

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

**FACULTAD DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO,
GAS NATURAL Y PETROQUÍMICA**



TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL

**“PUESTA EN MARCHA Y OPERACIÓN DE LA PLANTA DE
PRODUCCIÓN Y PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO EN UNA
REFINERÍA DE PETROLEO”**

**PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO PETROQUÍMICO**

**ELABORADO POR:
JUAN PABLO FERNÁNDEZ DAMIÁN**

**ASESOR:
MSc. CÉSAR AUGUSTO LUJÁN RUIZ**

LIMA – PERU

2022

DEDICATORIA

A mis padres:

Por su apoyo incondicional, por siempre guiar mi camino y por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios superiores.

A mi esposa:

Por estar siempre a mi lado apoyándome y alentándome a conseguir mis objetivos.

A mis hijos:

Por ser mi motivo e inspiración para superarme y seguir adelante.

AGRADECIMIENTO

Agradezco.

A Dios:

Por darme la vida, por permitirme desarrollar esta profesión y por darme la salud, para poder realizar satisfactoriamente este trabajo.

A mis padres:

Por su amor infinito y apoyo continuo, por sus enseñanzas y todo el esfuerzo que realizaron para que sea una buena persona y sobre todo un buen profesional.

A mis mentores:

Por la labor que realizan, guiando a los futuros profesionales por el sendero del saber, por compartir sus conocimientos sin restricción y por todo su apoyo brindado durante mi formación.

RESUMEN

La legislación actual establece medidas para reducir el contenido de azufre en los combustibles, prohibiendo la utilización de gasolinas y diésel con contenido de azufre mayor a 50 ppm, con la finalidad de salvaguardar la calidad del aire y la salud pública.

Para alcanzar las especificaciones del mercado de combustibles, las refinerías de petróleo requieren la implementación, dentro de su esquema de producción, de unidades de hidrotratamiento para la remoción del azufre contenido en los combustibles.

En estas unidades, la remoción del azufre de los combustibles se logra al hidrogenar los hidrocarburos azufrados, para este proceso se requiere del suministro de hidrógeno gaseoso de alta pureza. Para lo cual, adicional a las unidades de hidrotratamiento se requiere de una unidad de producción de hidrógeno de alta pureza.

En el presente trabajo se realiza un análisis técnico de los controles a efectuar durante el arranque y operación de la unidad de producción de hidrógeno para garantizar su suministro, dentro de las especificaciones requeridas.

PALABRAS CLAVE

Hidrógeno, Reformado, Hidrotratamiento, Gasolina, Diesel, Sulfuro de hidrógeno, Azufre.

ABSTRACT

Current regulations establish measures to reduce the sulfur content in fuels, prohibiting the use of gasoline and diesel with a sulfur content greater than 50 ppm, in order to safeguard the air quality and public health.

To accomplish the fuel market requirements, oil refineries require the implementation of hydrotreatment units for the removal of sulfur contained in fuels.

In these units, the removal of sulfur from the fuels is achieved by hydrogenating the sulfur hydrocarbons, for this process the supply of high purity hydrogen gas is required. For which, in addition to the hydrotreatment units, a high purity hydrogen production unit is required.

This work will carry out a technical analysis of the controls to have during the start-up and operation of the hydrogen production unit to ensure its supply, within the required specifications.

KEYWORDS

Hydrogen, Reforming, Hydrotreating, Gasoline, Diesel, Hydrogen sulfide, Sulfur.

PRÓLOGO

Este trabajo de suficiencia profesional trata sobre la óptima puesta en marcha y operación de la unidad de producción de hidrógeno de una refinería de petróleo. La producción de hidrógeno de alta pureza se realiza mediante el proceso de reformado de gas natural con vapor, y es suministrado hacia las unidades de hidrotreatmento para lograr la eliminación del azufre contenido en el diésel y la gasolina, obtenidos en los procesos de refinación del petróleo.

El contenido está estructurado en cinco capítulos. El capítulo I es la Introducción, donde se presenta el planteamiento del problema, los objetivos del trabajo y los antecedentes que motivaron a su desarrollo. El capítulo II es el Marco Teórico, donde se describen las unidades de Hidrotreatmento. Además, se conocerán los diferentes métodos para la obtención de hidrógeno (H_2), así como algunos procesos licenciados. Luego se detallan las características y propiedades de los catalizadores utilizados en el proceso de producción de hidrógeno. En el capítulo III se encontrará toda la información necesaria para conocer la planta de producción de hidrógeno licenciado por Haldor Topsoe. Se describe con cierto detalle la cronología de puesta en servicio, que consta principalmente de los pasos para la activación del catalizador y operación de sistema de purificación de hidrógeno. En el capítulo IV se discutirá el Análisis y Resultados de toda la investigación realizada. Finalmente, en el capítulo V se dan las Conclusiones y Recomendaciones por parte del Autor.

ÍNDICE

DEDICATORIA	1
AGRADECIMIENTO	2
RESUMEN	3
ABSTRACT	4
PRÓLOGO	5
ÍNDICE	6
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABLAS	11
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	12
1.1. Generalidades	12
1.2. Problemática	12
1.2.1. Problema general	13
1.2.2. Problema específico	13
1.3. Antecedentes referenciales	14
1.4. Objetivos	16
1.4.1. Objetivo general	16
1.4.2. Objetivos específicos	16
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	17
2.1. Uso de hidrógeno en las Unidades de Hidrotratamiento	17
2.1.1. Introducción	17
2.1.2. Unidad de Hidrotratamiento de Diesel (HTD)	19
2.1.3. Unidad de Hidrotratamiento de Nafta Craqueada (HTF)	24
2.1.4. Unidad de Hidrotratamiento de Nafta (HTN)	28
2.2. Procesos Industriales en la Producción de Hidrógeno	30
2.2.1. Proceso de Oxidación Parcial	30
2.2.2. Reformado con Vapor (Steam Reforming)	33

2.2.3.	Proceso Auto térmico.....	37
2.3.	Tecnologías Asociadas a la Producción de Hidrogeno	39
2.3.1.	Producción y purificación de hidrógeno mediante el proceso de Reformación con Vapor- Linde AG.....	40
2.3.2.	Generación de hidrógeno mediante Reformación con Vapor – Uhde GmbH	42
2.3.3.	Tecnología de Reformación con vapor (SMR, Steam Metane Reforming) – Haldor Topsoe.....	43
2.4.	Tecnologías de Purificación del Hidrógeno	44
2.4.1.	Absorción en húmedo (Lavado Líquido)	45
2.4.2.	Absorción Química (Tratamiento con Amina).....	47
2.4.3.	Unidad PSA.....	49
2.4.4.	Membranas.....	51
2.5.	Catalizadores utilizados en el proceso de Reformado con Vapor licenciado por Haldor Topsoe	53
CAPÍTULO III: DESARROLLO DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN		54
3.1.	Secciones Importantes de la planta de producción y purificación (PHP).....	54
3.1.1.	Recibo de Alimentación.....	55
3.1.2.	Desulfurización.....	56
3.1.3.	Reformado.....	59
3.1.4.	Conversión de CO.....	60
3.1.5.	Unidad de Purificación de Hidrógeno (PSA).....	62
3.2.	Cronología de la puesta en marcha	63
3.2.1.	Carga de Catalizador en Horno Reformado.....	64
3.2.2.	Llenado de los sistemas de agua de calderas y generación de vapor	71
3.2.3.	Arranque de la Sección de Hidrodesulfurización.....	73
3.2.4.	Calentamiento de la Sección de Reformado y Conversión CO con circulación de Nitrógeno.....	79

3.2.5. Admisión de Hidrógeno y Vapor	85
3.2.6. Admisión de Gas de Proceso	87
3.2.7. Unidad de purificación de hidrógeno	89
CAPÍTULO IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	91
4.1. Procesos de Obtención de Hidrógeno.....	91
4.2. Tecnologías de Purificación para Obtención de Hidrógeno.....	92
4.3. Aspectos relevantes de la carga de catalizador al Horno Reactor	93
4.4. Puesta en Marcha - Presulfurización y activación del catalizador de hidrogenación	94
4.5. Aspectos relevantes en la Operación para de Producción de Hidrógeno	97
4.5.1. Variaciones de composición de carga a la Unidad	97
4.5.2. Ensuciamiento de Vaporizadores/Precalentadores de carga....	98
4.5.3. Calidad de vapor de alta presión	99
4.5.4. Sobrecalentamiento de tubos del horno reformador	99
CONCLUSIONES	100
RECOMENDACIONES.....	102
BIBLIOGRAFÍA	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Proceso SMR - Refinería La Pampilla.....	15
Figura 2. Suministro de Hidrógeno a Unidades de Refinería	19
Figura 3. Reactor HDS de Hidrotratamiento de Diesel.....	21
Figura 4. Diagrama de Bloques Unidad HTF	28
Figura 5. Diagrama de Bloques HTN	29
Figura 6. Diagrama de Bloques de Producción de Hidrógeno mediante Oxidación Parcial	33
Figura 7. Diagrama de Flujo de Proceso de Reformado con vapor de Metano.....	36
Figura 8. Procesos de Obtención de Hidrógeno	39
Figura 9. Tecnología Hidrógeno – Linde	41
Figura 10. Tecnología de Hidrógeno – Uhde GmbH.....	43
Figura 11. Tecnología Reformación de Metano con Vapor – Haldor Topsoe A/S.	44
Figura 12. Purificación de hidrógeno con absorción líquida	47
Figura 13. Tratamiento con Amina	49
Figura 14. Unidad de Purificación de Hidrógeno (PSA)	50
Figura 15. Esquema General de la planta de producción y purificación de hidrógeno.....	54
Figura 16. Sección de Recibo de Alimentación.....	56
Figura 17. Sección de Desulfurización.....	59
Figura 18. Sección de Reformado.....	60
Figura 19. Sección de Conversión CO.....	62
Figura 20. Cronología de Puesta en Marcha de PHP	64
Figura 21. Tubo de Horno Reformador	65
Figura 22. Dispositivo para medición de Presión Diferencial en los tubos del horno de reformado.....	68
Figura 23. Sistema de Generación de Vapor	73
Figura 24. Circuito de circulación con Gas Natural	75

Figura 25. Circuito de circulación de N ₂ para calentamiento de la sección de reformado.....	79
Figura 26. Disposición de Quemadores en el Horno Reformador.....	82
Figura 27. Admisión de Hidrógeno y Vapor a la Sección de Reformado	85
Figura 28. Esquema general de Unidad PSA	90
Figura 29. Perfil de temperatura durante sulfidación de catalizador de Hidrogenación.....	96
Figura 30. Reactor de Hidrogenación	97
Figura 31. Vaporizadores de Alimentación a Reactor de Hidrogenación	98

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Carga a Unidad HTD	20
Tabla 2. Composición del gas de síntesis según carga - Proceso de Oxidación Parcial.	30
Tabla 3. Composición del Gas de Síntesis según carga – Reformado con Vapor.	37
Tabla 4. Licenciantes de tecnologías de Refomado con Vapor.....	40
Tabla 5. Comparación de Procesos de Purificación de Hidrógeno.....	52
Tabla 6. Catalizadores utilizados en la unidad PHP	53
Tabla 7. Corrientes de Alimentación a Unidad de Producción de Hidrógeno	55
Tabla 8. Condiciones de Compresor de Arranque.....	75
Tabla 9. Puntos de Control en el Horno Reformador durante el Calentamiento con Nitrógeno.....	85
Tabla 10. Puntos de Control en el Horno Reformador después de la Admisión de Vapor.....	87
Tabla 11. Puntos de Control en el Horno Reformador durante la Admisión de Gas de Proceso	89
Tabla 12. Procesos de Obtención de Hidrógeno.....	91
Tabla 13. Comparación de Procesos de Purificación de Hidrógeno.....	92

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

En este capítulo se describe la problemática de obtener hidrógeno de alta pureza, con el objetivo de remover el contenido de azufre de los combustibles en las unidades de hidrotratamiento, para cumplir con la normativa nacional, generando combustibles amigables al ambiente.

1.2. Problemática

La vigencia de la Ley N° 28694 y el D.S N° 025-2017-EM que regulan los niveles de azufre contenidos en el diésel y las gasolinas (no mayor a 50 partes por millón (ppm)), redujo el mercado de abastecimiento de estos combustibles.

La antigua Refinería Talara dentro de su configuración, constaba de los siguientes procesos: Destilación Primaria, Destilación al Vacío, Craqueo Catalítico y Unidades Auxiliares, por lo que los combustibles producidos como nafta craqueada y diésel contenían un alto contenido de azufre y estos no podían ser removidos con los procesos existentes. Para mitigar o solucionar dicha problemática, se tuvo que importar combustibles de bajo contenido de azufre para mezclarlos con los producidos en refinería y alcanzar las especificaciones requeridas por el mercado, a un costo elevado.

Para solucionar este problema, el proyecto de modernización de Refinería Talara contempla dentro de su esquema de producción, la instalación de unidades de hidrotratamiento de diésel y gasolinas para la remoción del azufre contenido en los combustibles hasta lograr un contenido máximo de 50 ppm. La remoción del azufre de los combustibles

se logra al hidrogenar los hidrocarburos azufrados, utilizando hidrógeno gaseoso de alta pureza (concentración mayor a 99.5% volumen).

Por lo cual las refinerías de petróleo, además de implementar las unidades de Hidrotratamiento, contemplan la instalación de una unidad de producción y purificación de hidrógeno con pureza superior a 99.5% en volumen, para el abastecimiento de las unidades de hidrotratamiento.

1.2.1. Problema general

Es importante garantizar el óptimo suministro de hidrógeno gaseoso de alta pureza, en cantidad y calidad, a las unidades de hidrotratamiento.

¿Cómo garantizar un óptimo suministro de hidrogeno gaseoso de 99.5% de pureza necesario en las unidades de hidrotratamiento?

1.2.2. Problema específico

- ¿Cómo afecta el proceso de activación del catalizador durante la puesta en marcha de la unidad de producción de hidrógeno?
- ¿Cómo afecta el proceso de carga de catalizador en la eficiencia y operatividad de horno reformador?
- ¿En qué medida afecta la Operación de la Unidad de Producción de hidrógeno en el grado de pureza deseado?

1.3. Antecedentes referenciales

La legislación ambiental en los países a nivel mundial revela una tendencia a la reducción progresiva del contenido de azufre en los combustibles líquidos, como naftas y diésel. El objetivo a largo plazo es reducir hasta los 10 ppm en peso de azufre, para dar lugar a los denominados combustibles con ultra bajo contenido de azufre. Esta evolución hacia combustibles con menor contenido de contaminantes ambientales se ha dado en forma simultánea con el desarrollo de los motores, en particular los diéseles clasificados como Euro VI en la legislación que ya se está implementando en Europa. En Perú, se decretaron:

- La Ley N° 28694 (Ley que regula el contenido de azufre en el combustible Diesel – 22/03/2006), la cual declara la necesidad pública y de preferente interés nacional, la regulación de los niveles de azufre contenidos en el combustible Diésel, con la finalidad de salvaguardar la calidad del aire y la salud pública. Esta Ley dispone restringir los niveles de azufre contenidos en el Diésel y reestructurar el Impuesto Selectivo al Consumo en función de los Índices de Nocividad para promocionar el consumo de combustibles limpios.
- El Decreto Supremo N° 025-2017-EM: Establecen medidas relacionadas al contenido de azufre en el Diesel, Gasolina y Gasohol para su comercialización y uso; se prohíbe a nivel nacional el uso de gasolinas o gasoholes de alto octanaje (95, 97 y 98 octanos) con contenido de azufre mayor a 50 ppm.

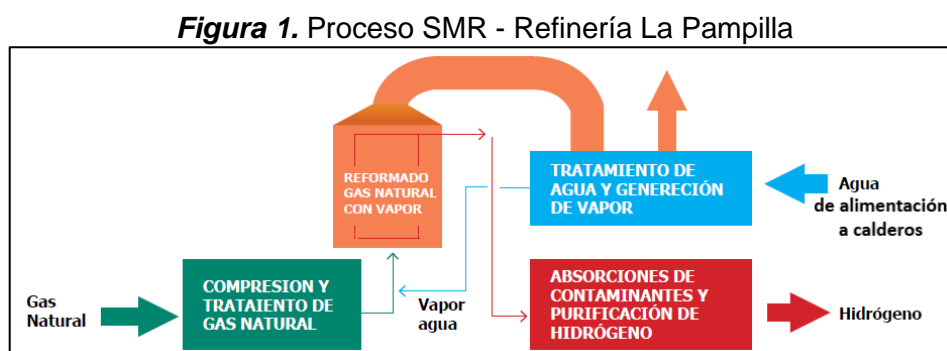
Ante esta situación, las refinerías locales tuvieron que adecuar sus instalaciones para cumplir con la normativa establecida.

Refinería La Pampilla (RELAPASA), que posee una capacidad de procesamiento de 117 mil barriles por día de crudo, contempló la

adecuación de sus instalaciones refineras con procesos de hidrot ratamiento (HDT), a fin de garantizar combustibles con contenidos de azufre por debajo de 50 ppm. A sus unidades existentes, se le añadieron nuevos procesos, entre los principales tenemos: Hidrot ratamiento de Nafta Catalítica, Hidrot ratamiento de Diesel, Producción de Hidrógeno y Producción de Azufre Elemental.

- El proceso de destilación del crudo, por el que se obtiene las naftas y diésel, no elimina el azufre que está contenido en el mismo, siendo necesario someterlo a un proceso de Desulfurización para obtener un combustible con menos de 50 ppm (partes por millón) de azufre.
- El proceso de desulfurización consiste en extraer el azufre del combustible, utilizando hidrógeno a alta presión y temperatura, en un reactor que contiene un lecho de catalizador de níquel y molibdeno que favorece las reacciones de remoción del azufre, produciendo así combustible limpio y gas sulfhídrico.
- El hidrógeno requerido es suministrado por la Planta de Reformado de Metano con Vapor (Steam Methane Reformer - SMR) con una capacidad de producción 12 millones de pies cúbicos estándar por día de hidrogeno con pureza superior a 99.9% en volumen.

A continuación, se muestra un esquema del proceso SMR de Pampilla:



Fuente: (REPSOL, 2016)

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Realizar un correcto arranque de la unidad de producción y purificación de hidrógeno, para la obtención de hidrógeno gaseoso en las especificaciones requeridas por las unidades de hidrotratamiento, con el fin de lograr una adecuada desulfurización, manteniendo sus variables operativas dentro de los rangos de control.

1.4.2. Objetivos específicos

- Lograr la correcta activación del catalizador de hidrogenación durante la puesta en marcha, inyectando dimetildisulfuro (DMDS) en la dosis adecuada y respetando las rampas de temperatura especificadas para este proceso.
- Cargar adecuadamente el catalizador del horno reformador para mantener una alta eficiencia de producción de hidrógeno sin afectar su operación
- Estabilizar la Operación de la unidad de producción de hidrógeno, para lograr el grado de pureza del hidrógeno gaseoso necesario para alcanzar los valores requeridos por las unidades de hidrotratamiento.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

2.1. Uso de hidrógeno en las Unidades de Hidrotratamiento

2.1.1. Introducción

En su estado natural los hidrocarburos contenidos en el petróleo están mezclados con otros elementos como el azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados, los cuales afectan el proceso de refinación y la calidad de sus productos. La separación o eliminación de estos contaminantes en fracciones de provecho, implica la utilización de procesos fisicoquímicos que requieren la aplicación de tecnología avanzada.

Uno de estos procesos es el hidrotratamiento (HDT), en el cual se eliminan las impurezas contenidas en el hidrocarburo. La carga se envía a un reactor donde se agrega hidrógeno a alta presión, con dos propósitos:

- Que las impurezas se desprendan del hidrocarburo.
- Que sus enlaces químicos se saturen de hidrógeno, para que adquiera mayor estabilidad y evitar que se vuelva a contaminar.

Esto se realiza con el objetivo de que los combustibles cumplan con las especificaciones requeridas por las normas vigentes.

Entre las impurezas del petróleo, el azufre es un elemento corrosivo y altamente contaminante, el cual, de no eliminarse durante el proceso de refinación, se emitiría a la atmósfera en forma de óxidos de azufre (SO_x), componentes que dañan las vías respiratorias; además tiene efectos adversos en el desempeño de varios catalizadores en los procesos de refinación y produce daños en los motores. A pesar de los avances tecnológicos, no existe todavía un proceso que logre eliminar por completo

el azufre del petróleo, aunque se han implementado procesos en el mundo que buscan reducir al máximo posible la emisión de partículas contaminantes, de ahí la importancia del proceso de hidrotratamiento. Cabe destacar que el contenido de impurezas depende del crudo con el que se trabaje. Un crudo ligero o dulce contiene poca proporción de azufre y por lo tanto su refinación es más sencilla; en cambio, en crudos pesados “amargos” es mayor la proporción de azufre y por lo tanto más costosa su refinación.

El hidrotratamiento comprende diversas reacciones químicas, dependiendo de los compuestos que se requieren remover, como:

- Hidrodesaromatización (HDA)
- Hidrodesnitrogenación (HDN)
- Hidrodesoxigenación (HDO)
- Hidrodesulfurización (HDS), esta última de especial importancia.

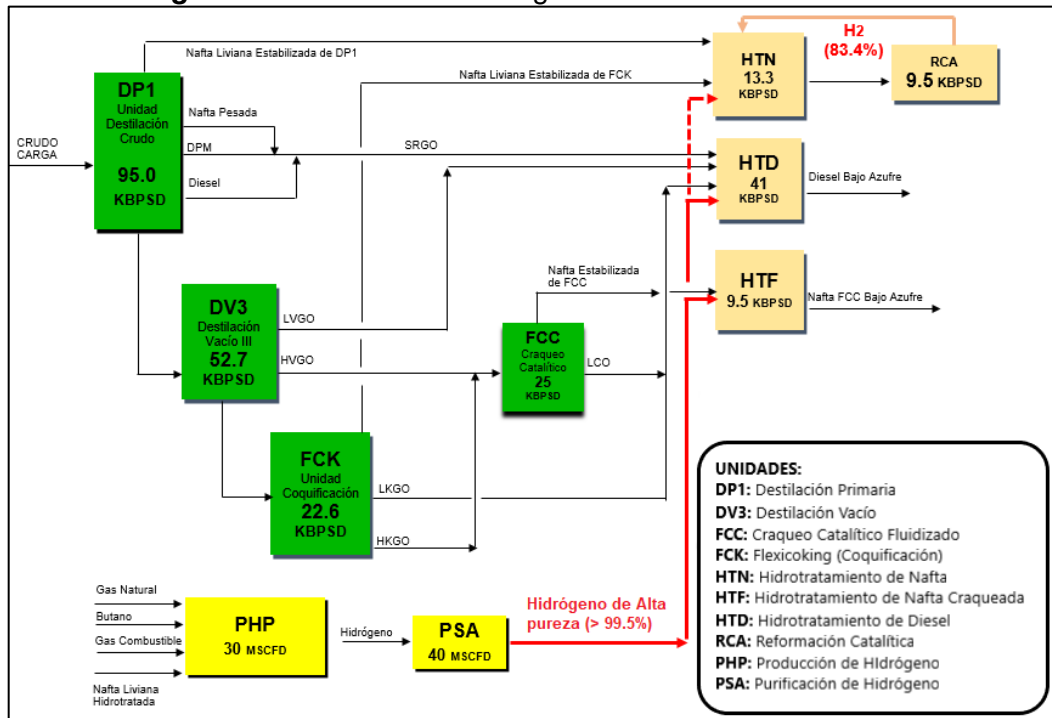
Durante el proceso de hidrotratamiento se utilizan catalizadores selectivos que ayudan a acelerar la reacción deseada, a altas temperaturas de hasta 400 °C. Como subproducto de los procesos de hidrotratamiento se obtiene ácido sulfhídrico (H_2S), un gas que a su vez es tratado para recuperar el azufre como azufre elemental o como ácido sulfúrico para su posterior comercialización. (Meyers, 2004)

En el caso de la nueva refinería Talara, se contempla la instalación de unidades de hidrotratamiento de combustibles, estas son:

- HTD: Unidad de Hidrotratamiento de Diesel
- HTN: Unidad de Hidrotratamiento de Nafta
- HTF: Unidad de Hidrotratamiento de Nafta Craqueada

La integración de las unidades de hidrotratamiento con las demás unidades de la refinería se muestra en la siguiente figura:

Figura 2. Suministro de Hidrógeno a Unidades de Refinería



Fuente: PETROPERU y elaboración propia.

2.1.2. Unidad de Hidrotratamiento de Diesel (HTD)

La Unidad de Hidrotratamiento de Diésel (HTD) procesa 41 Miles de Barriles por Día (MBPD) y produce diéseles con un contenido máximo en azufre de 50 ppm en peso y un índice de cetano mínimo de 47. La alimentación es una mezcla de Gasóleo de Destilación Directa (Straight Run Gas Oil - SRGO), Aceite Ciclico Ligero (Light Cycle Oil - LCO), Gasóleo Liviano de Vacío (Light Vacuum Gas Oil - LVGO) y Gasóleo Liviano de Flexicoking (Light Coking Gas Oil – LKGO). A continuación, se muestra un resumen de las diferentes corrientes que alimentan a la unidad de HTD:

Tabla 1. Carga a Unidad HTD

Carga		Procedencia	Porcentaje
SRGO	Nafta Pesada	DP1	51.2 %vol
	Destilado para Mezcla (DPM)		
	Diesel		
LCO	Aceite Cíclico Ligero	FCC	24.8 %vol
LVGO	Gasóleo Liviano de Vacío	DV3	16.5 %vol
LKGO	Gasóleo Liviano de Flexicoking	FCK	7.5 %vol

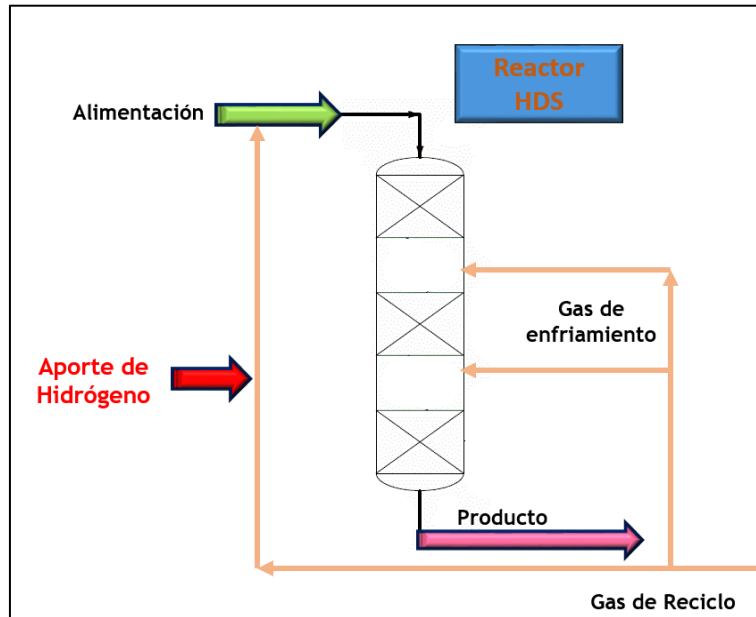
Fuente: PETROPERU y elaboración propia.

La alimentación mixta se precalienta hasta unos 125 a 170 °C y llega al recipiente de alimentación desde donde es bombeado hacia el reactor de hidrodesulfurización (HDS).

En la descarga de la bomba, la alimentación se mezcla, en línea, con el gas de reciclo (rico en hidrógeno), esta corriente resultante se precalienta antes de ingresar al horno de alimentación al reactor, en el cual alcanza una temperatura que varía aproximadamente entre 329 °C y 363 °C.

La mezcla precalentada entra por la parte superior del reactor de HDS, el cual está formado por tres lechos de catalizador con enfriamiento (quench) entre cada lecho, todos ellos cargados con el catalizador altamente activo de Niquel-Molibdeno (NiMo) que asegura alcanzar la especificación requerida de azufre, índice de cetano y aromáticos. La parte superior del primer lecho está formada por varias capas de catalizadores de diversos tamaños y actividad, y está diseñada para minimizar el aumento de pérdida de carga a lo largo de la operación. Tal como se muestra en la figura 3

Figura 3. Reactor HDS de Hidrotratamiento de Diesel



Fuente: PETROPERU y elaboración propia.

Las reacciones químicas producidas son exotérmicas, lo que supone un incremento de la temperatura a lo largo del reactor. Para controlar el perfil de temperatura en el reactor, se añade el gas de enfriamiento (quench) entre los lechos. El caudal de gas se fija para obtener la misma temperatura (entre 376 y 399 °C) a la salida de cada lecho. Con este modo de operación se consigue una menor tasa de desactivación del catalizador (igual temperatura a la salida de los lechos)(PETROPERU, 2017).

2.1.2.1. Reacciones de Desulfurización con Hidrógeno

Mercaptanos:



Sulfuros:



Disulfuros:



Tiofenos:

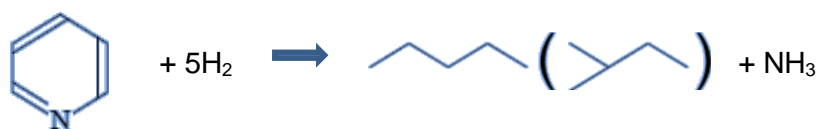


Benzotiofenos:

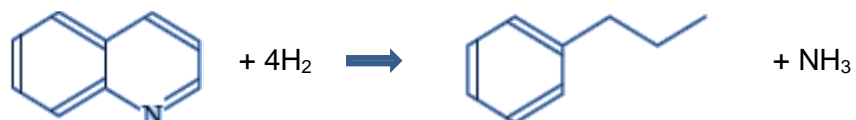


2.1.2.2. Reacciones de Desnitrogenación

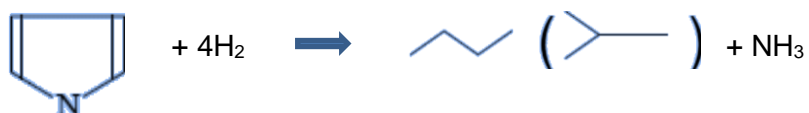
Piridina:



Quinolina:



Pirroles:

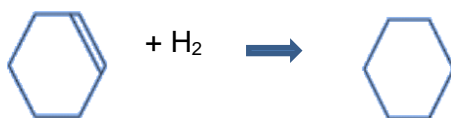


2.1.2.3. Reacciones de Hidrogenación de Olefinas

Monolefinas:

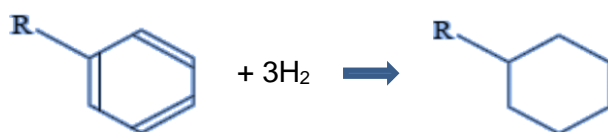


Ciclo-olefinas:

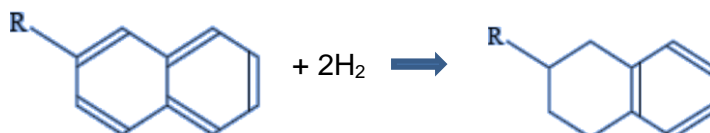


2.1.2.4. Reacciones de Hidrogenación de Aromáticos

Mono-aromáticos:



Di-aromáticos:



El efluente del reactor se enfría hasta unos 250 °C, para luego pasar por una sección de separación donde se obtiene una corriente gaseosa denominada gas de recicló y dos corrientes líquidas a diferentes temperaturas, las cuales se envían hacia el despojador de producto.

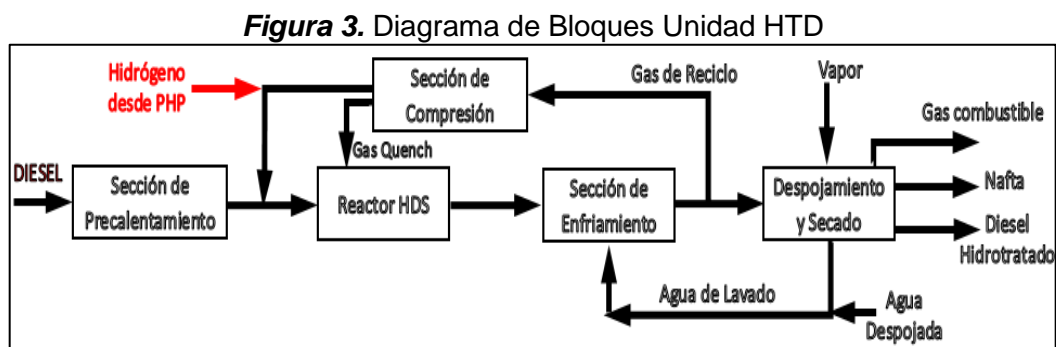
El gas de recicló es enviado hacia la alimentación, para mezclarse con la carga al reactor. Parte del gas de recicló se usa como gas de enfriamiento (quench) en el Reactor HDS. Antes de ser mezclado con la alimentación, se tiene un punto de inyección de hidrógeno de aporte, para incrementar la concentración de hidrógeno en el gas de recicló con el objetivo de obtener las reacciones deseadas. El hidrógeno de aporte, que es producido en la Planta de Producción de Hidrógeno (PHP), se comprime en un compresor recíprocante de tres etapas. De la primera etapa del compresor sale una

corriente que proporciona hidrógeno a la Unidad de Hidrotatamiento de Nafta Craqueada (HTF).

Las corrientes de hidrocarburo líquido resultantes de la sección de separación se envían hacia el Despojador de producto para retirar del gasóleo producto el H₂S, amoniaco (NH₃), los hidrocarburos ligeros y nafta a través del vapor de despojamiento.

El gas de tope pasa a un separador donde se obtiene agua agria que se usará como agua de lavado de sales en el proceso, nafta que será enviada a la sección de estabilización y gases incondensables que se enviaran a la unidad de gas combustible de refinería.

El producto que sale por el fondo del despojador es el diésel bajo en azufre que es enfriado para luego ser enviado a tanques para su comercialización, en la siguiente figura se muestra el diagrama de bloques de la Unidad HTD:



Fuente: PETROPERU y elaboración propia.

2.1.3. Unidad de Hidrotatamiento de Nafta Craqueada (HTF)

La capacidad de diseño de la unidad es de 9.5 MBPD. La alimentación es nafta craqueada procedente de la unidad de craqueo

catalítico, la cual se dirige primero a los filtros de alimentación, con el fin de eliminar las partículas sólidas y gomas. Luego, pasa al tambor de alimentación, desde donde es bombeada a la Unidad de Hidrogenación Selectiva (SHU).

Antes de ingresar al reactor SHU, se mezcla en línea con hidrógeno de reposición y luego la mezcla resultante es precalentada. El hidrógeno de reposición (make-up) proviene de la Unidad PHP con 99.5% mol de pureza.

El reactor SHU, es un reactor de dos lechos de flujo descendente, cada lecho contiene catalizador tipo NiMo, cuyo propósito es:

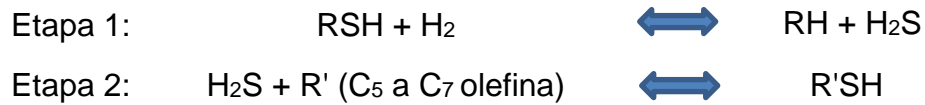
- Hidrogenación de las diolefinas, para prevenir cualquier problema de ensuciamiento y alcanzar un largo ciclo de trabajo en los reactores de HDS (hidrodesulfurización).
- Conversión de mercaptanos livianos y sulfuros livianos a compuestos de azufre más pesados, los cuales son recuperados en la corriente de fondo del Splitter.
- Isomerización de olefinas externas a olefinas internas, dando lugar a un incremento ligero del octanaje.

Los compuestos pesados de azufre, producto de la utilización de catalizadores de hidrogenación selectiva son básicamente sulfuros pesados y en menor medida mercaptanos pesados. Se estima que se producen los siguientes mecanismos:

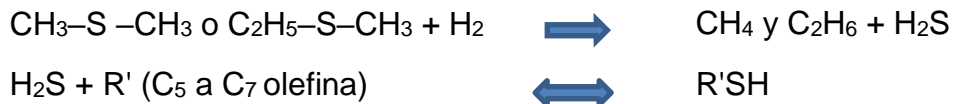
- Conversión de mercaptanos ligeros a sulfuros pesados



- Conversión de mercaptanos ligeros a mercaptanos pesados



- Conversión de sulfuros a mercaptanos pesados



El efluente del reactor se enfría, y se envía hacia el Separador (Splitter), en el cual se fracciona, mediante la adición de calor, para producir Nafta Craqueada Liviana (LCN) y Nafta Craqueada Pesada (HCN).

En el Separador, el gas de tope se condensa parcialmente: La fase vapor es dulce y se envía al sistema de Gas de Refinería. El líquido se refluja a la columna para mejorar la separación.

- El producto LCN se extrae del plato #5, y se envía al pool de gasolinas.
- El producto de fondo (HCN) es bombeado a la primera etapa de reacción de HDS. En esta sección, se consigue aproximadamente del 85 al 95% de la desulfurización requerida.

La alimentación a la primera etapa de HDS se mezcla con el gas de reciclo rico en hidrógeno y se precalienta antes de entrar al Reactor HDS.

El primer reactor HDS es un reactor de doble lecho de flujo descendente, cada lecho contiene catalizador de Cobalto-Molibdeno (CoMo). En caso de aumento de la temperatura en el reactor, se puede inyectar gas de enfriamiento (quenck).

El efluente del reactor va a una sección de separación en la cual se

obtiene una fase líquida que se envía al despojador de H₂S y una fase gaseosa que es tratada en un absorbedor de amina, para ser utilizado como gas de reciclo, antes de ser comprimido se mezcla con una corriente de hidrógeno. Una parte del gas de reciclo se purga, para mantener la concentración deseada de hidrógeno. El flujo total de gas a la descarga de los compresores es enviado a la primera y segunda etapa de reacción en la sección de HDS y al despojador de H₂S. El gas de reciclo también se utiliza como gas de enfriamiento (quench) en los reactores de 1ª etapa y 2ª etapa de HDS, para controlar el aumento de la temperatura.

El efluente de la primera etapa HDS es despojada con gas rico en hidrógeno (gas de reciclo) en el Despojador de H₂S. La alimentación entra en la columna en el plato #1.

- El tope, se enfría y se envía a la sección de separación.
- El fondo se bombea a la segunda etapa de la sección HDS mezclándose en línea con gas de reciclo rico en hidrógeno y se precalienta antes de entrar al segundo Reactor HDS.

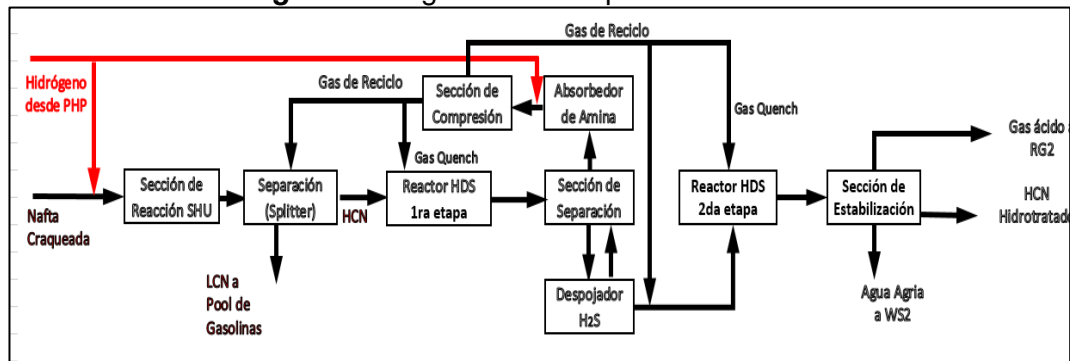
El efluente del reactor se calienta aún más en el horno, situado aguas abajo, para intercambiar calor con la alimentación al reactor y llevarlo a la temperatura deseada. Luego, va hacia un separador, en donde la fase de hidrocarburo líquido es enviada a la sección de estabilización y la fase vapor (gas de reciclo) es enviada a la sección de separación.

La alimentación al estabilizador se precalienta con los fondos del estabilizador. El tope se condensa parcialmente obteniendo tres fases:

- Agua agria decantada enviada a la Unidad WS2.
- La fase de hidrocarburo líquido de regresa al tope como reflujo.
- Gas ácido enviado como purga de a la Unidad de Recuperación de gases II (RG2).

El estabilizador es calentado con un rehevador que trabaja con vapor atemperado de alta presión. El producto de fondo es finalmente enfriado antes de ser enviado al almacenamiento de gasolinas, en la siguiente figura se muestra el diagrama de bloques de la Unidad HTF (PETROPERU, 2021a).

Figura 4. Diagrama de Bloques Unidad HTF



Fuente: PETROPERU y elaboración propia.

2.1.4. Unidad de Hidrotratamiento de Nafta (HTN)

La Unidad de Hidrotratamiento de Nafta (HTN) está diseñada para tratar 13.3 MBPD de alimentación, su principal propósito es producir una corriente de nafta pesada hidrotratada libre de contaminantes para su posterior uso como alimentación a la Unidad de Reformado Catalítico (Unidad RCA). Una vez procesada en la Unidad HTN, el contenido de contaminantes en la nafta, tales como: azufre, nitrógeno, agua, halógenos, diolefinas, olefinas, arsénico, mercurio y otros metales ha de ser lo suficientemente bajo para que no se vea afectado el rendimiento de la Unidad RCA.

La alimentación a la Unidad de Hidrotratamiento de Nafta puede ser únicamente nafta estabilizada procedente de la primera destilación del crudo o una mezcla de ésta con nafta craqueada procedente del Flexicoker,

Unidad FCK. El nivel de contaminantes de ambas naftas impide que puedan ser alimentadas directamente a la Unidad RCA, ya que podrían ser perjudiciales para el catalizador de esa unidad.

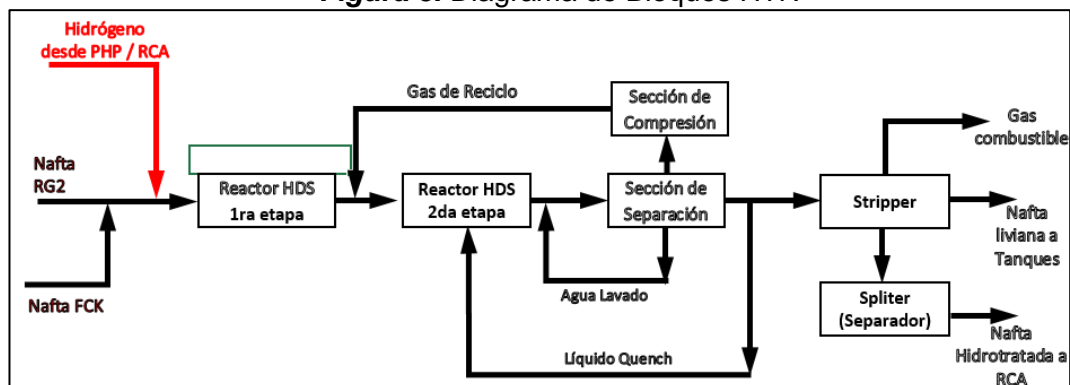
El proceso implica el tratamiento de la nafta en dos etapas usando reactores adiabáticos con lechos fijos de catalizador bimetálico en una atmósfera rica en hidrógeno.

- La primera etapa (conversión de diolefinas a monoolefinas) se lleva a cabo a temperaturas entre 160°C y 208°C.
- La segunda etapa (hidrogenación de monoolefinas, desulfuración y denitrificación) requiere una temperatura moderadamente alta, entre 260°C y 339°C, para favorecer las reacciones químicas deseadas.

Una vez que la nafta sale de la sección de reacción, se envía a la columna despojadora para eliminar los compuestos más ligeros y los productos gaseosos (incluyendo H₂S y agua). Luego, la corriente de fondo de la despojadora se separa en dos fracciones: nafta ligera y nafta pesada, siendo esta última la corriente con la que se alimenta la Unidad RCA.

En la siguiente figura se muestra el diagrama de bloques de la Unidad HTN: (PETROPERU, 2021)

Figura 5. Diagrama de Bloques HTN



Fuente: PETROPERU y elaboración propia.

2.2. Procesos Industriales en la Producción de Hidrógeno

2.2.1. Proceso de Oxidación Parcial

2.2.1.1. Introducción

Este proceso tiene versatilidad en sus cargas de alimentación, desde gas natural hasta asfaltos. Sin embargo, las altas temperaturas y la deposición de carbono no favorecen la expansión de esta tecnología.

Su fundamento es la combustión parcial sin catalizador del hidrocarburo con el oxígeno y el vapor. La reacción global es exotérmica, a temperaturas de 1250 °C hasta 1500 °C y presiones de 25 bar a 80 bar. Las elevadas temperaturas favorecen la producción mínima de CH_{4(g)}.

Este proceso genera menor concentración de componentes NO_x y SO_x, sin embargo, resulta costoso al procesar hidrocarburos pesados, necesidad de pureza del oxígeno y los requerimientos de cumplir las condiciones de operación.

En la siguiente tabla se muestra la variación de composición del gas producido según la carga alimentada a al proceso.

Tabla 2. Composición del gas de síntesis según carga - Proceso de Oxidación Parcial.

Tipo de Carga	Gas Natural	Nafta	Fuel Oil	Residuo de Vacío	Asfalto
API		64°	9.6°	4.3°	0°
Composición (%Peso)					
Carbón (C)	73.4	83.8	87.2	83.8	84.6
Hidrógeno (H ₂)	22.76	16.2	9.9	9.65	8.91
Nitrógeno (N ₂)	3.08	-	0.7	0.31	0.68
Azufre (S)	-	-	1.4	6.2	4.9
Oxígeno (O)	0.76	-	0.8	-	0.78

Ceniza	-	-	-	0.04	0.13
Proporción C/H₂ (%peso)	3.22	5.17	8.82	8.68	9.5
Composición del gas producido (%mol)					
Monóxido de carbono (CO)	35	45.3	48.5	48.3	49.3
Hidrógeno (H₂)	61.1	51.2	45.9	44.2	42.1
Dióxido de Carbono (CO₂)	2.6	2.7	4.6	5.2	6.5
Metano (CH₄)	0.3	0.7	0.2	0.6	0.4
Nitrógeno + Argón	1	0.1	0.7	0.2	0.4
Sulfuro de Hidrógeno (H₂S)	-	-	0.1	1.4	1.2
Sulfuro de Carbono (COS)	-	-	-	0.1	0.1
Proporción H₂/CO (mol/mol)	1.75	1.13	0.95	0.92	0.84

Fuente: Harold Gunardson – Industrial Gases Petrochemical Processing

2.2.1.2. Química

Las cadenas largas de hidrocarburos generan productos muy complejos. Entonces, el principio es reducirlas a componentes de bajo peso molecular, así conseguir las siguientes reacciones:



Para prevenir la oxidación completa, el oxígeno requerido es menor que el estequiométrico. Además, con el objetivo de generar mayor cantidad de hidrógeno se continúa la reacción:



Ambas reacciones son exotérmicas, siendo los productos principales hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor y menores cantidades de argón y nitrógeno que ingresan con el oxígeno. De contener azufre en la alimentación se generan sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono. De forma general para hidrocarburos pesados, la reacción es:



2.2.1.3. Descripción del proceso

En este proceso se tratan cargas de alimentación pesadas, como el petróleo residual, coque de petróleo o asfalto. La nafta y el diésel son alternativas. Además, el gas natural por su bajo costo y facilidad de combustión es una opción muy importante.

Para la combustión se requiere oxígeno con una pureza de hasta 96 %, para procesar hidrocarburos pesados se requiere presiones de 40 bar - 70 bar. Al ser un proceso no catalítico y exotérmico, no genera gastos de energía en calentamiento y por ende en el consumo de combustible.

El oxígeno y el vapor son precalentados con el hidrocarburo e ingresan al reactor mediante un quemador, donde el gas de síntesis sale por los fondos del reactor y es rápidamente enfriado.

El flujo de proceso es lavado con agua para retirar el carbón, esta mezcla acuosa se recicla al reactor. También es una opción inyectar nafta a la mezcla acuosa y favorecer su separación en un decantador. El gas de proceso ingresa al reactor de conversión de alta temperatura, para generar hidrógeno adicional, así optimizar la relación vapor/carbono. Los gases ácidos ($H_2S(g)$ y $CO_2(g)$) aún presentes son retirados por absorción.

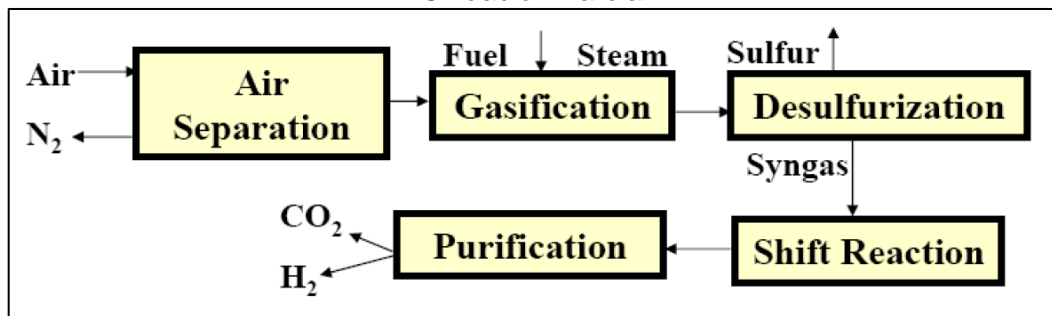
Al incrementar la presión disminuye la deposición de carbono y la relación $O_{2(g)}/CH_{4(g)}$ es de 0.55 a 0.65, esto sucede a aproximadamente 1350 °C, lo cual optimiza el proceso.

El reactor, tipo horno, es el componente principal de este proceso y comprende:

- a) Un quemador, el cual se inyecta oxígeno junto con el gas. Si la materia prima es pesada se debe precalentar y se inyecta vapor a alta presión.
- b) Sección de recuperación de calor, el gas de síntesis transfiere su calor para generar vapor.
- c) Sección donde inicia la remoción de carbono y metales.

En la siguiente figura se muestra un diagrama de bloques del proceso de Oxidación Parcial. (Gunardson, 1998)

Figura 6. Diagrama de Bloques de Producción de Hidrógeno mediante Oxidación Parcial



Fuente: Air Liquide.

2.2.2. Reformado con Vapor (Steam Reforming)

2.2.2.1. Introducción

Este proceso catalítico tiene la opción de utilizar materias primas como el metano, etano, Gas Licuado de Petróleo (GLP), nafta, jet fuel y diésel. De esta manera, generar gas de síntesis (hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono), por reacción con vapor y un catalizador de Níquel.

En sus inicios se desarrollaron catalizadores del grupo platino, para procesar hidrocarburos ligeros y disminuir el contenido de azufre. En la actualidad, los catalizadores toleran mayores concentraciones de azufre para tratar cargas pesadas como la nafta y conseguir luego una pureza de hidrógeno del 99%.

2.2.2.2. Química

Los hidrocarburos ligeros como el metano reaccionan con vapor para generar hidrógeno aproximadamente a 815 °C en los tubos del horno del reformado, según la siguiente reacción:



Además, a altas temperaturas, se generan reacciones de craqueo y del carbón con el vapor:



El carbono se puede acumular en el catalizador al mismo tiempo que ocurren las reacciones de reformación, pero se elimina cuando reaccionan con el vapor (siempre en exceso). Sabemos que en los hidrocarburos ligeros sucede el reformado a mayor velocidad. Sin embargo, en las cadenas de alto peso molecular ocurre lo contrario y el carbono no se retira con la rapidez necesaria, y podría generar puntos calientes.

Al optar procesar hidrocarburos pesados, es una opción adicionar materiales alcalinos (como en forma de potasa). Debido a que ellos, promueven la reacción vapor – carbón y mantienen el catalizador limpio. De esta manera, evitar puntos calientes por presencia del coque y permitir una entrega uniforme de calor en los tubos del catalizador.

Al igual que en los procesos de oxidación parcial, para incrementar la cantidad de hidrógeno, se realiza la reacción de conversión de desplazamiento del gas con vapor de agua:



2.2.2.3. Descripción del Proceso

Este proceso se empezó a utilizar alrededor de 1960, y se modernizó en gran escala por la unidad de proceso PSA (Pressure Swing Adsorption, Adsorción por Oscilaciones de Presión) en los ochenta.

Las cargas de alimentación son comprimidas y precalentadas. Luego son tratadas en reactores de desulfurización, para reducir al mínimo el azufre y halógenos, así conservar al catalizador de reformación. La impureza más común es $\text{H}_2\text{S(g)}$, y se separa mediante la reacción con ZnO . Es posible la presencia de azufre orgánico, por eso el hidrógeno reciclado se recircula con la carga y se utiliza un catalizador de hidrogenación (usualmente Co/Mo), para convertirse a $\text{H}_2\text{S(g)}$. Además, para los cloruros luego de hidrogenar se hace reaccionar con adsorbente de cloruros.

El vapor y la carga se precalientan y reaccionan en el horno de reformado en los tubos rellenos con catalizador de Níquel, de esta manera generar la mezcla de gases $\text{H}_2\text{(g)}$, CO(g) , $\text{CO}_2\text{(g)}$ (gas de síntesis). En los tubos, en la sección radiante del horno de reformado (zona donde se produce el calentamiento en los tubos por combustión del gas natural para brindar el calor de reacción).

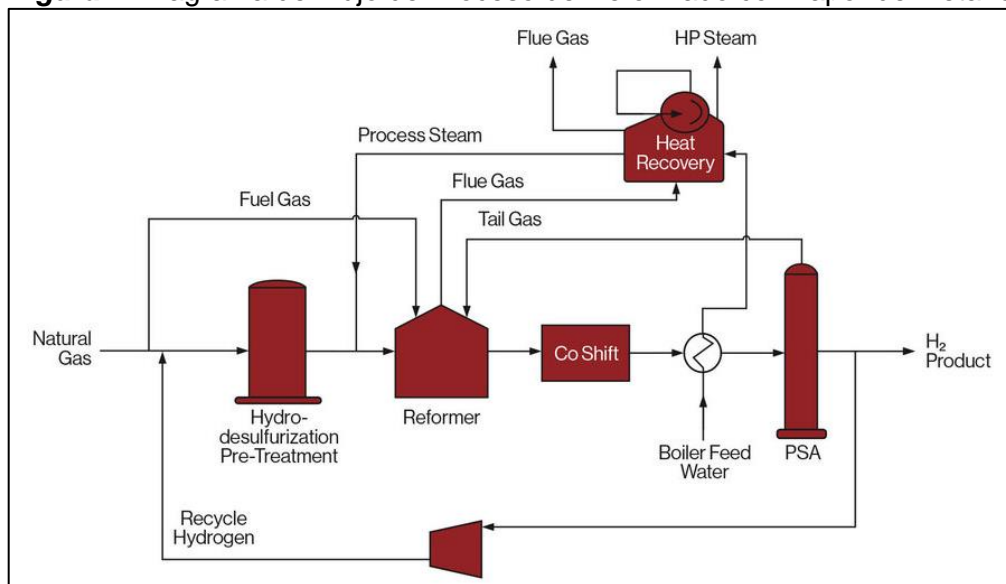
La relación vapor/carbono (H/C), es un factor esencial, ya que al incrementar la presencia del vapor asegura la mayor conversión de metano. El metano residual y el nitrógeno de la alimentación transitarán

en la planta sin ningún cambio, de esta manera la pureza del hidrógeno disminuye. Por eso es vital garantizar una concentración mínima a la salida del reformador, aumentar la temperatura si es necesario, para obtener altas relaciones de vapor/carbono y prevenir la formación de coque en el catalizador.

En esencia en los procesos de reformación, se hace muchos esfuerzos para proteger el tiempo de vida útil del catalizador. Sea por cambios en la carga de alimentación o la distribución de calor en los tubos del reformador.

Para mayor entendimiento del proceso, se muestra el diagrama de flujo del proceso: (Gunardson, 1998)

Figura 7. Diagrama de Flujo de Proceso de Reformado con vapor de Metano



Fuente. Air Liquide

En la tabla a continuación se muestra la variación de las principales variables de operación y composición del gas producto según el tipo de carga a la unidad.

Tabla 3. Composición del Gas de Síntesis según carga – Reformado con Vapor.

Tipo de Carga	Metano 99.5%	Metano 96%	Propano 98%	Nafta
Temperatura de salida del horno (°C)	790	820	790	760
Presión de salida del horno (Bar Abs.)	21	32	21	16
Moles de vapor / carbón de alimentación	4	3.5	4	2.4
Composición del gas producido (mol%)				
Hidrógeno	77.45	69.3	73.73	63.7
Monóxido de Carbono	12.4	9.7	13.3	12.9
Dióxido de Carbono	10.05	10.4	12.82	14.7
Metano	0.1	10.6	0.15	8.7
Vapor en el gas de salida	0.579	0.768	0.66	0.447

Fuente: Harold Gunardson–Industrial Gases Petrochemical Processing–1998

2.2.3. Proceso Auto térmico

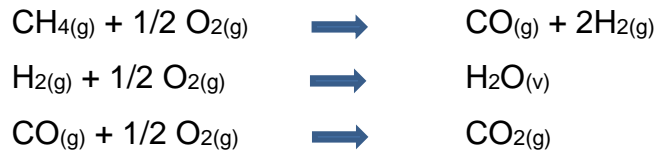
2.2.3.1. Introducción

Es conocido como oxidación parcial catalítica, pues posee similitud con los parámetros de SMR. Sin embargo, tiene dos diferencias importantes: el catalizador no se encuentra en una construcción tubular y el calor de reacción es generado por la oxidación parcial.

Algunas licenciadoras de proceso combinan ambas técnicas mencionadas, para equilibrar la combustión con oxígeno y la endotermicidad de las reacciones con vapor. Al salir del quemador los gases mezclados con vapor entran al reactor a 950 °C y alrededor de 20 bar – 40 bar, con catalizador de Níquel. Este proceso requiere adicionar nitrógeno si se desea generar amoniaco.

2.2.3.2. Química

Estas son las reacciones que ocurren en la zona de combustión:



Las reacciones con vapor en la zona de reformado son:



De forma general para los hidrocarburos superiores:



Es predecible la formación de carbono en el catalizador, lo cual se debe evitar, para mantener la conversión que se desea.

2.2.3.3. Descripción del proceso

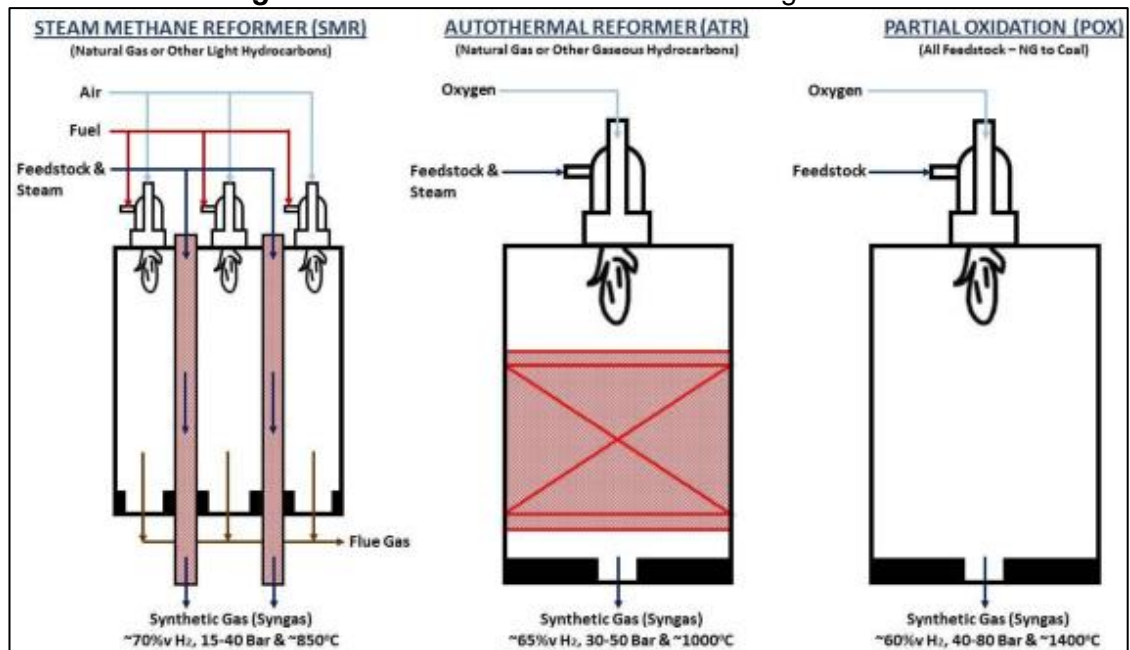
La materia prima utilizada en este proceso es básicamente Gas Natural, GLP y nafta, los hidrocarburos pesados contienen muchos productos sulfurados que no podríamos eliminar en este proceso y envenenarían el catalizador. La presión de operación fluctúa entre 20 bar a 40 bar, si disminuye se producirá hollín (coque). Que no se podría eliminar por acción de vapor o un diseño del horno a baja presión.

Ocurren reacciones exotérmicas, por lo que la temperatura de operación oscila cerca de los 1000°C. En el proceso de oxidación parcial se tiene un mejor rendimiento a temperaturas menores de 1350°C por la formación de coque que se genera a elevadas temperaturas, sin embargo, con el exceso de vapor se elimina. Existen reactores con una chaqueta de agua, en la parte anular de la pared, de esta manera mantener la temperatura y producir vapor a baja presión.

Este proceso es para grandes capacidades de producción, para que el costo de producir $O_2(g)$ y la dimensión de los equipos sean rentables.

En la siguiente figura se muestra un resumen de las principales características de los tres procesos de obtención de hidrógeno, revisados en este capítulo. (Gunardson, 1998)

Figura 8. Procesos de Obtención de Hidrógeno



Fuente. International Energy Agency, 2017

2.3. Tecnologías Asociadas a la Producción de Hidrógeno

Las tecnologías de obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos han sido ampliamente estudiadas, en ese sentido, en la actualidad existen una serie de corporaciones licenciantes de procesos de producción de hidrógeno con amplia experiencia en esta tecnología. Tal como se muestra en la tabla N°4:

Tabla 4. Licenciantes de tecnologías de Refomado con Vapor

Licenciante	Proceso
LINDE	Reformación con Vapor
Uhde GmbH	
HALDOR TOPSOE	

Fuente: Elaboración Propia

2.3.1. Producción y purificación de hidrógeno mediante el proceso de Reformación con Vapor- Linde AG

Se utiliza como carga al proceso, un flujo de hidrocarburos ligeros que puede ser desde Gas Natural hasta Nafta. La corriente de alimentación es enviada a la sección de pretratamiento para separar el azufre y otros componentes. En esta etapa los componentes azufrados se convierten en $H_2S(g)$ y son removidos por el catalizador de ZnO. Según la carga de alimentación esta etapa podría ser de mayor complejidad.

Luego de la desulfuración, la corriente de proceso se mezcla con vapor y se precalienta antes de ingresar al horno de reformado, donde tiene lugar las reacciones en los tubos llenos de catalizador de Ni. Al ser una reacción endotérmica, se provee calor externamente por combustión (en hornillas múltiples), la cual emplea como combustible suplementario, gas de purga proveniente de la unidad PSA. En el horno, el flujo de gas del proceso y la dirección de la llama del quemador se determinan de acuerdo al diseño, para optimizar la transferencia de calor a lo largo del tubo y minimizar los requerimientos del combustible. El calor de combustión es aprovechado por una sección de recuperación de calor, por donde pasa el gas de reformado para precalentar corrientes de proceso y así maximizar los rendimientos energéticos.

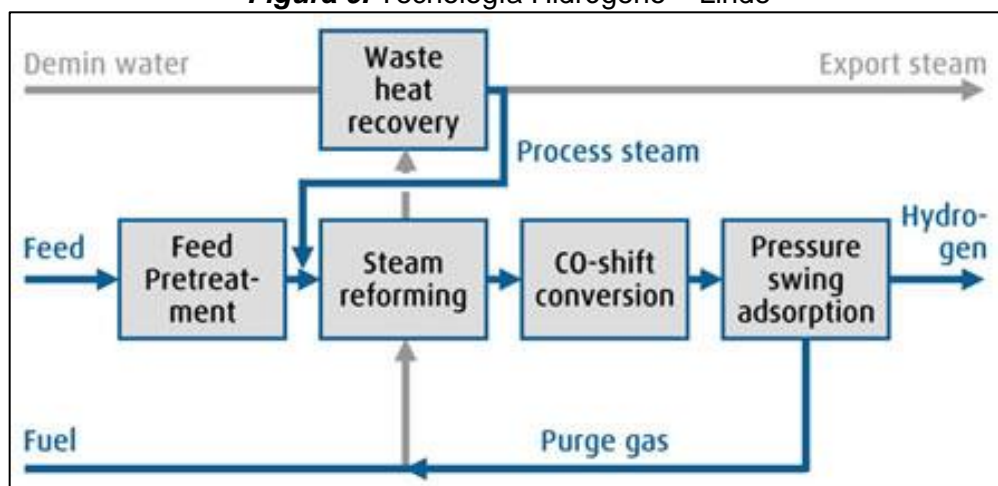
El gas de reformación, que contiene $H_2(g)$, $CO(g)$, $CO_2(g)$ y una cantidad residual de $CH_4(g)$, se enfría en una caldera para generar vapor. Luego ingresa al reactor convertidor (CO Shift Converter), donde el $CO(g)$

reacciona con el exceso de vapor para producir hidrógeno adicional. Debido a que la reacción es exotérmica el gas sale a una temperatura elevada, este calor es recuperado a través de una caldera de agua desmineralizada.

El gas es enfriado y se envía a la unidad PSA de Linde, donde el hidrógeno se separa del $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CH}_4(\text{g})$ y vapor residual. Esta unidad consiste en recipientes rellenos de adsorbente, y se alterna la adsorción y la regeneración. Debido a la adsorción, los gases residuales son capturados por el material adsorbente. El adsorbente en el recipiente se regenera, y es despresurizado alternadamente, y se retira con el producto. La corriente de purga de la unidad PSA es recuperada y enviada al reformador como combustible.

En la siguiente figura se muestra el diagrama de bloques del proceso de reformación con vapor de agua, licenciada por LINDE.

Figura 9. Tecnología Hidrógeno – Linde



Fuente. (Linde)

2.3.2. Generación de hidrógeno mediante Reformación con Vapor – Uhde GmbH

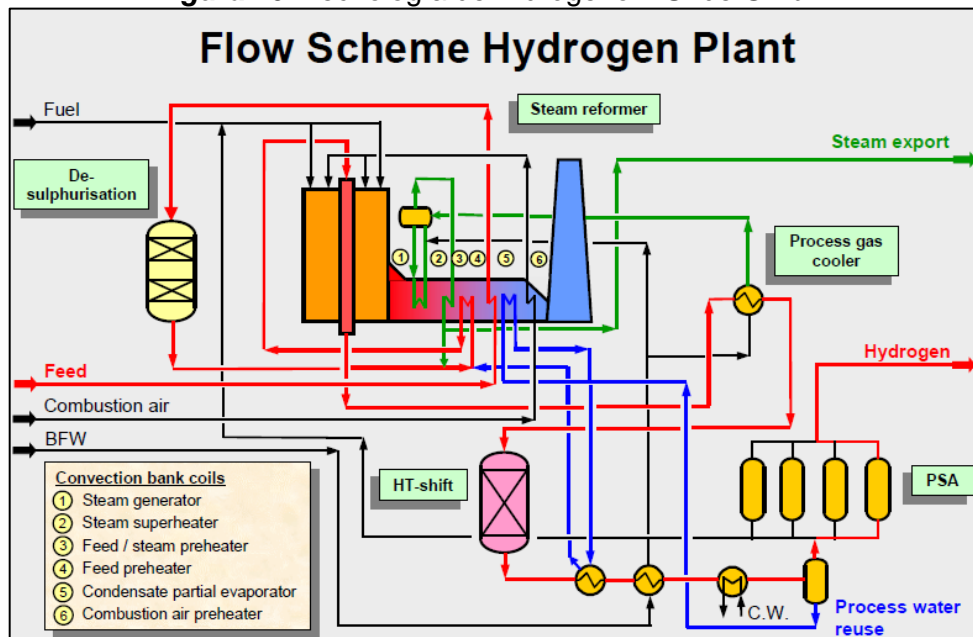
Se pueden utilizar como corrientes de alimentación: Gas Natural, Off gas de refinería (gas residual), GLP y nafta ligera.

La materia prima es desulfurada, se mezcla con vapor y se convierte en gas de síntesis en el reformador con catalizador de Níquel, a presiones de 20 bar a 50 bar y temperatura de 800 °C a 950 °C. El reformador del vapor de Uhde es de tipo top – fired, que tiene tubos hechos de aleaciones de acero. La subsiguiente generación de vapor a alta presión y la efectiva transferencia de calor, generan un proceso de gran rentabilidad optimizando el uso de energía. La conversión del monóxido de carbono (CO), se da en un reactor de alta temperatura. Luego para obtener un hidrógeno de alta pureza se envía hacia la unidad PSA.

Al final se obtienen como productos: Hidrógeno de gran pureza (mayor a 99.9%), CO_(g), CO_{2(g)} y/o electricidad que puede producirse también por separado como subproductos.

En la siguiente figura se muestra el diagrama de bloques del proceso de reformación con vapor de agua, licenciada por UHDE GMBH. (Uhde, 2003)

Figura 10. Tecnología de Hidrógeno – Uhde GmbH.



2.3.3. Tecnología de Reformación con vapor (SMR, Steam Methane Reforming) – Haldor Topsoe

Se puede utilizar como alimentación a la unidad: Gas Natural, GLP, Nafta, Off gas de refinería. Se tiene flexibilidad en la materia prima.

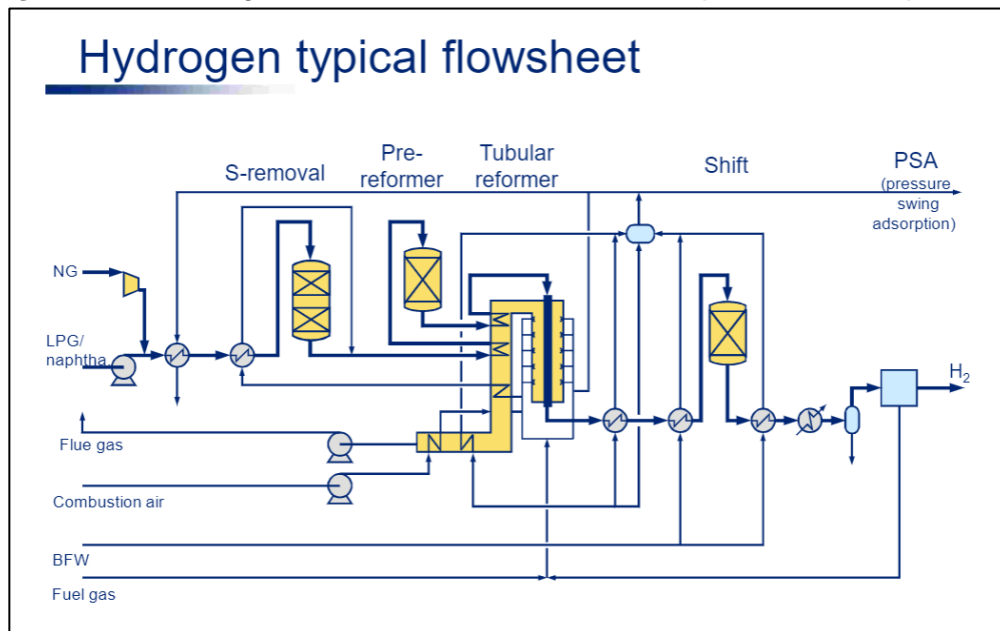
La carga de alimentación es desulfurada y mezclada con vapor para ingresar al prereformador. En el reformador ocurren las reacciones de SMR (Horno tipo flujo de fuego de lado, Side Fire), luego para al reactor Convertidor de CO, en el cual ocurre la reacción de desplazamiento de agua (Water Gas Shift, WGS).

El producto es purificado en la unidad PSA. El off gas es utilizado como combustible en el reactor de SMR. Además, el exceso de calor en la planta se utiliza eficientemente para la generación de vapor y calor de proceso.

La SMR funciona a altas temperaturas, alrededor de 950°C, mientras que los catalizadores brindan un bajo valor de la razón vapor / carbono. Ambas condiciones son requeridas para un alto rendimiento energético y bajo costo en la producción de hidrógeno. Esta tecnología es utilizada en varias plantas industriales por todo el mundo.

En la siguiente figura se muestra el diagrama de bloques del proceso de reformación con vapor de agua, licenciada por HALDOR TOPSOE.

Figura 11. Tecnología Reformación de Metano con Vapor – Haldor Topsoe A/S.



Fuente: Haldor Topsoe (2018)

2.4. Tecnologías de Purificación del Hidrógeno

La salida del reactor de conversión contiene impurezas entre 10 – 25%, la cual comprende $\text{CO}_{(g)}$, $\text{CO}_{2(g)}$ y $\text{CH}_{4(g)}$. Para poder reducirlas se ha generado una serie de tecnologías de purificación.

En los años 50, la purificación consistió en remover el $\text{CO}_{2(g)}$ por absorción con solventes y separación por licuación de $\text{CO}_{(g)}$ y $\text{CH}_{4(g)}$ a bajas temperaturas. Después se cambió el proceso de licuefacción por el de metanación (convierte los óxidos de carbón en $\text{CH}_{4(g)}$).

Al empezar los 80 apareció un nuevo sistema basado en la adsorción de moléculas de mayor tamaño que el $\text{H}_{2(g)}$ en una variedad de adsorbentes (carbón activado, tamices moleculares, etc). Esta unidad se llama proceso de purificación por presión oscilante PSA, el cual reemplazó la absorción del $\text{CO}_{2(g)}$ y la metanación.

La pureza del hidrógeno obtenido es vital para el objetivo del proceso, por ello la elección en la técnica de purificación es de gran importancia. Método que se modifica, según la composición del flujo y presiones. Usualmente, para una óptima elección se considera los siguientes factores:

- Costos (inversión y funcionamiento)
- Recuperación de hidrógeno
- Pureza del producto
- Perfil de presión
- Confiabilidad probada

2.4.1. Absorción en húmedo (Lavado Líquido)

En este proceso, la corriente de hidrógeno, saliente del Convertidor CO, se lava, con una solución de una base débil, que pueden ser aminas o carbonato de potasio, para eliminar el CO_2 . El CO_2 en el gas reacciona en forma reversible con el carbonato de potasio, y forma bicarbonato de potasio.



Luego esta solución de bicarbonato, en un regenerador, se despresuriza y se arrastra con vapor, para eliminar el CO_2 . La corriente de vapores del regenerador se enfría para condensar el agua. El CO_2 queda disponible para recuperarlo, o se puede expulsar a la atmósfera.

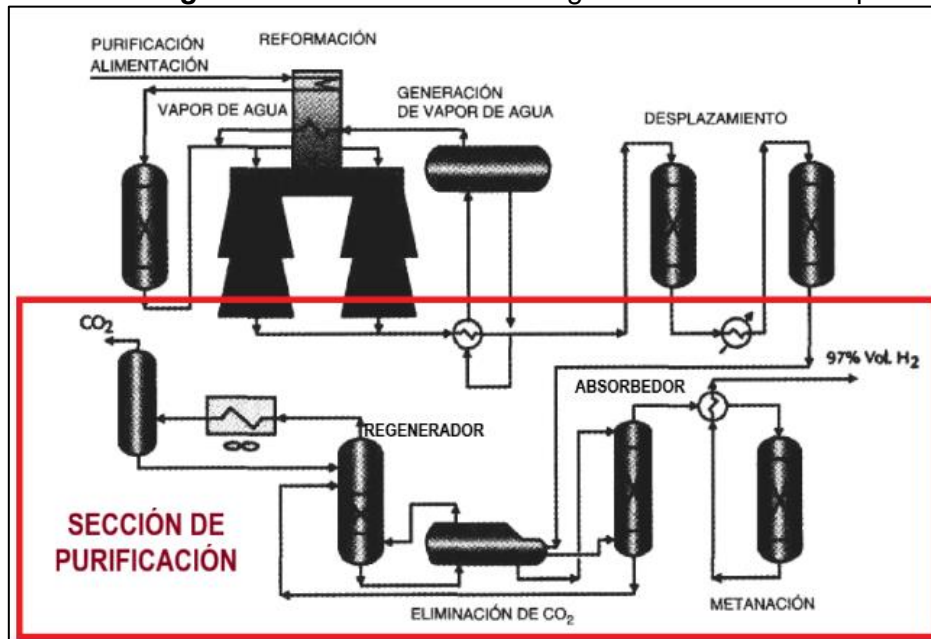


El hidrógeno que sale de la sección de eliminación de CO_2 todavía contiene un 0.5 % de CO y 0.1 % de CO_2 en volumen. Estos gases son venenos del catalizador para la mayoría de las plantas consumidoras de hidrógeno, por lo que se deben eliminar, hasta llegar a concentraciones muy bajas. Eso se hace por metanación, proceso inverso de la reformación.

La pureza final típica del hidrógeno es 97 % en volumen y las impurezas restantes se encuentran formadas principalmente por metano y nitrógeno. El contenido de óxido de carbono es menor que 50 ppm en volumen.

En la siguiente figura se puede observar el proceso de absorción química integrado a un reformado con vapor de agua.

Figura 12. Purificación de hidrógeno con absorción líquida



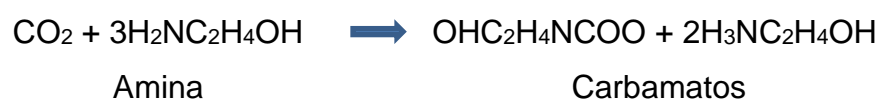
Fuente (Meyer, 2004)

2.4.2. Absorción Química (Tratamiento con Amina)

El sistema de absorción Química con amina está diseñado para remover el CO₂ del gas de síntesis. El sistema es altamente eficiente y de operación simple. Este sistema consiste principalmente de un absorbedor, un regenerador e intercambiadores de calor. El CO₂ es removido por contacto directo con una solución acuosa de amina. La solución de amina rica es regenerada con calentamiento.

La solución de amina remueve el CO₂ por absorción química; generalmente la amina utilizada es monoetanolamina (MEA).

Sin embargo, se presentan dos desventajas: En primer lugar, se requiere de alta energía para la desorción del CO₂, y segundo, se forman carbamatos los cuales son altamente corrosivos.

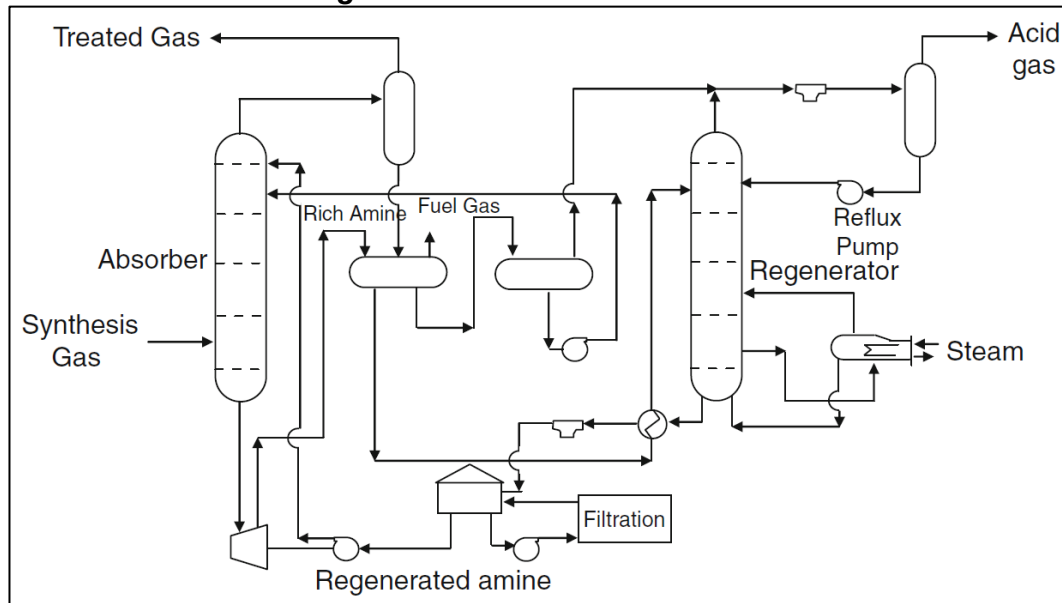


En algunas unidades la metil dietanolamina (MDEA) ha reemplazado a la MEA. El enlace más débil creado entre la amina y el CO₂, sin que se formen carbamatos, hace que la regeneración requiera menos energía y que la solución de amina sea menos corrosiva. Después de enfriarse, el gas de síntesis fluye al fondo del absorbedor de CO₂. El contenido de CO₂ del gas de proceso se elimina lavando con una solución acuosa de amina al 15-30%.

La solución rica en amina que sale por la parte inferior del absorbedor a 65 °C (149 °F), se calienta hasta 100 °C (212 °F) y se envía a la parte superior del regenerador de amina donde se elimina el CO₂ de la solución. La corriente de tope del regenerador (vapor de agua + CO₂) fluye al condensador, se enfría y la mayor parte del vapor de agua presente se condensa. La corriente de vapor de CO₂ se ventea a la atmósfera. La eficiencia de desorción de la regeneración se puede medir por la carga de CO₂ residual. de la solución amina pobre.

En la siguiente figura se puede observar el proceso de absorción con amina para la purificación de gas rico en hidrógeno.

Figura 13. Tratamiento con Amina



Fuente (Meyer, 1997)

2.4.3. Unidad PSA

Esta tecnología se da a conocer entre los fines de los 70 y a mitad de los 80, es el proceso más utilizado debido a que genera un hidrógeno de alta pureza mediante la operación de adsorción. A veces no es necesario, por la poca presencia de $\text{CO}_{(g)}$, el convertidor a baja temperatura sería suficiente. Es un proceso de purificación cíclica que utiliza cama de adsorbentes sólidos para eliminar impurezas ($\text{CO}_{(g)}$, $\text{CO}_{2(g)}$ y $\text{CH}_{4(g)}$) de la corriente de gas. La regeneración de las camas se consigue mediante la despresurización y purgado de las camas a baja presión. Este principio comprende un ciclo constante de cuatro fases sucesivas: adsorción, despresurización, purga de baja presión y re-compresión.

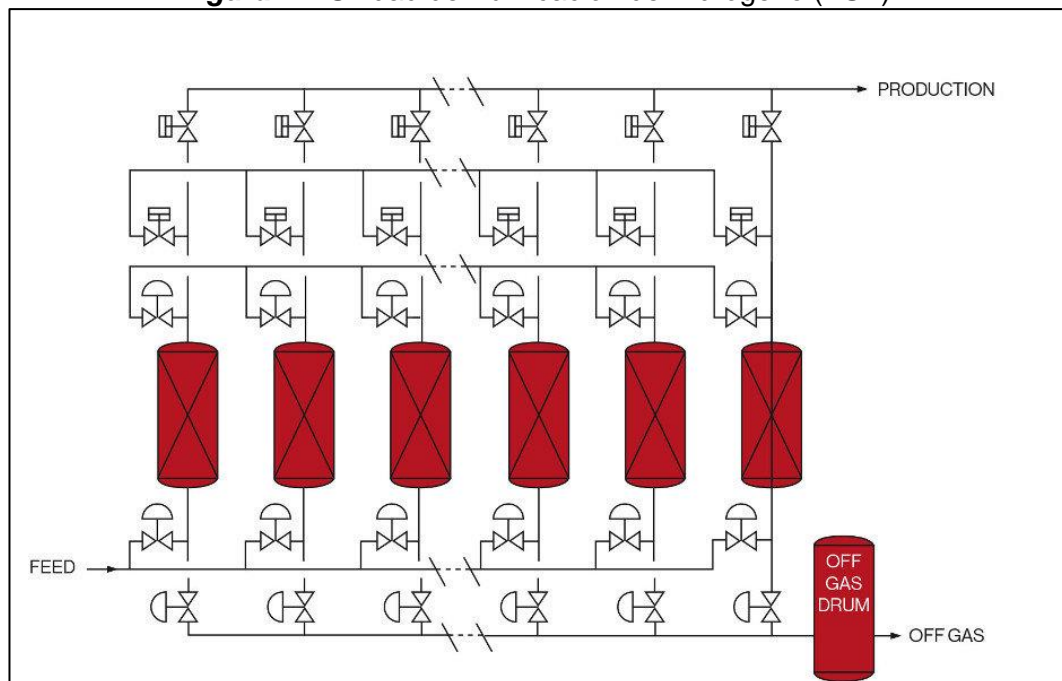
Es decir, la adsorción por oscilación de presión o de diferencia de presión, utilizan lechos sólidos adsorbentes para separar las impurezas de una corriente de alta pureza de hidrógeno a alta presión y una corriente de gas de cola (off gas, la cual contiene impurezas y algo de hidrógeno) que suele formar parte del combustible del reformador. Los lechos son

regenerados, despresurizados y purgados perdiéndose parte del hidrógeno (alrededor del 10 a 20%) en el gas de cola.

El costo del sistema tiene el sentido inverso que su capacidad. Por lo tanto, el proceso de purificación PSA tiene una gran rentabilidad, pues con bajo costo podría utilizar grandes capacidades. Además, el porcentaje de recuperación de hidrógeno en una unidad PSA está en el rango de 80 a 90%, con una pureza de producto generalmente de 99.9% en volumen.

Al utilizar el gas de cola en el reformador, tenemos un mejor control en el quemador pues este es más difícil de quemar. Cuando se incrementa la temperatura del reformador la reacción de reformación se desplaza, y se genera mayor cantidad de hidrógeno y menor metano, a la salida del reformador. Entonces tendremos una menor cantidad de metano en el gas de cola.

Figura 14. Unidad de Purificación de Hidrógeno (PSA)



Fuente: Air Liquide (2018)

2.4.4. Membranas

En estas unidades se separan los gases aprovechando la diferencia en las velocidades de difusión a través de membranas. Estas membranas son de poliamida o polisulfona, los gases que se difunden más rápido (como el hidrógeno) son la corriente de permeado y están disponibles a alta presión. Los gases más lentos forman la fase no permeada y salen de la unidad a una presión cercana a la de alimentación.

Las unidades de membrana no contienen partes móviles ni válvulas de cambio y poseen una gran fiabilidad potencial. La principal amenaza se debe a componentes en el gas (como los aromáticos) que dañan a las membranas o por líquidos que las tapan.

Las membranas se fabrican en módulos relativamente pequeños; para mayores capacidades se agregan más módulos. Por ello, el costo varía en forma lineal con la capacidad, lo que las hace competitivas a bajas capacidades.

El diseño de los sistemas de membrana implica una negociación entre la caída de presión (o velocidad de difusión) y superficie, así como entre pureza de producto y recuperación. Al aumentar la superficie, aumenta la recuperación de los componentes; sin embargo, se recuperan más de los componentes lentos, lo cual disminuye la pureza. Al operarlas con paros se cambia la relación entre la velocidad de difusión y la superficie; los módulos se pueden sacar de servicio para mantener constantes las condiciones.

A continuación, en la siguiente tabla, se muestra la comparación entre los diferentes procesos de purificación de hidrógeno tratados en esta sección:

Tabla 5. Comparación de Procesos de Purificación de Hidrógeno

Proceso	Material/ Producto	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Hidrógeno		
				Concentración (%)		Recuperación (%)
				Carga	Producto	
Absorción Física	Solventes Orgánicos	10-150	Ambiente	60-90	80-95	90-95
Absorción Química	Carbonatos	5-30	60 – 110	< 85	98	> 95
	Aminas	3-20	>15	< 85	98	> 95
PSA	Adsorbentes	20-150	Ambiente	60-90	> 99.9	70 - 90
Membranas	Poliamida/ Polisulfona	20-200	< 100	70 - 95	85 - 99	85 - 95

Fuente: Itsuki Uehara (2009)

2.5. Catalizadores utilizados en el proceso de Reformado con Vapor licenciado por Haldor Topsoe

Los Catalizadores utilizados en el proceso de reformado con vapor de agua para la obtención de hidrogeno a partir de una carga de hidrocarburos, están resumidas en la siguiente tabla:

Tabla 6. Catalizadores utilizados en la unidad PHP

SECCIÓN	CATALIZADOR	FUNCIÓN	COMPOSICIÓN	FORMA	
Desulfurización	TK-709	Hidrodes-metalización	Trióxido de molibdeno con soporte de alúmina	Anillos 3/16"	
	TK-711		Trióxido de molibdeno y óxido de níquel con soporte de alúmina	Anillos 1/8"	
	TK-240	Hidrogenación	Óxido de cobalto - molibdeno con soporte de alúmina	Pellets Tetratubulares 2.5 mm	
	HTZ-51	Absorción de H ₂ S	Óxido de Zinc	Extrudados cilíndricos 4 mm	
Reformado con Vapor	AR-401	Pre-conversión de HCs desde gas natural a nafta.	Óxido de Aluminio-Níquel con soporte de espinela Al-Mg	Cilindros perforados 4.5x4.5 mm (07 huecos)	
	R-87R HEAT-X	Reformación de metano	Óxido de Aluminio-Níquel con soporte de espinela Al-Mg	Cilindros perforados 16x8 mm (07 huecos)	
Conversión de CO	SK-501 FLEX™	Conversión de CO a CO ₂	Óxido de Aluminio-Zinc	Cilindros 6x6 mm	

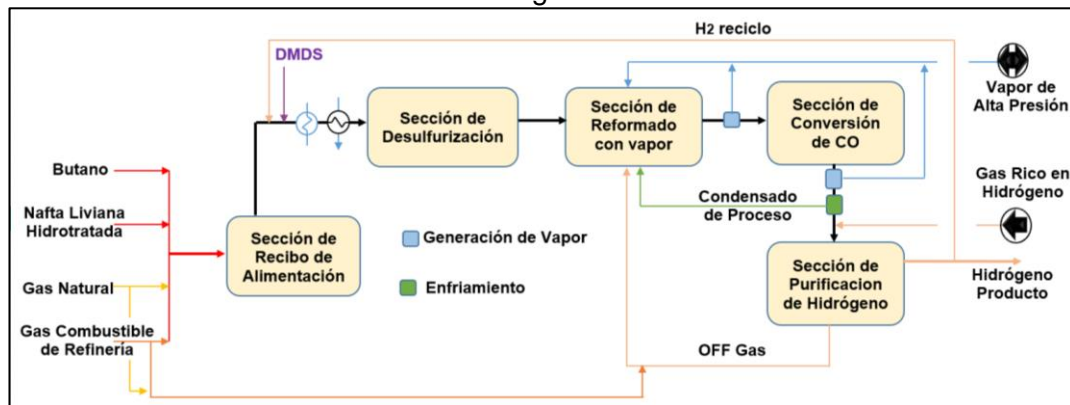
Fuente: PETROPERU y elaboración propia

CAPÍTULO III: DESARROLLO DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

3.1. Secciones Importantes de la planta de producción y purificación (PHP)

El proceso está diseñado para producir hasta 61 336 Nm³/h de hidrógeno mediante el reformado de gas natural, gas de refinería, butano o nafta como fuentes de hidrocarburo, con vapor de agua; y la recuperación del hidrógeno de corrientes residuales ricas en el mismo, producidas en la refinería, las cuales se combinan con el gas de síntesis producido en la sección de reformado. Esta mezcla luego es enviada a la unidad de adsorción de presión oscilante – PSA para su purificación, y de esta manera obtener un hidrógeno con 99.5% de pureza. Tal como se muestra en la figura 15.

Figura 15. Esquema General de la planta de producción y purificación de hidrógeno.



Fuente: PETROPERU y elaboración propia.

En el esquema se muestra la planta de producción y purificación de hidrógeno (PHP) que consta de las siguientes secciones:

- Recibo de alimentación (Butano, Nafta, Gas Natural y Gas Combustible de la Refinería)

- Desulfurización
- Reformado con Vapor
- Conversión de CO
- Purificación de Hidrógeno (PSA)

A continuación, se presenta una breve descripción de cada una de ellas:

3.1.1. Recibo de Alimentación

En esta sección, ingresan las diferentes corrientes de alimentación a la planta, las cuales se muestran en la tabla 7:

Tabla 7. Corrientes de Alimentación a Unidad de Producción de Hidrógeno

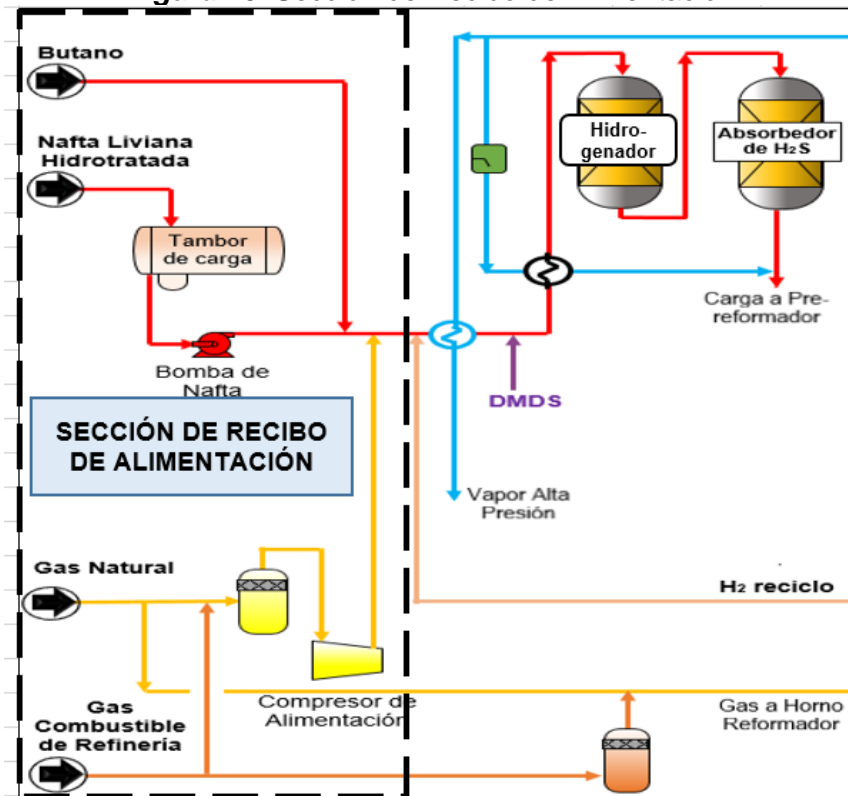
Corrientes de Alimentación	
Gas Natural	Ambos se comprimen hasta 38 kg/cm ² g (presión requerida para el proceso).
Gas Combustible de Refinería	
Nafta	Se recibe en el tambor de carga, desde donde se bombea a 47 kg/cm ² g
Butano	Es recibido directamente en la descarga de las bombas de nafta.

Fuente: PETROPERU y elaboración propia.

Aguas arriba del tren de precalentamiento, la carga es mezclada con hidrógeno de reciclo proveniente de la línea de hidrógeno producto de la Unidad de Purificación - PSA, previamente comprimido hasta una presión de 39 kg/cm²g en el compresor de gas de reciclo.

La mezcla carga/H₂ es vaporizada y calentada sucesivamente antes de ser enviada a la sección de desulfurización, como se muestra en la figura 16.

Figura 16. Sección de Recibo de Alimentación.



Fuente: PETROPERU

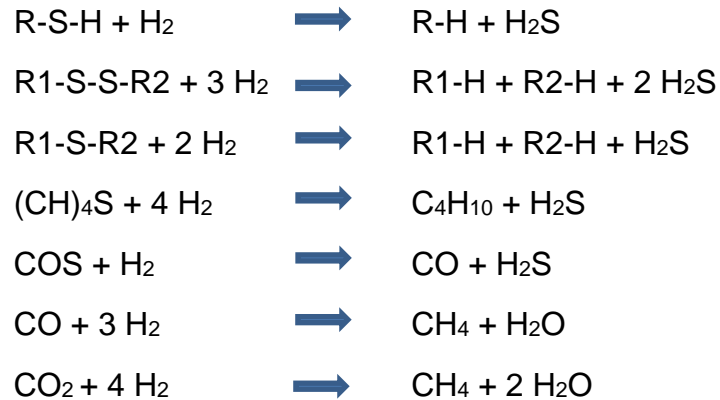
3.1.2. Desulfurización

3.1.2.1. Sección de Hidrogenación

En esta sección, los compuestos azufrados orgánicos presentes en las corrientes de entrada a la planta (corrientes con un máximo contenido de azufre de 50 ppm (w/w)), son convertidos a H_2S por medio de un proceso de hidrogenación, en el Reactor de Hidrogenación.

El propósito es eliminar los compuestos de azufre presentes en la carga que envenenan el catalizador de reformado, para lo cual se realiza un proceso de hidrotreamiento de la carga con hidrógeno de reciclo (o con hidrógeno externo que se provee sobre todo durante el arranque) en presencia de catalizadores de óxidos de cobalto/molibdeno, y óxido de zinc (TK-709/TK-711/TK-240).

En el reactor de Hidrogenación suceden las siguientes reacciones de desulfurización:



Donde R1 y R2 representan radicales de hidrocarburos.

En paralelo con las reacciones de hidrogenación, sobre el catalizador de cobalto-molibdeno suceden también reacciones colaterales de saturación de olefinas, las cuales incrementan la demanda de hidrógeno y por su carácter exotérmico, generan incremento en la temperatura de los lechos del catalizador.



Para evitar la desactivación del catalizador del reactor de pre-reformado por efecto de una pobre conversión de los compuestos orgánicos de azufre en la sección de desulfurización, se debe proveer un exceso de hidrógeno a la carga.

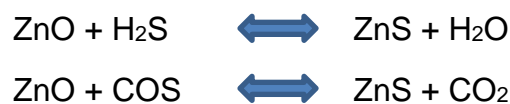
Para mantener la actividad del catalizador, así como reducir la posibilidad de ocurrencia de reacciones laterales, es esencial mantener el catalizador en su estado reducido. Para ello, se requiere mantener un contenido de azufre en la carga de 2-3 ppm; ya que por debajo de este rango se generará un proceso de despojo del azufre del catalizador y un

riesgo de hidrocraqueo. Por tal motivo, se dispone de un paquete de inyección de azufre en la forma de dimetildisulfuro (DMDS), el cual inyecta el químico a la carga antes de la entrada al reactor.

3.1.2.2. Absorción de H₂S

El gas de proceso resultante del proceso de hidrogenación es enviado a unos reactores de absorción de H₂S con catalizadores de óxido de zinc (HTZ-51), en donde se lleva a cabo la absorción química del H₂S, con la finalidad de obtener una corriente gaseosa con un contenido menor a 0.05 ppm (w/w) de dicho compuesto.

La absorción del H₂S se produce mediante las siguientes reacciones:



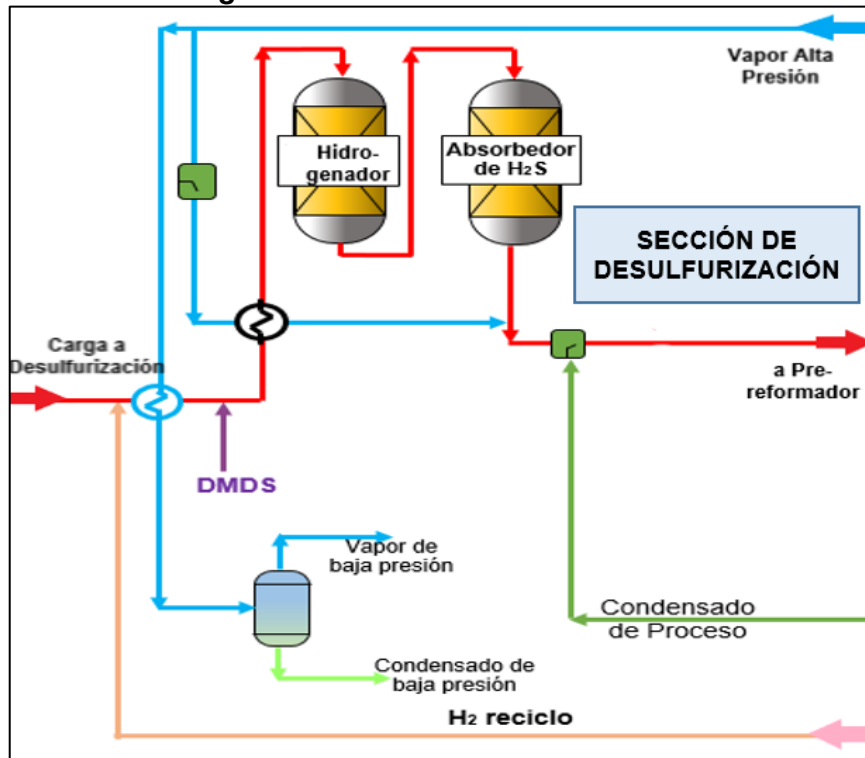
En paralelo, se presenta la producción de agua mediante la siguiente reacción:



Para obtener la mayor efectividad en la absorción de H₂S, la temperatura de entrada a los reactores se debe mantener alrededor de 360°C.

En la siguiente figura se muestra un diagrama de la sección de Desulfurización.

Figura 17. Sección de Desulfurización



Fuente: PETROPERU

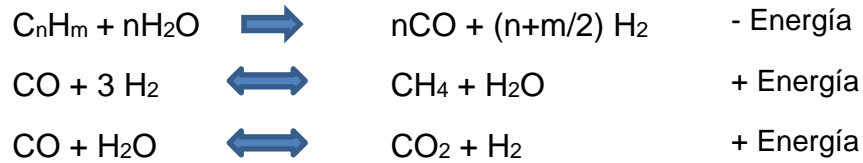
3.1.3. Reformado

El gas de proceso a la salida de la sección de desulfurización es mezclado con vapor sobre-calentado para ser alimentado a la sección de reformado. La mezcla reacciona sobre catalizadores de níquel en dos etapas; inicialmente, en el Reactor Adiabático de Pre-reformado y luego en el Horno de Reformado.

En el Reactor Adiabático de Pre-reformado, se obtiene: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrógeno (H₂), y metano (CH₄).

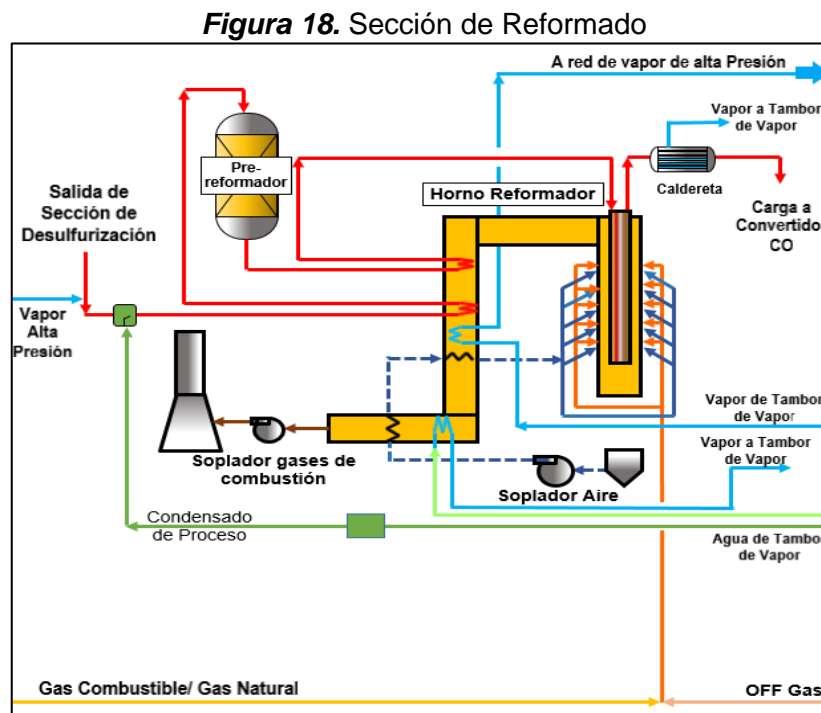
Seguidamente esta mezcla ingresa al Horno Reformador, en donde se lleva a cabo el reformado del metano. En esta sección se busca liberar el hidrógeno presente en las moléculas de hidrocarburo utilizando el vapor de agua como fuente de oxígeno para producir CO y CO₂.

Las reacciones de reformado que tienen lugar en esta sección son las siguientes:



La primera reacción es endotérmica en tanto que las dos últimas son exotérmicas.

En la siguiente figura se muestra un diagrama de la sección de Reformado.



Fuente: PETROPERU

3.1.4. Conversión de CO

En esta sección, el monóxido de carbono (CO) presente en la corriente de salida del horno de reformado, es convertido a dióxido de

carbono (CO₂) en el Reactor de Conversión, para luego ser enviado a la unidad de purificación de hidrógeno (PSA) para su remoción.

En el convertidor de CO, es donde tiene lugar la reacción:

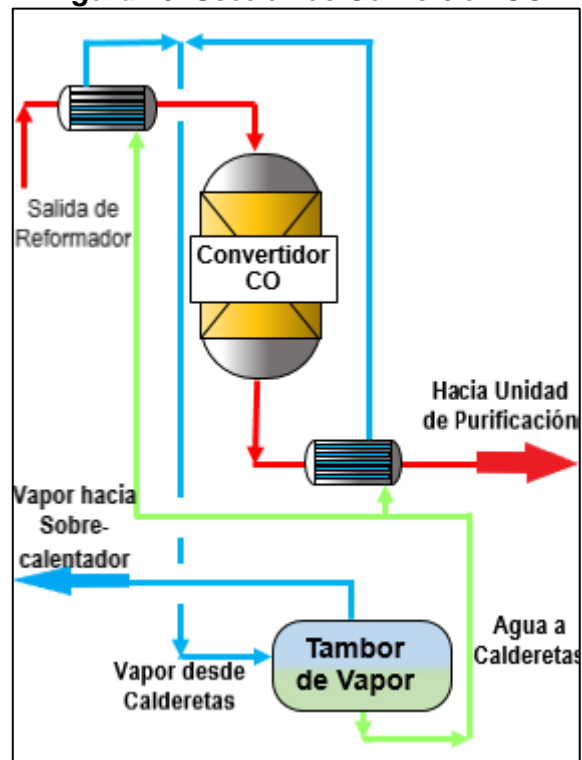


El equilibrio se desplaza hacia la derecha a bajas temperaturas y alta concentración de vapor. Sin embargo, la velocidad de reacción es favorecida a mayor temperatura, y altas tasas de vapor conducen a mayor velocidad espacial y menor tiempo de contacto con el catalizador, afectando la eficiencia de reacción. La máxima conversión, que se refleja en el máximo incremento de temperatura a través del lecho de catalizador, es obtenida a una temperatura óptima, la cual depende de la actividad real del catalizador en cada momento.

El convertidor de CO está cargado con un lecho de catalizador SK-501 Flex™, el cual tiene una formulación basada en zinc y aluminio. El catalizador es libre de cromo, lo que significa una mejora en los estándares ambientales y de seguridad a las personas. El catalizador es muy sensible a las sales, que pueden introducirse con el vapor. Concentraciones de Cloro (Cl₂) de menos de 10 ppm vol. en el gas de alimentación no tendrán ningún efecto en la actividad del catalizador; así como el mismo no está influenciado por las cantidades de azufre presentes en la planta.

Además, en este proceso, se aprovecha el calor de los gases de proceso para generar vapor y precalentar el agua de calderas antes de entrar a la unidad de purificación. Tal como se muestra en la siguiente figura:

Figura 19. Sección de Conversión CO



Fuente: PETROPERU

3.1.5. Unidad de Purificación de Hidrógeno (PSA)

La corriente de proceso proveniente de la sección de conversión de CO es mezclada con una corriente rica en hidrógeno proveniente de la refinería, esta mezcla se envía a la unidad PSA, en la cual se adsorben las impurezas de la corriente de hidrógeno en el ciclo de alta presión y libera el material adsorbido en el ciclo de baja presión, permitiendo que mediante esta liberación el material adsorbente se regenere.

La unidad PSA utiliza un sistema de ocho (8) lechos adsorbentes que operan en ciclos alternativos de adsorción y regeneración (desorción), lo que permite tener un flujo continuo de hidrógeno producto y gas residual (off gas). Un ciclo de operación se compone de las siguientes fases:

- Adsorción / producción

- Despresurización / regeneración
- Represurización

Durante la fase de adsorción, las impurezas presentes en el gas alimentado son selectivamente retenidas en el adsorbente, mientras el hidrógeno continúa el flujo ascendente a través del lecho hasta salir por la parte superior del mismo con la pureza requerida.

El gas residual (off gas) producido es enviado como gas combustible al horno de reformado. El exceso de gas residual se envía a los límites de batería de la Planta, para su uso en el sistema de gas combustible de refinería.

El hidrógeno producto será de 41.9 MMSCFD (46,773 Nm³/h) y es entregado en límite de batería a 38 °C y 20 kg/cm²g, una parte es utilizado como reciclo hacia la sección de desulfurización, aguas arriba del precalentador/vaporizador. En la figura 14 se encuentra el diagrama de flujo de la PSA. (Manual de la unidad de Producción de Hidrógeno PHP-PSA , 2020)

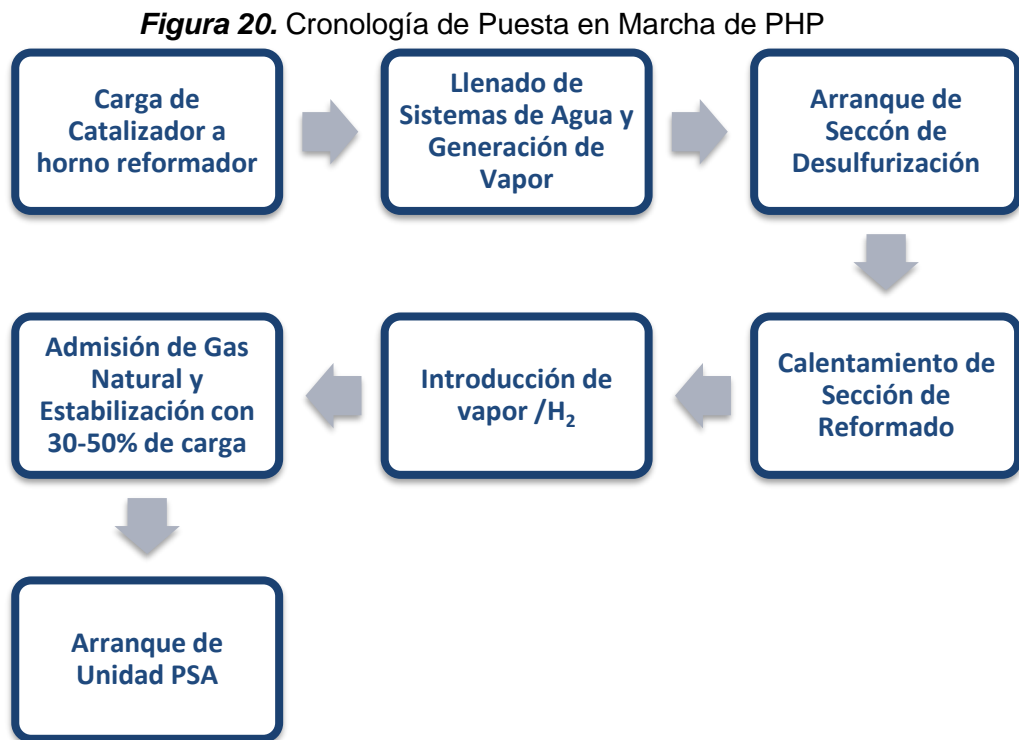
3.2. Cronología de la puesta en marcha

Los pasos para el arranque de la Unidad son los siguientes:

1. Carga de Catalizador en Horno Reformador
2. Llenado de los sistemas de agua de calderas y generación de vapor.
3. Arranque de la sección de desulfurización.
4. Calentamiento de la sección de reformado con circulación de nitrógeno.
5. Introducción de vapor/H₂.
6. Introducción de gas natural y Estabilización de la operación a 30-50% de carga.

7. Arranque de la Unidad de Purificación de H₂ de presión oscilante, PSA.

En la figura 20 se observa un diagrama de bloques de la cronología de puesta en marcha de la PHP



Fuente: Manual de PETROPERU, 2020 y Elaboración Propia

3.2.1. Carga de Catalizador en Horno Reformado

El horno dispone de una única fila de 115 tubos, cada uno consistente en dos tubos concéntricos, uno dentro de otro. El volumen anular está cargado con 10.82 m³ de catalizador R-87 HEAT-X (cilindros perforados de 16 x 8 mm).

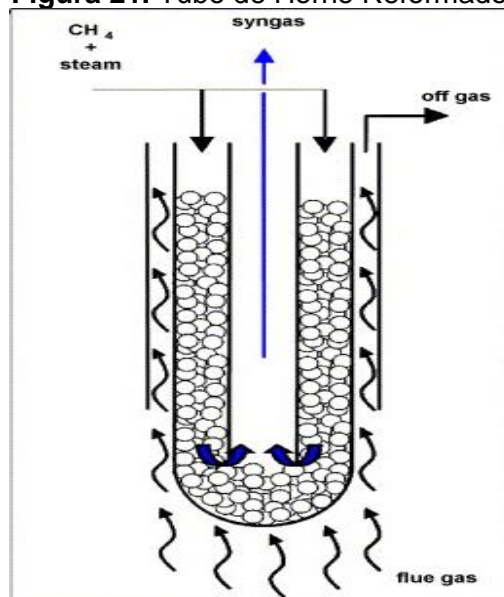
El gas de proceso entra al distribuidor superior del horno y es dirigido hacia los tubos a través de las “horquillas”; fluye hacia abajo por el espacio anular entre los tubos a través del lecho de catalizador. Al dejar el lecho, el gas ingresa al tubo interno y fluye hacia arriba, intercambiando calor con la

mezcla en reacción que fluye hacia abajo en el espacio anular. Los productos de la reacción salen por la parte superior del tubo interno hacia el colector de salida del horno. El patrón de combustión del horno debe ajustarse para mantener una temperatura constante en el gas a la salida del lecho de catalizador de aproximadamente 880 °C.

El horno dispone de 150 quemadores dispuestos en 5 filas a cada lado de la cámara de combustión, para facilitar el control del perfil de temperatura en toda la longitud de los tubos. El arreglo de los tubos y de las ventanillas de inspección en las paredes del horno permite la inspección visual de los tubos externos durante la operación. Los gases de combustión fluyen verticalmente hasta la salida en la parte superior de la cámara radiante. La temperatura de los gases a la salida oscila entre 1030 °C – 1065 °C.

A continuación, en la figura 21 se puede observar la disposición del catalizador de reformado dentro de los tubos del horno.

Figura 21. Tubo de Horno Reformador



(Fuente: Haldor Topsøe)

3.2.1.1. Inspección Preliminar

Antes de iniciar la carga de los catalizadores se debe verificar que el espacio anular en los tubos del horno esté libre de obstrucciones y que hay paso libre a través de los orificios de distribución en el fondo de los tubos. Para este propósito se debe adelantar una prueba de caída de presión en cada tubo. Desviaciones mayores a 5% del promedio indicarán algún tipo de obstrucción en el área de flujo.

En caso de que se detecte obstrucción en el espacio anular de un tubo, deberá adelantarse una limpieza manual con un trapo o baqueta atado en la punta de un eje suficientemente largo para cubrir la longitud del tubo.

Es absolutamente crítico prevenir la caída de objetos dentro de los tubos del horno, ya que puede ser extremadamente difícil su retiro. En consecuencia, el personal asignado a cualquier trabajo en la parte superior del horno, cuando los tubos están abiertos, no debe llevar elementos que puedan caer tales como herramientas, lápices, etc.

Todos los tubos del horno deben ser limpiados mediante vacío y luego soplados con aire o nitrógeno para remover cualquier residuo de soldadura, polvo o agua que pueda haberse asentado en el fondo. Este proceso se puede adelantar con una aspiradora industrial capaz de mantener un vacío de 1000 mm WC a un flujo de aire de 300 Nm³/h.

3.2.1.2. Procedimiento de Carga

Los tubos del horno son cargados con catalizador R-87 HEAT-X. Durante todas las operaciones de carga debe asegurarse que el catalizador se mantenga seco y libre de contaminación.

A. Preparación para la carga del catalizador

Aún si se ha tenido un manejo cuidadoso del catalizador durante el transporte, este puede contener pequeñas cantidades de polvo y finos que deben ser removidos antes de la carga.

El polvo y finos de catalizador normalmente se concentran en el fondo de los tambores, por lo que normalmente solo es necesario removerlos en el último 10% de cada tambor. Para este propósito, cuando el tambor esté llegando al nivel del 10% se saca la bolsa de polietileno y se vierte el contenido cuidadosamente en baldes, dejando el polvo y finos en la bolsa.

Si se considera que la totalidad del catalizador debe ser clasificada para eliminar el polvo y los finos, el método más práctico es pasar todo el catalizador a través de un tamiz inclinado. El tamaño del tamiz deberá ser aproximadamente la mitad del tamaño de las partículas enteras. El mesh recomendado para un catalizador de 16 x 8 mm es de 5-6 mm.

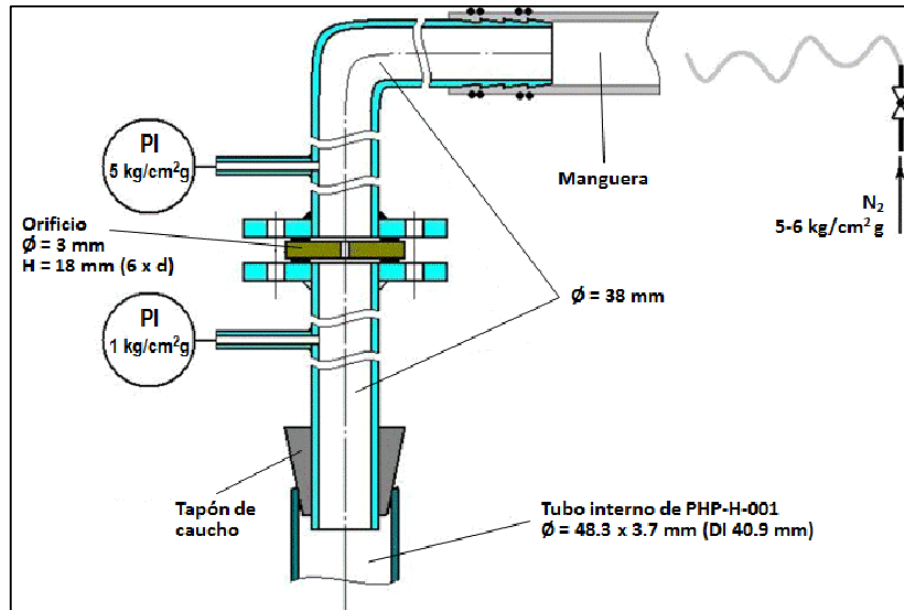
Se deben cortar mangueras flexibles de 10,2 m de longitud. Las mangueras deben asegurarse al embudo de carga.

Todo el personal asignado a la operación de carga de catalizador deberá utilizar filtros respiratorios para polvos, y guantes. Además de los riesgos a la salud, cualquier contaminación con grasa, pintura o aún sudor puede ser perjudicial para la vida de los tubos y del catalizador.

B. Medición de presión diferencial en los tubos

En la siguiente figura, se muestra un esquema del dispositivo de medición de presión diferencial para las pruebas en los tubos del horno.

Figura 22. Dispositivo para medición de Presión Diferencial en los tubos del horno de reformado



(Fuente: Haldor Topsøe)

El arreglo es conectado en la boca superior de cada tubo mediante un tapón de caucho de tal manera que se asegure que no hay fugas. Aguas arriba de la platina de orificio se conecta una facilidad de suministro de nitrógeno con válvula para el ajuste de la presión de prueba. Durante la prueba se debe mantener una presión de nitrógeno aguas arriba del orificio de 5 kg/cm²g. La caída de presión a través de cada tubo es medida en el indicador de presión aguas debajo de la platina de orificio.

Una vez concluida la prueba y desmontada la facilidad, el tubo central debe ser protegido con cinta para evitar caída accidental de catalizador en su interior durante el cargue.

C. Altura de los tubos

Previo al inicio de la carga del catalizador se debe medir y registrar la altura inicial de los tubos del horno. Para este propósito se utiliza una cinta

de medición con plomada en la punta, la cual se deja descender por el espacio anular entre los dos tubos.

D. Carga de catalizador

El desempeño del horno de reformado durante la operación normal es sensible a la calidad de los trabajos de la carga del catalizador. A efectos de garantizar una distribución uniforme del flujo en el equipo, en la operación de carga de catalizador debe asegurarse un diferencial de presión (DP) uniforme a través de los tubos de catalizador, para lo cual, una vez cargados los tubos, debe repetirse la medición de DP. La máxima variación permitida con respecto al DP promedio es de $\pm 10\%$.

Para la carga del catalizador se dispone de un embudo conectado a una manguera, la cual se introduce en el espacio anular entre los tubos del horno. El catalizador se vierte en el embudo y cae a través de la manguera; las paredes de la manguera amortiguan la caída evitando daño del catalizador durante la operación.

Es importante regular la cantidad de catalizador alimentada al embudo para evitar taponamiento de la manguera y pérdida de tiempo en el proceso de carga. En caso de que esto suceda, se debe sacudir la manguera para facilitar la salida del catalizador atrapado en su interior.

Para optimizar la operación de carga se debe permitir que el catalizador caiga libremente sobre el lecho a una distancia entre 1– 1.3 m. Sin embargo, no se debe exceder este rango para no causar daño mecánico a las partículas de catalizador. Para este propósito, al inicio de la carga se utiliza una manguera de 10,2 m, la cual se va cortando a medida que avanza la carga, hasta una longitud final aproximada de 1 m.

Para la carga de los primeros 0.5 m de catalizador, se introduce la

manguera de 10.2 m en el tubo No. 1 de tal manera que sobresalga no más de 100 mm sobre la parte superior del tubo. Se vierten 0.5 kg de catalizador en el embudo y se permite que descendan por la manguera. Se debe sacudir la manguera para evitar el taponamiento, y halarla en pequeños pasos para permitir un espacio de caída libre del catalizador de no más de 0,5 m. Una vez que se han halado 0,5 m de manguera, se habrán cargado los 0,5 kg iniciales. En este momento se saca la manguera del tubo y se procede con el tubo No. 2. Este procedimiento se repite con todos los tubos hasta que se haya completado la carga de los 5 kg iniciales en cada uno de los tubos del horno.

Una vez completado la carga de los 5 kg iniciales en todos los tubos del horno se debe medir y registrar el nivel de catalizador. Una variación relevante respecto a la altura promedio indicará que el procedimiento de carga no ha sido adecuado.

Es importante llevar un registro de los tubos cargados a efectos de evitar errores en el proceso de carga de catalizador.

Para continuar con el proceso de carga de catalizador, se recorta 1 m de la manguera y se repite la operación de cargue en cada tubo, alimentando 10 kg de catalizador al embudo, y halando la manguera en pasos de aproximadamente 25 cm (corresponden al 25% de los 10 kg de catalizador aproximadamente), que permitan una caída libre del catalizador sobre el lecho no mayor a 1,3 m. Nuevamente se registra el nivel de catalizador en el tubo al final de la carga de los 10 kg de esta fase.

La operación continúa recortando cada vez 1 m de manguera hasta alcanzar una longitud final aproximada de 1 m. Al final de la carga, los tubos estarán llenos a un nivel aproximado de 10,7 m y con una densidad aproximada de 0.95 – 1.0 kg/litro.

Una vez terminada la carga del catalizador se deben realizar las pruebas de caída de presión a cada tubo cargado. Lo ideal es que la desviación en la caída de presión de cada tubo esté en el rango de $\pm 5\%$, y la máxima desviación no deberá superar $\pm 10\%$.

Por último, después de verificar la caída de presión en los tubos se sopla nitrógeno o aire seco a través de todos los tubos de catalizador para eliminar el polvo creado durante el proceso de carga.

3.2.2. Llenado de los sistemas de agua de calderas y generación de vapor

Previo al arranque, se debe hacer nivel con agua de calderas hasta el rango normal de operación (50%).

- Antes de iniciar el llenado con agua de caldera, se debe abrir el venteo del tambor de vapor.
- Una vez se inicie el llenado, se debe poner en servicio el paquete de inyección de fosfato para mantener un pH de 10-11 en el tambor. La concentración de fosfato en el agua de calderas no debe exceder los 15 ppm.
- Al inicio, el vapor sobrecalentado utilizado en la unidad será importado del cabezal de vapor de alta presión de la Refinería.

Los siguientes pasos se deben tener en cuenta una vez, se inicie el calentamiento de la unidad y por consiguiente la generación de vapor.

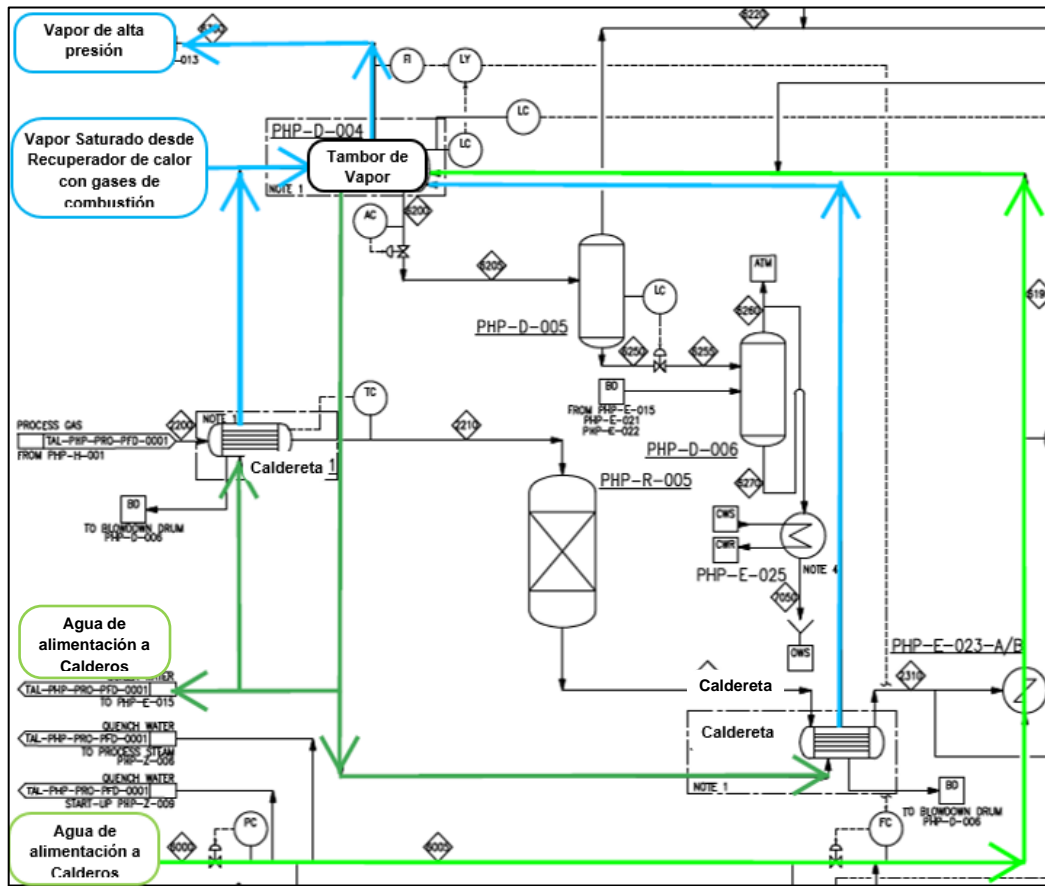
- Al inicio, se deben mantener cerradas las válvulas que comunican al tambor de vapor, con el cabezal de vapor de alta presión. El control de presión en el tambor se hace venteando a la atmósfera.

El vapor que se empieza a producir en las calderas de recuperación de calor será venteado a la atmósfera, para permitir la eliminación del oxígeno que pueda estar presente en el sistema.

- Para iniciar la presurización del sistema, se debe habilitar el venteo ubicado en el cabezal de vapor sobrecalentado de alta presión y cerrar el venteo del tambor. Tener en cuenta que, hasta este momento, continúa aislado el cabezal de vapor del tambor con el cabezal de vapor importado de refinería.
- Poner en servicio el sistema de purgas continuas del tambor de vapor, con control automático de nivel. Previamente, asegurar que el suministro de agua de enfriamiento al enfriador de las purgas continua e intermitente hacia el sistema de drenaje esté en servicio.
- Cuando la presión en el sistema esté al nivel de la presión de operación, iniciar la exportación de vapor saturado hacia el cabezal. En caso de baja demanda de vapor, ir cerrando de manera gradual la importación. El exceso de vapor será venteado a la atmósfera.
- Se pone en servicio la estación de atemperación del vapor sobrecalentado y se activa el control automático de presión (set) en 46.5 kg/cm²g hacia el cabezal de vapor, cerrando totalmente el venteo. La temperatura del vapor sobrecalentado de alta es de 425 °C.

En la figura 23, se muestra la configuración del sistema de generación de vapor de alta presión, siendo el Tambor de Vapor el recipiente que se encarga de distribuir el agua de calderos hacia las calderetas y calderos; y recibir el vapor saturado de alta presión (HP) generado en estos, para luego ser enviado a la zona de sobrecalentamiento con gases de combustión del horno reformador.

Figura 23. Sistema de Generación de Vapor



Fuente: Manual de PETROPERU, 2020

3.2.3. Arranque de la Sección de Hidrodesulfurización

Los catalizadores de hidrodesulfurización TK-709, TK-711 y TK-240, ver tabla 6, son recibidos en la planta en estado oxidado. Antes de iniciar el calentamiento, para un arranque inicial o después de un cambio de catalizador, se realiza un proceso de activación de los catalizadores del reactor de hidrogenación mediante la adición controlada de azufre.

La sección de hidrodesulfurización se aísla de la sección de reformado, durante esta etapa.

Así mismo, se considera que se ha realizado de manera exitosa el comisionado y arranque de los siguientes equipos; y están listos para la puesta en marcha de la unidad.

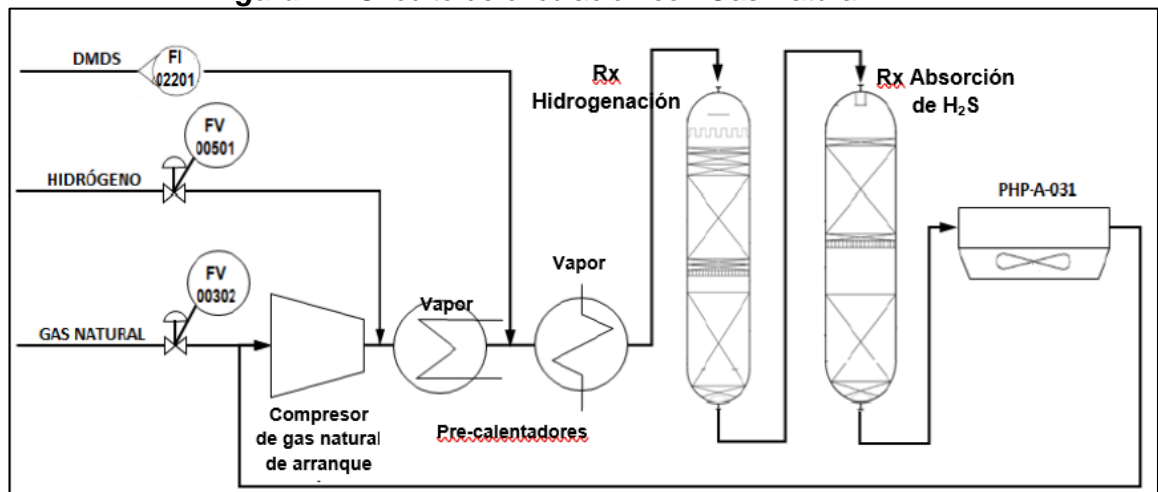
- Compresor de gas de Reciclo.
- Paquete de botellas de hidrógeno.
- Compresor de gas de alimentación.
- Aeroenfriador, salida de absorbedores.
- Reactor de Hidrogenación.
- Reactores de Absorción de H₂S.

3.2.3.1. Pre-sulfurización del catalizador

La pre-sulfurización del catalizador se realiza con circulación de gas natural y adición de dimetildisulfuro (DMDS) como fuente de azufre. Es importante garantizar que el gas circulante no contenga olefinas para evitar el riesgo de formación de gomas en el catalizador no activado.

La sección se purga con nitrógeno mediante ciclos de presurización – despresurización hasta que la concentración de oxígeno sea inferior a 0,5%vol. Cuando se alcance la concentración de oxígeno deseada, se presuriza el sistema con gas natural y se establece un circuito de circulación como se muestra en la siguiente figura.

Figura 24. Circuito de circulación con Gas Natural



Fuente: Manual de PETROPERU, 2020

- Se pone en servicio el compresor de gas natural de arranque para establecer una tasa de circulación de gas natural a través del sistema de desulfurización, tal como se muestra en la figura anterior.

Tabla 8. Condiciones de Compresor de Arranque

Equipo	Fluido	Flujo	Presión
Compresor de arranque	Gas Natural	8500 Nm ³ /h	5 kg/cm ² g

Fuente: Manual de PETROPERU, 2020

- Se admite vapor al lado tubos de los intercambiadores que precalientan la alimentación al reactor, venteando el vapor de salida hacia la atmósfera, en ese momento se inicia el calentamiento de los lechos del reactor de hidrogenación a una tasa de 50°C/h hasta 200 – 225°C.
- Durante el calentamiento de los lechos, el catalizador se seca, y el agua retirada se drena en el tambor de separación (knock-out drum) del compresor de gas natural.

- Una vez que la temperatura de los lechos alcance los 225°C, y no se observe más acumulación de agua en el tambor de separación del compresor, se inicia la admisión de hidrógeno desde el paquete de botellas de hidrógeno, a una relación de 0,03 Nm³ H₂/ kg carga.
- Junto con el ingreso de hidrógeno, se inicia la inyección de solución de dimetildisulfuro (DMDS) a una concentración de 1%w con respecto a la carga. El DMDS total a ser adicionado es de 620 kg.
- Durante la pre-sulfurización se debe incrementar la temperatura de entrada al reactor a razón de 15°C/h hasta alcanzar los 300°C, y mantenerla en este nivel hasta que se haya completado una adición de DMDS de 400 kg.

Las reacciones de activación de los catalizadores en el reactor son exotérmicas, por lo que se podría observar un incremento en las temperaturas de los lechos del reactor. No se debe permitir que esta temperatura supere los 300°C durante el proceso de pre-sulfurización del catalizador.

Reacción Descomposición del DMDS:



Reacciones de Pre-sulfurización de los catalizadores:



- Cuando la adición de DMDS alcance 400 kg, la tasa de inyección se debe reducir a 0,009 m³/h y el rate de calentamiento del reactor se incrementa a 25°C/h hasta alcanzar los 350°C.

- Durante la última fase de calentamiento, cada 30 min deben tomarse muestras para analizar concentración de H₂S en la salida del reactor. Cuando se observe un incremento en la concentración de H₂S en el gas que va hacia los Absorbedores de Azufre, se considera que la presulfurización ha sido completada, y las condiciones de operación de la sección pueden ser ajustadas a los requerimientos de la sección de reformado. La concentración de azufre debe ser de 2 - 5 ppm wt.

3.2.3.2. Arranque del Reactor de Hidrogenación

Si el contenido de azufre de la carga es muy bajo se puede presentar una remoción de azufre desde la superficie de los catalizadores TK-709/TK-711/TK-240, lo que afectará la actividad durante la corrida. Por consiguiente, es recomendable mantener una pequeña adición de DMDS a la carga, para mantener los catalizadores en estado activo. Se dosifica una solución de Nafta con 2% en peso de DMDS, a una tasa de flujo que permita mantener una concentración de azufre en la carga de 2 a 5 ppmw.

Durante el arranque debe cuidarse que el diferencial de temperatura entre el lado tubos y el lado casco de los pre-calentadores no supere los 100°C para evitar afectación mecánica de los equipos. En caso de que esto suceda, debe reducirse la temperatura del vapor atemperándola mediante la inyección de agua de calderas.

- Una vez que la temperatura a la salida del reactor se ha estabilizado en 350°C, el sistema estará listo para incrementar la presión. Sin embargo, mientras la sección de reformado se encuentre con circulación de nitrógeno, la presión en la sección de hidrosulfurización debe mantenerse por debajo de la presión en la sección de reformado, para

prevenir el ingreso de hidrocarburos a alta temperatura a la sección de reformado para evitar dañar los catalizadores de reformación.

- Posteriormente, una vez que el hidrógeno y el vapor han sido introducidos a la presión requerida en la sección de Hidrodesulfurización, esta se puede incrementar a 3 kg/cm²(g).
- Cuando el contenido de azufre en la salida de los absorbedores de H₂S, esté por debajo de 0,02 ppmw, el gas de proceso estará listo para ser introducido a la sección de reformado. Para ello, se deberá tomar una muestra y verificar la concentración de azufre a la salida de los absorbedores.

Consideraciones Adicionales:

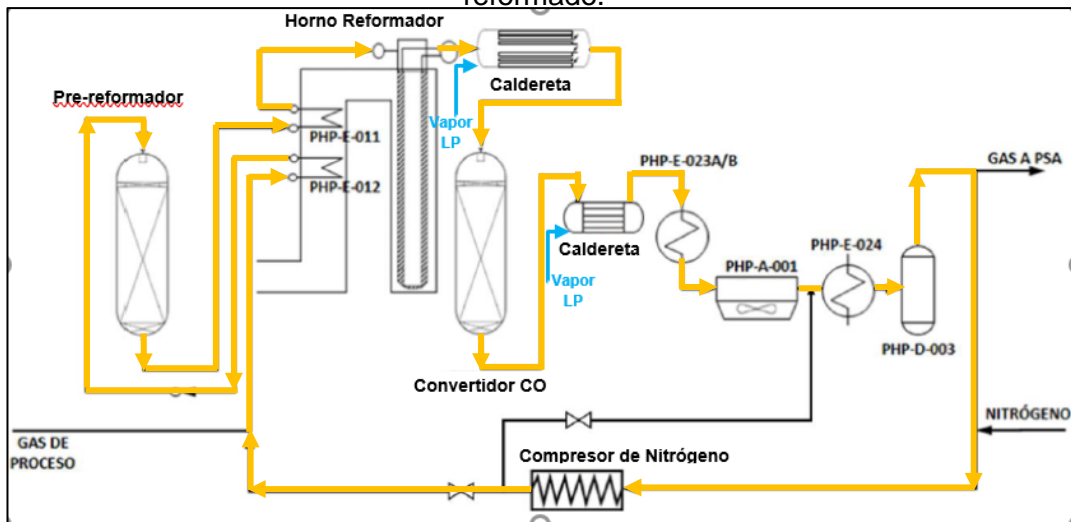
- Es muy importante que los catalizadores TK-709/TK-711/TK-240 no estén en contacto con hidrógeno en ausencia de hidrocarburos a temperaturas superiores a 250°C para evitar reducción del catalizador y consecuentemente pérdida de su actividad.
- Igualmente, debe evitarse el contacto de los catalizadores con hidrocarburo en ausencia de hidrógeno a temperaturas superiores a 300°C para prevenir la formación de carbón sobre el catalizador que generará pérdida de actividad y taponamiento del lecho.

3.2.4. Calentamiento de la Sección de Reformado y Conversión CO con circulación de Nitrógeno

3.2.4.1. Circulación de nitrógeno

La sección debe ser purgada con nitrógeno mediante varios ciclos sucesivos de presurización–despresurización hasta que el contenido de oxígeno esté por debajo de 0.2 % de volumen y el contenido de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y metano (CH₄) sea inferior a 0.1 % de volumen. Una vez que la concentración de contaminantes esté por debajo de los límites indicados, se alinea el sistema para circulación de nitrógeno de acuerdo a lo mostrado en la figura 25.

Figura 25. Circuito de circulación de N₂ para calentamiento de la sección de reformado.



Fuente: PETROPERU

- Se debe poner en servicio el compresor de nitrógeno y ajustar la tasa de circulación de nitrógeno en 12.000 Nm³/h.
- Durante el calentamiento de la sección de reformado, mantener cerradas las válvulas que comunican la salida de los absorbedores de

H₂S con el pre-reformador, para evitar que hidrocarburo a alta temperatura y sin presencia de vapor de agua haga contacto con el catalizador de reformación, pudiendo generar deposición de carbón afectando su actividad.

- Iniciar la circulación de agua en las calderas mediante la inyección de vapor de baja por el fondo de las calderetas y de la caldera de recuperación de calor, manteniendo el venteo del tambor de vapor abierto. Esta operación debe realizarse para calentar el equipo y comenzar la circulación del agua en las calderas. Cuando el nitrógeno circulante caliente y los gases de combustión comienzan a producir vapor, cortar la inyección de vapor de baja presión a las calderas.
- Una vez se ha establecido la circulación de nitrógeno, el sistema estará listo para iniciar el calentamiento. Durante la primera fase de esta etapa se debe adelantar el secado del refractario de acuerdo con las curvas de calentamiento definidas por el fabricante, como también la limpieza caliente de las calderas.

3.2.4.2. Arranque de Sistemas de Aire de Combustión y Gases de Chimenea

- Alinear todas las líneas de ingreso y salida de aire y gases de combustión de los sopladores, y asegurar que toda su instrumentación esté operativa.
- Dar arranque al soplador de gases de combustión, en mínima velocidad, manteniendo en la cámara de combustión del horno, una presión de -5 a -10 mm Columna de Agua.

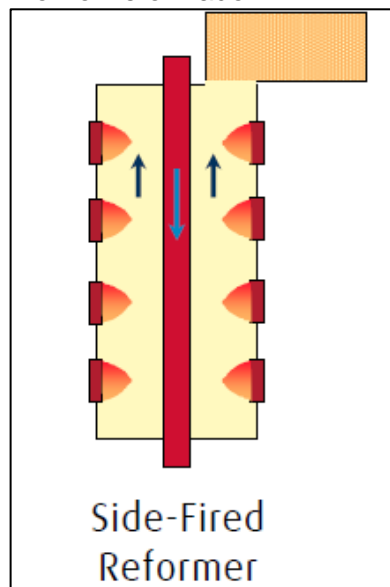
- Dar arranque al soplador de aire de combustión, en mínima velocidad, manteniendo una presión en el cabezal de aire de combustión de 50 - 75 mm Columna de Agua.
- Previo al encendido de los quemadores, el horno debe ser purgado con aire para eliminar cualquier bolsa de gas combustible que pueda estar atrapada, y se debe adelantar la prueba de fugas del cabezal de gas combustible a los quemadores para asegurar que el sistema presenta hermeticidad y que ninguna válvula de gas a los quemadores haya quedado inadvertidamente abierta.
- Para una purga adecuada de la cámara de combustión, circular al horno al menos 5 veces el volumen de la misma. El flujo de aire de combustión se ajusta a 38.000 Nm³/h (50% del flujo en operación normal, aprox.). Este flujo se debe mantener durante la purga del horno y la prueba de fugas del sistema de gas combustible. La purga se considerará completa luego de 4 minutos de operación al flujo indicado.
- Una vez que se haya terminado la purga, se debe asegurar en campo que las válvulas de todos los quemadores estén cerradas, y las de los subcabezales de gas estén en posición abierta; entonces se procederá a iniciar la prueba de fugas del sistema de gas combustible.
- La prueba se considerará exitosa si la presión no cae por debajo de 0,83 kg/cm²g durante cinco minutos, manteniendo el flujo de aire en 38.000 Nm³/h.
- Una vez que la prueba a resultado exitosa, se deberá despresurizar el cabezal de gas combustible, abriendo las válvulas manuales en el extremo superior del cabezal de gas combustible y manteniendo los 38000 Nm³/h de aire.

Tener en cuenta que, si el gas de proceso entra a la sección de reformado sin la presencia de vapor, cuando los quemadores entran en operación se formara carbón o coque en el lecho de catalizador en los tubos del Reformador.

3.2.4.3. Encendido de Quemadores del Horno Reformador

En la siguiente figura se muestra la disposición de los quemadores dentro del horno reformador.

Figura 26. Disposición de Quemadores en el Horno Reformador



Fuente: PETROPERU, 2020

- Verificar que el soplado del horno y prueba de fugas se han realizado exitosamente.
- Verificar visualmente que todas las válvulas de aislamiento del quemador estén cerradas (válvulas de doble bloqueo para el gas

combustible de refinería o gas natural y Off Gas), que sus purgas correspondientes estén abiertas y que todos los registros de aire estén abiertos al 50%.

- Establecer un flujo de gas combustible tan pequeño como sea posible desde el cabezal de gas combustible hacia el venteo atmosférico, ajustar el set point del control de presión en la entrada de gas a los quemadores en 15 mm columna de agua, correspondiente al mínimo duty de acuerdo con las curvas de operación de los quemadores.
- Antes de encender cada quemador, se debe cerrar el registro de aire para evitar que el flujo de aire apague la llama. Una vez se verifica que el quemador ha encendido, se debe abrir nuevamente el registro.
- Cuando la apertura de la válvula de gas combustible sea suficiente para mantener un flujo estable, se debe cerrar el venteo ubicado en el cabezal de gas combustible a quemadores.
- Los quemadores deben ser encendidos en un patrón simétrico alrededor de los tubos.
- Durante el proceso de calentamiento, a efectos de controlar las temperaturas en la zona de convección del horno, podría ser necesario apagar nuevamente algunos quemadores. El rate de calentamiento del horno deberá ser, máximo 30 - 50°C/h medidos en los gases de combustión a la entrada a la zona de combustión. Monitorear constantemente la temperatura.
- Aún, si hay quemadores fuera de servicio, debe mantenerse el flujo de aire a todos los quemadores para evitar sobrecalentamiento de las boquillas.

- Si no se tiene flujo de gas por el lado proceso, la temperatura del horno no debe superar los 500°C.
- Se deberá inspeccionar visualmente los quemadores y los tubos del horno para asegurarse que no haya sobrecalentamiento.

Esto es necesario, debido a que durante el calentamiento del horno, para evitar exceder las temperaturas de diseño, se debe tener en cuenta que la masa de material dentro de los tubos (soporte inerte y catalizador), y el refractario generan un retraso en la reacción del sistema, es decir, un incremento en el duty requerido será detectado en los gases de combustión 1 a 2 minutos después y, en las temperaturas de gas de proceso en la caldera de recuperación de calor será notado después de 10 minutos.

- Cualquier irregularidad en el patrón de quemado que pueda causar sobrecalentamiento deberá ser corregida.

Siempre que sea necesario incrementar el duty del horno durante la fase de calentamiento, deberá hacerse mediante el encendido de quemadores adicionales y no incrementando la presión de gas.

El catalizador del pre-reformador, no debe calentarse a una tasa superior a 50°C/h. La curva de calentamiento se debe controlar con el duty del horno, modificando el número de quemadores en operación.

El proceso de calentamiento con circulación de nitrógeno de la sección de reformado no debe interrumpirse hasta que la temperatura de salida y las temperaturas de lecho del pre-reformador estén por encima de 400°C.

Las temperaturas de entrada y salida esperadas en el horno de reformado son las siguientes:

Tabla 9. Puntos de Control en el Horno Reformador durante el Calentamiento con Nitrógeno

Punto de Control	Temperatura
Entrada al horno	600°C
Fondo de los tubos	500 – 650°C
Salida del horno	450 – 600°C

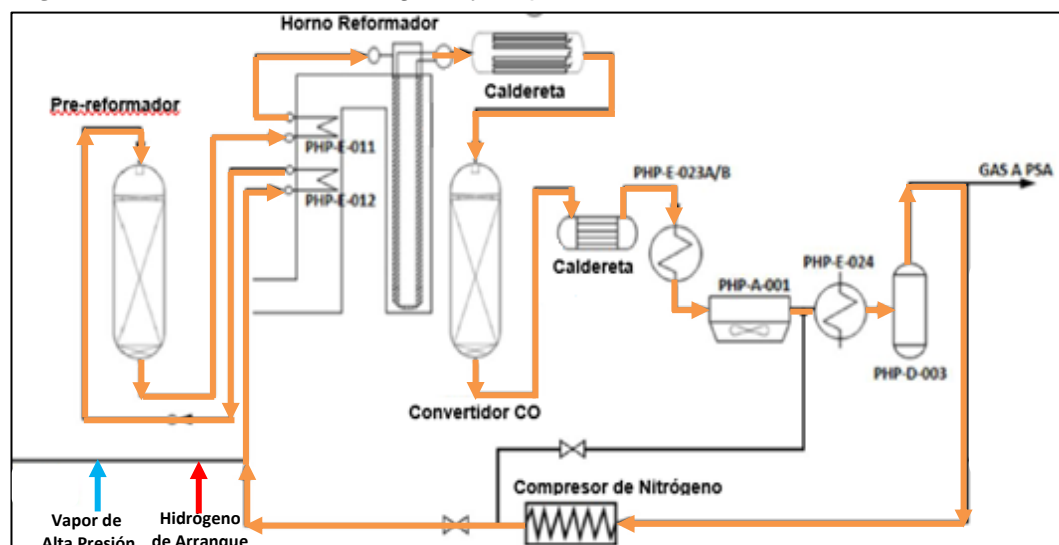
Fuente: Elaboración Propia

Cuando se tengan en servicio más del 80% de los quemadores, se debe ajustar el flujo de control de gas en automático.

3.2.5. Admisión de Hidrógeno y Vapor

En la siguiente figura se muestra la admisión de hidrogeno y vapor a la sección de reformado y conversión de CO:

Figura 27. Admisión de Hidrógeno y Vapor a la Sección de Reformado



Fuente: PETROPERU

Antes de introducir vapor al pre-reformador se debe asegurar que las temperaturas de lecho de catalizador estén por encima de 430°C para evitar la formación de hidratos y mantener la presión entre 6 - 7 kg/cm²g. Para evitar la oxidación del catalizador AR-401 (ver tabla 7) del pre-reformador debe asegurarse una inyección de hidrógeno tal que la relación molar Vapor/H₂ no supere el valor de 30 mol/mol.

- Mientras se mantenga la circulación de nitrógeno en la sección de reformado debe asegurarse que no ingrese vapor al circuito. Mantener un flujo de vapor (importado o de las calderas de la unidad) de 14.000 kg/h, todo dirigido hacia el venteo, hasta que se pueda alinear al sistema.
- Alinear el hidrógeno proveniente del paquete de botellas y establecer un flujo de 600 Nm³/h, y ventearlo al ambiente junto con el vapor.
- Al introducir la mezcla vapor/hidrógeno, el flujo de nitrógeno a través del horno se reducirá, abriendo la válvula de recirculación del compresor de nitrógeno.
- Cuando el venteo de vapor esté totalmente cerrado, y estén entrando 14.000 kg/h de vapor a la sección, se suspende la circulación de nitrógeno.
- Es posible que se presente un incremento en la temperatura de entrada al prereformador, a medida que se introduce la mezcla vapor/H₂ en el sistema, debido a la mayor temperatura del vapor con respecto a la del nitrógeno circulante.
- Durante el arranque del reactor de Conversión de CO, se puede presentar deshidratación sobre la superficie del catalizador durante la fase de calentamiento con circulación de nitrógeno en la sección de reformado. Una vez el catalizador es expuesto al flujo de vapor, la

superficie se rehidrata rápidamente, lo que puede resultar en un incremento de temperatura importante a través del lecho. Esta situación se presenta únicamente con catalizador nuevo; una vez el catalizador ha sido activado, las propiedades cambian y la deshidratación deja de ser un problema.

- Las condiciones de operación en la sección de reformado en este punto del proceso son las siguientes:

Tabla 10. Puntos de Control en el Horno Reformador después de la Admisión de Vapor

Punto de Control	Parámetro
Entrada a Pre-reformador	450 – 490°C
Entrada a Horno Reformador	600°C
Fondo tubos de Horno Reformador	550 – 800°C
Salida de Horno Reformador	500 – 700°C
Flujo de vapor	14.000 kg/h
Flujo de hidrógeno	600 Nm ³ /h

Fuente: Elaboración Propia

3.2.6. Admisión de Gas de Proceso

El gas de proceso tratado en la sección de hidrosulfurización debe contener menos de 0.02 ppmw de azufre para ser introducido en la sección de reformado. Es importante que la admisión de gas al pre-reformador se haga dentro de los 10 minutos siguientes a la admisión de la mezcla vapor/H₂.

- Antes de admitir gas de proceso, debe asegurarse que la relación H₂/HC, en la sección de hidrosulfurización está en 0,2 Nm³/kg.

- Abrir las válvulas de ingreso de gas de proceso al pre-reformador, es posible que se presente una disminución en la temperatura en la zona superior del lecho de catalizador del reformador, debido a la descomposición endotérmica de los hidrocarburos. Es preciso evitar que la temperatura descienda por debajo de 430°C a efectos de prevenir la formación de hidratos. Por esta razón, antes de la entrada de gas de proceso, la temperatura de entrada se ajusta a 450°C.

El ingreso de la mezcla al horno de reformado genera también una caída en la temperatura, la cual tiene que ser compensada con un incremento en el duty del horno. Típicamente se espera un incremento en el duty de hasta 20%.

- Una vez que el flujo de gas de proceso es estable, colocar en control automático, a un flujo correspondiente a una relación Vapor/Carbono de aproximadamente 7. Una vez que se tengan estas condiciones se suspende la adición de hidrógeno al vapor de proceso.
- Tener en cuenta que la temperatura en los tubos de catalizador se debe mantener en rango de 650 – 800 °C.
- La reacción en el reformador es endotérmica y la energía es provista por el gas combustible al horno. Una vez se reciba el gas proveniente del pre-reformador, el requerimiento de gas combustible puede incrementar hasta en un 30%, lo que obliga a poner más quemadores en operación.
- El proceso de arranque continúa con el incremento en la presión de operación y la carga a la Planta hasta el 50% de capacidad.
- Las temperaturas de entrada y salida esperadas en esta etapa, en la sección de reformado son las siguientes:

Tabla 11. Puntos de Control en el Horno Reformador durante la Admisión de Gas de Proceso

Punto de Control	Temperatura
Entrada al pre-reformador	450 – 490°C
Entrada al horno	500 – 650°C
Fondo de los tubos	600 – 880°C
Salida del horno	550 – 700°C

Elaboración: Propia

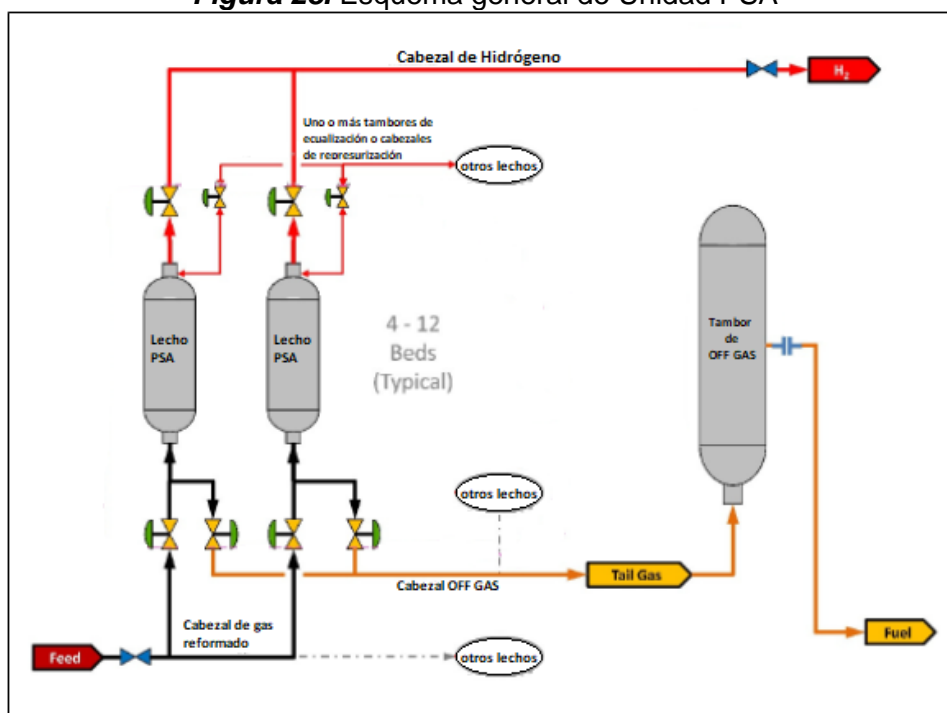
- La válvula de by-pass de vapor de proceso, deberá estar siempre en servicio para asegurar un flujo de vapor como protección al horno de reformado en caso de activación del enclavamiento de seguridad.
- Una vez que las condiciones de operación de la sección de reformado se hayan estabilizado, se procede al arranque del compresor de reciclo de Hidrógeno.
- La activación del catalizador del convertidor CO, ocurre cuando es expuesto al gas de proceso, por la reducción parcial de la superficie por el contacto con el hidrógeno y el CO presentes en el gas de proceso. La reacción es exotérmica por lo que generará un pequeño incremento en la temperatura a través del lecho. Durante esta fase se debe controlar la temperatura de entrada en 200-300°C, ajustando el flujo de gas por los tubos de la caldera de recuperación de calor ubicado al ingreso del reactor de Conversión CO.

3.2.7. Unidad de purificación de hidrógeno

- Con el sistema estabilizado en el 50% de capacidad de diseño, se procede a poner en servicio la Unidad de Purificación de presión oscilante – PSA.
- Antes de iniciar la admisión de gas de síntesis de debe verificar que los lechos adsorbentes han sido cargados en los recipientes, y que estos están alineados para la admisión de gas de proceso.

- Los recipientes han sido inertizados y han pasado la prueba de hermeticidad para descartar presencia de fuga.
- Luego de esta actividad se despresurizan nuevamente los recipientes hasta una presión menor a 1 kg/cm².
- Inicialmente todo el gas reformado se ventea hacia el flare y se inicia la admisión el gas de síntesis gradualmente para presurizar el primer par de recipientes seleccionados, estableciendo una presión de ingreso de 20 Kg/cm²g, una vez alcanzada esta presión se le da secuencia de operación normal para los demás recipientes, al inicio se debe setear un tiempo de desfase de 65 segundos.
- El envío de gas residual hacia la antorcha debe estar con control automático, mientras que el envío de este gas hacia el horno se debe mantener en un inicio en manual y se va alineando lenta y gradualmente.

Figura 28. Esquema general de Unidad PSA



Fuente: (Asia Industrial Gases Association, 2018)

CAPÍTULO IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Procesos de Obtención de Hidrógeno

Los principales procesos industriales para obtención de hidrógeno son: el Reformado con Vapor, Oxidación Parcial y Autotérmico, indicado en la figura 8. A continuación, se muestran las principales características de operación de estos procesos industriales resumidos en la tabla 12.

Tabla 12. Procesos de Obtención de Hidrógeno

Proceso	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Catalizador	Rendimiento (%H ₂ v/v)
Oxidación Parcial	40-80	1400	No	60%
Auto térmico	30-50	1000	Si	65%
Reformado con Vapor	15-40	850	Si	70%

Fuente. International Energy Agency, 2017 y elaboración propia

Actualmente la reformación con vapor de agua es el proceso más utilizado para la obtención de hidrogeno, debido a que sus variables de operación no son tan severas respecto a los otros procesos, además de que se obtiene un mayor rendimiento de hidrógeno.

La oxidación parcial, no requiere catalizador, por lo que le permite procesar corrientes más pesadas y altas en azufre, como asfalto o coque de petróleo. El costo de capital es alto para la oxidación parcial, por lo que, para procesamiento de alimentaciones ligeras se prefiere la reformación con vapor de agua. Sin embargo, para alimentaciones más pesadas sigue siendo el único método posible. En el pasado, se consideraba la oxidación parcial para la producción de hidrógeno, por la escasez de alimentaciones

ligeras. En la oxidación parcial se requiere una planta de oxígeno, lo que aumenta los costos.

Por otra parte, la reformación auto-térmica, es un proceso intermedio entre la oxidación parcial y la reformación con vapor. Procesa cargas parecidas a la del reformado con vapor de agua. El oxígeno sustituye a gran parte del vapor para evitar la formación de coque, por lo que se puede utilizar una menor relación de vapor de agua / carbón. Al no requerirse un gran exceso de vapor de agua, la oxidación parcial catalítica produce más CO y menos hidrógeno que la reformación con vapor de agua. Debido a lo expuesto anteriormente, se adapta a procesos donde se desea CO.

4.2. Tecnologías de Purificación para Obtención de Hidrógeno

Entre los diferentes procesos de purificación de hidrógeno, el proceso de Adsorción por Presión Oscilante (PSA) presenta una menor recuperación de Hidrógeno respecto a los demás, pero esta menor recuperación se compensa, al estar integrada a una planta de reformado con vapor, debido a que el gas residual que contiene al hidrogeno no recuperado, se utiliza como combustible para el horno de reformado. Minimizando el consumo de un gas externo (gas natural) para la combustión del horno.

Tabla 13. Comparación de Procesos de Purificación de Hidrógeno

Proceso	Material/ Producto	Presión (bar)	Tempera- tura (°C)	Concentración %H ₂		Recuperación % H ₂
				Carga	Producto	
Absorción Física	Solventes Orgánicos	10 - 150	Ambiente	60 - 90	80 - 95	90 - 95
Absorción Química	Carbonatos	5 - 30	60 – 110	< 85	98	> 95
	Aminas	3 - 20	>15	< 85	98	> 95
PSA	Adsorbentes	20 - 150	Ambiente	60 - 90	> 99.9	70 - 90
Membranas	Poliamida/ Polisulfona	20 - 200	< 100	70 - 95	85 - 99	85 - 95

Fuente: Itsuki Uehara y Elaboración propia (2009)

Respecto a la concentración de hidrógeno en el producto, el proceso PSA tiene un mayor grado de pureza, favoreciendo la vida útil de los catalizadores de los procesos en que se utilizará el hidrógeno, al tener un menor contenido de contaminantes.

Además, el PSA se opera a condiciones de operación menos severas, haciendo la operación más manejable y segura. En refinería Talara esta unidad se operará con presiones de hasta 20 bar, mientras que el proceso de separación por membranas opera a presión mayores a los 70 bar.

4.3. Aspectos relevantes de la carga de catalizador al Horno Reactor

El método de carga de catalizador descrito en la sección 3.2.1, es el recomendado por el licenciante Haldor Topsoe para garantizar una distribución uniforme del flujo a través de la sección anular cargada con catalizador.

Para este fin es importante cuidar los siguientes aspectos:

- La medición del diferencial de presión en los tubos después del llenado de catalizador, debe tener una máxima variación con respecto al diferencial de presión promedio de $\pm 10\%$. Caso contrario se deberá descargar el catalizador del tubo con alta desviación y volver a repetir el procedimiento de carga.
- Altura de descarga, el catalizador debe caer libremente sobre el lecho a una distancia entre 1– 1.3 m. No se debe exceder este rango para no causar daño mecánico a las partículas de catalizador.

- Medición de altura del catalizador, el catalizador debe ser llenado por capas de 1 m de altura aproximadamente en todos los tubos, primero se de acabar de cargar la primera capa en todos los tubos para poder llenar la segunda capa y así sucesivamente. Conforme se va terminando de cargar cada capa en todos los tubos se debe medir y registrar el nivel de catalizador. Una variación relevante respecto a la altura promedio indicará que el procedimiento de carga no ha sido el adecuado y deberá descargar y volver a cargar nuevamente el catalizador en el tubo observado.

4.4. Puesta en Marcha - Presulfurización y activación del catalizador de hidrogenación

Según, lo indicado en la sección 3.2.3.1, uno de los pasos más importantes del arranque de la unidad de producción de Hidrógeno es la presulfurización del catalizador de hidrogenación, dado que esta sección es la encargada de acondicionar la carga a la unidad, reduciendo su contenido de azufre, lo cual afecta directamente a los catalizadores de reformado disminuyendo su tiempo de vida útil.

- El catalizador de hidrogenación es cargado en el reactor en estado oxidado, para no afectar su actividad, así como reducir la posibilidad de ocurrencia de reacciones laterales.
- Durante la etapa de presulfurización, se debe asegurar siempre la operatividad de las bombas de DMDS, ya que si el contenido de azufre en la carga es muy bajo se puede presentar una remoción de azufre desde la superficie de los catalizadores de hidrogenación, afectando su actividad. También es importante controlar la relación de flujo de DMDS respecto a la carga.

Otro punto importante, son las maniobras operativas a realizar durante el incremento gradual de temperatura:

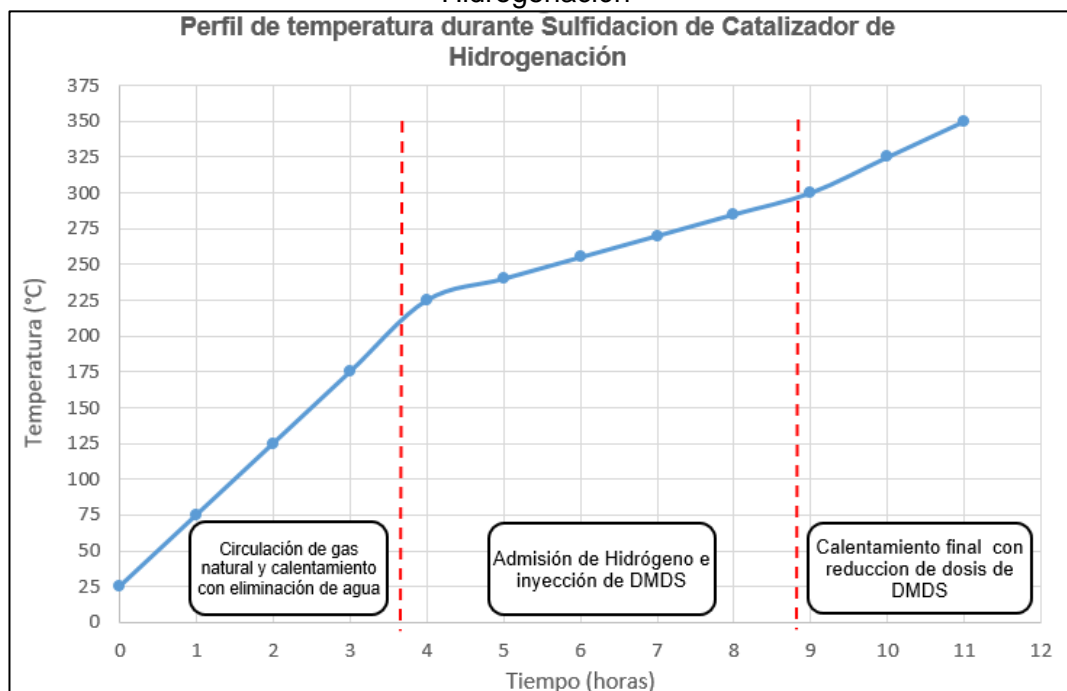
- Al alcanzar los 225 °C, antes de la inyección de DMDS, se debe eliminar el vapor de agua del sistema para no interferir en el monitoreo de la presulfurización, dado que, en la reacción de activación del catalizador, el agua es un producto secundario, lo cual sirve como indicador de que está ocurriendo dicha reacción.



- Asegurar la correcta admisión de hidrógeno al alcanzar los 225 °C en el gas natural recirculante, dado que los catalizadores de hidrogenación no pueden entrar en contacto con hidrocarburo en ausencia de hidrógeno a temperaturas superiores a 300°C, porque se produciría la formación de carbón/coque sobre la superficie activa del catalizador, generando pérdida de su actividad y taponamiento del lecho (mayor caída de presión en el lecho del catalizador).
- Una deficiente presulfurización podría conducir a la presencia de reacciones de hidrocraqueo con excursiones súbitas de temperatura de reacción.

A continuación, se muestra un gráfico en el cual se indican las tasas de incremento de temperatura que se deben mantener para realizar una correcta presulfurización del catalizador de hidrogenación.

Figura 29. Perfil de temperatura durante sulfidación de catalizador de Hidrogenación



Fuente: PETROPERU y elaboración propia

Durante este proceso, debido a que las reacciones de descomposición del DMDS y las reacciones de presulfurización son exotérmicas, para controlar la temperatura de los lechos de catalizador, es necesario enfriar la corriente circulante mediante el aereoenfriador de arranque (según circuito indicado en figura 19).

En el tramo final de la sulfidación del catalizador, se debe tener especial atención al incremento en la concentración de H_2S en el gas que va hacia los Absorbedores de Azufre, este es un indicador de que la presulfurización ha sido completada.

4.5. Aspectos relevantes en la Operación para de Producción de Hidrógeno

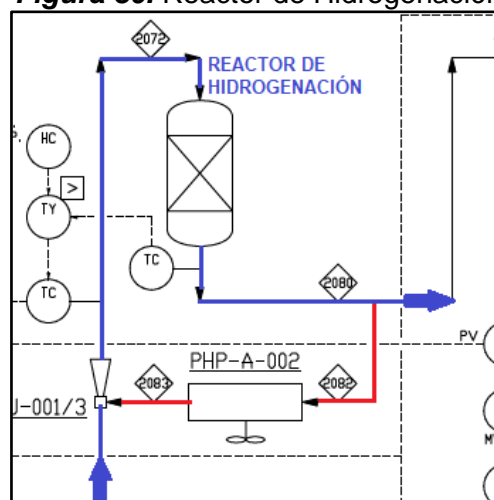
Los problemas operativos más comunes que se presentan durante la operación de la unidad son los siguientes:

4.5.1. Variaciones de composición de carga a la Unidad

En operación normal la temperatura requerida para el ingreso al reactor de hidrodesulfurización es de 370°C. En el caso de que la carga tenga un contenido de olefinas elevado (gas de refinería, por ejemplo), esta temperatura se debe controlar alrededor de 330°C a efectos de evitar que la salida del reactor supere los 370°C, debido a que las reacciones de saturación de olefinas son altamente exotérmicas.

Para controlar esta temperatura de entrada al reactor durante la operación con cargas con elevado contenido de olefinas, se tiene una línea de recirculación que pasa a través de un aereoenfriador para enviar el reciclo frío de gases desde la salida del reactor hacia la entrada.

Figura 30. Reactor de Hidrogenación



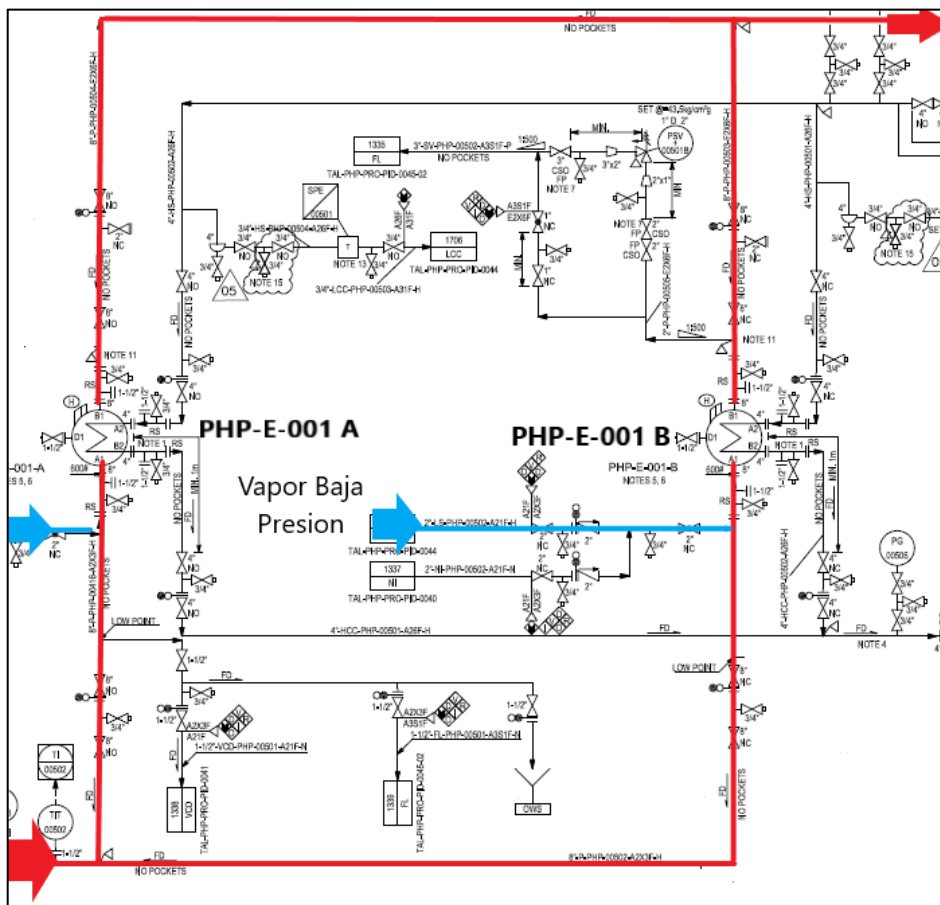
Fuente: PETROPERU y elaboración propia

4.5.2. Ensuciamiento de Vaporizadores/Precalentadores de carga

Durante la operación con nafta, se puede presentar formación de gomas en los precalentadores/vaporizadores. Estos depósitos reducen la eficiencia de los equipos, disminuyendo la temperatura de salida hacia los calentadores.

Mientras se opera con nafta es posible sacar de servicio y aislar uno de los intercambiadores para limpieza y operar la planta con un solo equipo. Se tiene la facilidad para inyectar vapor de baja presión para la limpieza.

Figura 31. Vaporizadores de Alimentación a Reactor de Hidrogenación



Fuente: PETROPERU y elaboración propia

4.5.3. Calidad de vapor de alta presión

Es importante monitorear la calidad del vapor sobrecalentado de alta presión (40 kg/cm², 343 °C) utilizado para el reformado, ya que la presencia de contaminantes podría afectar directamente en la actividad del catalizador.

La contaminación por metales en el agua de calderas puede tener consecuencias importantes para los equipos. Sin embargo, dado que el vapor generado en la unidad está principalmente destinado a la reacción de reformado, las consecuencias en el proceso son relevantes.

- Un alto contenido de cloruros puede generar agrietamiento por corrosión bajo tensión (stress corrosión cracking, SCC) en el acero austenítico, y envenenamiento del catalizador del convertidor CO de alta temperatura.
- El azufre en el vapor causará envenenamiento del catalizador del prereformador.
- Un alto contenido de sílice bloquea los poros de los catalizadores de la sección de reformado afectando la actividad y reduciendo la duración del ciclo de regeneración.

4.5.4. Sobrecalentamiento de tubos del horno reformador

Los tubos están diseñados para una vida útil de 100.000 horas de operación a las condiciones de diseño, esto es, una temperatura de pared de 968°C a una presión de 27,1 kg/cm²g. Sin embargo, factores operacionales pueden tener un impacto significativo en la vida útil. Exceder la temperatura en 15°C puede reducir hasta en un 50% la vida útil de los tubos; igualmente, el número de paradas de emergencia o aún paradas normales afecta la integridad mecánica debido al stress térmico sobre los tubos.

Un mal funcionamiento o mala operación de los quemadores pueden causar puntos calientes en los tubos por incidencia directa de la llama sobre la superficie metálica. Asimismo, la pérdida de actividad del catalizador reducirá el efecto refrigerante de la reacción sobre el catalizador, con efectos negativos en la vida útil de los tubos.

CONCLUSIONES

Se concluye que es posible realizar un correcto arranque de la unidad de producción y purificación de hidrógeno, para la obtención de hidrógeno gaseoso en las especificaciones requeridas por las unidades de hidrot ratamiento, con el fin de lograr una adecuada desulfurización, manteniendo sus variables operativas dentro de los rangos de control. Adicionalmente, se puede concluir que la alternativa más utilizada actualmente en refinerías debido al mayor rendimiento de hidrogeno obtenido respecto a los otros procesos es el reformado con vapor de agua, asimismo al trabajar con menor presión y temperatura hace que el proceso sea más manejable operativamente.

De igual forma se concluye que:

- En el proceso de sulfidación del catalizador de hidrogenación se debe tener especial cuidado con los alineamientos de válvulas y dispositivos, respetar las tasas de incremento de temperatura (figura 29) y de dosificación del DMDS, dado que una falla en este proceso reduciría la actividad del catalizador de hidrogenación afectando indirectamente a todo el proceso de reformado ya que no se retendrían los contaminantes que vienen con la carga. Se debe tener especial atención al incremento en la concentración de H_2S en el gas que va hacia los Absorbedores de Azufre, lo cual es un indicador de que la presulfurización ha sido completada.

- El método de carga de catalizador utilizado en los tubos del horno reformador es un método aparentemente simple, pero los cuidados que hay que tener con la medición de presión y altura de las capas de catalizador, hacen que el procedimiento sea cuidadoso ya que una variación fuera del margen establecido ocasionaría que se vuelva a repetir nuevamente el proceso de carga en ese tubo. Todo esto con el objetivo de garantizar una correcta distribución del catalizador en los tubos del horno para tener un flujo uniforme en la operación evitando las canalizaciones.
- Se cuentan con variados procesos para la purificación de hidrógeno, pero el proceso de Adsorción por Presiones Oscilantes o PSA por sus siglas en inglés, se integra mejor a un proceso de reformado con vapor de agua por la generación de gas residual, el cual es aprovechado como combustible en el horno reformador, según lo mostrado en la tabla 13, el PSA cuenta con una mayor pureza de hidrógeno (<99.9%) y mayor rendimiento en el producto final obtenido.

RECOMENDACIONES

- Dentro de la presente Trabajo de Suficiencia Profesional no se ha contemplado los demás procedimientos de carga de los catalizadores de los reactores de Hidrogenación, Absorción de H₂S, pre reformador y Convertidor CO por ser procedimientos muy utilizados y conocidos en la industria para carga de catalizadores, por lo que se recomienda su estudio.
- En el presente trabajo de suficiencia profesional solo se ha centrado en los principales pasos durante el comisionado y arranque de la unidad de producción y purificación de hidrogeno. Dado la importancia de cada uno de los pasos de la cronología de arranque de la unidad de Producción de Hidrógeno, se recomienda evaluar los pasos no considerados en el presente trabajo para una investigación posterior.
- Se recomienda evaluar la operación de la unidad de purificación de hidrógeno PSA, la cual es patentada por el licenciante AIR LIQUIDE. Es importante conocer la sincronía de operación entre los ocho (08) recipientes de adsorción los cuales están programados para obtener la mayor eficiencia y pureza de hidrógeno.

BIBLIOGRAFÍA

AIGA (2018). *Hydrogen Pressure Swing Adsorber (PSA) Mechanical Integrity Requirements*.

Chauvel, A. y Lefebvre, G. (1989). *Petrochemical Processes* (2da ed.). Technip.

Fahim, A. (2010). *Fundamentals of Petroleum Refining* (3ra ed.). Elsevier Science

Gunardson, H. (1997). *Industrial Gases in Petrochemical Processing* (1st ed.). CRC Press.

IEAGH (2017). *Reference Data and Supporting Literature Reviews for SMR Based Hydrogen Production with CCS*. IEA Environmental Projects Ltd.

Meyers, R. (2004). *Manual de Procesos de Refinación de Petróleo* (3ra Edición). Mcgraw-Hill Interamericana editores

Pascual, F. (2018). *Unidad de Hidrotratamiento de la Refinería de REPSOL de a Coruña*. Universidad da Coruña

PETROPERU (2017). *HTD - Manual de operación, mantenimiento, parada programada y parada de emergencia*.

PETROPERU (2021). *HTF - Manual de operación, mantenimiento, parada programada y parada de emergencia.*

PETROPERU (2021). *HTN - Manual de operación, mantenimiento, parada programada y parada de emergencia.*

PETROPERU (2020). *Manual de la unidad de Producción de Hidrógeno PHP-PSA.*

REPSOL (2016). *Diésel limpio para todos los peruanos.*

Uehara, I. (2009). *Separation and Purification of Hydrogen. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS).*