, K. Anzai, N. Matsui, N. Ikenaga, T. Suzuki, Y. Teng, T. Kobayashi, M. Haruta, Catal. Lett. 51 (1998) 163. [12] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham, A.T. Ashcroft, Catal. Today 13 (1992) 417.
- [13] Y. Matsumura, J.B. Moffat, Catal. Lett. 24 (1994) 59.
- [14] V.R. Choudhary, A.M. Rajput, B. Prabhakar, Catal. Lett. 32 (1995) 391.
- [15] V.R. Choudhary, B.S. Uphade, A.S. Mamman, Appl. Catal. A 168 (1998) 33.
- [16] E. Ruckenstein, Y.H. Hu, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 1744.
- [17] D.M. Himmelblau, Process Analysis by Statistical Methods, Wiley, New York, 1970.
- [18] M. Nele, A. Vidal, D.L. Bhering, J.C. Pinto, V.M.M. Salim, Appl. Catal. A 178 (1999) 177.
- [19] G. Calleja, A. De Lucas, R. Van Grieken, Fuel 74 (3) (1995) 445.
- [20] J.W. Veldsink, G.F. Versteeg, W.P.M. Van Swaaij, Chem. Eng. J. 57 (1995) 273.
- [21] V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, J. Catal. 161 (1996) 31.
- [22] J.T. Richardson, S.A. Paripatyadar, Appl. Catal. A 61 (1990) 293.
- [23] T. Wurzel, L. Mleczko, Chem. Eng. J. 69 (1998) 127.
- [24] K. Gosiewski, U. Bartmann, M. Moszczynski, L. Mleczko, Chem. Eng. Sci. 54 (1999) 4589.
- [25] S.P. Asprey, Y. Naka, J. Chem. Eng. Jpn. 32 (1999) 328. [26] V.M.M. Salim, N.S. Resende, Technical Report PEQ/COPPETEC, Rio de Janeiro, 1997.
- [27] StatSoft Inc., 2325 East 13th Street, Tulsa, OK, USA, 1995. [28] F.B. Noronha, J.C. Pinto, J.L. Monteiro, M.W. Lobão, T.J. Santos, Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos, Technical Report COPPE/UF RJ, Rio de Janeiro, 1993.
- [29] A.L. Larentis, Modelagem do Processo Combinado de Reforma com Dióxido de Carbono e Oxidação Parcial de Metano, M.Sc. Thesis, COPPE/UF RJ, Rio de Janeiro, 2000.
- [30] Aspen Technology Inc., Ten Canal Park, Cambridge, MA, 1999.
- [31] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, McGraw Hill, New York, 1996.
- [32] L.R. Petzold, Dassi Code (Differential Algebraic System Solver), Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, 1989.
- [33] Y. Bard, Nonlinear Parameter Estimation, Pergamon Press, New York, 1974.
- [34] L. Mleczko, T. Ostrowski, T. Wurzel, Chem. Eng. Sci. 51 (1996) 3187.

APÉNDICE B. Evaluación del modelo de Larentis con los datos publicados.

Ecuación de Conversión de Metano.

Relación O ₂ /CH ₄ (gmol/gmol)	GHSV (1/h)	Temperatura (°C)	Conversion CH ₄ (%)
0,25	10000	600	-4804009,247
0,25	10000	850	-9625267,247
0,25	10000	1100	-16110650,25
0,25	15000	600	-4815364,247
0,25	15000	850	-9636622,247
0,25	15000	1100	-16122005,25
0,25	20000	600	-4826719,247
0,25	20000	850	-9647977,247
0,25	20000	1100	-16133360,25
0,55	10000	600	-4794598,526
0,55	10000	850	-9615856,526
0,55	10000	1100	-16101239,53
0,55	15000	600	-4801249,526
0,55	15000	850	-9622507,526
0,55	15000	1100	-16107890,53
0,55	20000	600	-4807900,526
0,55	20000	850	-9629158,526
0,55	20000	1100	-16114541,53

APÉNDICE C. Procedimiento realizado para el cálculo de los coeficiente del Nuevo Larentis.

O2/CH4 (gmol/gmol)	GHSV (h ⁻¹)	Temperatura (°C)	CCH4(%)	f0	f1	f2	f3	f4	f5	f6	f0f0	f1f0	f2f0	f3f0	f4f0	f5f0	f6f0	f1f1	f2f1	f3f1	f4f1	f5f1	f6f1
0,25	10000	600	40	0,25	10000	600	2500	0,0625	360000	1	0,0625	2500	150	625	0,015625	90000	0,25	100000000	6000000	25000000	625	3600000000	10000
0,25	10000	850	77	0,25	10000	850	2500	0,0625	722500	1	0,0625	2500	212,5	625	0,015625	180625	0,25	100000000	8500000	25000000	625	7225000000	10000
0,25	10000	1100	79	0,25	10000	1100	2500	0,0625	1210000	1	0,0625	2500	275	625	0,015625	302500	0,25	100000000	11000000	25000000	625	1,21E+10	10000
0,25	15000	600	35	0,25	15000	600	3750	0,0625	360000	1	0,0625	3750	150	937,5	0,015625	90000	0,25	225000000	9000000	56250000	937,5	5400000000	15000
0,25	15000	850	69	0,25	15000	850	3750	0,0625	722500	1	0,0625	3750	212,5	937,5	0,015625	180625	0,25	225000000	12750000	56250000	937,5	1,0838E+10	15000
0,25	15000	1100	77	0,25	15000	1100	3750	0,0625	1210000	1	0,0625	3750	275	937,5	0,015625	302500	0,25	225000000	16500000	56250000	937,5	1,815E+10	15000
0,25	20000	600	29	0,25	20000	600	5000	0,0625	360000	1	0,0625	5000	150	1250	0,015625	90000	0,25	400000000	12000000	100000000	1250	7200000000	20000
0,25	20000	850	60	0,25	20000	850	5000	0,0625	722500	1	0,0625	5000	212,5	1250	0,015625	180625	0,25	400000000	17000000	100000000	1250	1,445E+10	20000
0,25	20000	1100	69	0,25	20000	1100	5000	0,0625	1210000	1	0,0625	5000	275	1250	0,015625	302500	0,25	400000000	22000000	100000000	1250	2,42E+10	20000
0,55	10000	600	61	0,55	10000	600	5500	0,3025	360000	1	0,3025	5500	330	3025	0,166375	198000	0,55	100000000	6000000	55000000	3025	3600000000	10000
0,55	10000	850	95	0,55	10000	850	5500	0,3025	722500	1	0,3025	5500	467,5	3025	0,166375	397375	0,55	100000000	8500000	55000000	3025	7225000000	10000
0,55	10000	1100	100	0,55	10000	1100	5500	0,3025	1210000	1	0,3025	5500	605	3025	0,166375	665500	0,55	100000000	11000000	55000000	3025	1,21E+10	10000
0,55	15000	600	61	0,55	15000	600	8250	0,3025	360000	1	0,3025	8250	330	4537,5	0,166375	198000	0,55	225000000	9000000	123750000	4537,5	5400000000	15000
0,55	15000	850	95	0,55	15000	850	8250	0,3025	722500	1	0,3025	8250	467,5	4537,5	0,166375	397375	0,55	225000000	12750000	123750000	4537,5	1,0838E+10	15000
0,55	15000	1100	100	0,55	15000	1100	8250	0,3025	1210000	1	0,3025	8250	605	4537,5	0,166375	665500	0,55	225000000	16500000	123750000	4537,5	1,815E+10	15000
0,55	20000	600	61	0,55	20000	600	11000	0,3025	360000	1	0,3025	11000	330	6050	0,166375	198000	0,55	400000000	12000000	220000000	6050	7200000000	20000
0,55	20000	850	95	0,55	20000	850	11000	0,3025	722500	1	0,3025	11000	467,5	6050	0,166375	397375	0,55	400000000	17000000	220000000	6050	1,445E+10	20000
0,55	20000	1100	100	0,55	20000	1100	11000	0,3025	1210000	1	0,3025	11000	605	6050	0,166375	665500	0,55	400000000	22000000	220000000	6050	2,42E+10	20000
Fpromedio=				76,6470588						Suma=	3,285	108000	6120	49275	1,638	5502000	7,2	4350000000	229500000	1740000000	49275	2,0633E+11	270000

f2f2	f3f2	f4f2	f5f2	f6f2	f3f3	f4f3	f5f3	f6f3	f4f4	f5f4	f6f4	f5f5	f6f5	f6f6	ff0	ff1	ff2	ff3	ff4	ff5	ff6	fajuste	(f-fpromedio)^2	(f-fajuste)^2
360000	1500000	37,5	216000000	600	6250000	156,25	900000000	2500	0,00390625	22500	0,0625	1,296E+11	360000	1	10	400000	24000	100000	2,5	14400000	40	35,136812	1343,00692	23,65059752
722500	2125000	53,125	614125000	850	6250000	156,25	1806250000	2500	0,00390625	45156,25	0,0625	5,2201E+11	722500	1	19,25	770000	65450	192500	4,8125	55632500	77	69,0945045	0,124567474	62,4968591
1210000	2750000	68,75	1331000000	1100	6250000	156,25	3025000000	2500	0,00390625	75625	0,0625	1,4641E+12	1210000	1	19,75	790000	86900	197500	4,9375	95590000	79	74,718447	5,53633218	18,33169609
360000	2250000	37,5	216000000	600	14062500	234,375	1350000000	3750	0,00390625	22500	0,0625	1,296E+11	360000	1	8,75	525000	21000	131250	2,1875	12600000	35	27,155137	1734,477509	61,54187549
722500	3187500	53,125	614125000	850	14062500	234,375	2709375000	3750	0,00390625	45156,25	0,0625	5,2201E+11	722500	1	17,25	1035000	58650	258750	4,3125	49852500	69	61,1128295	58,47750865	62,2074585
1210000	4125000	68,75	1331000000	1100	14062500	234,375	4537500000	3750	0,00390625	75625	0,0625	1,4641E+12	1210000	1	19,25	1155000	84700	288750	4,8125	93170000	77	66,736772	0,124567474	105,333849
360000	3000000	37,5	216000000	600	25000000	312,5	1800000000	5000	0,00390625	22500	0,0625	1,296E+11	360000	1	7,25	580000	17400	145000	1,8125	10440000	29	19,173462	2270,242215	96,56084907
722500	4250000	53,125	614125000	850	25000000	312,5	3612500000	5000	0,00390625	45156,25	0,0625	5,2201E+12	722500	1	15	1200000	51000	300000	3,75	43350000	60	53,1311545	277,1245675	47,1810385
1210000	5500000	68,75	1331000000	1100	25000000	312,5	6050000000	5000	0,00390625	75625	0,0625	1,4641E+12	1210000	1	17,25	1380000	75900	345000	4,3125	83490000	69	58,755097	58,47750865	104,9580375
360000	3300000	181,5	216000000	600	30250000	1663,75	1980000000	5500	0,09150625	108900	0,3025	1,296E+11	360000	1	33,55	610000	36600	335500	18,4525	21960000	61	56,042552	244,8304498	24,57629067
722500	4675000	257,125	614125000	850	30250000	1663,75	3973750000	5500	0,09150625	218556,25	0,3025	5,2201E+11	722500	1	52,25	950000	80750	522500	28,7375	68637500	95	90,002445	336,8304498	24,99755506
1210000	6050000	332,75	1331000000	1100	30250000	1663,75	6655000000	5500	0,09150625	366025	0,3025	1,4641E+12	1210000	1	55	1000000	110000	550000	30,25	121000000	100	95,624187	545,3598616	19,14773941
360000	4950000	181,5	216000000	600	68062500	2495,625	2970000000	8250	0,09150625	108900	0,3025	1,296E+11	360000	1	33,55	915000	36600	503250	18,4525	21960000	61	57,553747	244,8304498	11,87665974
722500	7012500	257,125	614125000	850	68062500	2495,625	5960625000	8250	0,09150625	218556,25	0,3025	5,2201E+11	722500	1	52,25	1425000	80750	783750	28,7375	68637500	95	91,5114395	336,8304498	12,17005436
1210000	9075000	332,75	1331000000	1100	68062500	2495,625	9982500000	8250	0,09150625	366025	0,3025	1,4641E+12	1210000	1	55	1500000	110000	825000	30,25	121000000	100	97,135382	545,3598616	8,206136286
360000	6600000	181,5	216000000	600	121000000	3327,5	3960000000	11000	0,09150625	108900	0,3025	1,296E+11	360000	1	33,55	1220000	36600	671000	18,4525	21960000	61	59,064942	244,8304498	3,744449463
722500	9350000	257,125	614125000	850	121000000	3327,5	7947500000	11000	0,09150625	218556,25	0,3025	5,2201E+11	722500	1	52,25	1900000	80750	1045000	28,7375	68637500	95	93,0226345	336,8304498	3,909974321
1210000	12100000	332,75	1331000000	1100	121000000	3327,5	1,331E+10	11000	0,09150625	366025	0,3025	1,4641E+12	1210000	1	55	2000000	110000	1100000	30,25	121000000	100	98,646577	545,3598616	1,831753817
13755000	91800000	2792,25	1,2967E+10	15300	793875000	24570	8,253E+10	108000	0,8587125	2510287,5	3,285	1,2694E+13	13755000	18	556,15	19355000	1167050	8294750	265,7575	1093317500	1303	1203,61592	9128,653979	692,7227739

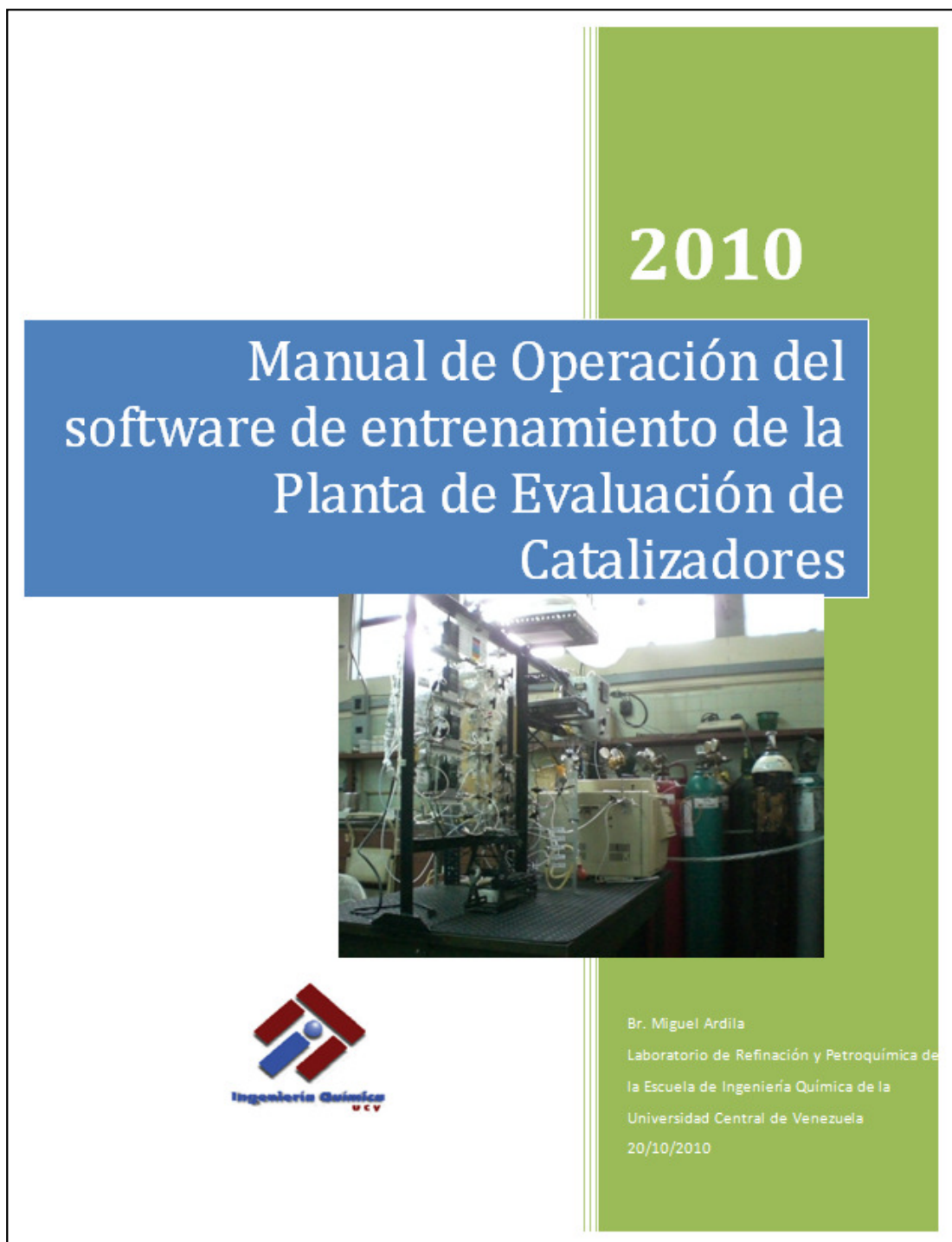
7,8547E+14	-0,00058135	-0,13892574	0,00118447	-9,8184E+14	8,0093E-05	-1,35E+14		556,15		a0= -224
-0,00052053	2,7037E-08	1,728E-19	-5,9259E-08	0,00175992	-1,0214E-22	-0,00016359		19355000		a1= -0,00317848
-0,16805595	2,588E-19	0,00018629	-5,8709E-19	0,21007186	-1,088E-07	-0,0463239		1167050		a2= 0,46450227
0,00102309	-5,9259E-08	-4,0094E-19	1,4815E-07	-0,00405158	2,3157E-22	0,00033169	X	8294750	=	a3= 0,00632858
-9,8184E+14	0,0018378	0,17365718	-0,00425836	1,2273E+15	-0,00010012	1,6875E+14		265,7575		a4= 288
9,737E-05	-1,4996E-22	-1,088E-07	3,4014E-22	-0,00012171	6,4E-11	2,6838E-05		1093317500		a5= -0,00022667
-1,35E+14	-0,00015286	-0,05133014	0,00030336	1,6875E+14	2,9807E-05	2,3204E+13		1303		a6= -108

Nuevo Ajuste Larentis:

$$CCH4=(-108)+(-224*(O2/CH4))-$$

$$(0,00317848*(GHSV))+(0,46450227*(TEMP))+(0,00632858*(O2/CH4)*(GHSV))+(288*(O2/CH4^2))+(-0,00022667*(TEMP^2))$$

APÉNDICE D. Manual de Operación del Software de Entrenamiento



ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN AL SOFTWARE DE ENTRENAMIENTO	1
INICIO DEL PROGRAMA.....	1
DESCRIPCIÓN DE LA INTERFACE DEL PROGRAMA	3
Ventana de inicio de sesión.....	3
Ventana principal	4
• Panel Secundario	7
Ventanas de presentación de información.....	7
• Bloque de Alimentación.....	8
• Bloque de Preparación de los Reactivos	8
• Bloque de reacción	11
• Bloque de análisis de los resultados	12
SECUENCIA DE PUESTA A PUNTO DE LA PLANTA	14
SECUENCIA DE REACCIÓN.....	15
PERTURBACIONES	17
Falla de corriente eléctrica	17
Vaciado del cilindro de argón	17
RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS	20
No es posible iniciar sesión.....	20
Los botones del Panel de acciones de Emergencia no están disponibles.....	20
Se inició la reacción pero la temperatura no cambia.....	20
No se habilita alguno de los botones del diagrama	20

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Inicio del programa	2
Figura N° 2. Ventana de inicio de sesión.....	3
Figura N° 3. Ventana Principal del Programa.....	5
Figura N° 4. Panel Principal del Programa	6
Figura N° 5. Sección de Reacción dentro del Panel Principal	6
Figura N° 6. Panel Secundario	7
Figura N° 7. Ventana de Alimentación.....	8
Figura N° 8. Ventana de Mezcladores	9
Figura N° 9. Ventana del Sistema de purga	10
Figura N° 10. Ventana del Saturador	11
Figura N° 11. Ventana de Reacción.....	12
Figura N° 12. Ventana de Reacción.....	12
Figura N° 13. Ejemplo de actividades de sección completada	14
Figura N° 14. Forma de los escalones de Temperatura para el reactor	15
Figura N° 15. Simulación de Perturbaciones	18
Figura N° 16. Panel de Acciones de Emergencias	19

INTRODUCCIÓN AL SOFTWARE DE ENTRENAMIENTO

La planta de evaluación de catalizadores, para la cual el software de entrenamiento fue desarrollado, representa una gran inversión de tiempo, dinero y horas hombre, por lo que el uso adecuado de la misma para el desarrollo de investigaciones en el área de catálisis del proceso de reformado de metano, es de vital importancia. El software no es más que una herramienta que permite conocer, ensayar, instruir y familiarizar al usuario con cada uno de los elementos y procedimientos que el uso de la misma involucra.

Este manual de operación de software de entrenamiento para la planta a escala banco de evaluación de catalizadores, fue creado por el Br. Miguel Ardila, bajo la tutoría de la Profa. Adriana García y el Prof. Domingo Ramírez, y tiene como objetivo brindar al usuario de una guía para el uso del software de entrenamiento, que fue desarrollado como Trabajo Especial de Grado.

El manual es propiedad del laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela.

INICIO DEL PROGRAMA

El programa fue realizado utilizando como lenguaje de programación a LabVIEW 2009, por lo que las funciones de inicio del mismo corresponden con las del lenguaje.

El archivo principal que contiene al software , tiene por nombre MainPlanta.vi, que se encontrará en la carpeta de archivos suministrada. Al abrir este archivo, se presentará la interface principal del programa dentro del ambiente de LabVIEW.

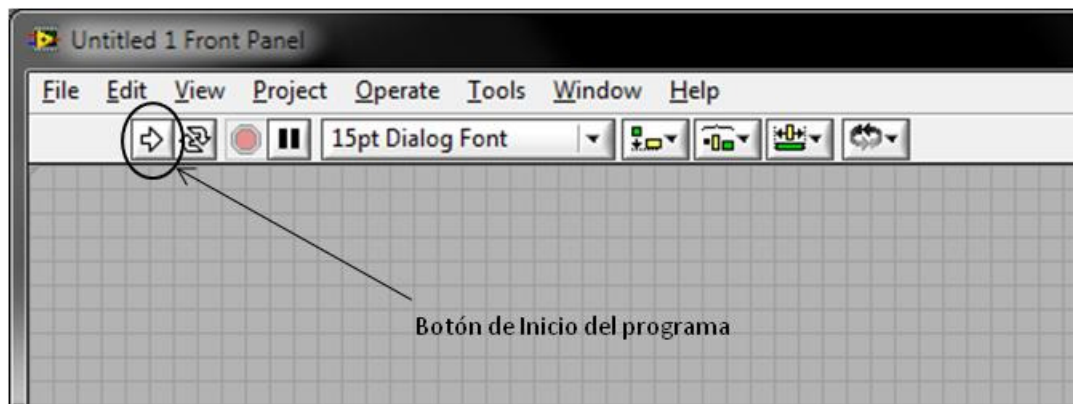


Figura N° 16. Inicio del programa

La Figura N° 1 ejemplifica el inicio de un programa dentro del lenguaje LabVIEW 2009, en donde se puede observar el ícono de INICIO ubicado en la barra, con el cual se comienza a correr la simulación. También es posible iniciar el software mediante la combinación de teclas CONTROL+R (Ctrl+r). Una vez ejecutado el programa se presentará la primera ventana que será explicada en la siguiente sección de este manual.

DESCRIPCIÓN DE LA INTERFACE DEL PROGRAMA

A continuación se hace la descripción de cada una de las ventanas que comprenden la interface del software de entrenamiento.

Ventana de inicio de sesión

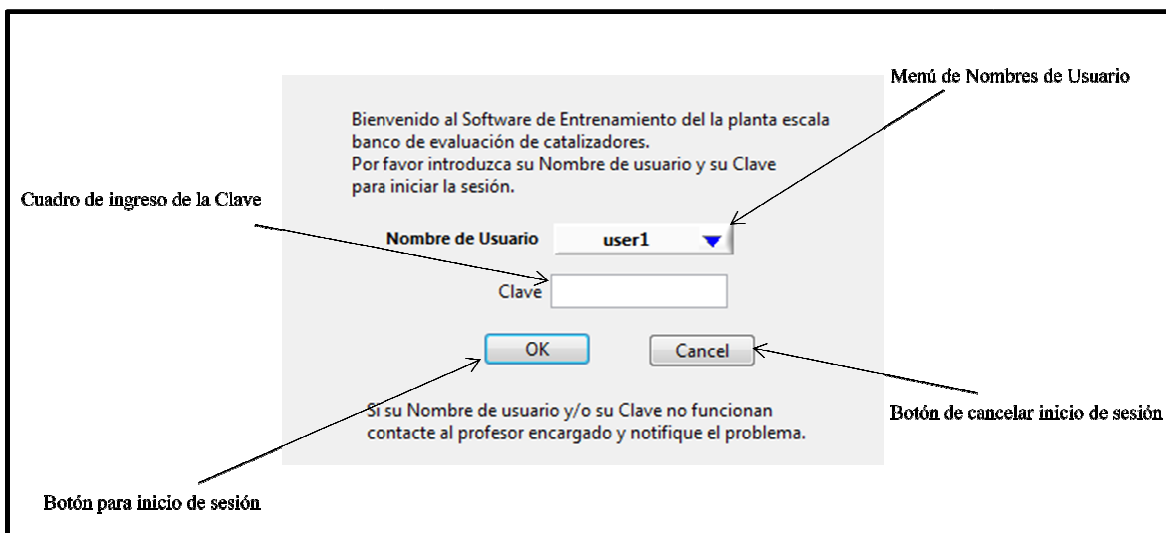


Figura N° 17. Ventana de inicio de sesión

La ventana para iniciar la sesión al software, está compuesta por un menú desplegable que contiene a los usuarios registrados. En este menú se debe seleccionar su Nombre de Usuario asignado. En caso de que su Nombre de Usuario no se encuentre dentro de este menú de selección debe dirigirse y notificar este problema al instructor encargado.

En el cuadro de ingreso de clave debe hacer el ingreso por teclado de su clave. Mientras escribe la misma, cada caracter se verá representado por un asterisco (*) como se observaría en cualquier página de acceso restringido por clave.

Esta ventana también posee dos botones, el primero es el botón OK, para chequear la validez de la Clave y el Nombre de Usuario, y el botón de CANCEL que realiza la función de salir de la ventana de inicio de sesión y evitar el acceso al programa principal.

Una vez realizado el login, el programa dará el acceso a la ventana principal.

Ventana principal

Esta ventana corresponde el menú principal del software y en ella es posible identificar 4 partes principales: 1) Diagrama de la Planta, 2) Panel Principal, 3) Panel Secundario y 4) Panel de acciones de Emergencia.

El diagrama de la planta muestra el DFP de la planta comenzando por su parte inferior con los cilindros de los gases de reacción, pasando por la preparación de los reactivos, el reactor, hasta llegar a la sección final de análisis de los datos en el cromatógrafo.

El panel principal se encuentra en la parte derecha del diagrama de la planta y contiene la secuencia de actividades que se deben realizar antes, durante y después de la reacción. Este panel será explicado con detalle más adelante.

En cuanto al panel secundario está ubicado en la parte inferior de la ventana principal y contiene información útil al usuario en todo momento, tal como el medidor de límite de explosividad, para mencionar alguno. En las secciones siguientes a este manual se describirá con detalle este panel.

El cuarto elemento que constituye a la Ventana principal es el Panel de acciones de Emergencia y está integrado por una serie de botones que permiten cerrar válvulas o desviar corrientes del reactor a la sección de purga, acciones necesarias en caso de eventualidades.

La Figura N°3 muestra la Ventana principal y sus 4 componentes principales.

- **Panel Principal**

Este panel, como se mencionó anteriormente, contiene las diferentes actividades que deben realizarse durante una sesión de entrenamiento. En el mismo se pueden identificar 6 partes, que se encuentran enumeradas como se muestra en la Figura N°4. Las secciones identificadas con el número 1 hasta el 5, representan las operaciones a realizar para cada bloque de la planta. Es importante resaltar, que los botones del diagrama de la planta que dan acceso a las ventanas internas del programa se encuentran bloqueadas por defecto y

Manual de Operación del Software de Entrenamiento

Descripción de la interface del Programa

será posible visualizarlas hasta que se haya realizado la secuencia completa de actividades previas a la sección que se desea entrar.

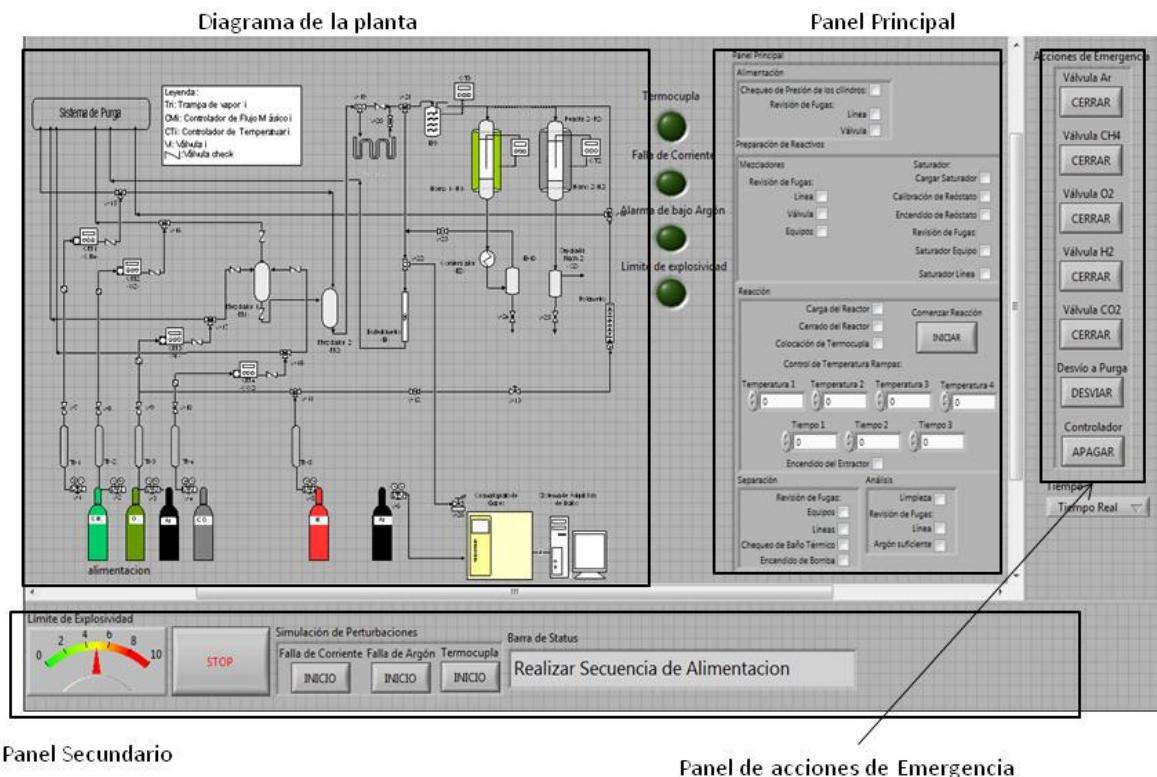


Figura N° 18. Ventana Principal del Programa

Dentro de este panel y más específicamente en la sección de Reacción se encuentran 4 controles de Temperatura y 3 controles de tiempo además de un botón de INICIO/PARADA de la reacción. En donde es posible especificar los escalones de temperatura deseados así como la duración de cada escalón y con el botón iniciar o detener la reacción. La Figura N°5 ejemplifica lo anterior.

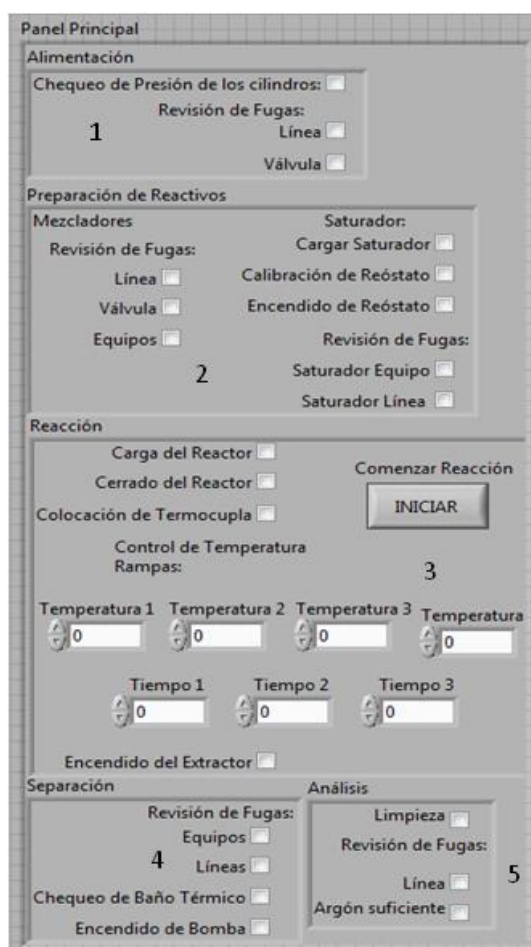


Figura N° 19. Panel Principal del Programa

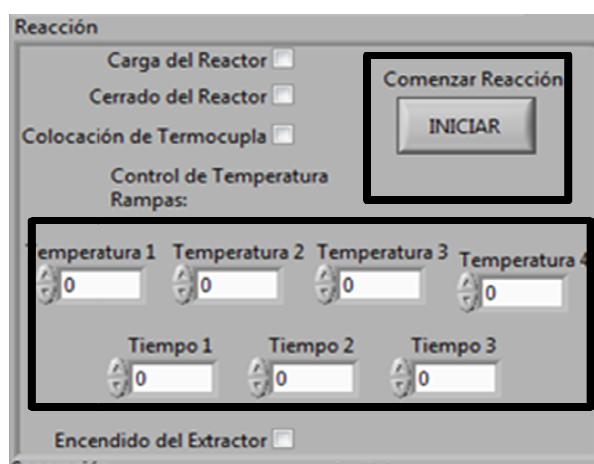


Figura N° 20. Sección de Reacción dentro del Panel Principal

- **Panel Secundario**

El panel secundario se encuentra ubicado en la parte inferior de la Ventana Principal y tiene la característica de siempre estar presente incluso si la ventana cambia de tamaño, esto con el objetivo de brindar al usuario con opciones visibles en todo momento. Entre los elementos que se encuentran en panel esta el medidor de límite de explosividad, el botón de parada de la simulación, el menú de perturbaciones, la barra de status y los indicadores de puntaje.

El menú de perturbaciones permite simular situaciones peligrosas como Falla de Corriente Eléctrica y Vaciado del cilindro de argón, que para solventar se debe realizar la secuencia correcta de cerrado de válvulas que se encuentran en el Panel de acciones de emergencia. El programa verificará si la secuencia se realizó de manera correcta y se otorgará una puntuación, evaluando así el desempeño del usuario. La máxima puntuación en cada caso es de 6 puntos.

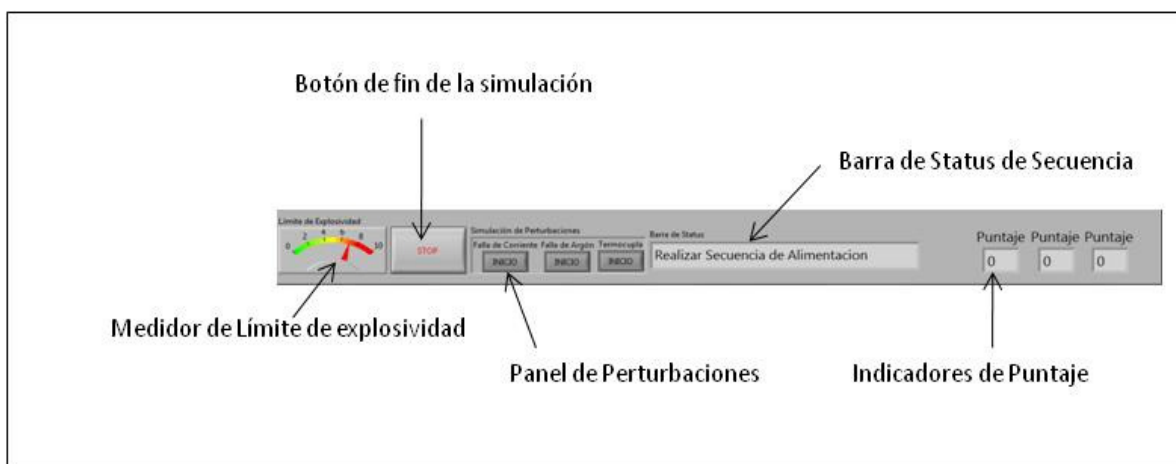


Figura N° 21. Panel Secundario

Una vez que se han descrito los elementos principales del sistema, se continuará con las ventanas internas del programa.

Ventanas de presentación de información

Las ventanas de presentación de información están conformadas por cada una de los elementos que permiten realizar el monitoreo de las variables de proceso en la planta real.

Manual de Operación del Software de Entrenamiento

Descripción de la interface del Programa

Estas ventanas son 5 en total, una para cada sección de la planta, y pueden ser accedidas haciendo click en los botones correspondientes en el diagrama de la planta.

- **Bloque de Alimentación**

Al hacer click en el botón representado por los cilindros de gas, la ventana de alimentación emerge presentado los manómetros de alta y los diales presión de salida para cada gas, una alarma en caso de que la presión del cilindro de argón disminuya hasta un valor en que la mezcla llegue a ser explosiva y un gráfico de Presión interna de los cilindros en función del tiempo.

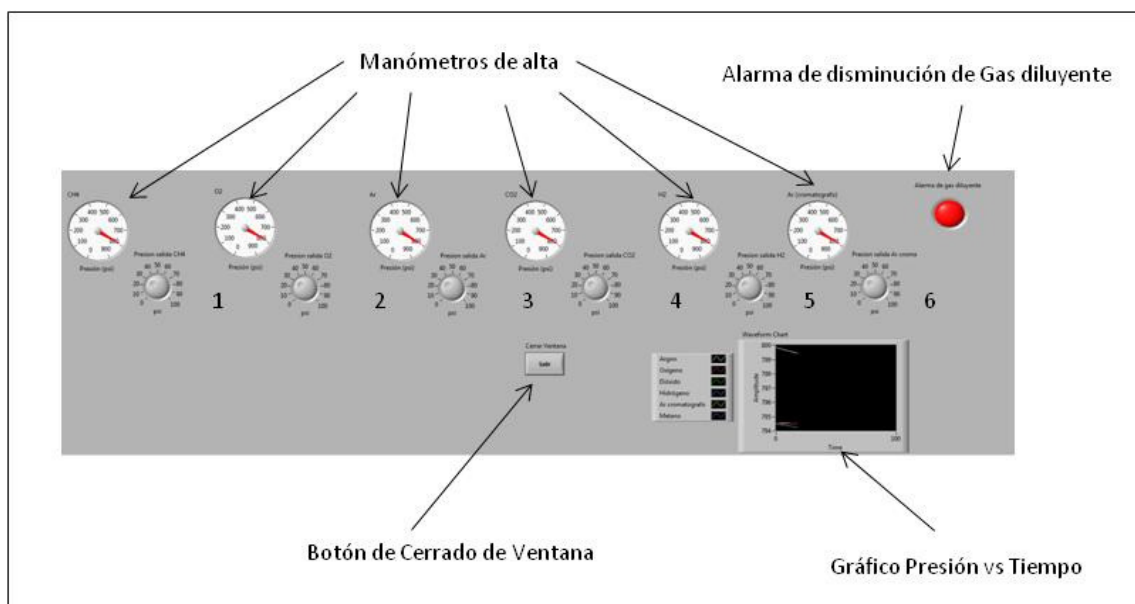


Figura N° 22. Ventana de Alimentación

En la figura anterior se puede observar cada uno de los elementos anteriormente mencionados, resaltando los manómetros de baja presión enumerados del 1 al 6.

- **Bloque de Preparación de los Reactivos**

Dentro de este bloque existen 3 ventanas a las cuales se puede realizar el acceso mediante el uso de los botones del diagrama de la planta y se explicarán a continuación.

Mezcladores

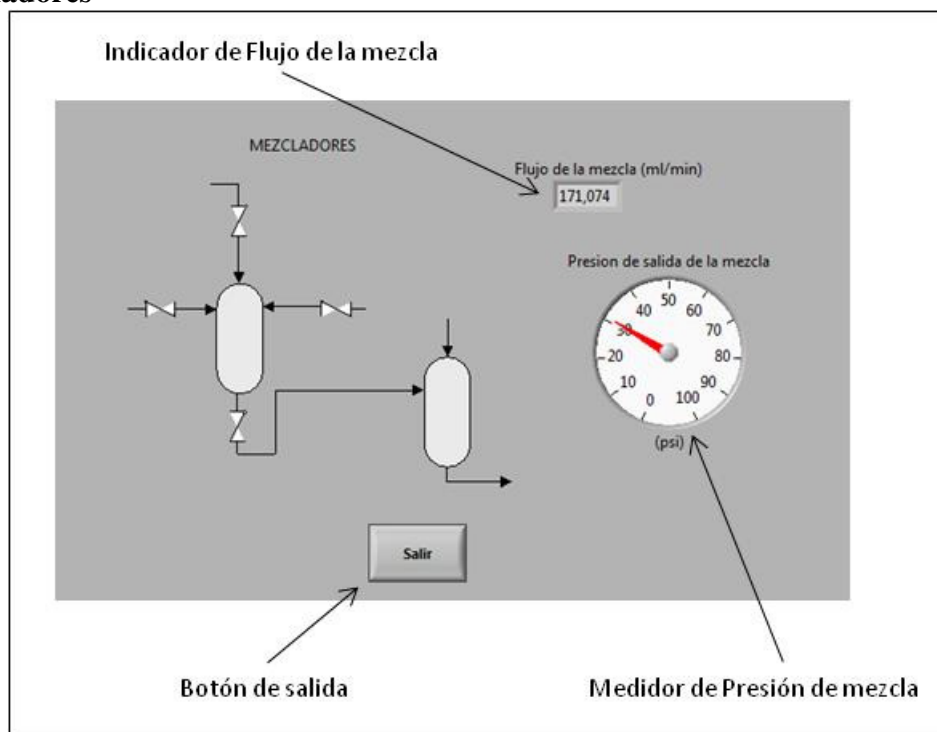


Figura N° 23. Ventana de Mezcladores

La Figura N°8 muestra la ventana del mezclador de gases en donde se presenta el flujo volumétrico de la mezcla y la presión de salida de la misma.

Sistema de purga

El Sistema de purga permite visualizar el flujo volumétrico de cada uno de los gases de reacción antes de hacerlos pasar por las demás secciones de la planta y así verificar que se tiene el flujo correcto. En la Figura N°9 se puede observar que la ventana está constituida por una serie de botones, con forma de cilindro, que al hacer click en ellos, el flujo es mostrado en el indicador.

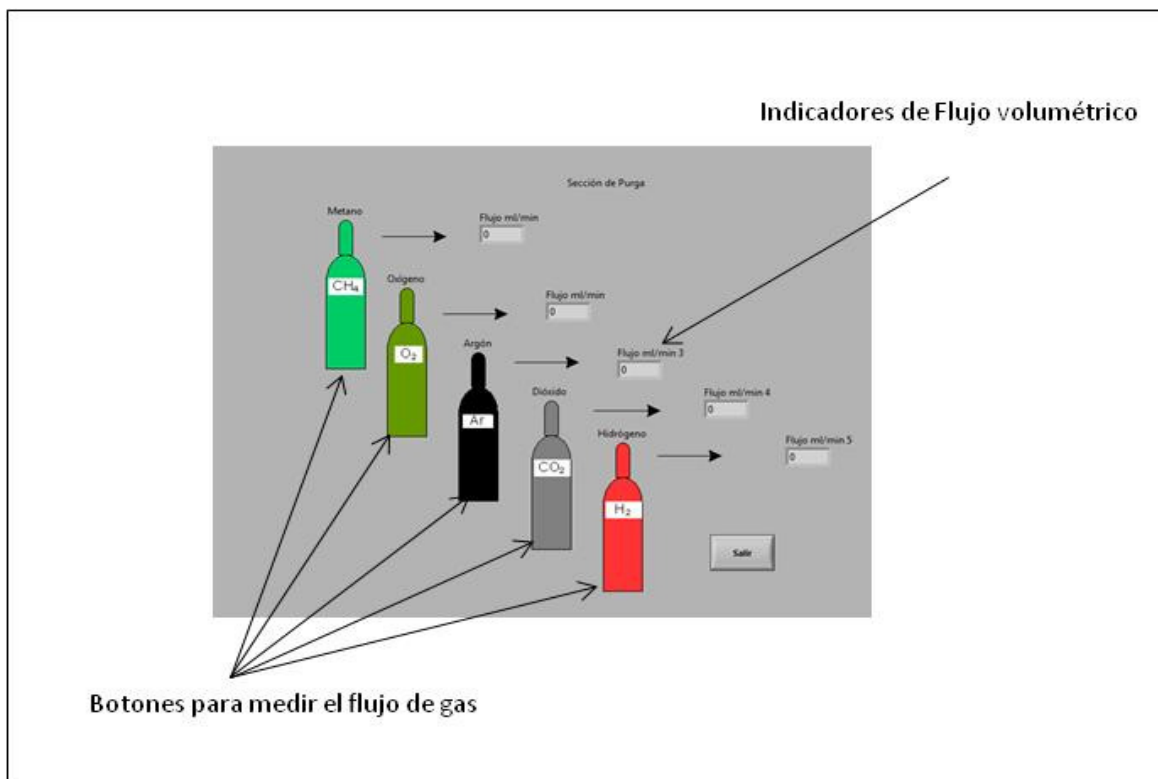


Figura N° 24. Ventana del Sistema de purga

La siguiente ventana de presentación de información es la ventana del saturador, el cual adiciona vapor de agua a la mezcla de reacción.

Saturador

En la ventana del saturador se encuentra el indicador de la temperatura de saturación y un control de la relación agua/metano que se desea en la mezcla. La Figura N°10 muestra la ventana del saturador.

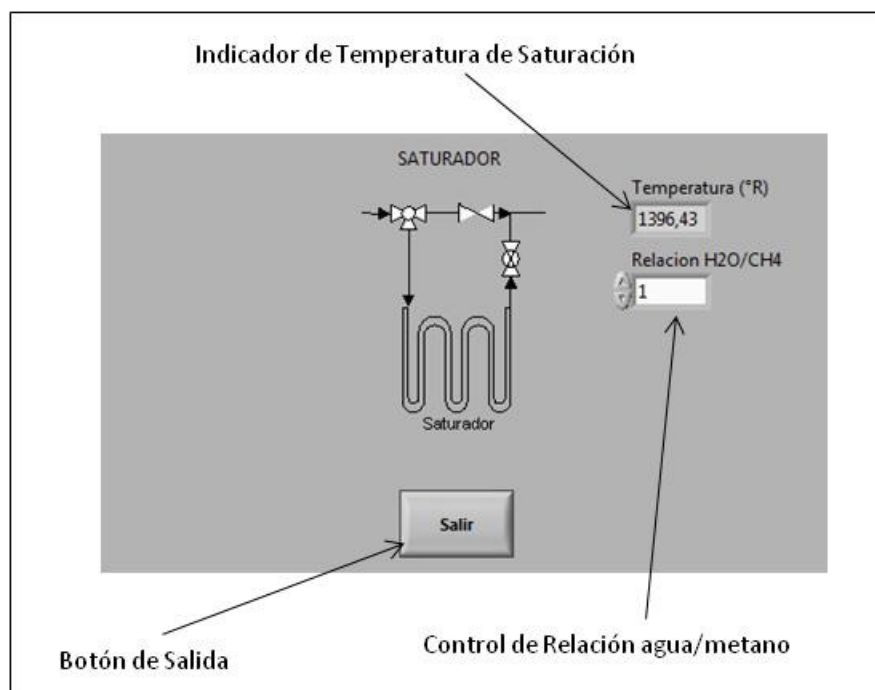


Figura N° 25. Ventana del Saturador

Una vez finalizada la secuencia de arranque para el bloque de preparación de los reactivos se continua con el bloque de reacción.

- **Bloque de reacción**

El bloque de reacción posee una ventana que se puede abrir haciendo click en el botón con forma de reactor que se encuentra en el diagrama de la planta.

En la figura de la ventana de reacción se presenta la vista de la misma, en donde se puede ver algunos elementos importantes para esta sección de la planta. Entre estos elementos se encuentra el medidor de límite de explosividad, los indicadores de las temperaturas y tiempos para las rampas del reactor y una alarma en caso de que la temperatura se acerque al punto fusión del reactor. Adicionalmente se encuentra un gráfico de Temperatura en función del tiempo para el monitoreo de esta variable en el reactor.

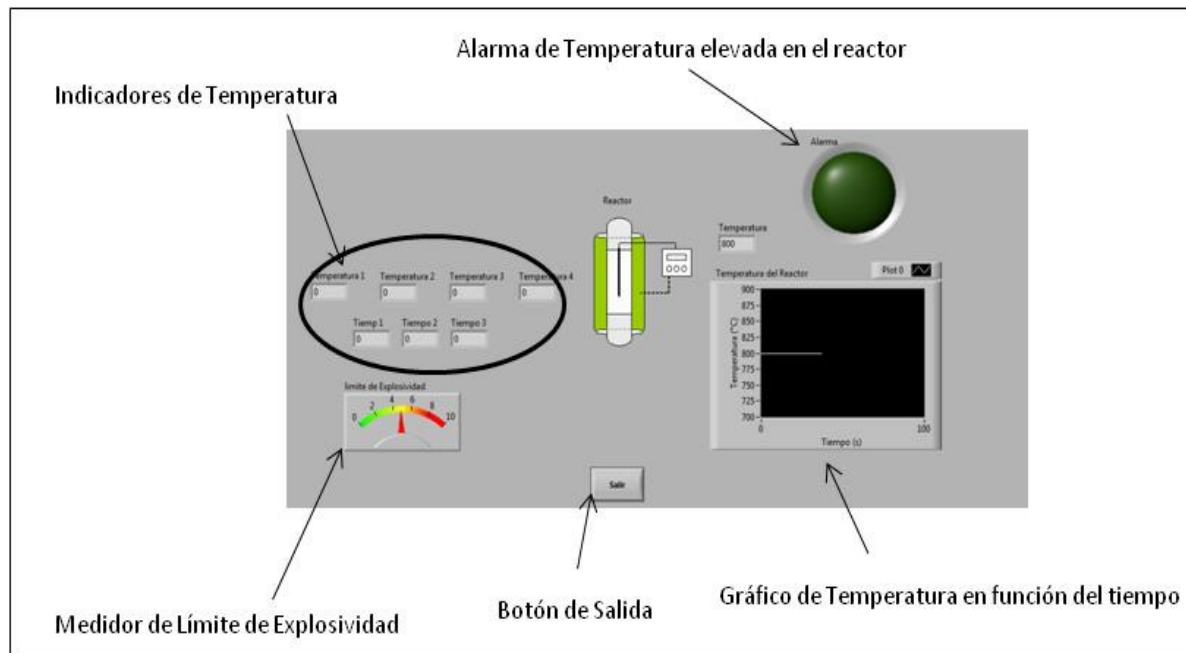


Figura N° 26. Ventana de Reacción

- **Bloque de análisis de los resultados**

Al hacer click en forma de cromatógrafo que se encuentra en el diagrama de la planta, la ventana de análisis de los resultados emerge. En esta ventana se puede ver la curva generada por el cromatógrafo a partir de los gases provenientes del reactor, como se muestra en la Figura N°12.

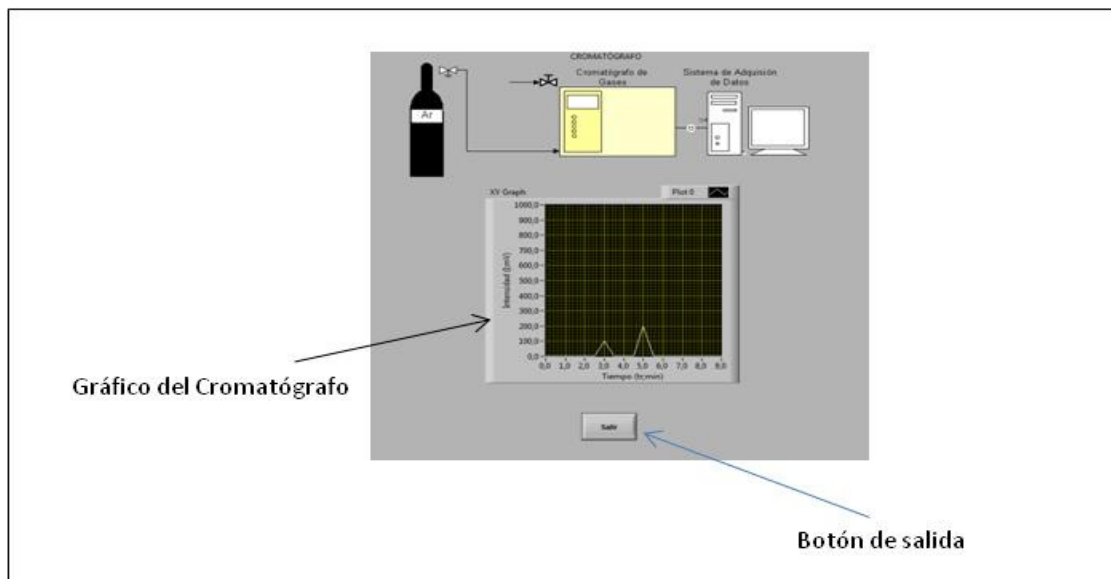


Figura N° 27. Ventana de Cromatógrafo

Manual de Operación del Software de Entrenamiento

Descripción de la interface del Programa

El gráfico mostrado en esta ventana está expresado de la misma forma que el que se genera en el cromatógrafo, presentando los picos para cada uno de los componentes según su tiempo de retención. De acuerdo al momento en el que se encuentre la secuencia de la planta se generará un gráfico deferente.

SECUENCIA DE PUESTA A PUNTO DE LA PLANTA

La presente sección abarca la serie de procedimientos que se deben realizar dentro del programa para efectuar de forma correcta la puesta a punto de la planta.

Para realizar la puesta a punto debe marcarse cada una de las casillas de actividades en cada una de las secciones presentes en Panel Principal, comenzando desde la alimentación hasta el bloque de análisis de los resultados. A medida que se van seleccionando en las actividades, los botones que permiten la entrada a las ventanas internas se habilitarán para esta tarea, por lo que es necesario chequear la información que éstas presentan a lo largo del procedimiento.

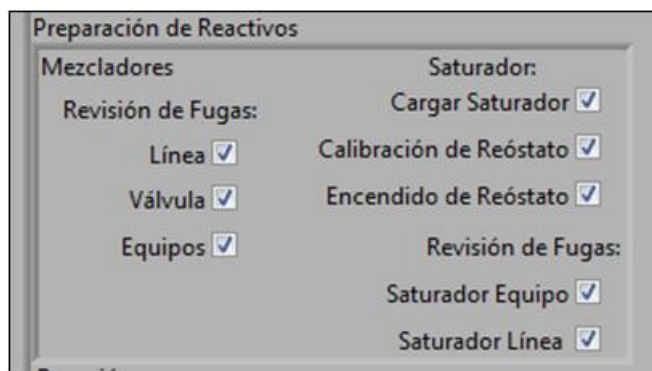


Figura N° 28. Ejemplo de actividades de sección completada

La Figura N°13 muestra un ejemplo de cómo se ve una sección cuando se han marcado cada una de las actividades.

En el Panel secundario se encuentra la barra de Status, la cual muestra un mensaje de la operación que debe realizarse a continuación, de esta forma es posible conocer cual momento de la secuencia debe realizarse para pasar a la siguiente.

Al haber finalizado las actividades de cada sección se procede a realizar la secuencia de reacción.

SECUENCIA DE REACCIÓN

Una vez marcado todas y cada una de las actividades se debe colocar los parámetros de temperatura y tiempo para cada una de las 3 rampas disponibles para la temperatura interna del horno del reactor y al finalizar hacer click en el botón de inicio de la reacción, de tal forma que el controlador de la temperatura inicie el aumento según lo establecido.

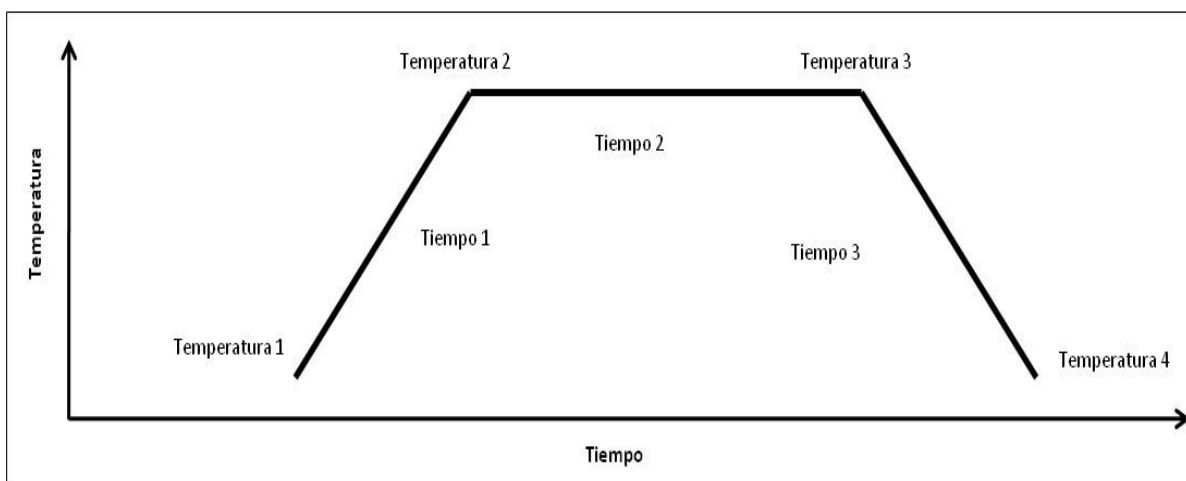


Figura N° 29. Forma del cambio de Temperatura para el reactor

La Figura N° 14 contiene un esquema de cómo es el proceso de control de temperatura del horno del reactor, comenzando de izquierda a derecha. Cabe destacar que cada escalón se realizará durante el tiempo establecido para el mismo.

Antes de hacer click en el botón de INICIAR la reacción debe verificarse que la barra de Status se encuentre en espera de esta acción, presentado el mensaje de COMENZAR REACCIÓN.

El botón de iniciar la reacción puede ser activado y desactivado en cualquier momento, pero teniendo en cuenta que el escalón de temperatura sólo se ejecuta una vez por sesión de entrenamiento.

Secuencia de Reacción

Al finalizar la secuencia de reacción la barra de Status debe indicar el mensaje de FIN DE CICLO DE REACCIÓN, indicando el fin del mismo.

PERTURBACIONES

El software además de realizar la simulación de la operación normal de la planta, puede simular tres situaciones de emergencia que serán explicadas a continuación.

Falla de corriente eléctrica

Esta situación corresponde a un fallo total de la corriente eléctrica que alimenta a cada uno de los componentes de la planta, como lo son los controladores de flujo. Al no encontrarse en operación los controladores de flujo no es posible establecer relaciones de proporción entre los componentes y así garantizar la existencia de suficiente gas diluyente en la mezcla pudiendo sobrepasar el límite de explosividad.

Para iniciar la simulación de esta situación, se debe hacer click en el botón Falla de Corriente ubicado en el Panel secundario. Al momento de iniciar la simulación de esta situación, el usuario debe realizar el procedimiento adecuado para evitar daños a sí mismo y a los equipos, para realizar esto se hace uso de los botones ubicados en el Panel de acciones de Emergencia que se encuentra a la derecha de la Ventana principal.

Para haber realizado la acciones con éxito, es necesario presionar los botones en la secuencia correcta, de lo contrario significa que la secuencia introducida no es la correcta y aplicarla en una situación real puede llevar a accidentes.

El programa monitorea la secuencia que se efectúa para solventar la situación y lo hace asignando un punto por botón presionado en el orden que debe realizarse. La máxima puntuación es de 6 puntos.

Vaciado del cilindro de argón

El Vaciado del cilindro de argón, al igual que la falla de la corriente eléctrica, impone una situación peligrosa debido a que sin diluyente la mezcla es altamente explosiva y dada la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción, una explosión puede llegar a ocurrir si no se toman las acciones correctas a tiempo.

De igual forma a la situación anterior, la simulación del Vaciado del cilindro de argón puede iniciarse presionando el botón indicado como Falla de Argón, ubicado en el Panel secundario.

Posición incorrecta de la termocupla

Esta situación trae consigo un aumento de la temperatura debido a que el controlador no logra alcanzar su setpoint. Esto puede generar un daño permanente a los equipos, al llegarse a fundir el reactor o puede generarse explosiones si no se tiene un buen control del diluyente. Por lo que se debe desviar los gases a purga y cerrar las válvulas de los cilindros comenzando por los más inflamables, seguidamente apagar el controlador y evitar que continúe aumentando la temperatura.

La Figura N°15 muestra los botones de inicio de las perturbaciones y la Figura N°16 el Panel de acciones de Emergencia.

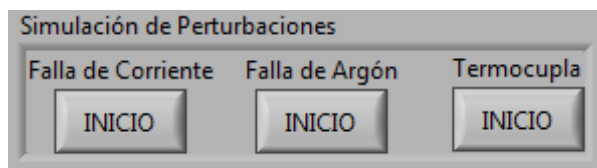


Figura N° 30. Simulación de Perturbaciones



Figura N° 31. Panel de Acciones de Emergencias

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Durante la sesión de entrenamiento es posible encontrarse con algunos problemas de programación y en esta sección del manual se hablará de cómo solucionar algunos de ellos.

No es posible iniciar sesión

Alguna de las razones por la cuales no se puede iniciar sesión es que se haya escrito de forma errónea la clave o que al momento de crearla esta fue creada con algún error. Hacerle saber al instructor encargado en caso de que ocurra.

Los botones del Panel de acciones de Emergencia no están disponibles

Luego de haber realizado alguna de las simulaciones de perturbación y realizar la secuencia, no es posible realizar otra de nuevo. Para realizar otra simulación de situación de emergencia se debe cerrar el programa completo e iniciarlo una segunda vez.

Otra forma es detener la simulación y antes de recomenzarla, colocar los botones en la posición de inicial haciendo click en ellos y de esa forma tenerlos habilitados al momento de iniciar la sesión de entrenamiento.

Se inició la reacción pero la temperatura no cambia

Hasta ahora el programa sólo puede realizar una secuencia completa de reacción por sesión de entrenamiento. Si se desea simular una adicional es necesario detener el programa y recomenzarlo.

No se habilita alguno de los botones del diagrama

En este caso se debe chequear si todas las actividades dentro del Panel principal que corresponden al desbloqueo del botón se hayan realizado.