

SENSIBILIDAD PARAMÉTRICA RELACIONADA CON LA OPERACIÓN DE REACTORES DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE LPG

M. Rivera Soto, C. Hernández Pedrera, R. Matos Durán, A. R. Viera Bertrán
Universidad de Oriente

En este artículo se presenta un análisis de sensibilidad paramétrica que se ocupa de estudiar el comportamiento de reactores utilizados en la producción de hidrógeno, a partir de la reformación catalítica de LPG con vapor de agua, ante los cambios introducidos en diferentes variables de operación.

El trabajo está vinculado a la modelación matemática y es la continuación de un primer análisis de sensibilidad, /2/, relacionado con los parámetros básicos de un modelo matemático pseudohomogéneo bidimensional, desarrollado para el estudio de estos reactores. Se valora el efecto que producen pequeños cambios en las variables de operación, sobre las principales respuestas del sistema, con la finalidad de obtener información de uso importante para la toma de decisiones de cuáles son las variables a manipular con propósitos de control y gestión de producción.

Palabras clave: *sensibilidad paramétrica, hidrógeno, modelación matemática.*

In this article an analysis of parametric sensibility is presented that is in charge of studying the behavior of reactors used in the production of hydrogen, starting from the catalytic reforming of LPG with steam of water, in the face of the changes introduced in different operation variables.

This work is linked to the mathematical modeling and it is the continuation of a first analysis of sensibility, /2/, related with the basic parameters of a model mathematical two-dimensional pseudo-homogeneous, developed for the study of these reactors. The effect is valued that produce small changes in the operation variables, on the main answers of the system, with the purpose of obtaining information of important use for the taking of decisions the variables are to manipulate with control purposes and production administration of which.

Key words: *parametric sensibility, hydrogen, mathematical modeling.*

Introducción

En el desarrollo de modelos matemáticos puede ser aplicado el análisis de sensibilidad paramétrica con diferentes propósitos, entre los que se pueden citar: la estimación de parámetros, discriminación de modelos, optimización y/o control, entre otros. Pueden considerarse tres tipos de parámetros: los de transporte, los cinéticos y los relacionados con la operación del reactor; los objetivos del análisis efectuado, estarán en dependencia del modelo matemático de: las características particulares del sistema estudiado y las operacionales, así como también del sistema de control de la planta industrial.

El análisis de sensibilidad dirigido hacia el estudio de parámetros como las variables de operación permite identificar y controlar las más significativas, a fin de garantizar mayor eficiencia en el proceso.

En un primer estudio de sensibilidad paramétrica, desarrollado y publicado con anterioridad /2/, se comprobó que la incertidumbre en determinados parámetros ejerce una marcada influencia en el comportamiento del sistema que se estudia, lo que permitió identificar como parámetros básicos del modelo matemático desarrollado: la conductividad térmica efectiva, la difusividad efectiva y los factores pre exponenciales de la reacción de reformación del butano y formación de metano.

El análisis de sensibilidad que se presenta, se ocupa esta vez de identificar cuáles son las variables de operación cuyos cambios ejercerán mayor efecto en las respuestas de interés del sistema, entre las que se encuentran fundamentalmente: el por ciento molar de hidrógeno (como producto principal) y del metano (como uno de los compuestos más perjudiciales para la calidad del producto).

Este estudio concierne solamente a la operación de los mencionados reactores, y con el propósito de valorar el efecto que los cambios en las variables de operación, ejerce sobre el comportamiento del sistema, se seleccionaron previamente tres corridas base con sus respectivas respuestas, que fueran representativas de tres niveles diferentes dentro del dominio de variación de las condiciones de operación, durante todo el período analizado; dos niveles de operación extremos: uno máximo y uno mínimo, así como un nivel medio.

Las conclusiones de este trabajo; serán válidas sólo para el caso en que los valores de las variables de operación se encuentren dentro del dominio total de variación de cada una de las respectivas variables, correspondiente a dos años de trabajo durante los cuales se estudia el comportamiento de los reactores de reformación catalítica de LPG durante la producción de hidrógeno, en presencia de un catalizador específico.

El análisis fue dirigido hacia el estudio de:

- a) La sensibilidad de una misma respuesta con relación a cada variable de operación.
- b) La sensibilidad de cada respuesta con relación a una misma variable de operación.

Fundamentación teórica

En términos matemáticos la sensibilidad se expresa mediante índices.

Índice de sensibilidad local

Para el caso de una variable se describe según la ecuación:

$$\frac{dy}{dx} = f(y, x, \varphi) \quad (1)$$

donde:

y: variable dependiente.

x: variable independiente.

φ : vector que contiene los parámetros de entrada al sistema.

f: es una función continua y diferenciable en todos sus argumentos, la cual para $y_0 = y$ (o),

tiene solución única y continua en x y φ representada por:

$$y_0 = y(x, \varphi)$$

El índice de sensibilidad local de primer orden, ($S(y, \varphi_j)$), o simplemente “sensibilidad local” de la variable y con relación al parámetro de entrada φ_j , se define por:

$$S(y, \varphi_j) = \partial y(x, \varphi_j) / \partial \varphi_j \quad (2)$$

Si el sistema tiene n parámetros, se tendrá también n índices de sensibilidad:

$$S(y, \varphi_j) = \partial y(x, \varphi_j) / \partial \varphi_j \quad \dots \text{para } j = 1, 2, 3, n. \quad (3)$$

Sensibilidad objetivo

Por tal se entiende a la respuesta específica del sistema, con relación a la cual interesa conocer la sensibilidad que presenta, respecto a los parámetros del modelo.

En el desarrollo y validación de un modelo matemático, para describir el funcionamiento de los reactores de reformación catalítica estudiados, es de interés conocer la sensibilidad de cada una de las respuestas de salida del sistema ante cambios en diferentes parámetros. En este caso las respuestas de interés son los por cientos molares de hidrógeno, metano, monóxido y dióxido de carbono, a la salida del reactor; representadas por: Y_{H_2} , Y_{CH_4} , Y_{CO} y Y_{CO_2} , respectivamente.

Métodos utilizados y condiciones experimentales

El equipamiento utilizado ha sido los reactores de reformación catalítica de LPG y los laboratorios de la planta de hidrógeno pertenecientes a la empresa Pedro Sotto Alba. Se empleó como herramienta de trabajo un importante software, conformado por un modelo matemático pseudohomogeneo bidimensional, un algoritmo y un programa de computación denominado REFORM, desarrollados para estudiar el comportamiento de estos reactores.

Discusión de los resultados

La sensibilidad paramétrica del sistema se estudió a partir de la determinación de los índices de sensibilidad. Se utilizaron: índices de sensibilidad local, índices referidos al intervalo

de variación individual que tiene el parámetro debido a su propia dispersión y los expresados como un por ciento de la respuesta base, determinados en cada uno de los niveles de operación seleccionados, /3/; de estos niveles se muestran detalles en la tabla 1.

Tabla 1
Condiciones de operación y respuestas en las corridas base utilizadas en el análisis de sensibilidad

VARIABLE (Parámetro)	CORRIDA BASE 1 (Nivel mínimo)	CORRIDA BASE 2 (Nivel medio)	CORRIDA BASE 3 (Nivel máximo)
G ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	1,77	2,15	5,97
F_0 ($\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}$)	0,002 93892	0,003 57904	0,004 01674
Re_0	957,50	1184,00	1336,00
T_0 (K)	580,18	581,99	583,60
T_{p_1} (K)	1195,65	1204,15	1213,98
T_{p_2} (K)	1182,15	1207,65	1225,65
T_{p_3} (K)	1199,65	1216,15	1225,65
VC^*	5,96	5,96	5,97
$P\cdot 10^{-3}$ (Pa)	199,37	236,71	286,70
Y_{CO} (% en moles)	8,994	9,118	9,503
Y_{CH_4} (% en moles)	0,004	0,006 6	0,0141
Y_{CO_2} (% en moles)	16,41	16,31	16,02
Y_{H_2} (% en moles)	74,47	74,56	74,60

* En la tabla VC significa relación vapor- carbono utilizada en cada nivel de operación.

La comparación de los índices de sensibilidad permite establecer un orden jerárquico que indica cualitativamente

la sensibilidad de cada respuesta ante las diferentes variables de operación, como se ilustra en la tabla 2.

Tabla 2
Orden jerárquico que indica la sensibilidad de una misma respuesta con relación a cada variable de operación*

Nivel de operación	Variable (p)	Respuestas			
		Y_{CO}	Y_{CH_4}	Y_{CO_2}	Y_{H_2}
Mínimo	F_0	<u>(7+)</u>	(2-)	<u>(7-)</u>	(5-)
	T_{MEZCLA}	(3-)	<u>(7-)</u>	(3+)	(4+)
	P_{MEZCLA}	(5-)	(1+)	(5+)	(0)
	TP_1	(1+)	(3+)	(1-)	(1-)
	TP_2	(6-)	(5-)	(6+)	<u>(6-)</u>
	TP_3	(4+)	(6+)	(4)	(3-)
	WIC	(2-)	(4)	(2+)	(2+)
Medio	F_0	(4)	(2-)	(3+)	(3+)
	T_{MEZCLA}	(3-)	<u>(7-)</u>	(4+)	(1+)
	P_{MEZCLA}	<u>(7-)</u>	(1+)	<u>(7+)</u>	(5+)
	TP_1	(6+)	(4+)	(6-)	<u>(7-)</u>
	TP_2	(1-)	(5-)	(1+)	(2+)
	TP_3	(5+)	(6+)	(5-)	(6-)
	WIC	(2-)	(3-)	(2+)	(4+)
Máximo	F_0	<u>(7-)</u>	(2-)	<u>(7+)</u>	(0)
	T_{MEZCLA}	(3-)	(6-)	(3+)	<u>(4+)</u>
	P_{MEZCLA}	(6-)	(1+)	(6+)	(0)
	TP_1	(2+)	(4+)	(1-)	(1-)
	TP_2	(5-)	<u>(7-)</u>	(5+)	(0)
	TP_3	(4+)	(5+)	(4-)	(3-)
	WIC	(1-)	(3-)	(2+)	(2+)

* En la tabla los valores máximos se muestran entre paréntesis y los mínimos subrayados, el cero indica la respuesta que no muestra sensibilidad ante el cambio introducido en la variable de operación y las variables más significativas se destacan con (1) en negritas.

Los signos que aparecen en las tablas presentadas en el trabajo, son indicadores cualitativos del efecto de las variables de operación en las diferentes respuestas: el signo positivo significa que un aumento de la variable traerá como consecuencia un aumento en la respuesta considerada, y el signo negativo indica que el aumento de la variable ocasionará un efecto contrario en la respuesta.

Estudio de la sensibilidad de una misma respuesta ante las diferentes variables de operación

Los resultados obtenidos se presentan a

continuación, se identifican las variables más relevantes para cada respuesta, centrandó la atención en las de mayor interés: el hidrógeno por ser el producto principal del cual se requieren altos volúmenes con elevada calidad y el metano, sustancia indeseable, porque afecta la calidad del producto y con ello la del H_2S , afectando finalmente la calidad y comercialización de los sulfuros de Ni y Co.

Según el orden jerárquico establecido en la tabla 2, las variables más significativas en el estudio de sensibilidad resultaron ser, de manera general:

Resultados en el nivel de operación mínimo: la temperatura de pared del punto uno (T_{p1}), la relación vapor - carbono (V/C) y la temperatura de la mezcla (T_{MEZCLA}); en el caso del el tercer lugar lo ocupa la temperatura de pared del punto 3 (H_2).

El análisis comparativo de los índices de sensibilidad, permitió también comparar cuantitativamente la magnitud del efecto que tiene cada variable sobre las diferentes respuestas, llegando a las siguientes conclusiones, para el caso de las variables más importantes:

- **Presión:** Tiene un efecto muy significativo en el metano, cuya magnitud es 3, 4 veces mayor que el efecto del flujo y cinco veces mayor que el de T_{p1} , variables que ocupan la segunda y tercera posición en el orden jerárquico de la tabla 3.3.2.2. El aumento de la presión no es conveniente, porque a pesar de favorecer la formación del producto principal, también aumenta significativamente los niveles de metano, como se analizará posteriormente.
- **Temperatura de pared del punto uno (T_{p1}):** Esta variable ocupa el primer lugar en el orden jerárquico para el CO, CO₂, y H₂ y tercero para el CH₄; no obstante, su efecto sobre este último es 3,6 veces mayor que sobre el CO; 7,9 veces mayor que en el CO₂ y 120,6 mayor que en el H₂. El aumento de T_{p1} ocasiona un efecto indeseado, porque favorece la formación de CH₄, pero no la del H₂.
- **Relación vapor – carbono (V/C):** Es la cuarta variable relevante en el orden jerárquico establecido para el metano y la segunda para las demás respuestas, sin embargo al comparar los índices de sensibilidad de cada respuesta frente a esta variable, puede apreciarse que su efecto sobre el CH₄ es 3,6 veces mayor que para el CO; 8,8 veces mayor que para el CO₂ y 131,5 veces mayor que para el H₂; esto indica que el control de la relación V/C tendrá mayor importancia para la formación del CH₄, que la sugerida por el orden jerárquico de la tabla 2. El aumento de esta variable favorece la formación de hidrógeno no así la de metano, teniendo, por esto, un efecto favorable para el proceso.

Como resultado de los análisis efectuados se observó que variables menos significativas, por su posición en el orden jerárquico, pueden llegar a

tener impactos muy importantes en las respuestas; este hecho pone en evidencia que el orden jerárquico es un indicador cualitativo de la sensibilidad individual de las respuestas ante las diferentes variables, pero no permite analizar la magnitud del efecto que cambios iguales, en una misma variable, tienen sobre cada una de las respuestas; por esta razón es necesario la comparación cuantitativa de los índices de sensibilidad, para determinar con precisión las variables más importantes.

Teniendo en cuenta estos elementos y además el carácter perjudicial del CH₄ en el proceso, se considera que las bajas presiones, altas relaciones vapor-carbono y bajas temperaturas de pared del punto uno, son condiciones favorables para la producción de hidrógeno con mayor calidad, por tener menor contenido de metano.

- **Resultados en el nivel de operación medio:** las tres variables principales son: la temperatura de pared del punto 2 (T_{p2}), la relación vapor carbono y T_{MEZCLA} ; para el CO₂ y H₂ también se incluye el flujo (F_0).

Al comparar los índices de sensibilidad de cada respuesta con respecto al del metano, similarmente a como se realizó en el nivel mínimo de operación, se puede señalar lo siguiente:

- **Presión:** Su aumento, además de favorecer la formación de metano, ejerce sobre esta respuesta un efecto tres veces superior al que ocasiona el aumento del flujo y 4,8 veces mayor que el de la relación vapor-carbono y el de T_{p1} .
- **Relación vapor-carbono y temperatura de pared T_{p1} :** El aumento de la relación vapor-carbono no favorece la formación de metano y sí la del hidrógeno. Se observa que, aunque su sentido es diferente, la magnitud de su efecto es muy similar al de la temperatura de pared, que ocupa el cuarto lugar en el orden jerárquico.
- **Resultados en el nivel de operación máximo:** las variables más significativas son: la relación vapor – carbono y la temperatura de pared del punto uno (T_{p1}), seguidas por T_{MEZCLA} y T_{p3} invirtiéndose el orden de prioridad de estas dos últimas variables en el caso del hidrógeno.

Para el CH₄: Al igual que en los demás niveles de operación la formación de este se ve favoreci-

da con el aumento de presión, que resulta ser también la variable de mayor impacto; en orden descendente continúan: el flujo de alimentado, la relación vapor - carbono y Tp_1 . Se destaca que un pequeño cambio en la presión produce un efecto 3,8 veces superior al que ocasiona un cambio pequeño en la relación vapor - carbono.

Estudio de la sensibilidad de cada respuesta frente a una misma variable de operación

Al comparar entre sí los índices de sensibilidad de cada una de las respuestas, en los tres niveles de operación, se puede establecer un orden jerárquico que indica cualitativamente la sensibilidad

de las diferentes respuestas con relación a una misma variable de operación, como se ilustra en las tabla 3. Se puede notar que:

- Es el CH_4 la respuesta más sensible ante los pequeños cambios de la mayoría de las variables, para los tres niveles de operación, excepto ante la temperatura de mezcla y la Tp_3 donde prevalece la sensibilidad del CO , quien en el nivel medio de operación también es más sensible ante la Tp_2 como se muestra en la citada tabla.
- Puede apreciarse que después del metano, el CO es el más sensible, seguido en orden descendente por el CO_2 y el H_2 ; es notable en este último su poca sensibilidad ante pequeños cambios de presión y de Tp_2 cuando se opera en el nivel máximo.

Tabla 3

Orden jerárquico de la sensibilidad de cada respuesta frente a una misma variable de operación*

Nivel de operación	Respuestas	Variables						
		F_0	T_{MEZCLA}	F_{MEZCLA}	Tp_1	Tp_2	Tp_3	W/C
Mínimo	Y_{CO}	(2+)	(1-)	(2-)	(2+)	(2-)	(1+)	(2-)
	Y_{CH_4}	(1-)	(2-)	(1+)	(1+)	(1-)	(2+)	(1-)
	Y_{CO_2}	(3-)	(3+)	(3+)	(3-)	(3+)	(3-)	(3+)
	Y_{H_2}	(4-)	(4+)	(0)	(4-)	(4+)	(4-)	(4+)
Medio	Y_{CO}	(2-)	(1-)	(2-)	(2+)	(1-)	(1+)	(2-)
	Y_{CH_4}	(1-)	(2-)	(1+)	(1+)	(2-)	(2+)	(1-)
	Y_{CO_2}	(3-)	(3+)	(3+)	(3-)	(3+)	(3-)	(3+)
	Y_{H_2}	(4+)	(4-)	(4+)	(4-)	(4+)	(4-)	(4+)
Máximo	Y_{CO}	(2-)	(1-)	(2-)	(2+)	(2-)	(1+)	(2-)
	Y_{CH_4}	(1-)	(2-)	(1+)	(1+)	(1-)	(2+)	(1-)
	Y_{CO_2}	(3+)	(3+)	(3+)	(3-)	(3+)	(3-)	(3+)
	Y_{H_2}	(0)	(4+)	(0)	(4-)	(0)	(4-)	(4-)

* En la tabla, en cada nivel de operación el (1) indica la variable más significativa por tener mayor efecto en cada respuesta y el (0) indica la menos significativa.

De manera general puede resumirse que:

- La temperatura de pared TP_1 es una variable de interés, especialmente en los niveles mínimo y máximo; debiendo tener precaución para evitar el aumento de metano.
- El sistema tiene una alta sensibilidad ante los cambios en la relación vapor – carbono, esta se encuentra entre las tres variables más importantes en los tres niveles de operación, siendo excepciones los casos del hidrógeno, cuando se trabaja en el nivel medio y del metano cuando se trabaja en el nivel mínimo, casos en que la variable ocupa el cuarto lugar en el orden jerárquico; sin embargo la comparación de la magnitud de su efecto con el de otras variables indica que no debe ser ignorada.
- Para el caso del CH_4 : En los tres niveles de operación la formación de este producto se ve favorecida con el aumento de la presión, que resulta ser la variable de mayor impacto; en orden descendente continúan: el flujo de alimentado, la relación vapor - carbono y la TP_1 . Se destaca que un pequeño cambio en la presión produce un efecto 3,8 veces superior al que ocasiona un cambio pequeño en la relación vapor – carbono, aproximadamente.
- Las concentraciones de CO_2 y H_2 varían proporcionalmente con la relación vapor-carbono, en tanto que las de CO y CH_4 son inversamente proporcionales a dicha relación; por esto su disminución no es conveniente en ninguno de los regímenes de operación.
- Debe también tenerse en cuenta para la toma de decisiones la influencia que pudieran tener las interacciones entre las variables de trabajo sobre el comportamiento de los reactores estudiados. Sobre este particular se presentará un estudio en un trabajo posterior.

Conclusiones

1. Entre las variables de operación que tienen mayor efecto sobre el comportamiento del hidrógeno y metano durante el período que se estudió, se encuentran: la presión del sistema, la temperatura de pared del punto uno (TP_1), y la relación vapor - carbono.

2. El análisis de sensibilidad paramétrica puede ser empleado como una efectiva herramienta para identificar las variables de operación, cuyos cambios ejercen mayor efecto en el comportamiento del reactor; esta valiosa información permite establecer acciones en el proceso, que conduzcan sin dudas a un sistema más eficiente.

Nomenclatura:

- F_o**: flujo de LPG y vapor de agua alimentado, $kmol.s^{-1}$
- G**: masa velocidad, kg de mezcla / $m^2.s$
- P**: presión de la mezcla gaseosa a la entrada del reactor, también denotada como P_{MEZCLA} (Pa)
- Re**: Número de Reynold, (adimensional)
- S(y, ϕ_j)**: Índice de sensibilidad local
- T_o**: temperatura de la mezcla gaseosa a la entrada del reactor; también denotada (K)
- TP₁, TP₂, TP₃**: temperaturas de pared del tubo del reactor de reformación, en los puntos de medición 1, 2 y 3, respectivamente, (K)
- V/C**: relación vapor-carbono
- Y_{CO}**: % en mol de monóxido de carbono a la salida del reformador
- Y_{H₂}**: % en mol de hidrógeno a la salida del reformador
- Y_{CH₂}**: % en mol de dióxido de carbono a la salida del reformador
- Y_{CH₄}**: % en mol de metano a la salida del reformador.
- f**: función continua y diferenciable en todos sus argumentos, la cual para $y_0 = y(o)$, tiene solución única y continua en x y ϕ representada por:
- x**: variable independiente
- y**: variable dependiente
- ϕ** : vector que contiene los parámetros de entrada al sistema

Bibliografía

- Varma, A.; Morbidelli, M., y Wu, H., *Parametric Sensitivity in Chemical Systems*, Cambridge University Press, New York, 1999.
- Rivera Soto, M. y col., "Análisis de sensibilidad paramétrica en reactores de reformación catalítica de LPG, Tecnología Química, Vol. XXVI / 2, págs. 43 – 49, 2005.

- Rivera Soto, M., *Modelo de simulación del comportamiento de los reactores para la reformación catalítica de LPG*, Tesis en opción al grado cien-

tífico de Doctor en Ciencias Técnicas, Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 2007.