



**TRABAJO FIN DE GRADO  
EN INGENIERÍA QUÍMICA  
INDUSTRIAL**



**ESTUDIO DE UN REACTOR CATALÍTICO PARA  
LA OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS**

**Autora:**

**Sara Isabel Romero Sayago**

**Tutores:**

**Manuela Ruiz Domínguez**

**Francisco Carrillo de la Fuente**

**Departamento de Ingeniería Química  
Escuela Politécnica Superior  
Universidad de Sevilla  
Sevilla, Julio 2016**



## **ÍNDICE GENERAL DE CONTENIDOS**

1. Resumen.....	6
2. Memoria descriptiva.....	7
2.1 Introducción.....	8
2.2 Emplazamiento.....	9
2.3 Objetivos.....	11
2.4 El gas natural como materia prima.....	12
2.4.1 Origen del gas natural.....	13
2.4.2 Propiedades del gas natural.....	14
2.5 El agua como materia prima.....	16
2.6 El gas de síntesis.....	17
2.6.1 Descripción del gas de síntesis.....	17
2.6.2 Métodos para producir gas de síntesis.....	19
2.6.2.1. Reformado de metano con vapor de agua.....	20
2.6.2.2 Reformado de metano con CO <sub>2</sub> .....	21
2.6.2.3 Oxidación Parcial de metano.....	22
2.6.2.4. Reformado autotérmico de metano.....	23
2.6.3. Método elegido para producir gas de síntesis.....	23
2.7. Purificación de los gases procedentes del reformador de metano con vapor de agua.....	24
2.8 Legislación.....	26
2.8.1 Normativa general de aplicación en la elaboración y redacción del proyecto.....	26
2.8.2 Normativa medioambiental.....	27
2.8.2.1 Normativa aplicable a la materia prima.....	27

2.8.2.2	Normativa aplicable a las emisiones de CO <sub>2</sub> .....	28
2.8.2.3	Ley GICA.....	28
2.8.2.4	Protocolo de Kioto.....	29
2.8.2.5	Derechos de emisión de gases de efecto invernadero.....	31
2.9.	El catalizador.....	32
2.9.1	Propiedades del catalizador.....	32
2.9.2	Partes del catalizador.....	33
2.9.3	Técnica BET.....	34
2.9.4	Catalizadores para la reacción de reformado.....	35
2.9.5	Desactivación del catalizador.....	38
2.9.6	Catalizador industrial empleado.....	40
2.10	Cinética de la reacción química de reformado.....	42
2.11	Reactor catalítico heterogéneo.....	46
2.11.1	Tipos de reactores de lecho fijo y modos de operación.....	48
2.12	El reactor para la reacción de reformado.....	51
2.12.1	Tubos del reformador.....	55
2.12.2	Tipos de hornos para el reformado.....	56
3.	Memoria de cálculos.....	61
3.1	Caracterización de la partícula de catalizador.....	62
3.1.1	Diámetro equivalente.....	62
3.1.2	Esfericidad.....	64
3.1.3	Diámetro efectivo.....	65
3.1.4	Volumen de hueco del lecho.....	66

3.2 Simulación del proceso de reformado de gas natural en HYSYS.....	66
3.2.1 Introducción.....	66
3.2.2 Definición de propiedades.....	67
3.2.2.1 Paquete termodinámico.....	68
3.2.2.2 Configuración cinética.....	70
3.2.2.2.1 Reacción de Reformado de Metano.....	71
3.2.2.2.2 Reacción de Water Gas Shift.....	75
3.2.2.2.3 Reacción dependiente.....	77
3.2.3. Entorno de simulación.....	80
3.2.4 Descripción del proceso.....	81
3.2.5 Reactor flujo pistón (PRF).....	83
3.2.5.1 Pérdida de carga.....	86
3.3 Optimización del proceso de reformado.....	87
3.3.1 Ecuaciones empleadas para determinar la conversión de metano y la fracción molar en base seca de hidrógeno.....	88
3.3.2 Principales variables del proceso.....	88
3.3.2.1 Relación vapor/gas natural en la alimentación.....	88
3.3.2.2 Presión a la entrada del reactor.....	90
3.3.2.3 Temperatura de entrada al reactor.....	92
3.3.2.4 Temperatura de salida del reactor.....	93
3.3.2.5 Longitud tubos.....	95
3.3.2.6 Número de tubos.....	95
3.3.2.7 Diámetro de tubo.....	96
3.3.3 Optimización de las variables.....	97

3.3.3.1 Optimización de la fracción molar en base seca de hidrógeno.....	97
3.3.3.2 Optimización energética.....	100
3.3.4 Cálculo del espesor de los tubos del reactor.....	102
3.4 Comparativa.....	108
3.4.1 Análisis del coste energético por kg de hidrógeno producido.....	108
3.4.2 Resultado final de la optimización.....	109
3.5 Consumo de gas natural para producir energía en el reactor de reformado.....	110
4. Presupuesto.....	112
5. Bibliografía.....	115

## **1. RESUMEN**

Este trabajo se centra en el estudio del proceso de reformado de gas natural con vapor de agua para producir gas de síntesis. Un compuesto, que como su nombre indica, es de gran importancia en la síntesis de muchos productos. En concreto, se estudia el reactor heterogéneo catalítico donde tiene lugar la reacción de reformado.

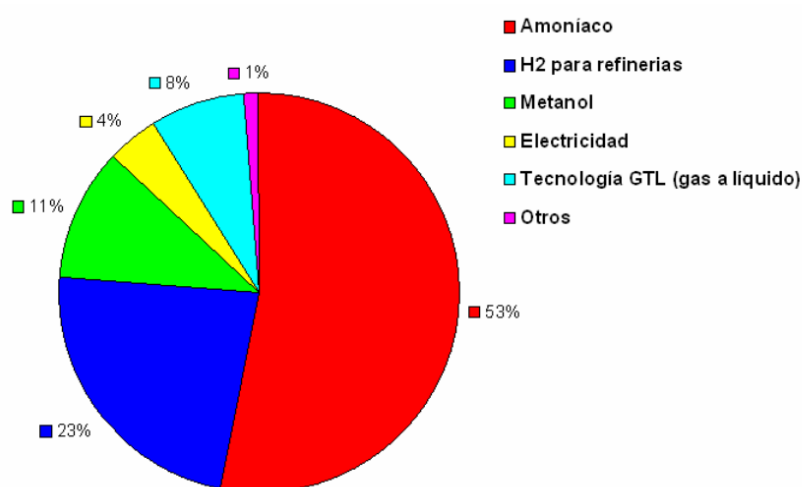
Mediante un programa de simulación de procesos químicos, se optimiza el proceso de reformado para obtener un rendimiento elevado en el reactor con el mínimo consumo energético global posible. Como resultado, se obtienen los valores de las principales variables del proceso y las dimensiones del reactor.

## **2. MEMORIA DESCRIPTIVA**



## 2.1 INTRODUCCIÓN

El gas de síntesis es una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono, vapor de agua, metano y dióxido de carbono, que se emplea para obtener gran variedad de productos químicos y combustibles. La mayor parte del gas generado se emplea en producir hidrógeno puro, que a su vez se utiliza en muchas industrias químicas, como es en la industria del amoníaco (53% de la producción) y el resto se utiliza en los hidrotratamientos de las refinerías. Sólo una parte muy pequeña se emplea para producir metanol, electricidad o gas licuado, tal como se muestra en la figura.



**Figura 1:** Mercado mundial para el gas de síntesis. (Fuente: VAN DER DRIFT, 2004).

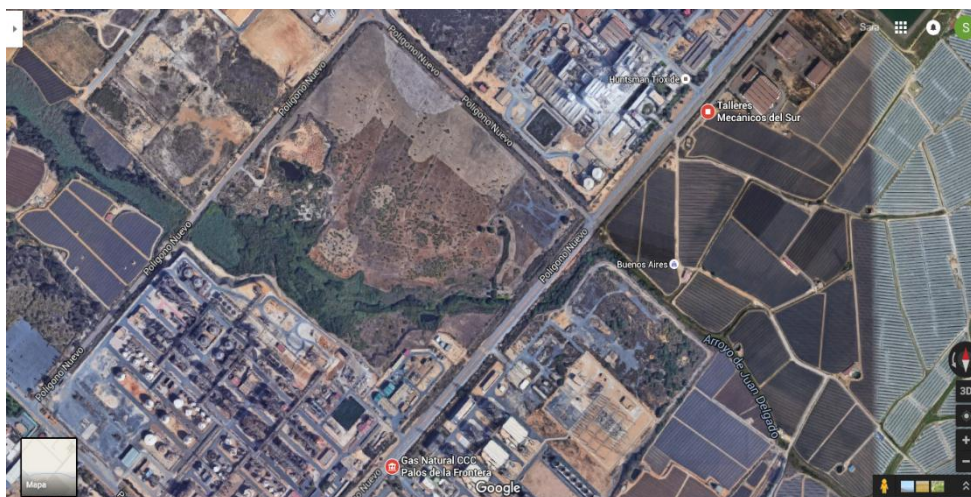
Como se ha mencionado, el gas de síntesis no está compuesto solamente por hidrógeno, sino que lleva más componentes, lo que permite otras aplicaciones. Por ejemplo, la producción de alcoholes y aldehídos de cadena larga, a través de la reacción del gas de síntesis con oleofinas, llamada reacción de hidroformilación, y la síntesis de formaldehído, ácido acético, tolueno, isobutanol, etanol, etileno o etilenglicol, entre otros, por la reacción del metanol con CO (carbonilación) o con gas de síntesis.

Es importante destacar que una pequeña porción de la producción total de gas de síntesis se destina a la generación de electricidad, principalmente a través de la gasificación integrada de ciclo combinado.

El reformado de metano con vapor de agua es un procedimiento muy empleado en la producción de gas de síntesis, tanto antiguamente, como en la actualidad. Es por ello, que el estudio del proceso de obtención y optimización del mismo sigue siendo un tema muy investigado.

## 2.2 EMPLAZAMIENTO

El reactor objeto de estudio de este trabajo, se podría ubicar en el caso de ser llevado a la realidad, en Palos de la Frontera (Huelva), en el polígono industrial Nuevo Puerto, ya que hay disponible un solar de gran tamaño que no está construido.



**Figura 2:** Lugar escogido para ubicar la planta de gas de síntesis. (Fuente: GOOGLE MAPS).

La ubicación de la planta ha sido determinada atendiendo a diversos factores:

- La planta que va a albergar el reactor tiene como producto principal gas de síntesis, y dentro de este el Hidrógeno, es por ello que el lugar de emplazamiento escogido debe estar cerca de industrias que puedan usar este producto. Es por ello que el lugar escogido para ubicar la planta es el Polo químico de Huelva, ya que posee varias refinerías, que precisan de hidrógeno en sus hidrotreatamientos del petróleo y una gran empresa

productora de fertilizantes, cuyo principal componente es el amoníaco que también necesita de Hidrógeno para su producción.

- El hidrógeno, que es el producto principal, es un gas con una temperatura de ebullición muy baja, por lo que se inflama muy fácilmente y hay que tener gran cuidado en su tratamiento. Es crucial que el punto de producción del mismo esté cercano al lugar donde se le va a dar uso y con esta ubicación se cumpliría esta condición.
- Cercanía de empresas que puedan suministrar la materia prima: en el mismo polígono está la central térmica de generación de gas natural Fenosa por lo que la materia prima principal se tomaría de un lugar muy cercano. El agua se tomaría de la red de abastecimiento local de agua además, cabe la posibilidad de realizad pozos en la zona para tomar agua del suelo en el caso de que fuera necesario.
- Cercanía de empresas que puedan comprar el producto: en el mismo polígono se encuentran empresas que serían compradoras potenciales, como la refinería de CEPSA o REPSOL o la empresa productora de fertilizantes, FERTIBERIA, que en la producción de amoníaco le sería muy útil el gas de síntesis con gran cantidad de Hidrógeno producido en el reactor objeto de estudio.
- La disponibilidad de mano de obra en la zona es sobrada, ya que Andalucía es actualmente uno de los territorios con más paro de la península ibérica y la mano de obra para ejecutar el proyecto estaría garantizada.
- Al ser un polígono industrial ya formado, la deposición de los residuos industriales de la planta seguiría la misma configuración que la de las industrias adyacentes.
- Los servicios auxiliares de alcantarillado, electricidad, agua y demás estarían garantizados al ser un polígono industrial.



**Figura 3:** Empresas cercanas a la planta de producción de gas de síntesis. (Fuente: GOOGLE MAPS).

El clima en la zona es del tipo mediterráneo, en el que los inviernos son suaves y los veranos son calurosos. Las precipitaciones generalmente no son muy elevadas.

## 2.3 OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es simular el comportamiento de un reactor catalítico heterogéneo para producir gas de síntesis, a fin de establecer mejoras en la forma de operación del mismo. Para ello se emplea como herramienta HYSYS, un programa informático de simulación de procesos químicos. Se busca alcanzar un óptimo energético para el proceso, en el que se desea obtener un gas de síntesis con una proporción alta de hidrógeno y una conversión alta de metano. Se optimizarán las principales variables del proceso para buscar el menor consumo de energía en la producción de dicho gas. El reactor objeto de estudio será un horno de reformado, que es un reactor multitubular de lecho fijo del que se conocen datos suficientes de ecuaciones cinéticas.

El gas de síntesis se obtendrá mediante reformado de gas natural con vapor de agua. El gas natural, compuesto en su mayoría por metano, será proporcionado por la empresa gas natural Fenosa. Se empleará un catalizador de níquel comercial de la marca Haldor Topsoe soportado sobre espinela de aluminato de

magnesio. El vapor de agua se obtendrá de la evaporación de agua que será suministrada por la red de abastecimiento local.

## 2.4 EL GAS NATURAL COMO MATERIA PRIMA

El gas natural se extrae directamente de la naturaleza y llega a su punto de consumo sin haber experimentado prácticamente ningún cambio químico.

El componente mayoritario del gas natural es el metano, que es el reactivo principal que interviene en las reacciones de reformado que se llevan a cabo para producir gas de síntesis. Este es uno de los motivos de peso por el que el gas natural es la materia prima idónea para el presente trabajo. La alta y fácil disponibilidad es otra de las ventajas que posee este combustible. Las reservas de este gas son grandes y están distribuidas por todo el mundo, siendo Oriente Medio, con un 39,9 % y Europa Oriental, con un 31,8 %, los que poseen la mayor cantidad del gas natural disponible. Según los datos de Enagás, las reservas probadas de gas natural en el mundo a principios de 2008 eran de más de 181,9 billones de m<sup>3</sup>, por lo que se estima que, si el consumo medio continúa siendo como hasta ahora, habrá disponibilidad de gas natural un tiempo de 65 años. El descubrimiento de nuevos yacimientos puede aumentar esta previsión.

Pero todavía queda mucha investigación por delante, ya que la alta estabilidad y energía de enlace de la molécula de metano, CH<sub>4</sub>, hace que sea complicada su conversión a otros productos químicos.

	2000	2005	2010	2012	2013
<b>América del Norte</b>	6,5	7,0	9,4	10,6	10,8
<b>América Central y Sur</b>	7,7	7,4	7,8	7,9	7,9
<b>Europa Occidental</b>	8,1	6,5	5,9	5,0	4,9
<b>Europa Oriental y CEI</b>	52,7	53,7	60,5	64,7	65,1
<b>África</b>	11,4	14,1	14,8	14,7	14,8
<b>Oriente Medio</b>	54,7	72,5	75,9	79,9	80,6
<b>Asia-Oceanía</b>	11,9	13,9	16,1	16,8	16,8
<b>TOTAL MUNDIAL</b>	<b>153,1</b>	<b>175,1</b>	<b>190,4</b>	<b>199,6</b>	<b>200,9</b>

**Tabla 1:** Reservas mundiales en billones de m<sup>3</sup> probadas de gas natural por países. (Fuente: Enagás: <http://www.enagas.es/enagas/es/QuienesSomos/QueEsElGasNatural/YacimientosReservasMundiales> )

El agotamiento de los recursos petrolíferos y la gran contaminación que estos producen es otro de los motivos del auge del gas natural como materia prima de muchos procesos y de que este esté teniendo gran expansión en el mercado actual. Es la energía fósil menos contaminante y tiene un rendimiento energético muy grande. Además, en su uso se consume el metano que éste posee, por lo que contribuye a la eliminación del metano que causa el indeseable efecto invernadero.

#### **2.4.1 Origen del gas natural**

El gas natural proviene de los procesos de descomposición de la materia orgánica que había en la tierra durante la era del Mesozoico, hace 240-70 millones de años. Estos compuestos orgánicos se fueron acumulando bajo tierra y se descompusieron muy lentamente sin presencia de oxígeno por la actuación bacteriana. Los gases generados fueron ascendiendo por las rocas porosas hasta quedar almacenados formando los yacimientos de los que hoy nos abastecemos los humanos.

Una vez extraído de los yacimientos se transporta hasta el lugar donde se va a aprovechar su poder calorífico mediante gaseoductos, que son tuberías que circulan bajo tierra o mediante grandes buques metaneros, que transportan el gas natural en estado líquido. Una vez allí se distribuye mediante una red de tuberías hacia el lugar de consumo.

El sistema gasista español es el encargado de gestionar que el gas llegue hasta el lugar de consumo en España. Está compuesto por las siguientes instalaciones:

- Plantas de regasificación que transforman el gas líquido a su estado gaseoso originario mediante la aportación de calor. El gas procede de las plantas de licuefacción de los países de origen, donde licuan el gas para facilitar su almacenamiento y transporte. Actualmente, el sistema gasista dispone de 6 plantas de regasificación más una en construcción.
- Conexiones internacionales.
- Red de transporte de alta presión que opera a una presión de más de 16 bar para el transporte del gas a grandes distancias.

- Red de distribución que opera a una presión menor o igual a 16 bar que comunica la red de transporte con los usuarios finales.
- Plantas satélite que alimentan a una red de distribución.
- Almacenamientos, generalmente subterráneos, destinados a cubrir, con sus reservas, las puntas de demanda

#### **2.4.2 Propiedades del gas natural.**

El gas natural es un compuesto no tóxico, incoloro e inodoro, formado por una mezcla de hidrocarburos en la que su componente mayoritario es el metano ( $\text{CH}_4$ ). Su composición química exacta varía un poco según su procedencia, ya que depende de las demás moléculas que compongan el gas.

Su composición habitual al ser extraído es 85% de metano, 10% de etano, 3% propano, 0,1% de butano y 0,7% de nitrógeno. El resto, son otros componentes que se encuentran en muy baja proporción como son monóxido y dióxido de carbono e hidrógeno. La densidad relativa de un gas natural respecto al aire, es un valor que oscila entre 0,55 y 0,7. Entendiendo como densidad relativa la relación entre la densidad absoluta del aire a 1 atm y  $0^\circ\text{C}$  y la densidad absoluta del gas en las mismas condiciones de presión y temperatura.

El poder calorífico de un gas es la cantidad de calor desprendido en la combustión completa de una unidad de volumen de dicho gas en condiciones normales de presión y temperatura ( $0^\circ\text{C}$  y 1 atm). En este sentido podemos diferenciar el Poder Calorífico Superior (PCS) y el Poder Calorífico Inferior (PCI).

El PCS del gas nos indica el calor total obtenido en su combustión completa aunque no todo ese calor es directamente aprovechable en el aparato de consumo. El PCI nos indica el calor que realmente podemos utilizar ya que una parte del calor total producido se emplea en mantener en estado vapor el agua que forma parte de los productos de la combustión.

El índice de Wobbe es la relación entre el poder calorífico de un gas por unidad de volumen y la raíz cuadrada de su densidad, en las mismas condiciones de referencia. El índice de Wobbe puede ser superior o inferior dependiendo de si se considera el poder calorífico inferior o superior. Este parámetro sirve para clasificar los gases en familias. Desde un punto de vista práctico, los gases de la

misma familia son intercambiables, es decir tienen un comportamiento similar en los quemadores produciendo los mismos resultados de combustión (el mismo flujo calorífico y el mismo tipo de llama) sin necesidad de adaptar los quemadores. El índice de Wobbe superior del gas natural oscila entre 13,4 y 16,06 kW·h·m<sup>3</sup>.

En la tabla 2 se recogen las especificaciones de calidad que debe cumplir todo gas introducido en el sistema gasista español.

Propiedad	Mínimo	Máximo
Índice de Wobbe Superior[kW·h·m <sup>-3</sup> ]	13,403	16,058
PCS [kW·h·m <sup>-3</sup> ]	10,26	13,26
Densidad Relativa	0,5550	0,700
S total [mg·m <sup>-3</sup> ]	-	50
H <sub>2</sub> S + COS (como S) [mg·m <sup>-3</sup> ]		17
RSH (como S) [mg·m <sup>-3</sup> ]		
O <sub>2</sub> [mol %]		0,01
CO <sub>2</sub> [mol %]		2.5
H <sub>2</sub> O (punto de rocío) [°C a 70 bar ]		2
HC (Punto de rocío ) [°C a 70 bar ]	-	5
Metano (CH <sub>4</sub> ) [mol %]	95	-
CO [mol %]	-	2
H <sub>2</sub> [mol %]	-	5
Compuestos Halogenados:		
Flúor/ Cloro [mg·m <sup>-3</sup> ]	-	10 /1
Amoniacó [mg·m <sup>-3</sup> ]	-	3
Mercurio [µg·m <sup>-3</sup> ]	-	1
Siloxanos [µg·m <sup>-3</sup> ]	-	10
Benceno, tolueno, Xileno (BTX) [mg·m <sup>-3</sup> ]	-	500
Microorganismos	Técnicamente puro	
Polvo / Partículas	Técnicamente puro	

**Tabla 2:** Propiedades del gas introducido en el sistema gasista español. Expresado en las siguientes condiciones de referencia [0°C, 1,01325 bar] (Fuente: Boletín Oficial del estado. Disposición 185 del BOE nº 6. 2013).



Observando la tabla de requisitos mínimos que tiene que cumplir cualquier combustible gaseoso que sea empleado en España, se ve que el porcentaje molar mínimo de metano debe ser del 95%. Por lo que se asume que el gas natural empleado en como materia prima para realizar el trabajo posee un porcentaje del 95% de metano.

Utilizar como materia prima gas natural proporciona mayores beneficios medioambientales que otros combustibles fósiles, ya que es el que tiene menor factor de emisión de dióxido de carbono en su combustión. Además, es el que presenta menores emisiones de óxidos de nitrógeno y las de óxidos de azufre y otras partículas apenas son contabilizables.

## **2.5 EL AGUA COMO MATERIA PRIMA**

El proceso de reformado que se va a estudiar tiene como materia prima principal, además del gas natural, el vapor de agua. El agua es una de las materias primas más empleadas en la industria. Es un líquido incoloro, inodoro e insípido a temperatura ambiente. Es una de las sustancias más extendidas en el planeta e imprescindible para la vida en el mundo.

Su punto de fusión a presión atmosférica es 0°C y el de ebullición 100°C, lo que hace su uso viable en cualquiera de sus estados físicos. Sobre todo en estado líquido y vapor.

En este proceso es imprescindible el vapor de agua que se generará a partir de agua líquida en un evaporador, una vez se tenga el vapor de agua se le dará la presión necesaria para el proceso mediante el uso de compresores.

El agua necesaria para el proceso podrá ser adquirida de tres formas:

- Mediante conexión autorizada a la red de abastecimiento local.
- Mediante recepción de agua en camiones cisterna.
- Mediante extracción a través de pozos realizados en la zona.

Se elige el suministro de agua a través de la red de abastecimiento local para continuar con el estudio del proceso, por ser el método más común y factible en el momento. El agua será almacenada en unos depósitos y tratada para eliminar impurezas como son sales y sólidos en suspensión que puedan dañar la vida útil de los equipos.

El agua será suministrada al proceso con una presión de 100 kPa y una temperatura aproximada de 25°C.

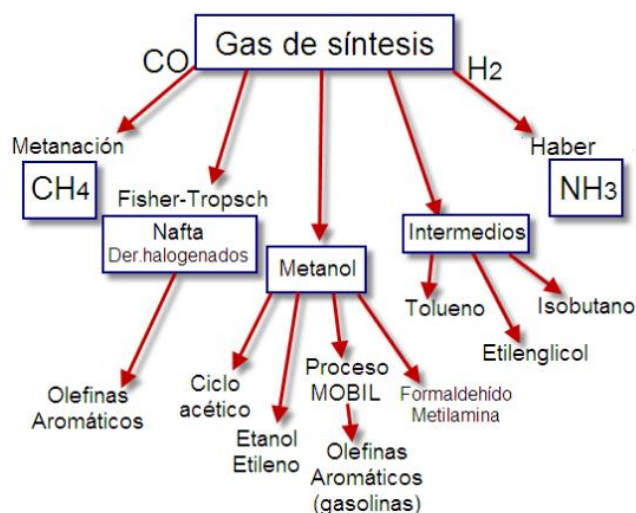
## **2.6. EL GAS DE SÍNTESIS**

### **2.6.1 Descripción del gas de síntesis.**

El gas de síntesis o Sintegas (Syngas, en inglés) es un combustible gaseoso obtenido a partir de sustancias ricas en carbono (hulla, carbón, coque, nafta, biomasa, gas natural) sometidas a un proceso químico a alta temperatura. Como ya se ha comentado previamente, está compuesto principalmente de hidrógeno, monóxido de carbono, y muy a menudo, algo de dióxido de carbono en proporciones variables. Posee menos de la mitad del poder calorífico que el gas natural, y se utiliza como combustible o como producto intermediario en la industria petroquímica para la creación de gas natural sintético (GNS) y para la producción principalmente de amoníaco, metanol, y sus derivados, y como producto intermedio en la producción de combustibles y lubricantes sintéticos a través del proceso de Fischer-Tropsch, entre otros. En los casos en que se produce a gran escala se obtiene por reformado de gas natural y de hidrocarburos líquidos con vapor de agua y/o dióxido de carbono o por gasificación de carbón, de biomasa y de algunos tipos de residuos. También se puede obtener por gasificación integral en ciclo combinado, utilizándolo para generar electricidad.

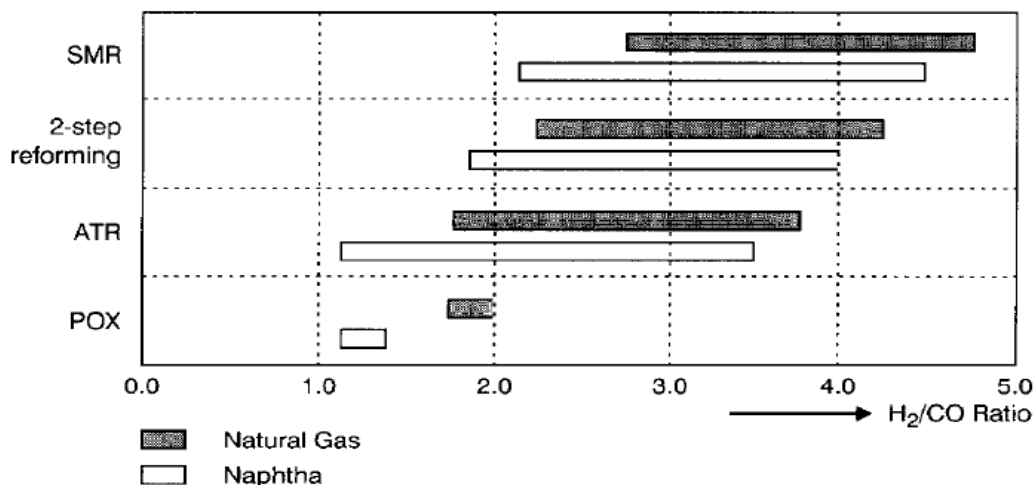
El gas de síntesis tiene una gran importancia en la industria desde hace un tiempo ya que, a partir de él se obtienen muchos compuestos y productos de gran interés industrial. Puede ser usado como materia prima para obtener una amplia gama de productos químicos, como puede verse en la figura 4. Uno de sus principales atractivos, es que a partir de él se obtiene el hidrógeno puro, que

es muy difícil de encontrar en la naturaleza, ya que siempre se encuentra unido a otro átomo en forma de compuesto.



**Figura 4:** Usos del gas de síntesis. (Fuente: MARTIN, A: [https://es.wikipedia.org/wiki/Gas\\_de\\_s%C3%ADntesis#/media/File:Aplicaciones\\_gas\\_sintesis.png](https://es.wikipedia.org/wiki/Gas_de_s%C3%ADntesis#/media/File:Aplicaciones_gas_sintesis.png))

Dependiendo de la proporción de hidrógeno/monóxido de carbono que posea el gas producido, será idóneo para un uso u otro. Estos van desde amoníaco, metanol, ácido acético, hidrógeno puro y, actualmente se está poniendo mucho interés en las llamadas “fuel cell” que son pilas de combustibles de hidrógeno proveniente del gas de síntesis. En la figura 5 se observa el amplio rango en el que puede variar la proporción de H<sub>2</sub>/CO en función del método empleado para obtener el gas de síntesis.



**Figura 5:** Proporción de H<sub>2</sub>/CO obtenida dependiendo del método empleado para producir gas de síntesis y de la materia prima empleada. (Fuente: ROSTRUP NIELSEN, J.R., 2002)

Las siglas que aparecen en la figura 5, corresponden a las siguientes técnicas:

SMR: reformado de metano con vapor

ATR: reformado autotérmico.

POX: oxidación parcial no catalítica.

Actualmente la producción de gas de síntesis va encaminada a la llamada economía del hidrógeno, por la cual se busca producir hidrógeno a partir de energías renovables y utilizarlo como un combustible limpio y no contaminante, ya que actualmente existe una gran dependencia del petróleo que además de ser muy contaminante no es eterno.

### 2.6.2 Métodos para producir gas de síntesis.

El gas de síntesis puede obtenerse mediante gran variedad de procesos, como por ejemplo, procesos de reformado de gas natural, por medio de la gasificación del carbón o la biomasa y también por la descomposición de compuestos orgánicos con plasma. Por lo tanto, la materia prima empleada clasifica estos procesos en tres grupos:

Gas Natural como materia prima: proceso Gas-to-Liquids (GTL).

Carbón como materia prima: proceso Coal-to-Liquids (CTL).

Biomasa como materia prima: proceso Biomass-to-Liquids (BTL).

Debido a que la materia prima empleada en el reactor de estudio es el gas natural, y como ya se dijo antes, está compuesta principalmente por metano, este apartado se centrará en los procesos que emplean el metano como reactivo principal.

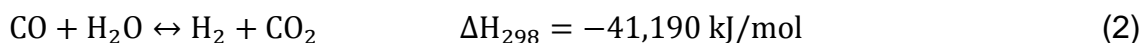
### 2.6.2.1. Reformado de metano con vapor de agua

El reformado de metano con vapor de agua es el procedimiento más común para obtener gas de síntesis a nivel industrial. Como materia prima suele utilizarse gas natural, por su alto contenido en metano. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Esta reacción es endotérmica y se requieren temperaturas muy altas dentro del reactor para que la reacción se pueda llevar a cabo, por lo que el proceso resulta muy costoso. Se debe suministrar el calor exteriormente hasta alcanzar las condiciones adecuadas para la reacción. Las temperaturas son del orden de 500-1000 °C. Aunque la presión desplaza el equilibrio hacia la izquierda, ya que el volumen aumenta, la presión a la que se realiza la reacción suele ser del orden de 2500-3600 kPa, para no tener que comprimir el hidrógeno posteriormente para transportarlo hasta su lugar de utilización y para poder tratar más cantidad de materia prima a la vez. La proporción de los productos de reacción que se obtiene es de 3:1 de H<sub>2</sub>/CO, que es idónea para producir hidrógeno, puesto que es un valor alto, pero no es adecuada para la producción compuestos obtenidos por la síntesis de Fisher-Tropsch, ni alcoholes, que requieren una relación de H<sub>2</sub>/CO de 2.

Para aumentar la cantidad de hidrógeno obtenido y aumentar así, la proporción H<sub>2</sub>/CO, se utiliza la reacción de reducción de agua con CO, conocida como "Water-Gas Shift" (2), esta reacción ocurre en cadena con la de reformado de metano. En ella se consume vapor de agua y CO y se produce H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.



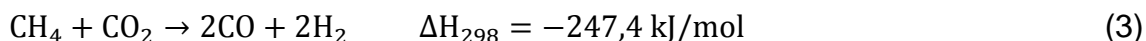
El reactor está ubicado dentro de un horno y el calor suministrado para que puedan darse ambas reacciones suele provenir de la combustión de parte del

gas natural de la alimentación, por lo que además del dióxido de carbono generado en la reacción de Water Gas Shift, también el proceso genera el procedente de la combustión del gas natural, por lo que las emisiones totales de CO<sub>2</sub> del proceso suelen encontrarse en el intervalo de 0.35 a 0.42 m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> por m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> producido. El CO<sub>2</sub> generado debe ser recogido con algunas de las tecnologías disponibles para que no sea emitido a la atmósfera, que se comentarán más adelante.

Para aumentar la velocidad de la reacción se utilizan catalizadores de Níquel, normalmente del tipo Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De los catalizadores se hablará en el apartado 10.

### 2.6.2.2 Reformado de metano con CO<sub>2</sub>

El reformado de metano con CO<sub>2</sub>, también llamado reformado seco, resulta conveniente para producir gas de síntesis cuando el dióxido de carbono se encuentra disponible a bajo coste ya que, además al consumir dicho gas, se contribuye a la disminución del efecto invernadero, del que es causante en parte, el dióxido de carbono. Como materia prima en este caso se podría emplear biogás ya que está compuesto de cantidades variables de metano y dióxido de carbono. La reacción que ocurre es:



El reformado de metano con CO<sub>2</sub> da lugar proporciones de H<sub>2</sub>/CO del orden de 1, que son ideales para la síntesis de Fisher-Tropsch, producción de CO puro para ácido acético, dimetil éter y oxoalcoholes.

En este tipo de reacciones, la selectividad del proceso está determinada por las condiciones de operación, y la temperatura a la que se lleve a cabo condiciona las reacciones secundarias que se puedan dar. La reacción de reformado seco es muy endotérmica y es favorable por encima de los 1000 °C.

Debido a la gran cantidad de carbono que entra en la alimentación, la deposición de coque y carbón en los catalizadores es mucho mayor que en el reformado con vapor.

Una de las reacciones secundarias que tiene lugar en este caso es la reacción de desplazamiento inverso del vapor de agua, que es la reacción contraria la

reacción de desplazamiento de vapor de agua que se induce que tenga lugar en el reformado con vapor:

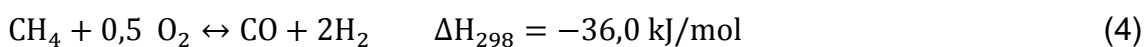


Aunque la reacción de reformado seco se lleva estudiando desde el año 1888, hay ciertas desventajas que limitan que su aplicación sea extendida a nivel mundial: es una reacción más endotérmica que la de reformado con vapor, y necesita temperaturas mayores de 1200K. Además, aunque la relación estequiométrica teórica del gas de síntesis generado en esta reacción es  $\text{H}_2/\text{CO}=1$ , en la práctica suele producirse relaciones menores, debido al consumo de  $\text{CO}_2$  por la reacción inversa de desplazamiento de agua.

Los catalizadores que mejor funcionan en este tipo de reacciones son los de níquel, pero conllevan la problemática de la formación de depósitos de carbón en su superficie, ya que una de las reacciones secundarias no deseadas que se dan en el reformado seco son las causantes de estos depósitos de carbón. Hay que destacar que debido a la baja relación H/C de la alimentación de este sistema, la tendencia a la deposición de coque en los catalizadores es mayor, en comparación al reformado con vapor.

### 2.6.2.3 Oxidación Parcial de metano

Este proceso consiste en oxidar parcialmente la molécula de metano en presencia de catalizadores. El agente oxidante puede ser aire, aire enriquecido en oxígeno u oxígeno puro. La reacción es la siguiente:



La reacción está favorecida a temperaturas por encima de 930 °C con el reactivo metano en exceso. El gas de síntesis que se obtiene a través de este procedimiento tiene una relación de  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 2:1 que es adecuada para la síntesis de metanol o la síntesis de Fisher-Tropsch.

La oxidación parcial, al ser una reacción fuertemente endotérmica, puede realizarse sin emplear catalizadores, pero ello conllevaría unas presiones y temperaturas de trabajo muy altas, por lo que se suelen utilizar catalizadores de Níquel, que tienen los mismos problemas en cuanto a desactivación que en las reacciones de reformado de vapor.

En comparación con el reformado de metano con vapor, la oxidación parcial es un proceso más simple, con unidades de operación más pequeñas. Pero tiene la desventaja de que es difícil recuperar y aprovechar el calor generado, lo que da lugar a un rendimiento energético menor. Además, la combinación de una elevada conversión de metano y una alta velocidad espacial da lugar a la liberación de una gran cantidad de calor que daña el catalizador y convierte el proceso en peligroso y difícil de controlar.

#### 2.6.2.4. Reformado autotérmico de metano

El reformado autotérmico es lo que aparece cuando se combinan en un mismo reactor las reacciones de reformado de metano con vapor de agua y de oxidación parcial de metano. En este proceso se introduce el vapor de agua junto al oxígeno en la entrada del reactor. El oxígeno puede provenir del aire exterior directamente o ser oxígeno puro que se inyecta directamente. Aquí se combinan reacciones endotérmicas y exotérmicas, pero el proceso global es exotérmico, por lo que el consumo energético del mismo se reduce.

Las reacciones que intervienen en este proceso son la oxidación parcial del metano, la combustión total de metano, la reacción de reformado de metano con vapor de agua y la reacción de desplazamiento de agua.



#### 2.6.3. Método elegido para producir gas de síntesis.

Tras estudiar las alternativas disponibles para producir gas de síntesis, se seleccionará el método de reformado de gas natural con vapor de agua para el estudio del reactor del trabajo. Los motivos para elegir este procedimiento residen en la fácil disponibilidad de la materia prima necesaria: el gas natural y el agua, que son fáciles de adquirir y la gran disponibilidad de datos de otros autores que han estudiado el proceso, pudiendo verificar los resultados obtenidos y detectar desviaciones en los mismos. En cuanto a la cinética de la reacción, también hay estudios muy consistentes que proporcionan ecuaciones cinéticas que se ajustan al comportamiento real del reactor y que en el caso de



la seleccionada, que más adelante se hablará de ella, es programable en el software de simulación que se emplea en el estudio del reactor para producir gas de síntesis.

Es el método que produce gas de síntesis con mayor cantidad de hidrógeno en su composición, que lo hace muy adecuado para industrias químicas y petroquímicas como las del amoníaco, metanol, oxoalcoholes e hidrógeno.

## **2.7 PURIFICACIÓN DE LOS GASES PROCEDENTES DEL REFORMADOR DE METANO CON VAPOR DE AGUA**

El objetivo de este trabajo es obtener un gas de síntesis rico en  $H_2$  a partir de gas natural. Sin embargo, la corriente que se obtiene a la salida del reactor contiene otros gases que son necesarios eliminar de dicha corriente. De todos estos el que se encuentra en mayor proporción es el  $CO_2$ , que además sus emisiones a la atmósfera están limitadas y reguladas por el protocolo Kioto. Se propondrán métodos específicos para la eliminación del dióxido de carbono.

### **i. Absorción química.**

En la absorción química ocurre una transferencia de masa entre la sustancia gaseosa a purificar y un líquido (absorbedor) que posee propiedades selectivas de absorción.

Para absorber el  $CO_2$ , que es muy ácido, se emplean compuestos químicos, que suelen ser aminas y nuevos compuestos en vías de investigación, que tienen mucha afinidad por los ácidos, en una mezcla especial que promueve la separación. Luego el absorbente es regenerado para poder ser usado de nuevo. En la siguiente tabla se recogen ejemplos de solventes empleados comúnmente para absorber  $CO_2$ .

Tipo de solvente	Ejemplo
Aminas primarias	Monoetanolamina (MEA) Diglicolamina (DGA)
Aminas secundarias	Dietanolamina (DEA) Diisopropanoalmina (DIPA)
Aminas terciarias	Metildietanolamina (MDE) Tietanolamina (TEA)
Soluciones de sal alcalina	Carbonato de potasio

**Tabla 3:** Solventes utilizados para absorber CO<sub>2</sub>

Las características básicas de operación de la absorción con aminas son las siguientes:

1. La reacción química de absorción precisa de alta temperatura.
2. El sistema consta de dos reactores: uno donde se produce la absorción y otro donde se regenera la amina.
3. El proceso de regeneración consume una gran cantidad de energía.
4. Es importante que el gas que entra en el proceso no contenga ninguna cantidad de óxidos de nitrógeno ni de azufre, ya que las aminas son altamente contaminables por estos. A veces es necesario que el gas de síntesis tenga un tratamiento previo.

## ii. Ciclo de Carbonatación/Calcinación.

Es un tipo de absorción química en la que se emplea caliza como absorbente. El CO<sub>2</sub> reacciona con el CaO para producir CaCO<sub>3</sub> mediante una reacción llamada carbonatación. Para recuperar el CO<sub>2</sub> se lleva a cabo el proceso inverso (calcinación) en el que se descompone la caliza en presencia de calor y se desorbe el CO<sub>2</sub>.

Para ello se emplean dos lechos fluidizados circulantes interconectados, uno que actúa como carbonatador y otro como calcinador.

## iii. Adsorción física:

En la adsorción física no hay reacción química entre los gases y los materiales adsorbentes. Se emplean materiales capaces de adsorber el CO<sub>2</sub> a altas y

temperaturas, para luego recuperar el gas mediante cambios de presión y temperatura, llamados procesos PSA y TPA. Los adsorbentes más comunes son el carbón activo, los materiales mesoporos, las zeolitas, las alúminas y las hidrotalcitas.

#### **iv. Membranas.**

Cuando las concentraciones de CO<sub>2</sub> en el gas son altas y la presión también es alta pueden emplearse membranas selectivas para separar el CO<sub>2</sub>. Es un proceso menos efectivos que los comentado anteriormente y que conlleva además, un gran gasto de energía. Las membranas se dividen en orgánicas e inorgánicas. Las membranas orgánicas tienen el inconveniente de que no son resistentes a altas temperaturas como sí lo son las inorgánicas.

Las membranas orgánicas que se emplean para separar el CO<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub> a alta presión son las poliméricas. De las membranas inorgánicas hay mayor variedad, siendo las más empleadas las membranas metálicas, para separar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> mediante aleaciones de paladio y las membranas microporosas.

#### **v. Destilación criogénica.**

La destilación criogénica se emplea para purificar corrientes que poseen mucho CO<sub>2</sub>. Consiste en una serie de etapas de compresión, enfriamiento y expansión, en las que los componentes del gas son separados en una columna de destilación.

## **2.8 LEGISLACIÓN**

### **2.8.1 Normativa general de aplicación en la elaboración y redacción del proyecto.**

La normativa que se ha seguido en la elaboración del trabajo ha sido:

- Catálogo de Normas UNE.
- Normas ISO.
- Norma API 530.

La Ley 21/1992, de 16 de julio, de Industria, establece que una norma UNE es una especificación técnica de aplicación repetitiva o continuada cuya observancia no es obligatoria, establecida con participación de todas las partes interesadas, que aprueba AENOR, organismo reconocido a nivel nacional e internacional por su actividad normativa. En el presente trabajo se han tenido en cuenta aquellas normas UNE en las que se establecen los criterios generales para realización de trabajos académicos y para la organización de los contenidos, así como las directrices sobre el contenido, la organización y presentación de índices y sobre la redacción de referencias bibliográficas y de citas de recursos de información.

Por otro lado, se han tenido en cuenta también las normas ISO sobre calidad y gestión de la calidad, tanto en los materiales y equipos seleccionados, como en el software empleado para la simulación del reactor. Y, tal y como se especifica en la Memoria de Cálculo del proyecto, se ha empleado la norma API 570 para el cálculo del espesor de los tubos que componen el cuerpo del reactor catalítico.

## **2.8.2 Normativa medioambiental**

### **2.8.2.1 Normativa aplicable a la materia prima.**

La Ley 34/1998, de 7 de octubre, del Sector de Hidrocarburos y sus disposiciones normativas de desarrollo, establecieron el régimen jurídico de las actividades de transporte, distribución, almacenamiento, regasificación y suministro de los sujetos que intervienen en el sistema gasista, de acuerdo con lo dispuesto en la Directiva 98/30/CE y definieron claramente las funciones y responsabilidades de todos los agentes que intervienen en el sistema gasista. Esta ley tubo vigencia del 1998 al 2007, año en el que fue modificada mediante la Ley 12/2007, de 2 de julio, con el fin de adaptarla a lo dispuesto en la Directiva 2003/55/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 26 de junio de 2003, sobre normas comunes para el mercado interior del gas natural.

La Directiva 98/30/CE, estableció las bases para la creación del mercado interior del gas en la Unión Europea. La Directiva 2003/55/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 26 de junio de 2003, estableció nuevas normas comunes para completar el Mercado Interior del Gas Natural, y derogó la Directiva 98/30/CE.

### **2.8.2.2 Normativa aplicable a las emisiones de CO<sub>2</sub>.**

La Ley 16/2002 de 1 de julio, de Prevención y Control Integrado de la Contaminación (IPPC) tiene como objetivos evitar, o si no es posible, reducir y controlar la contaminación, mediante sistemas de prevención y control que eviten la transmisión de la contaminación de un medio a otro. Para ello define importantes actuaciones como la obtención de la Autorización ambiental integrada (AAI) para poder dar inicio a una actividad, el concepto de las Mejores Técnicas disponibles (MTD) como medida de protección del medio ambiente y promueve la transparencia informativa entre las distintas industrias.

La directiva 2010/75/UE del parlamento Europeo y del consejo, del 24 de noviembre del 2010, establece normas sobre la prevención y el control integrados de la contaminación procedente de las actividades industriales. Es conocida como “Industrial Emission Directive” (DEI). Dicha directiva sirvió para elaborar la Guía de las Mejores Técnicas Disponibles para las distintas industrias y hace prácticamente obligatorio su uso, al menos en los valores de emisión asociados a la utilización de la MTD. La DEI hace más estrictos los actuales valores límite de emisión europeos, que serán mínimos para algunos sectores.

Se ha completado la transposición de la Directiva 2010/75/UE a nuestro acervo legislativo por medio de la Ley 5/2013, de 11 de junio que modifica la actual Ley 16/2002 y el Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación.

### **2.8.2.3 Ley GICA**

A nivel de territorio andaluz, la ley que se encarga del control ambiental proporcionando instrumentos de prevención y control es la ley 7/2007, conocida como ley de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental (GICA). Su objetivo es mejorar la calidad de vida de los ciudadanos y aumentar la protección del medio ambiente. La ley establece sanciones graves a las empresas o industrias que deterioren el medio ambiente. Se basa en el principio de “enfoque integrado” bajo el cual se evalúa de manera integral el impacto ambiental asociado a actividades industriales de alto potencial contaminante. Así, el resultado de esta evaluación conjunta quedará recogido en una única resolución (la autorización ambiental

integrada) en la que además se especificarán los valores límites exigibles de sustancias contaminantes conforme a las mejores técnicas disponibles en el mercado para conseguir el menor impacto ambiental.

#### **2.8.2.4 Protocolo de Kioto**

La emisión de gases invernadero procedentes de la industria a la atmósfera es una acción muy controlada por todos los gobiernos. Es por ello que, teniendo en cuenta que uno de los componentes del gas de síntesis es el CO<sub>2</sub>, las emisiones de éste a la atmósfera van a estar fuertemente reguladas. El protocolo de Kioto es el acuerdo que se encarga de regular dichas emisiones en los países firmantes.

El protocolo de Kioto es un acuerdo institucional de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el cambio climático, a nivel mundial, que tiene como objetivo reducir las emisiones de gases de efecto invernadero de los principales países industrializados. Fue firmado en 1997 en Japón pero no entró en vigor hasta 2005. Tiene su origen en el alarmante calentamiento global que está sufriendo el planeta en comparación con el que sufría en la era pre-industrial. Con ese fin, el Protocolo contiene objetivos para que los países industrializados reduzcan las emisiones de los seis gases de efecto invernadero originados por las actividades humanas: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>).

El protocolo de Kioto divide su vida en dos periodos de compromiso, el primero, abarcó de 2008 a 2012. En este periodo los países de la Unión Europea firmantes, se comprometieron a reducir sus emisiones en un 8% respecto a las de 1990 para el conjunto de la unión. Sin embargo, el reparto de la carga a cada país se hizo en función de las capacidades económicas y medioambientales. En la siguiente tabla se recoge dicho reparto:

Objetivos de "reparto de la carga" asumidos por los Quince (EU-15) (2008-2012)		Objetivos de los demás Estados miembros (2008-2012)	
EU-15	-8%	Bulgaria	-8%
Austria	-13%	Croacia	-5%
Bélgica	-7,5%	República Checa	-8%
Dinamarca	-21%	Estonia	-8%
Finlandia	0%	Hungría	-6%
Francia	0%	Letonia	-8%
Alemania	-21%	Lituania	-8%
Grecia	+25%	Polonia	-6%
Irlanda	+13%	Rumanía	-8%
Italia	-6,5%	Eslovaquia	-8%
Luxemburgo	-28%	Eslovenia	-8%
Países Bajos	-6%		
Portugal	+27%	Chipre	-
España	+15%	Malta	-
Suecia	+4%		
Reino Unido	-12,5%		

**Tabla 4:** Objetivos a cumplir en el primer periodo del protocolo de Kioto. (Fuente: Acción por el Clima. Comisión Europea. [http://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/progress/kyoto\\_1/index\\_es.htm](http://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/progress/kyoto_1/index_es.htm)).

Para cumplir el protocolo, a los países firmantes se les ofrece unos mecanismos flexibles que tienen el objetivo de facilitar a los países desarrollados el cumplimiento de sus compromisos de reducción y limitación de emisiones y promocionar la financiación de proyectos "limpios" en países en desarrollo o en transición hacia económicas de mercado.

Es importante destacar, que únicamente tienen la obligación de cumplir dichos objetivos los países que han aceptado el mismo. Entre ellos, se encuentra España.

El segundo periodo de compromiso es conocido como La Enmienda de Doha y abarca desde 2013 hasta 2020, año en el que entrará en vigor un nuevo acuerdo. En este segundo periodo, los países participantes han acordado realizar nuevas

reducciones de sus emisiones. Los países de la unión europea (más Islandia), en concreto, se han comprometido alcanzar un nuevo objetivo de reducción que será del 20% respecto a las emisiones de 1990.

#### **2.8.2.5 Derechos de emisión de gases de efecto invernadero**

El comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero fue regulado por primera vez por la Ley 1/2005, de 9 de marzo. Se puso en marcha el 1 de enero de 2005, como medida fundamental para fomentar la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> en los sectores industriales y de generación eléctrica. En la actualidad, este régimen afecta a casi 1.100 instalaciones y un 45% de las emisiones totales nacionales de todos los gases de efecto invernadero.

El comercio de derechos de emisión sólo es posible en la medida en que haya, por un lado, instalaciones cuyas emisiones superen los derechos de emisión asignados, y por otro lado, instalaciones cuyas emisiones sean inferiores a las que en teoría pueden realizar. De esta forma, las instalaciones afectadas pueden intercambiar los derechos de emisión previamente asignados a cada una de ellas.

La Directiva 2003/87/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 13 de octubre de 2003, estableció un régimen para el comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero en la Comunidad europea, y la Decisión 2007/589/CE estableció directrices para el seguimiento y la notificación de las emisiones de gases de efecto invernadero.

La citada Directiva 2003/87/CE ha sido modificada en varias ocasiones, una de ellas por Directiva 2009/29/CE, que incluye nuevos gases y actividades a partir de 2013.

Esta nueva inclusión de gases y actividades en la Directiva 2003/87/CE hace necesario modificar la Decisión 2007/589/CE, siendo este el motivo de la aprobación de la Decisión 2011/540/UE.

La ley 5/2009 modifica a la ley 1/2005, incluyendo la actividad de producción de hidrógeno y gas de síntesis mediante reformado en la lista de actividades con derechos de emisión para el gas de efecto invernadero CO<sub>2</sub>, aunque no será hasta el 1 de enero del 2013 cuando entre en vigor la limitación.



Las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de la producción de gas de síntesis u hidrógeno mediante reformado están reguladas por la decisión 2011/540/UE de la comisión, de la fecha 18 de agosto del 2011. En el anexo XXI de dicha decisión se marcan las directrices para calcular los límites de emisión de CO<sub>2</sub> de una planta en función de la cantidad de carbono que participe en el proceso. Dichas medidas regulatorias entraron en vigor el 1 de enero del 2013 para las plantas de gas de síntesis con una producción mayor de 25 toneladas diarias.

## 2.9 EL CATALIZADOR

Un catalizador es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción química, generalmente en el sentido de aumentarla, sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma. Los catalizadores solo afectan a los parámetros cinéticos de la reacción, sin alterar el equilibrio químico y termodinámico.

### 2.9.1 Propiedades del catalizador.

El catalizador es uno de los elementos más importantes que integran el reactor ya que aumentan la velocidad de reacción, disminuyendo el tiempo de operación y con ello, el tamaño del reactor. Para que un elemento pueda ser utilizado como catalizador a escala industrial debe cumplir una serie de propiedades: alta selectividad para una determinada reacción, alta estabilidad, ser resistente al envenenamiento y sinterización y todo ello teniendo en cuenta las fluctuaciones de caudal, presión y temperatura que se dan dentro del reactor. Además, debe ser efectivo en pequeñas cantidades, para que sea rentable su uso y buenas características para la transferencia de calor.

**Selectividad y especificidad:** es la propiedad que permite favorecer una reacción respecto a otras y que permite acelerar la reacción principal para obtener los productos deseados. Es una propiedad que varía con la temperatura, presión, composición de la mezcla y naturaleza del catalizador. Por lo que para hablar de la selectividad de un catalizador hay que especificar las condiciones en las que se está trabajando.

**Actividad catalítica:** es el grado en el que modifica la velocidad respecto la que tendría con las mismas condiciones de concentración, presión y

temperatura sin catalizador. Debe ser activo en pequeñas cantidades. Esta propiedad depende de su composición química y su estructura. Es importante que tenga una gran superficie, ello se consigue con una estructura interna porosa.

**Estabilidad:** se conoce como la pérdida de actividad del catalizador en unas determinadas condiciones por la pérdida de centros activos disponibles. El catalizador debe ser estable en el rango de composición, presión y temperatura que trabaje el reactor para mantener su selectividad y su actividad catalítica en los niveles adecuados. La estabilidad también se relaciona con la vida útil del catalizador, por lo que debe mantenerse estable durante un largo tiempo de uso.

### 2.9.2 Partes del catalizador.

Un catalizador puede estar compuesto por tres partes:

**Fase activa:** lugar donde se encuentran los centros activos que es donde se adsorben los reactivos

**Promotor:** aditivo que promueve la actividad del catalizador, hace que el catalizador sea más eficiente. Normalmente son óxidos. Pueden ser divididos en promotores estructurales y promotores electrónicos. El promotor estructural, también conocido como textural, ayuda a estabilizar la dispersión de la fase activa, como el BaO y el MgO y mejora la estabilidad térmica, como el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ce<sub>2</sub>O. Los promotores electrónicos favorecen la fijación y disociación de los reactivos.

**Soporte:** puede estar presente o no. Es la superficie sólida a la que se añade la fase activa y facilita la dispersión de la misma. Debe tener una elevada área superficial, una distribución de poros adecuada y una buena estabilidad térmica. Dentro de los poros es donde se aloja la fase activa. Hay soportes de muchos tipos, ya que cualquier tipo de material que sea térmicamente estable y químicamente inerte puede ser empleado como soporte. Los más comunes para el reformado de metano son: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, C, ZnO, SiC, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>. Además, también suelen emplearse mezclas de estos óxidos como soportes. La actividad catalítica

del metal, además de depender de la cantidad del mismo que lleve el catalizador, también se ve afectada por la naturaleza del soporte y sus características físico-químicas. Especialmente si son básicos y con carácter redox ya que influyen en la gasificación de los grupos carbonáceos que se depositan en el catalizador.

La forma del catalizador también influye en su funcionamiento, tradicionalmente se han fabricado en forma de partículas cilíndricas y anillos Raschig. Pero en los últimos años se han fabricado con formas más novedosas que aumentan considerablemente el área superficial. Ejemplos de estos nuevos diseños son las partículas cilíndricas con 4 agujeros internos desarrollados por ICI y Katalco, tabletas con 7 agujeros internos fabricados por Haldor Topsoe o partículas con forma de “rueda de carreta” comercializado por United Catalyst Inc.

Es importante que una vez que el catalizador esté empacado dentro del tubo del reactor, quede de tal modo que no se ocasionen grandes caídas de presión, ni se generen caminos preferentes de flujo o sobrecalentamientos de algunas zonas del reactor.

### **2.9.3 Técnica BET**

Una propiedad importante del catalizador es el área de superficie BET, del que se hablará más adelante en otros apartados. Por ello, es imprescindible explicar aquí en que consiste la técnica BET con la que se determina el área BET.

Es una técnica ampliamente utilizada en laboratorios de todo el mundo para caracterización de los sólidos. Se base en la adsorción de un gas inerte sobre la superficie de un sólido. Da información sobre el área superficial y la estructura porosa del sólido.

La superficie específica es un parámetro que expresa la relación existente entre el área total del catalizador y el peso del mismo. Sus unidades son  $m^2$  de superficie dividida entre gramo de catalizador ( $m^2/g$ ).

La isoterma de Brunauer, Emmett y Teller permite calcular tanto la superficie específica como el volumen de poros de una muestra sólida. La teoría BET puede derivarse de modo similar a la teoría de Langmuir, pero considerando que la molécula de gas se adsorbe en varias capas, con el requerimiento de que una

capa debe estar completamente llena para que comience la formación de la capa superior. Para determinar la superficie específica se utiliza la ecuación de Brunauer:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

En la que  $V_a$ , es el volumen de gas adsorbido en una determinada superficie a la presión de equilibrio  $P$ .  $V_m$  es el volumen necesario de gas inerte adsorbido para formar la monocapa.  $P_0$  es la presión de saturación del gas inerte a la temperatura de operación y  $C$  es una constante que relaciona el calor de adsorción en la primera capa y el calor de condensación del adsorbato.

La ecuación se emplea variando la relación entre la presión parcial y la presión de saturación del gas. Se utiliza un gas inerte a baja temperatura, en concreto nitrógeno a 77 K, que se adsorbe y desorbe del catalizador a distintas presiones. El nitrógeno no interactúa ni con el metal activo ni con el soporte, por lo que tiene lugar la adsorción física del mismo mediante fuerzas de enlace muy débiles, como son las fuerzas de Van der Waals. Al ponerse el gas en contacto con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión y de la temperatura. La velocidad de adsorción de las moléculas sobre los lugares vacíos se iguala a la velocidad de desorción de las moléculas de los lugares ocupados. El área total superficial se deduce de la cantidad de gas requerido para que se forme la monocapa, ya que se conoce el área que ocupa cada molécula adsorbida.

El análisis se realiza con un equipo en laboratorio. El procedimiento consiste en pesar el sólido, previamente desgasificado y enfriado a 77 K en un tubo. Luego se introduce el gas nitrógeno y este es adsorbido, se aumenta las relaciones de  $\frac{P}{P_0}$  del nitrógeno. Con transductores de presión se miden los cambios y se calculan los volúmenes de gas.

#### **2.9.4 Catalizadores para la reacción de reformado**

El metano es una molécula muy estable y su disociación térmica requiere de temperaturas de más de 1000°C. Es por ello que el catalizador es un componente clave en los procesos de reformado de metano. Para este tipo de reacciones se

emplean catalizadores metálicos, siendo los más importantes los que tienen su fase activa de metales nobles y de níquel.

Los metales del grupo VII de la tabla periódica son todos activos para el reformado de metano con vapor de agua. Rostrup-Nielsen en 1993, basándose en la superficie metálica accesible, ha establecido un orden específico de actividad de catalizadores:  $Rh \approx Ru > Ni \approx Pd \approx Pt > Re > Co$ ,

De la lista se observa que el Rutenio, aunque es el más caro de los metales nobles es el que presenta mayor estabilidad en el reformado de metano. Esto se debe a que no forma especies carbonilos cuando trabaja a alta presión de vapor. Pero, aunque los metales nobles presenten mejor resistencia a la desactivación el níquel es la opción más adecuada para el reformado ya que, el alto coste y la baja disponibilidad de los metales nobles hacen su uso prácticamente inviable a escala industrial.

Las operaciones de reformado, al ser tan importante a escala industrial, ha propiciado la realización de estudios para el desarrollo de catalizadores específicos para sus diferentes procesos. A nivel comercial son catalizadores de níquel soportados sobre materiales cerámicos que proporcionan una actividad y selectividad adecuada a un precio bajo.

Los promotores que se emplean para optimizar las características de estos catalizadores, como se mencionó antes, pueden ser químicos y/o texturales. Los más comunes son el aluminato de calcio, que proporciona resistencia mecánica a las partículas, el óxido de potasio que actúa como inhibidor de la formación de coque y el óxido de magnesio que reduce la acidez y aumenta la resistencia de los catalizadores.

Varios estudios sobre catalizadores soportados de níquel-alúmina demuestran que la formación del aluminato de níquel,  $NiAl_2O_3$ , es muy importante en la función del catalizador, ya que facilita la dispersión de los centros activos de níquel en la superficie.

Lisboa y col. en 2005 realizaron un estudio sobre la adición de promotores de magnesio y calcio al catalizador de níquel con alúmina. Los resultados mostraron que estos promotores favorecían la reacción de reformado de metano sin que

hubiera cambios en el mecanismo de reacción. El beneficio del Mg se manifestó en que el coque formado era más oxidado y con mayor contenido en hidrógeno.

Al aluminato de níquel, también se le conoce como espinela de níquel y tiene una superficie específica muy alta, del orden de entre 10 y 100 m<sup>2</sup>/g. Son los más empleados porque además tener una alta resistencia mecánica, son muy estables, con altos puntos de fusión, alta estabilidad térmica, baja temperatura de sinterización, alta capacidad de difusión de cationes y resistencia a ácidos y álcalis.

El uso de bajas proporciones de H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> conduce a grandes deposiciones de carbono en el catalizador debido a la descomposición del CH<sub>4</sub> y a la reacción de Boudouard, que se detallará más adelante. Para mejorar la actividad catalítica y/o resistencia al craqueo se han modificado la composición de los soportes con óxidos mixtos u óxidos tipo perovskitas para el reformado de metano con vapor.

Huang y col. en 2005, encontraron que los catalizadores de Ni mostraban capacidad de autodecoquización con Cerio debido a su actividad redox.

Urasaki y col. en 2005, analizaron una serie de catalizadores Ni/perovskitas y demostraron que Ni/LaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/SrTiO<sub>3</sub> eran los que poseían mayor actividad catalítica y estabilidad térmica a largo plazo.

Para determinar cuáles eran los mejores catalizadores para el reformado de metano con agua, Kim y col. en 2011, estudiaron los catalizadores con estructura de núcleo/corteza de Níquel con: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub> y Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, llegando a la conclusión de que los que presentaban mejor actividad catalítica y mejor rendimiento en la conversión del metano eran los que llevaban en su composición óxidos de aluminio y mezclas en las que participaba el óxido de aluminio, como son Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por todos estos motivos, el catalizador industrial empleado para modelar el reactor del trabajo será con fase activa de níquel soportado sobre alúmina y con óxido de magnesio como promotor.

### 2.9.5 Desactivación del catalizador

Aunque para el diseño y simulación de los reactores se considere que el catalizador permanece activo toda su vida, esto realmente no es así. El catalizador no es inmune al paso del tiempo y con frecuencia se produce la pérdida de la actividad del mismo debido a la disminución del número de centros activos. Como consecuencia, el grado de conversión a medida que se va usando el catalizador disminuye. Analizando el tiempo de vida del catalizador se decide si interesa regenerarlo o sustituirlo por uno nuevo.

Los tipos de desactivación del catalizador pueden dividirse en:

**Sinterización o envejecimiento:** son cambios en la estructura del catalizador que hacen que se pierdan los centros activos. Puede solucionarse disminuyendo la temperatura de operación, estabilizándose la estructura; añadiendo promotores estabilizantes al catalizador o reduciendo la concentración de agua en el reactor.

**Ensuciamiento por depósitos de coque:** el centro activo se recubre de sustancias que lo deja inactivos. Suelen ser fracciones carbonosas que se generan de la rotura de moléculas orgánicas y se depositan sobre el catalizador recubriendo su fase activa.

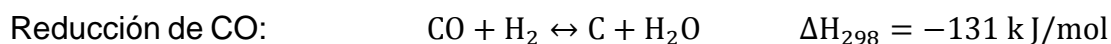
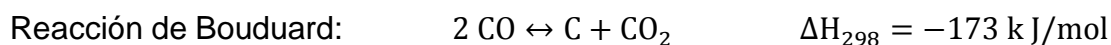
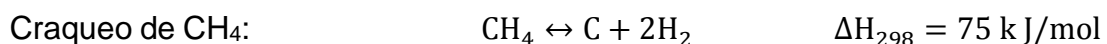
Hay que tener previsto un mecanismo para su eliminación: añadir elementos que reduzca la formación de radicales, operar en condiciones de mínimo precursor (especie que puede generar estos depósitos) o modificar la composición de la alimentación.

**Envenenamiento:** ocurre cuando una sustancia compite con los reactivos para adsorberse en los centros activos. Tiene lugar una adsorción química irreversible que da lugar a una disminución de los centros activos disponibles. La solución más empleada es purificar la corriente de alimentación al reactor para que no entren las sustancias “venenosas” al proceso. Aunque también pueden añadirse aditivos al catalizador o utilizar lechos de guardia, que son equipos que retienen la sustancia que provoca el envenenamiento o la transforma en otra.

De las formas de desactivación arriba descritos, los catalizadores para el reformado de metano con vapor de agua, sufren la desactivación por las tres vías. Es por ello que en las condiciones de operación del reactor debe tenerse en cuenta minimizar la desactivación del catalizador. El catalizador de níquel, en concreto, se envenena irreversiblemente por el azufre, por lo que nada de azufre debe entrar en el reactor. En el caso que el gas natural pueda contener algo de azufre en su composición es de vital importancia que la corriente sea desulfurada antes de entrar en el reactor.

La sinterización causa en el níquel una recristalización de las partículas, lo que hace que se formen partículas más grandes, que da lugar a una disminución del área superficial y por lo tanto de la actividad del catalizador. Esto ocurre cuando la temperatura de operación es muy elevada.

En las reacciones de reformado con vapor en presencia de catalizadores de níquel los principales problemas son los depósitos de carbón en los sitios activos del catalizador que bloquean la superficie del mismo y producen la sinterización del catalizador. La solución que se lleva a cabo para disminuir los depósitos de carbono es trabajar con exceso de vapor de agua en el reactor ( $H_2O/CH_4 \approx 3$  a 4), aunque la presencia de vapor de agua puede aumentar la sinterización del catalizador y disminuir su actividad. Para justificar la adición de vapor de agua en exceso en el reactor basta con observar las reacciones que causan la formación de coque en el reformado de metano:



Todas estas reacciones de formación de carbón son termodinámicamente probables que ocurran y están en equilibrio. Las dos últimas son menos comunes cuando la temperatura es alta, como en el reformado con vapor, pero la deposición de carbón debido al craqueo del metano aumenta de manera considerable a medida que aumenta la temperatura, por encima de  $700^\circ C$  es la reacción dominante. La reacción de Boudouard es la que predomina a temperaturas bajas, por lo que no es probable que ocurra.



Añadiendo mayor cantidad de vapor de agua al reactor lo que se busca es la gasificación de los depósitos de coque, favoreciendo la reacción inversa a la reducción de CO, que es favorable a altas temperaturas. Por lo que habrá que llegar a una solución de compromiso para disminuir los depósitos de coque y que la sinterización no sea muy elevada. También hay que tener en cuenta que el promotor y el soporte que el catalizador lleva tienen como función, además de soportar la fase activa, evitar la desactivación del catalizador tanto por depósitos de coque como por sinterización.

### 2.9.6 Catalizador industrial empleado

Para el desarrollo del trabajo, se elige un catalizador industrial de la marca Haldor Topsoe, en concreto el modelo R-67-7H. Es un catalizador no alcalino para el reformado de vapor. Este catalizador es muy similar al empleado por Xu y Froment para determinar las ecuaciones cinéticas usadas en el diseño y simulación del reactor.

El catalizador puede adquirirse a la empresa Catalyst surplus.

Es un catalizador muy usado en la actualidad, según sus vendedores. Este catalizador se reduce y es usado en reformadores tubulares de reformado de materia prima ligera, como es el gas natural.



**Figura 6:** Partícula de catalizador industrial R-67-7H de la casa comercial Haldor Topsoe. (Fuente: <http://www.topsoe.com/products/r-67-7h>).

La fase activa del catalizador R-67-7H es el metal níquel y está soportado sobre aluminato de magnesio. El aluminato de magnesio es un óxido cerámico inerte de la familia de las espinelas, caracterizado porque es muy estable en todos los rangos de temperaturas. Este soporte se fabrica utilizando un proceso que optimiza la distribución de poro y la porosidad, lo que da como resultado un área

superficial relativamente alta. Esta gran área de superficie, junto con la fuerte estabilidad mecánica del soporte, confieren al catalizador una actividad muy alta y estable, que asegura que la reacción de reformado esté cercana al equilibrio a la salida del reformador. Las propiedades físicas y químicas del catalizador empleado se resumen en la siguiente tabla.

Ni	13-15 wt %
SiO <sub>2</sub>	< 0,2 wt %
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Balance
Área BET	12-20 m <sup>2</sup> /g
Área superficial de níquel	3,5-5 m <sup>2</sup> /g
Punto de fusión	<1400 °C

**Tabla 5:** Características químicas y físicas del catalizador comercial R-67-7H de Haldor Topsoe. (Fuente: PIÑA, J., 2003)

La geometría de la partícula catalítica R-67-7H es un cilindro con los bordes convexos y 7 agujeros cilíndricos axiales que aumentan el área superficial externa e incrementan la actividad de la partícula. Los bordes convexos permiten apilar varias partículas y que no queden pegadas completamente evitando que se produzcan canalizaciones de flujo, además incrementan su resistencia mecánica.

Las dimensiones de la partícula catalítica elegida se resumen en la siguiente tabla, junto con los datos de la densidad de la pastilla de catalizador ( $\rho_p$ ) y del lecho catalítico ( $\rho_B$ ) que los tomamos de la bibliografía, del artículo de Pedernera et al (2003).

<b>Diámetro externo, <math>d_{ep}</math></b>	16 mm
<b>Diámetro interno, de cada agujero <math>d_{ip}</math></b>	3,4 mm
<b>Altura en el centro, h</b>	11 mm
<b>Altura en el perímetro de la circunferencia, <math>h_c</math></b>	8 mm
<b>Densidad de la partícula, <math>\rho_p</math></b>	1990,6 kg <sub>cat</sub> /m <sup>3</sup> <sub>cat</sub>
<b>Densidad del lecho catalítico, <math>\rho_B</math></b>	1016,4 kg <sub>cat</sub> /m <sup>3</sup> <sub>reactor</sub>

**Tabla 6:** Dimensiones y densidad del catalizador industrial empleado (Fuente: PIÑA, J., 2005)

En la memoria de cálculos se incluye una caracterización más exhaustiva del catalizador.

## **2.10 CINÉTICA DE LA REACCIÓN QUÍMICA DE REFORMADO**

Las ecuaciones cinéticas empleadas para el modelaje del reactor de reformado de metano con vapor de agua son las propuestas por Xu & Froment en 1989. Se ha seleccionado estas expresiones cinéticas porque han sido muy estudiadas por otros autores, citadas en muchos trabajos de la misma línea que este y además, emplean un catalizador muy similar al que se va a utilizar en este caso.

Xu & Froment obtuvieron dos expresiones cinéticas independientes, para la reacción de reformado y para la reacción de desplazamiento de gas de agua. Además, se obtuvo una tercera expresión para la reacción de reformado de metano con vapor de agua, dependiente de las otras dos. El estudio de la cinética se realizó empleando un reactor tubular cargado de catalizador de níquel. Este tipo de catalizador industrial es en forma de anillo Raschig y tiene como fase activa el metal níquel (15,2%) soportado sobre  $MgAl_2O_4$  espinela. Los autores hicieron variaciones en el tiempo espacial, relación de  $H_2O/CH_4$  en la alimentación, presión y temperatura de trabajo, obteniendo así la velocidad de reacción intrínseca.

Se estudió los comportamientos de las dos reacciones desde el punto de vista de la termodinámica y según el modelo de estimación y discriminación de parámetros. Estos investigadores se basaron en la teoría de adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador y desorción de los productos. Se utilizó los principios de Langmuir Hinshelwood, para formular el esquema de reacción de 13 etapas, de las que 3 tenían velocidades controlantes y se podían determinar y las otras 10 ocurrían en equilibrio.

En la siguiente tabla se recoge el esquema de reacción desarrollado por Xu y Froment:

1	$\text{H}_2\text{O} + \text{S} \leftrightarrow \text{O} - \text{S} + \text{H}_2$	
2	$\text{CH}_4 + \text{S} \leftrightarrow \text{CH}_4 - \text{S}$	
3	$\text{CH}_4 - \text{S} + \text{S} \leftrightarrow \text{CH}_3 - \text{S} + \text{H} - \text{S}$	
4	$\text{CH}_3 - \text{S} + \text{S} \leftrightarrow \text{CH}_2 - \text{S} + \text{H} - \text{S}$	
5	$\text{CH}_2 - \text{S} + \text{O} - \text{S} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} - \text{S} + \text{H} - \text{S}$	
6	$\text{CH}_2\text{O} - \text{S} + \text{S} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} - \text{S} + \text{H} - \text{S}$	
7	$\text{CHO} - \text{S} + \text{S} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} - \text{S} + \text{H} - \text{S}$	
8	$\text{CHO} - \text{S} + \text{S} \leftrightarrow \text{CO} - \text{S} + \text{H} - \text{S}$	Etapa controlante de $r_1$
9	$\text{CO} - \text{S} + \text{O} - \text{S} \leftrightarrow \text{CO}_2 - \text{S} + \text{S}$	Etapa controlante de $r_2$
10	$\text{CHO} - \text{S} + \text{O} - \text{S} \leftrightarrow \text{CO}_2 - \text{S} + \text{H} - \text{S}$	Etapa controlante de $r_3$
11	$\text{CO} - \text{S} \leftrightarrow \text{CO} + \text{S}$	
12	$2\text{H} - \text{S} \leftrightarrow \text{S} + \text{H}_2 - \text{S}$	
13	$\text{H}_2 - \text{S} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{S}$	

**Tabla 7:** Esquema de reacción para el reformado de metano con vapor de agua desarrollado por Xu & Froment. (Fuente: Xu & Froment, 1989b).

El modelo cinético de Xu & Froment se sustenta sobre el siguiente mecanismo de reacción, en el que tiene lugar la disociación, adsorción y desorción de los átomos sobre los sitios activos del catalizador de níquel:

- El  $\text{H}_2\text{O}$  es adsorbido sobre la superficie de los átomos de níquel y se disocia dando lugar a átomos de oxígeno adsorbidos y átomos de H en la fase gas.
- El metano reacciona con la superficie de los átomos de níquel y es adsorbido dando lugar a radicales  $\text{CH}_2$  adsorbidos y átomos de H adsorbidos.
- Los radicales  $\text{CH}_2$  adsorbidos reaccionan con el oxígeno adsorbido produciendo CHO y  $\text{H}_2$  adsorbidos.
- El CHO adsorbido toma dos caminos, o se disocia en CO y H adsorbidos o reacciona con el oxígeno adsorbido en un sitio cercano para producir  $\text{CO}_2$  y H en paralelo. Esta es la etapa controlante de la reacción.
- El CO adsorbido reacciona con el oxígeno adsorbido para formar  $\text{CO}_2$ , o se desorbe del sitio para dar CO en fase gas.

- Los átomos de H adsorbidos que se producen en algunas de las etapas, se unen para dar moléculas de H<sub>2</sub> que se desorben del catalizador y producen H<sub>2</sub> en estado gaseoso.

### Ecuación cinética de reformado de metano con vapor.

La ecuación cinética para la reacción de reformado de metano con vapor es:

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{H_2}^{2,5}} \cdot (p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1})}{(DEN)^2} \quad \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{kg cat}\cdot\text{h}} \right]$$

La ecuación cinética para la reacción de desplazamiento de gas de agua es:

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{H_2}} \cdot (p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_2})}{(DEN)^2} \quad \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{kg cat}\cdot\text{h}} \right]$$

La ecuación cinética para la otra reacción de reformado de metano con vapor es:

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{H_2}^{3,5}} \cdot (p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_3})}{(DEN)^2} \quad \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{kg cat}\cdot\text{h}} \right]$$

En las que el denominador es:

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

$k_i$ : constante cinética de la reacción  $i$ .

$K_k$ : constante de adsorción del componente  $k$ .

$p_k$ : presión parcial del componente  $k$ .

Las constantes de adsorción y cinéticas satisfacen las ecuaciones de Van't Hoff y Arrhenius, respectivamente.

Por lo que la constante cinética de cada una de las reacciones se calcula con la siguiente ecuación de Arrhenius:

$$k_{i,T} = A(k_{i,T}) \cdot e^{-E_i/RT}$$

La constante de adsorción de cada componente se calcula de acuerdo a la ecuación de van't Hoff:

$$K_{k,T} = A(K_{k,T}) \cdot e^{-\Delta H_k/RT}$$

Los factores preexponenciales A, energías de activación y entalpías fueron calculadas por Xu & Froment cuando desarrollaron su modelo matemático, por lo que las constantes cinéticas sólo dependen de la temperatura

$$k_1 = 4,225 \cdot 10^{15} \cdot e^{-240100/RT} \left[ \frac{\text{kmol} \cdot \text{bar}^{0.5}}{\text{kg cat} \cdot \text{h}} \right]$$

$$k_2 = 1,955 \cdot 10^6 \cdot e^{-67130/RT} \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{kg cat} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \right]$$

$$k_3 = 1,020 \cdot 10^{15} \cdot e^{-243900/RT} \left[ \frac{\text{kmol} \cdot \text{bar}^{0.5}}{\text{kg cat} \cdot \text{h}} \right]$$

Las constantes de adsorción en el equilibrio de las especies que intervienen se calcula mediante:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,77 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-88680}{RT}} \text{ Adimensional}$$

$$K_{\text{CH}_4} = 6,65 \cdot 10^{-4} \cdot e^{38280/RT} \left[ \frac{1}{\text{bar}} \right]$$

$$K_{\text{H}_2} = 6,12 \cdot 10^{-9} \cdot e^{82900/RT} \left[ \frac{1}{\text{bar}} \right]$$

$$K_{\text{CO}} = 8,23 \cdot 10^{-5} \cdot e^{70650/RT} \left[ \frac{1}{\text{bar}} \right]$$

Donde R, es la constante de los gases ideales que tiene un valor de:

$$R = 8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Para las constantes de equilibrio de adsorción de las reacciones, se utilizan las ecuaciones reportadas por De Groot & Froment (1995), ya que se han utilizado en el modelaje de muchos reactores catalíticos heterogéneos unidimensionales como el que es objeto de estudio en el presente trabajo.

$$K_1 = 10^{\left(13,076 - \frac{11650}{T}\right)} [\text{bar}^2]$$

$$K_2 = 10^{\left(-1,784 + \frac{1910}{T}\right)}$$

$$K_3 = K_1 K_2 [\text{bar}^2]$$

## 2.11 REACTOR CATALÍTICO HETEROGÉNEO

El reactor es la parte más importante de una planta química, ya que es donde tiene lugar la reacción. Existen varios tipos de reactores químicos dependiendo de las características y fases de reactivos y productos, condiciones de operación, requisitos legales, técnicos, operacionales, entre otros.

En general, los reactores pueden dividirse en dos tipos, dependiendo de la fase de las sustancias involucradas en la reacción. En los reactores homogéneos, todas las sustancias se encuentran en la misma fase y en los reactores heterogéneos, algunas o todas las sustancias involucradas se encuentran en distinta fase. Como es el caso del presente trabajo, en el que el catalizador es un compuesto sólido y los reactivos y productos de la reacción son gases. Por lo tanto, el reactor elegido es de tipo heterogéneo.

Dentro de los reactores heterogéneos, existe una distinción dependiendo del estado de las fases involucradas, ya que pueden ser reacciones gas-líquido, sólido-fluido o sistemas multifásicos en el que intervienen las tres fases de la materia. En esta ocasión se centrará la explicación en los reactores sólido-fluido.

Un reactor catalítico es un aparato donde la reacción catalítica se produce de manera controlada. Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad a la que una reacción química se acerca al equilibrio sin intervenir permanentemente en la reacción.

En la industria química actual, la situación más común es que el catalizador se encuentre en estado sólido y los reactivos y productos en fase fluida pasen a través de él.

Los reactores sólido-fluido para las reacciones que tienen lugar en el proceso de reformado de metano con vapor de agua tienen forma tubular y son conocidos como lechos.

Un lecho es una columna que está rellena de partículas sólidas a través de las cuales pasa el fluido. Dependiendo de la velocidad del fluido se distingue entre reactores de lecho fijo o empacado, en las que el fluido circula a una baja velocidad y al pasar a través del sólido ninguna partícula se separa de otra, ni se mueve, por lo que el lecho mantiene siempre una altura y porosidad constante;

y reactores de lecho fluidizado, en los que debido a la alta velocidad del fluido las partículas se separan unas de otras y se mueven con el caudal de fluido. Dentro de estos dos tipos, será objeto de estudio los reactores de lecho fijo.

En el mercado existe gran cantidad de reactores de lecho fijo, pero todos se basan en un lecho que contiene al catalizador inmovilizado en estado sólido a través del cual pasa el fluido que reacciona en la parte superior del reactor. El mecanismo de reacción implica básicamente, la adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador, reacción sobre la superficie en los sitios activos del catalizador y desorción del producto para dejar el sitio activo libre y que pueda volver a ser ocupado. La alimentación se introduce en el lecho por la parte superior ya que, cuando la alimentación es un gas, puede ser usual introducir la alimentación por debajo, pero se trata de gas a alta presión y para evitar el arrastre de partículas es más conveniente introducirlo por la parte superior, como se justifica más adelante. La corriente de salida que está compuesta por los productos, inertes y reactivos sin reaccionar, saldrá por la parte inferior del reactor.

Todos los reactores de lecho fijo tienen en común las siguientes características:

- El fluido que atraviesa el reactor se puede asimilar a un modelo ideal de flujo pistón.
- Para evitar una pérdida de carga excesiva y un taponamiento de los conductos que hagan inviable el proceso, el tamaño de partícula del catalizador no puede ser demasiado pequeña.
- El control de la temperatura en este tipo de lechos es complicado y es muy fácil que se formen puntos calientes que pueden deteriorar el catalizador.
- Debido a que el catalizador está fijo dentro del reactor, es muy complicada su retirada para limpiarlo o regenerarlo cuando ha perdido la actividad.



### 2.11.1 Tipos de reactores de lecho fijo y modos de operación

Los reactores de lecho fijo pueden clasificarse en función de la disposición del flujo y el modo en el que lleva a cabo la operación

- 1) Disposición del flujo: La mayoría de los reactores de lecho fijo opera con flujo axial descendente de fluido.
- 2) Disposición del lecho y eliminación del calor: Una vez establecido el flujo axial del fluido, hay que considerar si hay o no intercambio de calor, por ello se distingue entre operación adiabática y no adiabática.

Operación adiabática: No hay intercambio de calor con el exterior. Como consecuencia, la temperatura aumenta si la reacción es exotérmica y disminuye si es endotérmica.

Operación no adiabática: En la operación no adiabática hay un intercambio de calor con el lecho para controlar la temperatura. En esencia, el reactor es un intercambiador de carcasa y tubos, con el catalizador en el interior o exterior de los tubos y, un fluido refrigerante o portador de calor circulando por la carcasa o los tubos.

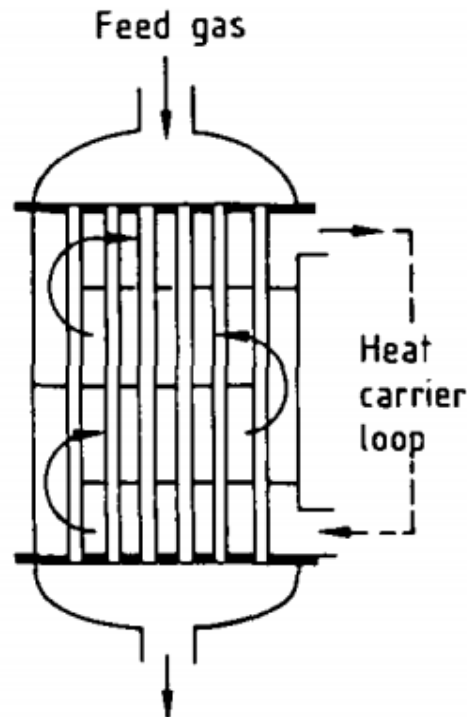
El principal problema que surge a la hora de determinar las dimensiones de un reactor de este tipo es la decisión del diámetro del tubo y cuántos tubos son necesarios para lograr la producción y conversión deseada. En función de estos parámetros podemos distinguir varios tipos de reactores de lecho fijo:

- Reactor de lecho fijo típico: consiste en un reactor tubular en el que hay un solo lecho de catalizador y a través del cual fluye un fluido desde la parte superior del lecho a la parte inferior. Su inconveniente es el mal control de la temperatura del lecho ya que posee un diámetro mayor que otros lechos y la refrigeración o calentamiento de la columna solo ocurre por la parte exterior del tubo. Por lo que es muy probable que se formen puntos calientes en torno al eje central del reactor.



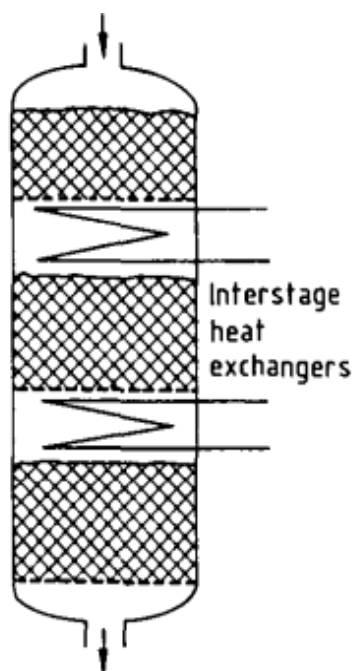
Figura 7: Esquema de reactor lecho fijo.

- Reactor de lecho fijo multitubular: Este tipo de reactores funciona igual que el reactor de lecho fijo típico, con la diferencia de que la carga de catalizador y el flujo de fluido se distribuye por varios tubos, ya que consiste en una carcasa en el interior de la cual están distribuidos los tubos donde tiene lugar la reacción. Por fuera de los tubos pasa el fluido que refrigera o que aporta calor al proceso. Su funcionamiento es similar al que tendría varios reactores de lecho fijo simples funcionando en paralelo. Este tipo de diseño tiene la ventaja de que el control de la temperatura es más eficiente, al ser el diámetro de los tubos menor. Además, la formación de puntos calientes se verá también disminuida. La desventaja que posee el reactor multitubular es la gran dificultad de la limpieza y recarga de catalizador, ya que, a la complicación de la geometría del reactor, se le añade el gran número de tubos que tienen que ser limpiados y/o recargados.



**Figura 8:** reactor lecho fijo multitubular. (Fuente: EIGENBERGER, G., 1992)

- Reactor de múltiples lechos fijos: Este tipo de reactor consiste en varios lechos fijos consecutivos, la reacción se va produciendo a medida que los reactivos atraviesan secuencialmente los distintos lechos. Para refrigerar la corriente de fluido, el intercambio de calor se produce entre lecho y lecho. Al contrario que el reactor multitubular, el comportamiento de este tipo de reactores puede asimilarse al que tendrían varios reactores de lecho fijo típico funcionando en serie. La ventaja de este tipo de configuración es el mejor control de la temperatura y el intercambio de calor, ya que el catalizador está distribuido en distintos lechos y entre cada etapa se produce un intercambio de calor, ya sea calentamiento o refrigeración, controlado. En cuanto a la formación de puntos calientes, es menor que en los lechos fijos típicos pero mayor que en los multitubulares. La ventaja que posee este tipo de reactores es la limpieza y retirada del catalizador, que es más sencilla que en los otros dos casos. Para diseñar este tipo de reactores se suele usar leyes de comportamiento adiabático.



**Figura 9:** Reactor de múltiples lechos fijos. (Fuente EIGENBERGER, G., 1992)

El gas de síntesis mediante reformado de gas natural con vapor de agua se produce en un reactor de lecho fijo multitubular, ya que es el que reúne las condiciones adecuadas para que pueda llevarse a cabo la reacción.

## 2.12 EL REACTOR PARA LA REACCIÓN DE REFORMADO

Las reacciones de reformado se llevan a cabo en reactores tubulares llamados hornos. Estos hornos albergan una serie de tubos rellenos de catalizador dentro de los cuales tiene lugar la reacción química. Los tubos están realizados en una aleación de acero inoxidable-cromo de alta calidad, ya que dentro del reactor se alcanzan temperaturas y presiones muy elevadas (del orden de 800-1000°C y 30 bar) y es crucial para la seguridad y estabilidad del proceso que los materiales de los que está realizado el horno soporten condiciones extremas. Los tubos donde tiene lugar la reacción catalítica se encuentran en el interior de la sección radiante de un horno, llamado reformador primario, en el que hay varias llamas que calienta las paredes de los tubos, por lo que la transferencia de calor, principalmente por radiación, aunque también por convección, ocurre directamente entre la llama y la superficie del tubo. Los tubos están colocados

de manera vertical y paralelos entre sí. El número típico de tubos son de 40 a 400 unidades y tienen una longitud de 10 ó 18 m y unos diámetros interiores que rondan los 7,5-15 cm. Cada tubo se considera un reactor independiente y cuando el gas sale de cada tubo se une para dar lugar a una corriente de salida común.

El proceso comienza cuando se alimenta de forma uniforme la mezcla de gas natural libre de azufre con el vapor de agua por la parte superior a los tubos del reformador mediante un sistema de entrada múltiple, conocido como colectores. La mezcla ya ha sido calentada previamente y está a una presión adecuada para que pueda atravesar el lecho y salga de él con presión suficiente. El gas atraviesa el reactor en sentido descendente, ya que es la disposición de flujo que garantiza que no se arrastren las partículas de catalizador al paso del fluido. Además, no tiene limitaciones de velocidad y el consumo de potencia del reactor es menor que si fuera en sentido ascendente. Los tubos se encuentran conectados al sistema de entrada a través de unas conexiones flexibles llamadas coletas. La caída de presión a través de las coletas garantiza una distribución uniforme de la mezcla vapor-gas a través de todos los tubos. Una parrilla de catalizador situada en la parte inferior del tubo permite la sujeción de relleno.

El sistema de colectores múltiples de entrada se utiliza para compensar la expansión del cabezal de entrada de los tubos y su propia expansión. Estos están fabricados de acero al carbono.

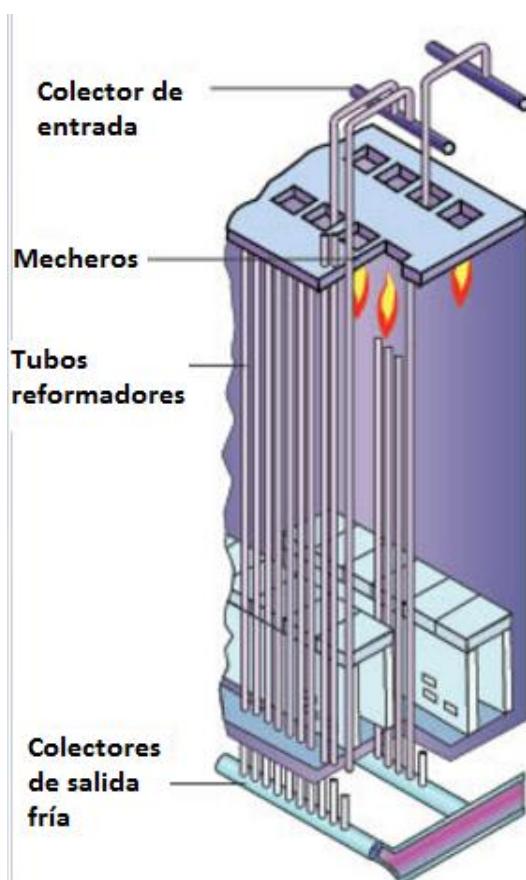
El proceso de reformado puede dividirse en tres fases: precalentamiento, reacción y sobrecalentamiento, cada una ocurre a una altura del tubo de reformador.

En el precalentamiento, la mezcla de vapor y gas se calientan hasta la temperatura de reacción. El calor necesario para que ocurra la reacción, que es altamente endotérmica, se obtiene de la combustión de parte del metano del gas natural de alimentación. La combustión tiene lugar en el exterior de los tubos de catalizador y dentro del horno, para que el calor que proporciona dicha combustión pueda llegar a las paredes de los tubos y elevar su temperatura hasta la necesaria para que se produzca la reacción de reformado. La última fase del proceso, es el sobrecalentamiento de los productos y el ajuste de las

condiciones de equilibrio del gas resultante y tiene lugar en la parte más baja de los tubos.

El gas producido en todos los tubos del reformador pasa a través de las aberturas de la parrilla que sujeta al catalizador y se recoge mediante un sistema de colectores de salida múltiple.

En la siguiente figura se ven las partes más básicas que componen un reformador.



**Figura 10:** Esquema de horno reformador con llama en la parte superior. (Fuente: GUMILAR A., <http://chemeng-processing.blogspot.com.es/2010/05/hydrogen-production-by-steam-reforming.html>).

Los tubos del reformador son los encargados tanto de retener el catalizador sólido y los gases de reacción bajo presión y aseguran una transferencia de calor eficiente desde el combustible quemado al gas de proceso y al catalizador para promover la reacción.

Como el proceso requiere altos niveles de calor, la mezcla de hidrocarburos y vapor se precalienta fuera de la sección radiante a 500 °C–650°C para minimizar

la cantidad de energía que hay que suministrar luego en el reactor y con ello el tamaño del equipo. Un precalentamiento excesivo puede producir formación de coque en la alimentación y dar lugar a depósitos de carbón en el catalizador causando la degradación de la sección de precalentamiento.

En resumen, el reformador primario es un intercambiador de calor cuya función es calentar el gas del proceso, contiene unos tubos llenos de catalizador que es donde se producen las reacciones, dentro de la carcasa del horno es donde ocurre la combustión de los gases que proporcionan la energía para la fuerte reacción endotérmica de reformado. El tipo de transferencia de calor que domina es la radiación y hay múltiples puntos de suministro de combustible.

Los parámetros más típicos empleados en reformadores industriales se recogen en la siguiente tabla:

Parámetros de diseño	Valores típicos en reformadores industriales
Temperatura de piel de tubo, K	1000-1280
Flujo calórico medio, kW/m <sup>2</sup>	45-90
Longitud del tubo, m	10-18
Diámetro interior del tubo, mm <sub>r</sub>	75-140
Espesor de la pared del tubo, mm <sub>r</sub>	11-18
Material del tubo	Acero HK 40: 20 Ni/ 25 Cr HP modificado: 32-35 Ni /23-27 Cr y 1.5% Nb
Número de tubos:	
Horno con llama superior	400-1000
Horno con llama lateral	100-150
Horno con llama inferior	200-300
Fase activa del catalizador	Níquel
Soporte del catalizador	α-alúmina aluminato de magnesio aluminato de calcio
Forma del catalizador	Anillos Raschig Pellet cilíndrico con cuatro agujeros internos Tableta con siete agujeros internos Partícula con forma de "rueda de carretera"

**Tabla 8:** Parámetros típicos utilizados en el diseño de reformadores industriales. (Fuente: PIÑA J., 2002).

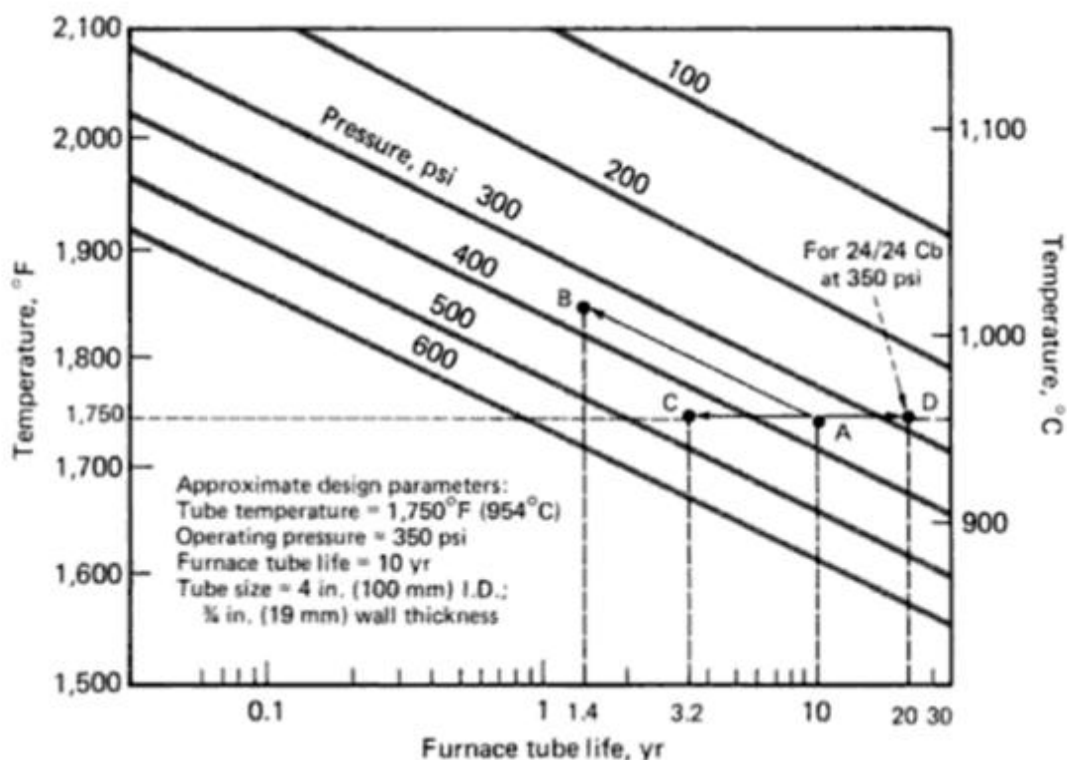
### **2.12.1 Tubos del reformador**

Como ya se ha mencionado antes, los reformadores operan a temperaturas muy elevadas por lo que los materiales empleados tienen que tener una alta resistencia a la rotura para conseguir paredes más finas que permitan una mejor transferencia de calor. Los materiales tienen que ser muy dúctiles, resistente a la oxidación y a la carburización. Además, deben ser fácilmente soldables entre sí ya que, las grandes longitudes de los tubos de los reformadores no se consiguen en una sola pieza, sino que son unión de varios tubos soldados.

El material de construcción de los tubos es lo que limita la temperatura del proceso, que es de unos 1000 °C en su superficie, y en el interior del tubo, la temperatura del gas de alrededor de 950 °C. El material más típico del que suelen fabricarse los tubos es de acero de alta aleación HK 40 que contiene 20Ni/25Cr.

Este tubo de HK 40 es muy caro, por lo que constituye la mayor parte de los costes del reformador. La resistencia máxima que aguantan los tubos está muy limitada por la temperatura máxima de la pared. Un pequeño aumento de este parámetro podría suponer una gran disminución de la vida del tubo. Además, las tensiones radiales son provocadas por el gradiente de temperatura a través de la pared del tubo, lo cual limita el flujo de calor que se aporta al reformador. Este flujo de calor (referido a la superficie interna del tubo) suele estar entre 40000-75000 Kcal/m<sup>2</sup>h. En la figura 10 puede verse como se ve afectada la vida de los tubos de los reformadores con la presión y la temperatura.





**Figura 11:** Efecto de la presión y la temperatura en la esperanza de vida de los tubos de acero HK-40 en un horno reformador. (Fuente: McKETTA, 1990).

El diámetro de los tubos oscila entre 75-140 mm y la longitud entre 10 y 18m. Aunque en la actualidad están empezando a emplearse tanto para reemplazos de tubos en mal estado como para diseños en plantas nuevas el material HP modificado (32-35Ni/23-27Cr estabilizado con 1.5% de Nb), que posee mejores propiedades a altas temperaturas.

### 2.12.2 Tipos de hornos para el reformado

Hay varios tipos de diseños de hornos de reformado que son habituales en la industria. Cada configuración tiene sus propias ventajas y desventajas y se diferencian en la posición de los quemadores y en el tipo de patrón de flujo de calor. En la figura 11 se observa cada tipo de horno. Los factores más importantes son: la relación entre el número de quemadores y número de tubos, la sección radiante y la eficiencia en la transferencia de calor.

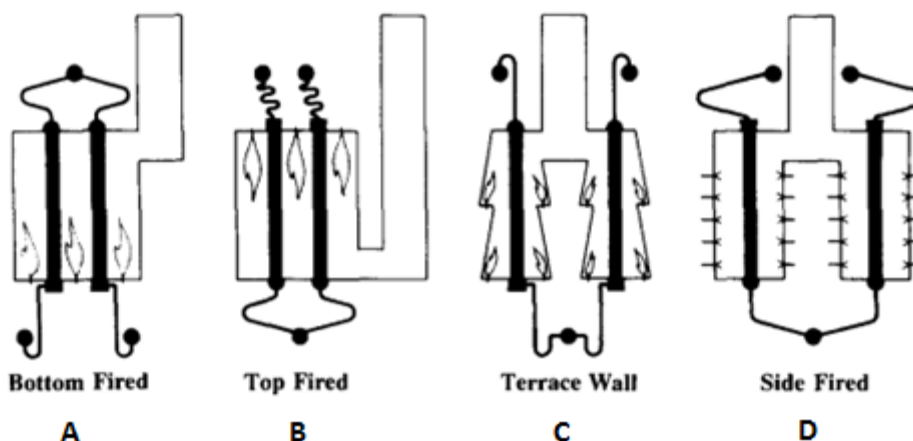
**I. Horno con quemadores en la parte inferior (raramente utilizado):** El flujo de calor va en contracorriente con la alimentación del vapor y el gas. Este tipo de hornos presenta un perfil de temperaturas casi constante a lo largo de toda la longitud del tubo, dando temperaturas más altas en la zona de salida de productos y es ahí donde ocurre prácticamente toda la conversión del metano. Tiene baja eficiencia térmica. Este tipo de configuración corresponde a la letra A de la figura 11.

**II. Horno con quemadores en la parte superior. (tecnología KTI y Lummus Uhde):** El calor se transfiere directamente desde los gases de combustión a las paredes de los tubos. Este tipo de hornos se caracteriza porque el flujo de calor va paralelo al flujo de alimentación de vapor y gas natural. Hay que tener cuidado al operar con esta disposición ya que se produce un pico en el perfil de temperatura de la pared del tubo en la parte superior del reformador. Esta configuración tiene un flujo mayor de calor en los puntos de mayor temperatura. Un pequeño número de quemadores permite una gran capacidad (600-1000 tubos por sección radiante) en un conjunto compacto. Por lo que para su construcción se precisa menos acero y menos espacio para su emplazamiento. Es muy eficiente. Este tipo de configuración corresponde a la letra B de la figura 11.

**III. Horno con quemadores dispuestos en forma de terraza (tecnología Wheeler Foster):** Es una variación del horno con quemadores en la parte inferior. Los quemadores están dispuestos a lo largo del horno a distintos niveles, en forma de “terrazas”, lo que permite una operación más controlada. Con este diseño se logra menores temperaturas en la parte inferior del tubo. Este tipo de configuración corresponde a la letra C de la figura 11.

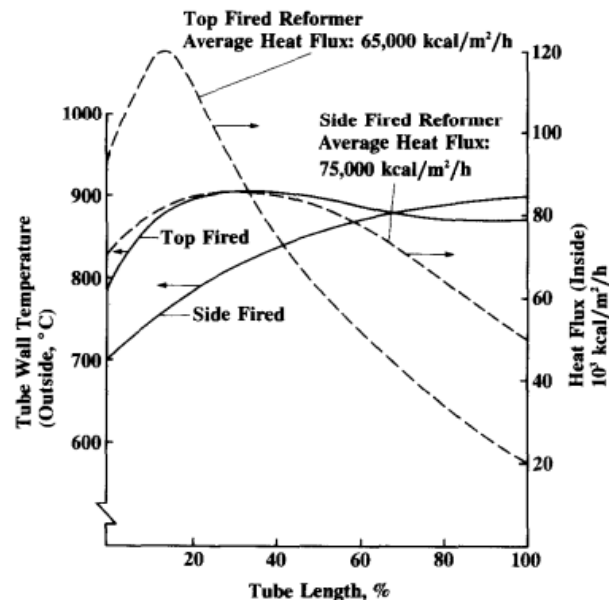
**IV. Horno con quemadores en los laterales (tecnología KTI y Topsoe):** El horno con quemadores laterales consta de dos secciones (por lo que el tamaño del horno es mayor) En este diseño los quemadores están colocados a lo largo de la pared del horno y ofrece un flujo de calor muy homogéneo a lo largo de toda la longitud del tubo. Permite un ajuste y control de la temperatura de la pared, por lo que es el reformador más flexible tanto en diseño como en operación. La temperatura más alta se da al final del tubo, motivo por el cual la

selección del material está condicionada por dicha temperatura. Por el contrario, el mayor flujo de calor se da a una temperatura relativamente baja. En este tipo de reformador es posible combinar una baja proporción de vapor carbono con una alta temperatura de salida. El parámetro de operación más crítico es máxima diferencia de temperatura sobre la pared del tubo y no el máximo flujo de calor. El problema de este diseño es la limitación de número de tubos por sección radiante, que es de en torno a 100-150 tubos. Para este tipo de reformadores se requiere un gran número de mecheros por número de tubos en comparación con los otros tipos. Además, como se utiliza radiación desde la cubierta refractaria, su eficiencia térmica es relativamente baja. Este tipo de configuración corresponde a la letra D de la figura 11.



**Figura 12:** Configuraciones típicas de hornos reformadores. (Fuente: DYBKJAER, I., 1995).

Los perfiles típicos de temperatura de pared y perfil de flujo de calor en la pared de tubo para hornos con quemadores arriba y quemadores laterales en las mismas condiciones se muestran en la figura 12 para el inicio de carrera.



**Figura 13:** Temperatura en la pared del tubo y perfiles de flujo de calor en reformadores con quemadores en la pared (side fired) y reformadores con quemadores en la parte superior (top fired). (Fuente: DYBKJAER, I., 1995).

Se observa que el perfil de temperatura de la pared del tubo en el que el mechero está arriba muestra su máximo aproximadamente a 1/3 del inicio del tubo, en cambio, para la disposición de los quemadores en la pared, la temperatura va aumentando a una velocidad prácticamente constante hasta un valor máximo en la salida del tubo. En cuanto al perfil de flujo de calor, para la configuración en la que el quemador está arriba, se alcanza un fuerte máximo de flujo de calor al principio del tubo, donde la temperatura también es máxima. En cambio, para el horno con los quemadores en la pared, el aumento del flujo de calor es mucho más suave y no hay un máximo diferenciable y el flujo de calor local es mucho menor que en el reformador con mechero en la parte superior, aunque el flujo de calor promedio es mayor.

Las funciones del sistema de quemadores son:

- Dirigir las llamas para una mejor liberación del calor.
- Iniciar y mantener la ignición.
- Mezclar el aire y el combustible.
- Volatilizar los combustibles líquidos.
- Mantener una proporción adecuada entre el combustible y el aire.

- Suministrar el combustible y el aire a velocidades y presiones que faciliten los objetivos anteriores con seguridad.

Hay que tener en cuenta a la hora de elegir el sistema de combustión aspectos como la liberación del calor, el tamaño de la cámara de combustión y las temperaturas de precalentamiento.

El combustible que se puede utilizar en el proceso de reformado de vapor está limitado a aquellos que no atacan a los materiales con los que están fabricados los tubos del horno. Por lo que se evitarán los combustibles con altos contenidos en azufre, vanadio y sodio que son perjudiciales para los tubos ya que, a altas temperaturas causan corrosión.

### **3. MEMORIA DE CÁLCULO**

### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA PARTICULA DE CATALIZADOR

El catalizador empleado es el R-67-7H de la marca Haldor Topsoe consiste en un anillo con 7 agujeros axiales y el tamaño de una partícula es de (16x11) mm<sup>2</sup>.

#### 3.1.1 Diámetro equivalente, $d_e$

El diámetro equivalente de la partícula de catalizador es el diámetro que tendría una esfera con el mismo volumen que la partícula catalítica.

$$V_{\text{esf}} = \frac{\pi}{6} \cdot D_{\text{esf}}^3$$

Para ello se calcula el volumen de la partícula, suponiendo que es un cilindro con una altura de 8 mm y un diámetro de 16 mm con dos semicasquetes esféricos arriba y abajo, que tienen un alto de 1,5 mm. A esto se le resta el volumen de los 7 agujeros que tiene la pastilla.

#### ***Volumen cilindro sin agujeros***

$$V_{\text{cil}} = \pi r^2 h$$

$$V_{\text{cil}} = \pi \cdot (0,008 \text{ m})^2 \cdot 0,008 \text{ m} = \pi \cdot 5,12 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$$

#### ***Volumen casquete esférico***

Con el teorema de Pitágoras se relaciona la base del casquete (b) con la altura del casquete (a) para calcular el volumen del mismo.

$$b = 0,008 \text{ m}$$

$$a = 0,0015 \text{ m}$$

$$V_{\text{cas}} = \frac{\pi \cdot a}{6} \cdot (3b^2 + a^2)$$

$$V_{\text{cas}} = \frac{\pi \cdot 0,0015 \text{ m}}{6} \cdot (3 \cdot 0,008^2 + 0,0015^2) = \pi \cdot 4,85625 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$$

#### ***Volumen agujeros:***

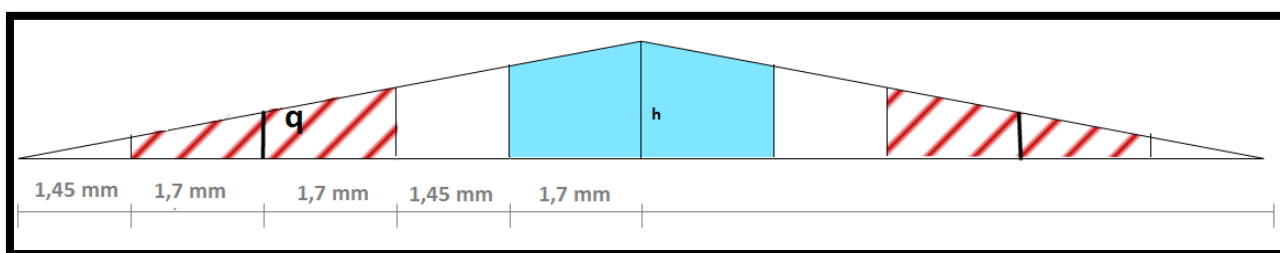
El volumen de los agujeros lo calculamos asimilando los huecos a cilindros de diámetro 3,4 mm y altura 11mm para el hueco central y altura 9,18 mm para los 6 huecos restantes.

La altura de 9,18 mm para los huecos restantes se obtiene de la siguiente relación:

Se supone que el semicasquete esférico es un triángulo de altura 1,5 mm y base 16 mm. Como el diámetro de los huecos es 3,4 mm, entre cada hueco hay una separación que se calcula como la diferencia entre el radio de la pastilla de catalizador, menos el radio del hueco del centro y menos el diámetro del hueco que hay por un lado y se divide entre dos, que son los dos trozos de pastilla que quedan a cada lado del hueco.

$$\text{Separación huecos} = \frac{8 \text{ mm} - 1,7 \text{ mm} - 3,4 \text{ mm}}{2} = 1,45 \text{ mm}$$

Por lo tanto, la altura de los huecos laterales puede calcularse, asemejándose la superficie esférica a un triángulo y aplicando el teorema de Tales. En la figura puede verse la simplificación:



**Figura 14:** Suposición semicasquete esférico a triángulo.

De donde se sabe que  $h=1,5$ . Aplicándose el teorema:

$$\frac{1,5 \text{ mm}}{8 \text{ mm}} = \frac{q}{1,45 \text{ mm} + 1,7 \text{ mm}}$$

Por lo que  $q$ , que es la altura que se va a tomar para el centro de los cilindros de la partícula de catalizador en el semicasquete es:

$$q = 0,59 \text{ mm}$$

Si a la altura de la pastilla en los extremos (8 mm) se le suma la altura en el centro por los dos lados se obtiene la altura en el centro de los huecos exteriores:

$$h_{\text{hue ext}} = 8 \text{ mm} + 2 \cdot 0,59 \text{ mm} = 9,18 \text{ mm}$$



A partir de este dato, se pueden calcular los volúmenes de los agujeros de la pastilla de catalizador:

$$V_{\text{agu}} = \pi \cdot \left[ \left( \frac{0,0034^2}{4} \cdot 0,011 \right) + 6 \cdot \left( \frac{0,0034^2}{4} \cdot 0,00918 \right) \right] = \pi \cdot 1,909712 \cdot 10^{-7} \text{m}^3$$

Volumen partícula:

$$V_{\text{par}} = V_{\text{cil}} + 2 \cdot V_{\text{cas}} - V_{\text{agu}} = \pi \cdot 4,181538 \cdot 10^{-7} \text{m}^3$$

Ahora se puede calcular el diámetro equivalente:

$$V_{\text{par}} = V_{\text{esf}}$$

$$\frac{\pi}{6} \cdot D_{\text{esf}}^3 = \pi \cdot 4,181538 \cdot 10^{-7} \text{m}^3$$

$$D_{\text{esf}} = d_e = 0,013588216 \text{ m}$$

### 3.1.2 Esfericidad, $\phi_p$

Es la relación entre la superficie que tendría una esfera del mismo volumen que la partícula y la superficie de la partícula.

$$A_{\text{esf}} = \pi \cdot D_{\text{esf}}^2$$

Por lo tanto:

$$A_{\text{esf}=V_p} = \pi \cdot d_e^2$$

Se calcula la superficie del cilindro exterior:

$$S_{\text{cil}} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h = 2 \cdot \pi \cdot 0,008 \cdot 0,008 = \pi \cdot 1,28 \cdot 10^{-4} \text{m}^2$$

Superficie semicasquete:

$$S_{\text{cas}} = \pi \cdot (a^2 + b^2)$$

$$S_{\text{cas}} = \pi \cdot (0,0015^2 + 0,008^2) = \pi \cdot 6,625 \cdot 10^{-5} \text{m}^2$$

Se le resta la superficie que ocupan los agujeros de la superficie de los semicasquetes, en total son 14 circunferencias de radio 1,7 mm

$$S_{\text{cir}} = 14 \cdot \pi \cdot 0,0017^2 = \pi \cdot 4,046 \cdot 10^{-5} \text{m}^2$$

Se le suma la superficie de los huecos cilíndricos que tiene la partícula. Para el hueco del centro se supone una altura de 11 mm y para el resto de huecos una altura de 9,18 mm.

$$S_{\text{agu}} = 2 \cdot \pi \cdot 0,0017 \cdot (0,011 + 6 \cdot 0,00918) = \pi \cdot 2,24672 \cdot 10^{-4} \text{m}^2$$

Por lo tanto, la superficie de la partícula es:

$$S_{\text{par}} = S_{\text{cil}} + 2 \cdot S_{\text{cas}} + S_{\text{agu}} - S_{\text{cir}} = \pi \cdot 4,44712 \cdot 10^{-4} \text{m}^2$$

La esfericidad es:

$$\text{Esfericidad} = \phi_p = \frac{A_{\text{esf=vp}}}{S_{\text{par}}} = \frac{\pi \cdot (0,013588216 \text{ m})^2}{\pi \cdot 4,44712 \cdot 10^{-4} \text{m}^2}$$

$$\phi_p = 0,415189$$

### 3.1.3 Diámetro efectivo, $d_p$

Es el diámetro que tendría una esfera con la misma relación área de superficie por volumen que la partícula de catalizador.

$$A_{\text{esf}} = \pi \cdot D_{\text{esf}}^2$$

$$V_{\text{esf}} = \frac{\pi}{6} \cdot D_{\text{esf}}^3$$

$$\frac{A_{\text{esf}}}{V_{\text{esf}}} = \frac{\pi \cdot D_{\text{esf}}^2}{\frac{\pi}{6} \cdot D_{\text{esf}}^3} = \frac{6}{D_{\text{esf}}}$$

Por lo tanto:

$$\frac{6}{D_{\text{esf}}} = \frac{S_{\text{par}}}{V_{\text{par}}} = \frac{\pi \cdot 4,44712 \cdot 10^{-4} \text{m}^2}{\pi \cdot 4,181538 \cdot 10^{-7} \text{m}^3}$$

$$D_{\text{esf}} = d_p = 0,00564168 \text{ m}$$

Además, puede demostrarse que:

$$d_p = \phi_p \cdot d_e$$

Por último, se calcula la superficie de área específica,  $a_v$ , que es el área accesible al catalizador por volumen de reactor.

### 3.1.4. Volumen de hueco del lecho, $\epsilon$

Para calcular la porosidad ( $\epsilon$ ), que es el volumen de hueco del lecho, se emplea la ecuación que relaciona la densidad de la pastilla de catalizador con la densidad del lecho catalítico. La densidad de la pastilla y la densidad del lecho han sido tomadas de la bibliografía.

Densidad de la partícula, $\rho_p$	1990,6 kg <sub>cat</sub> /m <sup>3</sup> <sub>cat</sub>
Densidad del lecho catalítico, $\rho_B$	1016,4 kg <sub>cat</sub> /m <sup>3</sup> <sub>reactor</sub>

**Tabla 9:** Densidades para el cálculo de la fracción hueca del lecho. (Fuente: PIÑA, J., 2003 y PEDERNA, M. N. y cols., 2003)

$$\rho_B = \rho_p(1 - \epsilon)$$

De donde se obtiene:

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_p} = 1 - \frac{1016,4}{1990,6} = 0,49$$

$$a_v = (1 - \epsilon) \cdot \frac{S_{par}}{V_{par}}$$

$$a_v = (1 - 0,49) \cdot \frac{\pi \cdot 4,44712 \cdot 10^{-4} \text{m}^2}{\pi \cdot 4,181538 \cdot 10^{-7} \text{m}^3} = 542,3915 \text{m}_{cat}^2/\text{m}_r^3$$

## 3.2 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE REFORMADO DE GAS NATURAL EN HYSYS.

### 3.2.1 Introducción

El objetivo de este apartado es simular el comportamiento de un reactor de reformado de gas natural. Para ello se va a emplear uno de los simuladores modulares más extendidos en la industria química, AspenHysys (v. 8.8), de la casa comercial Aspen Technology Inc.

Aspen HYSYS es un software informático que permite simular procesos químicos tanto en estado estacionario como dinámico. Está diseñado especialmente para la resolución de cálculos para industrias de procesos, sobre todo para la del petróleo, gas y derivados.

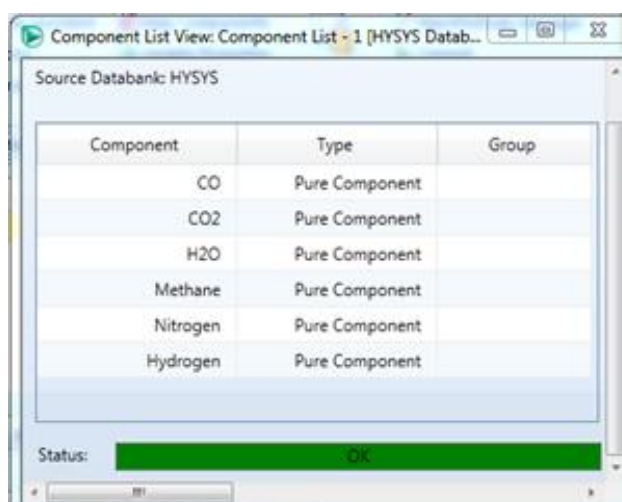
HYSYS resuelve balances de materia y energía complejos, a partir de los cuales es capaz de optimizar variables e introducir mejoras operacionales en la planta. Además, incorpora un apartado para la planificación económica y la gestión de recursos. Todo esto dentro de una interfaz interactiva que permite manipular variables de procesos y equipos de una manera relativamente sencilla.

### 3.2.2 Definición de propiedades

El programa se divide en 4 apartados: “Propiedades”, “Simulation”, “Safety Analysis” y “Energy Analysis”. Primeramente hay que definir las propiedades del sistema, para ello se accede a la sección de “Propiedades”, donde habrá que definir los componentes que participan, el paquete de propiedades y cálculos termodinámicos que mejor se adapte al sistema a estudiar y la cinética de las reacciones químicas.

Para llevar a cabo la simulación se seguirá una serie de pasos.

Se comenzará seleccionando de una lista los componentes que van a participar en el proceso, como aparece en la figura 15.



**Figura 15:** Componentes participantes en el proceso de reformado de gas natural.

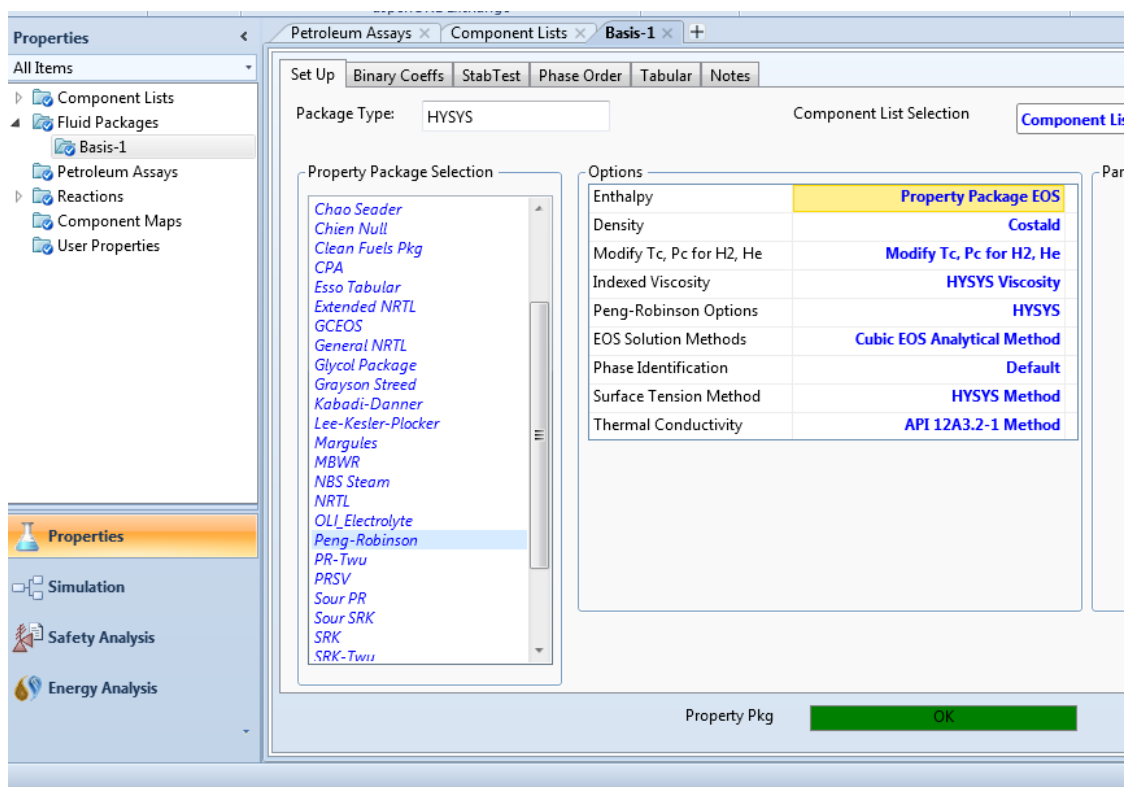
### 3.2.2.1 Paquete termodinámico

El siguiente paso tras especificar los componentes es seleccionar el paquete de propiedades y cálculos termodinámicos, también llamado paquete termodinámico.

El paquete termodinámico contiene toda la información necesaria para que el programa calcule las propiedades físicas y los coeficientes de reparto en las evaporaciones espontáneas de las corrientes, es decir, contiene toda la información, base de datos y ecuaciones termodinámicas, necesarias para el cálculo de los balances de materia y energía de los procesos químico-industriales planteados. Permite definir propiedades, componentes, componentes hipotéticos, parámetros de interacción entre compuestos, etc., en los distintos equipos de los diagramas de flujo de las plantas. Por lo que el correcto funcionamiento del programa depende de la elección acertada del paquete termodinámico

El programa trae predefinido 35 paquetes termodinámicos, de los que se seleccionará uno para nuestro proceso.

El paquete termodinámico seleccionado es Peng Robinson que se basa en una ecuación cúbica de estado, presentada más abajo y es el paquete fluido más adecuado para trabajar con hidrocarburos ligeros, como es el gas natural.



**Figura 16:** Selección del paquete termodinámico en HYSYS. Modelo elegido: Peng Robinson.

La ecuación de Peng-Robinson fue desarrollada en 1976 para cumplir una serie de objetivos:

1. Los parámetros de la ecuación debían de poder ser expresados en función de las propiedades críticas y el factor acéntrico del compuesto.
2. Cerca del punto crítico, el modelo debía ser razonadamente preciso, en particular para los cálculos del factor de compresibilidad de los gases y la densidad de los líquidos.
3. Sobre las interacciones binarias, las reglas de mezclado no debían emplear más que un parámetro. Este debía de ser independiente de la presión, temperatura y composición de la mezcla.
4. La ecuación desarrollada debía de servir para todos los cálculos de todas las propiedades de los fluidos en procesos naturales de gases.

Las ecuaciones que componen el modelo matemático de Peng-Robinson son las siguientes:

$$P = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a \cdot \alpha}{V_m^2 + 2 \cdot b \cdot V_m - b^2}$$

En donde:

$$a = \frac{0,45723553 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{0,07779607 \cdot R \cdot T_c}{P_c}$$

$$\alpha = \left(1 + (0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2) \cdot (1 - T_r^{0,5})\right)^2$$

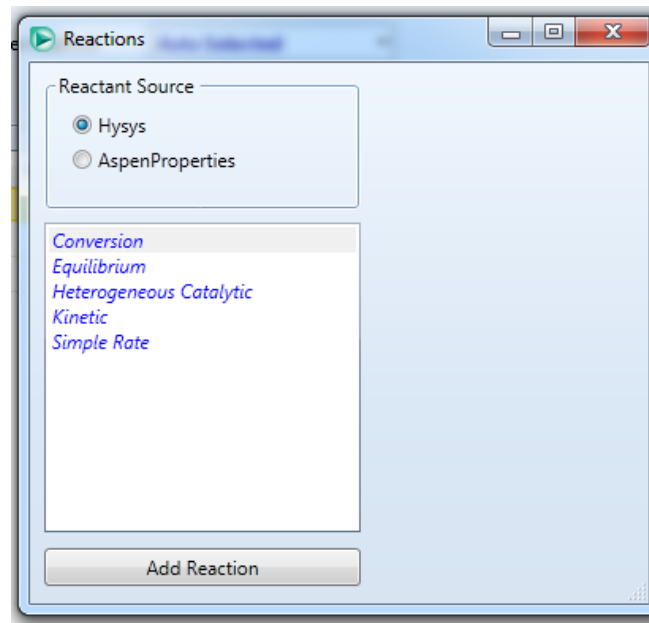
$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$R = 8,314172 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ , es la constante de los gases ideales.

$\omega$ : es el factor acéntrico del compuesto.

### 3.2.2.2 Configuración cinética

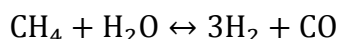
Para introducir las ecuaciones cinéticas en HYSYS, se accede al apartado de reacciones y se añaden las tres reacciones principales que van a darse dentro del reactor de reformado. Todas ellas son del tipo catalíticas heterogéneas.



**Figura 17:** Tipos de reacciones en Hysys.

### 3.2.2.2.1 Reacción de Reformado de Metano

Es la reacción de reformado de metano con vapor de agua.

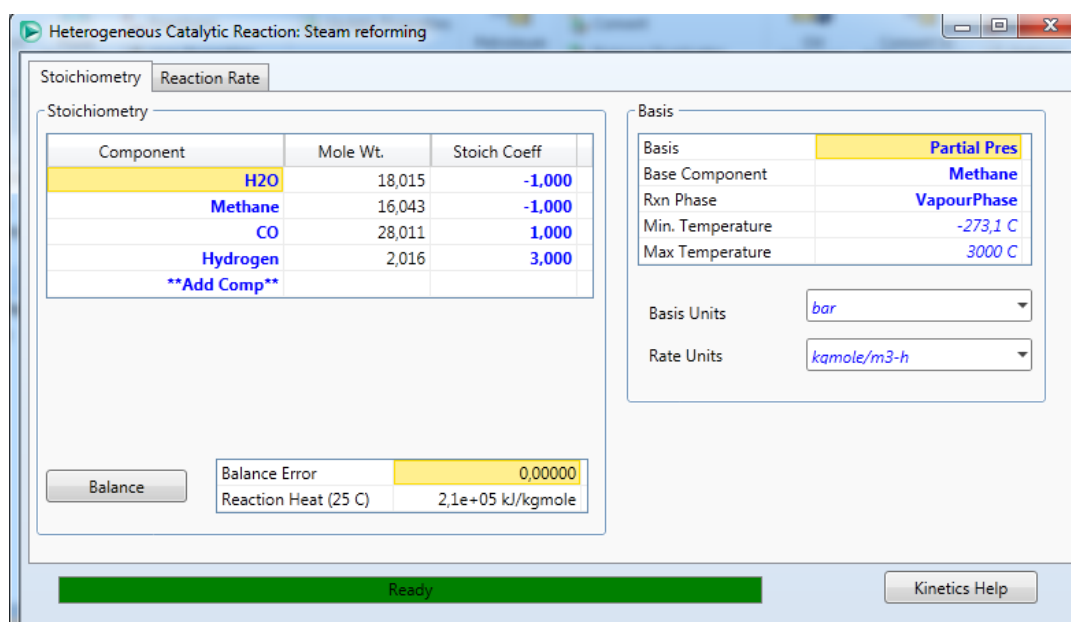


Su cinética está representada por la siguiente ecuación que fue propuesta por Xu & Froment, 1989.

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{\text{H}_2}^{2,5}} \cdot \left( p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_1} \right)}{(\text{DEN})^2}$$

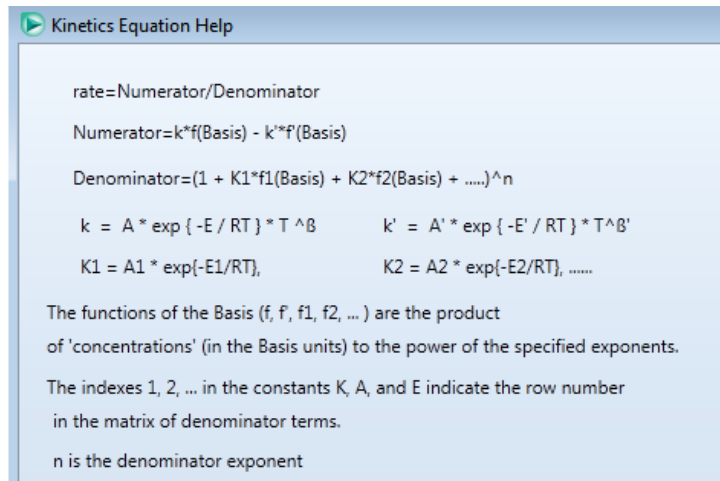
$$\text{DEN} = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

Para que la cinética de la reacción esté definida en el programa, hay que introducir su estequiometría y su ecuación cinética de modo que se adapte al formato de ecuación que el programa solicita, como puede verse en la figura 18.



**Figura 18:** Estequiometría de la reacción de reformado de metano con vapor de agua.





**Figura 19:** Formato de ecuación cinética heterogénea en HYSYS.

Se reescribe la ecuación cinética, dividiéndola en numerador y denominador para que encaje con el formato que el programa solicita.

$$\text{Numerador} = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2,5}} \cdot \left( p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1} \right)$$

$$\text{Numerador} = k_1 p_{H_2}^{-2,5} p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{k_1}{K_1} p_{H_2}^{0,5} p_{CO}$$

Se llama a  $\frac{k_1}{K_1} = k'_1$

Y el numerador queda como: Num =  $k_1 \cdot f(\text{basis}) - k'_1 \cdot f'(\text{basis})$

La ecuación de velocidad que proporciona Xu & Froment tiene de unidades  $\frac{\text{kmol}}{\text{kg cat} \cdot \text{h}}$  y las unidades del programa son  $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$ , es por ello que hay que utilizar factores de conversión para pasar de masa de catalizador a volumen de reactor.

Si se observa la ecuación de velocidad, se ve que está multiplicada por la constante cinética de reacción  $k_1$ , cuyo valor es proporcionado por los autores de la ecuación cinética y es:

$$k_1 = 4,225 \cdot 10^{15} \cdot \exp \left( \frac{-240,1 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}}{RT} \right) \left[ \frac{\text{kmol} \cdot \text{bar}^2}{\text{kg cat} \cdot \text{h}} \right]$$

Por lo que para cambiar las unidades de velocidad de reacción basta con cambiar las unidades de  $k_1$ . Como es del tipo  $k_1 = A(k_1) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ , sólo habrá que convertir las unidades de  $A(k_1)$ .

$$A(k_1) = 4,225 \cdot 10^{15} \frac{\text{kmol} \cdot \text{bar}^{\frac{1}{2}}}{\text{kg cat} \cdot \text{h}}$$

Es sabido que las reacciones catalíticas heterogéneas ocurren sobre la superficie efectiva del catalizador sólido que se esté empleando, es por ello, que el primer paso en el acomodamiento de la constante de velocidad es pasar de superficie por masa de catalizador empleado por Xu & Froment en su estudio de cinética, a superficie por masa de catalizador empleado en el presente trabajo. Para ello, se emplea la BET de ambos catalizadores. En la memoria descriptiva, se explica que es la BET de un catalizador y su fundamento. Una vez que se tienen las unidades de masa del catalizador que interesa se transforma a volumen de reactor a través de la densidad aparente del lecho catalítico ( $1016,4 \text{ kg/m}^3$ ).

	Xu and Froment	R-67-7H
BET-surface área	$58 \frac{\text{m}^2}{\text{g catalizador}}$	$12 - 20 \frac{\text{m}^2}{\text{g catalizador}}$

**Tabla 10:** Superficie BET de catalizador industrial empleado por Xu & Froment, 1989 y del catalizador R-67-7H empleado en el presente trabajo. (Fuente: PIÑA J., 2003)

La BET del catalizador R-67-7H oscila entre dos valores, se emplea el valor medio, de  $16 \frac{\text{m}^2}{\text{g catalizador}}$  para realizar los cálculos.

$$A(k_1) = 4,225 \cdot 10^{15} \frac{\text{kmol} \cdot \text{bar}^{\frac{1}{2}}}{\text{kg cat} \cdot \text{h}} \cdot \frac{16 \frac{\text{m}^2}{\text{g catalizador}}}{58 \frac{\text{m}^2}{\text{g catalizador}}} \cdot 1016,4 \frac{\text{kg catalizador}}{1 \text{ m}^3 \text{ reactor}}$$

Por lo que  $k_1 = 1,1846 \cdot 10^{18} \cdot e^{\left(\frac{-240,1\text{KJ/mol}}{RT}\right)} \left[ \frac{\text{kmol} \cdot \text{bar}^{\frac{1}{2}}}{\text{m}^3 \text{ reactor} \cdot \text{h}} \right]$

El siguiente paso es obtener  $k'_1 = \frac{k_1}{K_1}$

Para ello se emplea la constante de adsorción reportada por De Groote and Froment, 1995:

$$K_1 = 10^{\left(13,076 - \frac{11650}{T}\right)} \quad [\text{bar}^2]$$

El siguiente paso es pasar de base 10 a base e.

$$\ln K_1 = \frac{\log K_1}{\log e} = \frac{13,076 - \frac{11650}{T}}{\log e} = \frac{13,076}{\log e} - \frac{11650}{\log e T}$$

Por lo que:

$$K_1 = 1,19124 \cdot 10^{13} \cdot e^{\left(\frac{-266825,1163}{T}\right)} [\text{bar}^2]$$

Se multiplica arriba y abajo del exponencial por la constante de los gases ideales

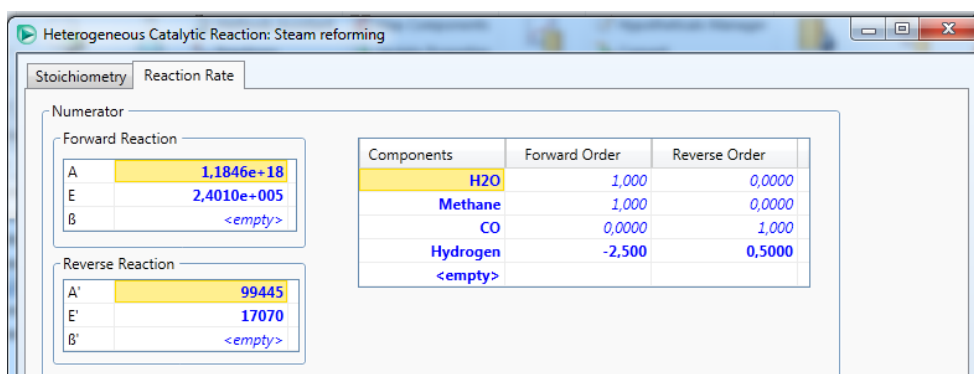
$$R = 0.008314172 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$$

$$K_1 = 1,19124 \cdot 10^{13} \cdot e^{\left(\frac{-266825,1163 \cdot R}{R \cdot T}\right)} [\text{bar}^2]$$

Ahora se puede realizar la operación  $k'_1 = \frac{k_1}{K_1}$

$$k'_1 = \frac{k_1}{K_1} = 9,9445 \cdot 10^4 \cdot e^{\left(\frac{-17,07 \text{ kJ/mol}}{R \cdot T}\right)} \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ reactor} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}^{\frac{3}{2}}} \right]$$

Con esto, ya está el numerador de la ecuación cinética definido.



**Figura 20:** Numerador ecuación cinética reformado de metano en HYSYS.

El denominador se completa con las constantes de adsorción proporcionadas por Xu & Froment para cada componente. Es válido para las tres ecuaciones cinéticas.

$$\text{DEN} = 1 + K_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4}p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2}^{-1}$$

En la que:

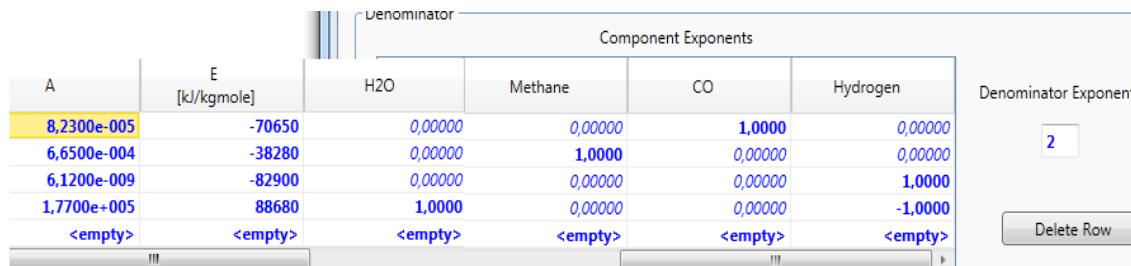
$$K_{\text{CO}} = 8,23 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{70650 \text{ kJ/kmol}}{RT}\right) \left[\frac{1}{\text{bar}}\right]$$

$$K_{\text{CH}_4} = 6,65 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{38280 \text{ kJ/kmol}}{RT}\right) \left[\frac{1}{\text{bar}}\right]$$

$$K_{\text{H}_2} = 6,12 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{82900 \text{ kJ/kmol}}{RT}\right) \left[\frac{1}{\text{bar}}\right]$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,77 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-88680 \text{ kJ/kmol}}{RT}\right) [\text{Adimensional}]$$

Quedando el apartado de denominador como se puede ver en la siguiente figura:



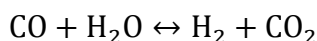
A	E [kJ/kgmole]	H2O	Methane	CO	Hydrogen	Denominator Exponent
8,2300e-005	-70650	0,00000	0,00000	1,0000	0,00000	2
6,6500e-004	-38280	0,00000	1,0000	0,00000	0,00000	
6,1200e-009	-82900	0,00000	0,00000	0,00000	1,0000	
1,7700e+005	88680	1,0000	0,00000	0,00000	-1,0000	
<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	

**Figura 21:** Denominador en HYSYS de las tres ecuaciones cinéticas reportadas por Xu & Froment.

Para las demás reacciones se procede del mismo modo, por lo que la explicación será más breve.

### 3.2.2.2 Reacción de Water Gas Shift

La siguiente reacción que se añade al simulador es la reacción de desplazamiento de gas de agua, que se nombra como “Water Gas Shift”.



Es del tipo catalítica heterogénea y su cinética está representada por la siguiente ecuación que fue propuesta por Xu & Froment, 1989.

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{\text{H}_2}} \cdot \left( p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{K_2} \right)}{(\text{DEN})^2}$$

Para esta ecuación se realizan los mismos pasos que con la primera, quedando el numerador del siguiente modo:

$$\text{Numerador} = k_2 \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2}^{-1} - \frac{k_2}{K_2} \cdot p_{\text{CO}_2}$$

Para obtener las unidades deseadas de  $k_2$  se realizan los mismos pasos que con  $k_1$ , obteniéndose:

$$A(k_2) = 1,995 \cdot 10^6 \frac{\text{kmol}}{\text{kg cat} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \cdot \frac{16 \frac{\text{m}^2}{\text{g catalizador}}}{58 \frac{\text{m}^2}{\text{g catalizador}}} \cdot 1016,4 \frac{\text{kg catalizador}}{1 \text{ m}^3 \text{ reactor}}$$

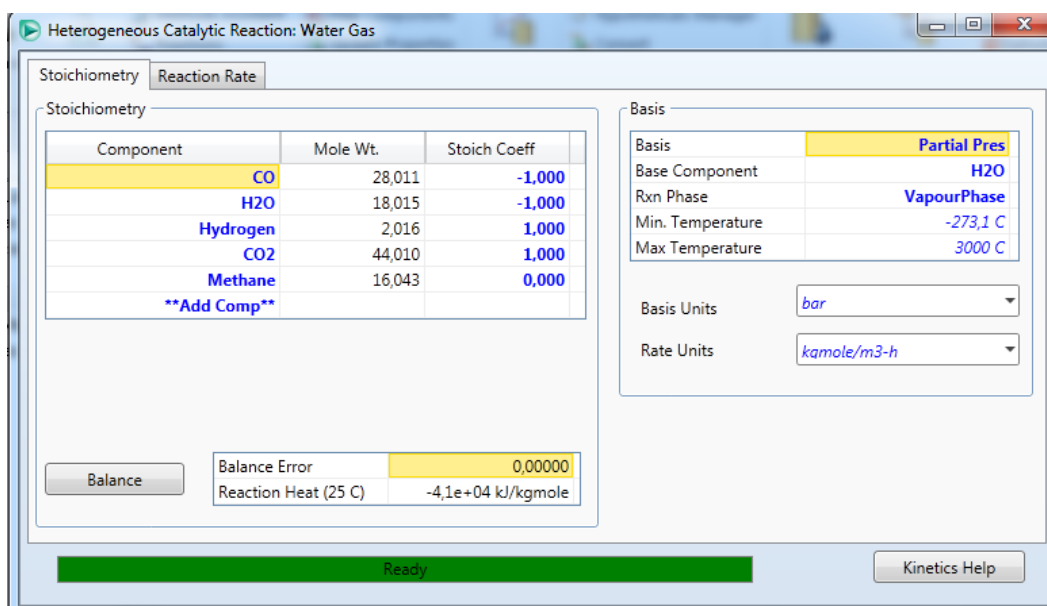
$$k_2 = 5,5937 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{-67,13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{RT}\right) \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ reactor} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}}\right]$$

Se calcula  $k'_2 = \frac{k_2}{K_2}$ , del mismo modo que se hizo antes.

$$K_2 = 10^{\left(\frac{1910}{T} - 1,784\right)} \quad [\text{Adimensional}]$$

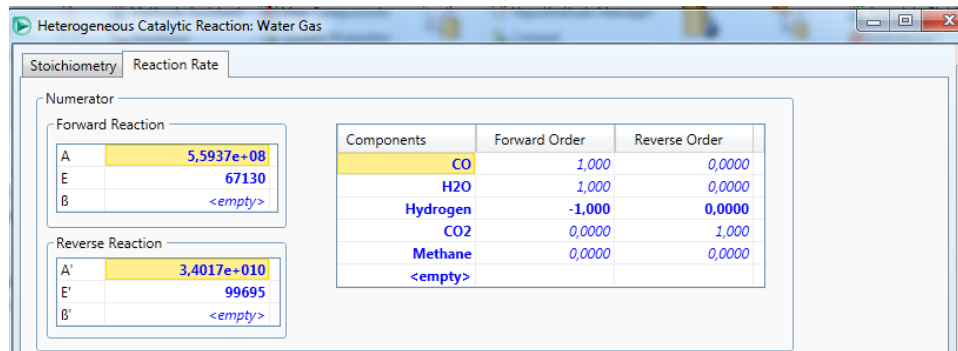
$$k'_2 = 3,4017 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-99,695 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ reactor} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}}\right]$$

Se introducen los datos en el simulador, quedando del siguiente modo:



**Figura 22:** Estequiometría de la reacción de desplazamiento de gas de agua.

El siguiente paso es configurar la velocidad de reacción, añadiendo los parámetros cinéticos calculados antes.

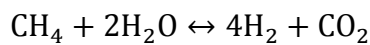


**Figura 23:** Numerador ecuación cinética de desplazamiento de gas de agua en HYSYS.

El denominador es el mismo que en la reacción de reformado de metano.

### 3.2.2.2.3 Reacción dependiente

La última reacción que participa en el reactor es una reacción que es una suma de las otras dos, pero que posee ecuación cinética propia. Se le llama "Dependent". Se modela del mismo modo que las dos anteriores.



$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{\text{H}_2}^{3,5}} \cdot \left( p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2}}{K_3} \right)}{(\text{DEN})^2}$$

$$\text{Numerador} = k_3 p_{\text{H}_2}^{-3,5} p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{k_3}{K_3} p_{\text{H}_2}^{0,5} p_{\text{CO}_2}$$

Por lo que se llama a  $\frac{k_3}{K_3} = k'_3$

Para obtener las unidades deseadas de  $k_3$  se realizan los mismos pasos que con  $k_1$  y con  $k_2$ .

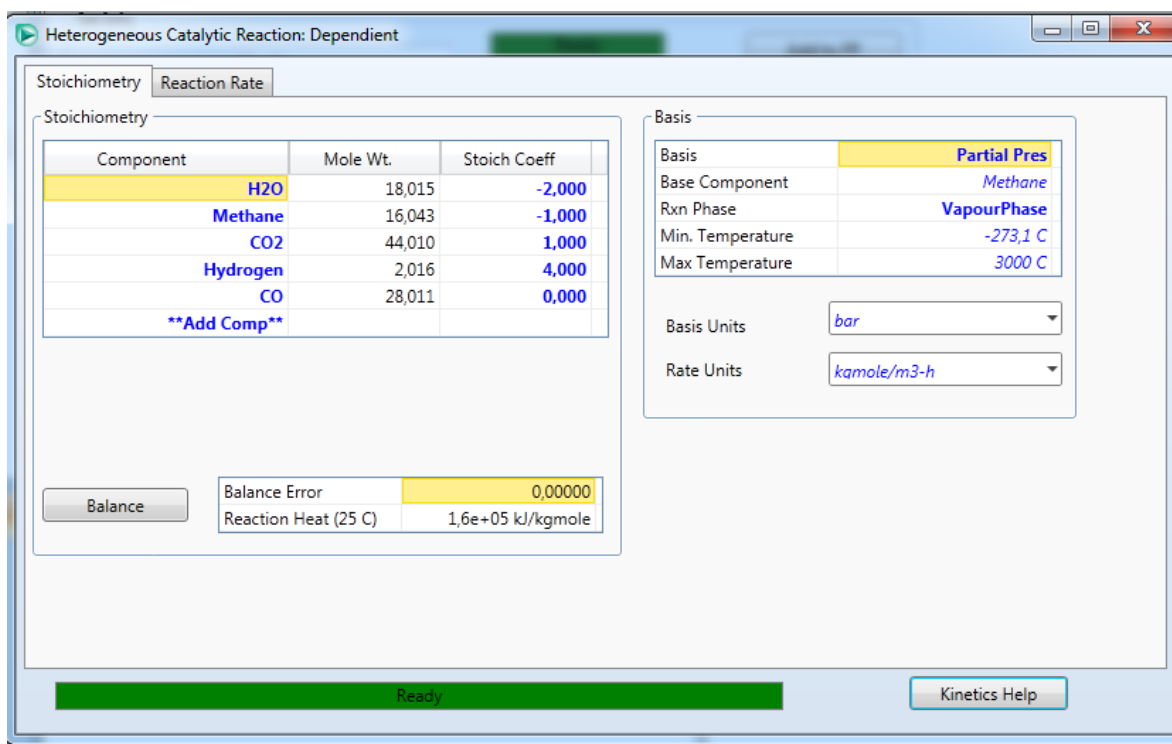
$$A(k_3) = 1,020 \cdot 10^{15} \frac{\text{kmol} \cdot \text{bar}^{\frac{1}{2}}}{\text{kg cat} \cdot \text{h}} \cdot \frac{16 \frac{\text{m}^2}{\text{g catalizador}}}{58 \frac{\text{m}^2}{\text{g catalizador}}} \cdot 1016,4 \frac{\text{kg catalizador}}{1 \text{ m}^3 \text{ reactor}}$$

$$k_3 = 2,8599 \cdot 10^{17} \cdot \exp\left(\frac{-243,9 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \left[ \frac{\text{kmol} \cdot \text{bar}^{\frac{1}{2}}}{\text{m}^3 \text{ reactor} \cdot \text{h}} \right]$$

Ahora se calcula  $k'_3 = \frac{k_3}{K_3}$

En donde  $K_3 = K_1 K_2 = 10^{\left(\frac{-9740}{T} + 11,292\right)} \quad [\text{bar}^2]$

Por lo que  $k'_3 = 1,460 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-57,43658 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ reactor} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}^2} \right]$



The screenshot shows the 'Heterogeneous Catalytic Reaction: Dependent' window with the 'Stoichiometry' tab selected. It contains a table for stoichiometry, a 'Basis' section, and a 'Balance' section.

Component	Mole Wt.	Stoich Coeff
H2O	18,015	-2,000
Methane	16,043	-1,000
CO2	44,010	1,000
Hydrogen	2,016	4,000
CO	28,011	0,000
**Add Comp**		

**Basis**

Basis	Partial Pres
Base Component	Methane
Rxn Phase	VapourPhase
Min. Temperature	-273,1 C
Max Temperature	3000 C

**Balance**

Balance Error	0,00000
Reaction Heat (25 C)	1,6e+05 kJ/kgmole

Figura 24: Estequiometria de la reacción dependiente.

El apartado de velocidad de reacción queda:

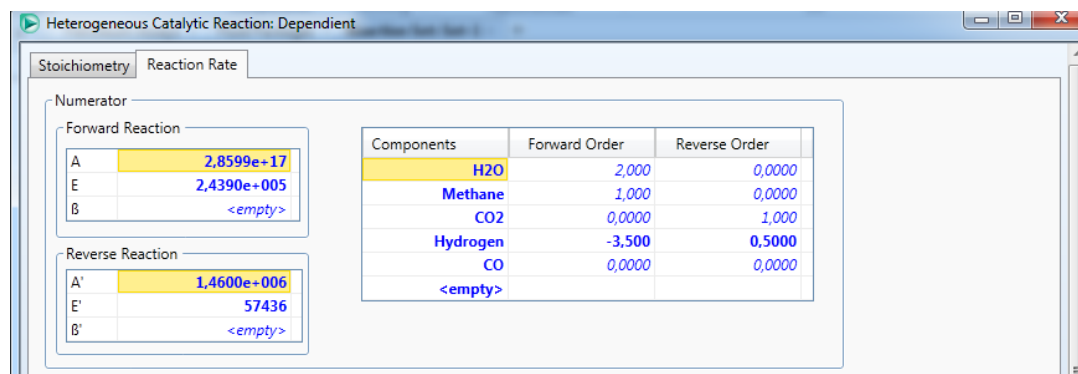


Figura 25: Numerador de la reacción dependiente en HYSYS.

La cinética del reformado de metano con vapor de agua ya está configurada en HYSYS y las ecuaciones cinéticas de las tres reacciones forman parte de un conjunto de ecuaciones que habrá que añadir más adelante al reactor. El paquete termodinámico seleccionado previamente, se le es asociado a dicho conjunto, quedando así definidas las propiedades del sistema.

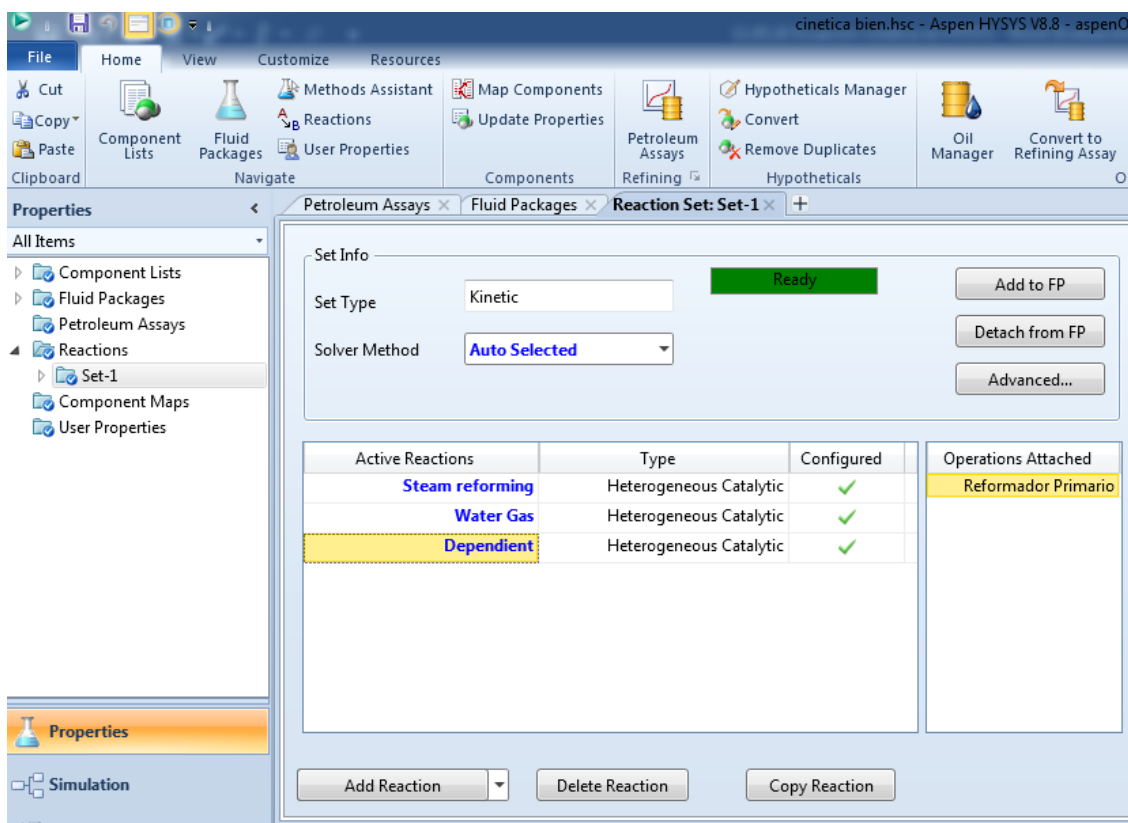


Figura 26: Reacciones implicadas en el proceso de reformado de metano con vapor de agua.



### 3.2.3 Entorno de simulación

Para la simulación del proceso de reformado de gas natural, el primer paso es definir las corrientes de materia prima que van a entrar en el proceso. Las dos corrientes serán agua, tomada de la red de abastecimiento local de agua y gas natural, que lo surtirá la compañía gas natural Fenosa.

La composición molar del gas natural en el presente trabajo se estima a partir de las especificaciones de calidad que debe cumplir cualquier gas que entre en el sistema gasista español, tomada del Boletín oficial del Estado. A partir de estos parámetros máximos y mínimos se supone una composición del gas natural muy cercana a la real. En la siguiente tabla se expone la composición del gas.

Componente	Fracción molar
CH <sub>4</sub>	0,95
H <sub>2</sub>	0,0197702
CO <sub>2</sub>	0,0106178
CO	0,01
N <sub>2</sub>	0,009612

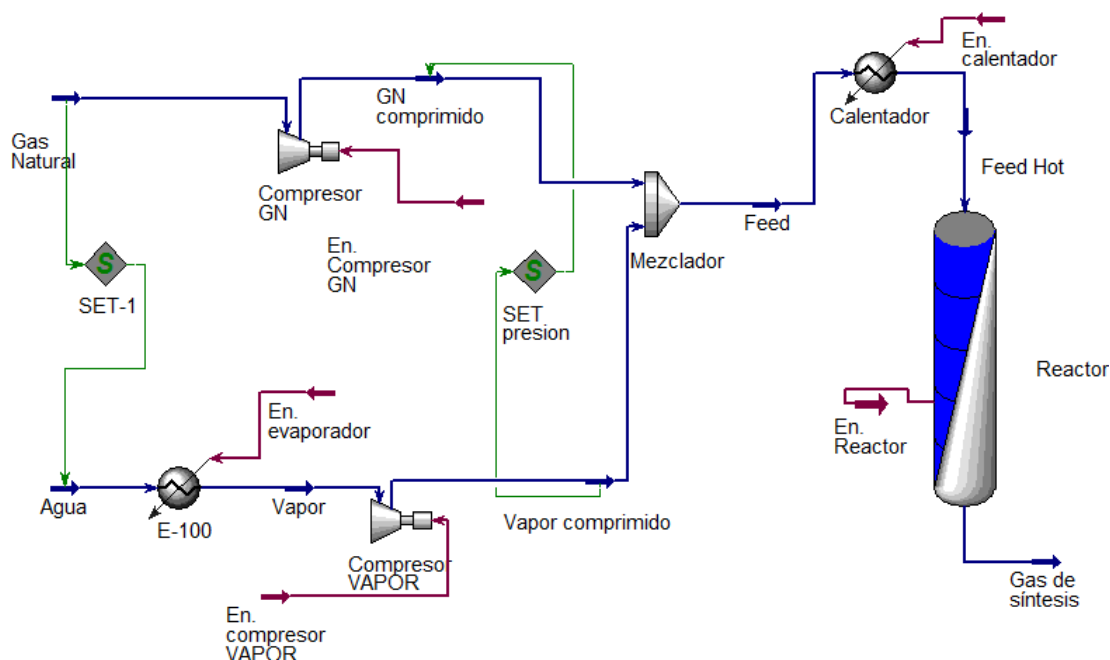
**Tabla 11:** Composición gas natural.

Para la simulación, en la que se pretende encontrar las condiciones óptimas para los parámetros de operación, se tomará un caudal molar de gas natural de 2560,4 kmol/h, que es un valor que está dentro del rango típico que emplean los reformadores industriales.

El caudal de agua de alimentación, será uno de los parámetros de operación a determinar y será proporcional al caudal de gas natural. Para ello se implementará en el simulador la función lógica SET que va a relacionar la corriente de gas natural con la de agua.

El esquema del proceso que se va a simular aparece en la figura de abajo. A continuación, se van a describir brevemente los equipos empleados y su función, pero el trabajo se va a centrar en optimizar las variables de operación para obtener la máxima conversión de metano y la máxima cantidad de hidrógeno en el gas de síntesis con el menor consumo de energía global. El elemento que se

va a estudiar más a fondo será el reactor catalítico, del que se hará un análisis más exhaustivo.



**Figura 27:** Diagrama de proceso de reformado de gas natural con vapor de agua.

### 3.2.4 Descripción del proceso

El gas natural y el vapor de agua son suministrados al proceso a una temperatura de 25 °C y 100 kPa. El agua es evaporada y comprimida. El gas natural, al igual que el agua, se comprime hasta la presión de entrada al reactor. Se regula que la presión del gas natural y del vapor sean iguales y se mezclan para dar lugar al gas que se alimentará al reactor. Este gas se precalienta en un intercambiador de calor para que cuando entre al reactor la temperatura sea mayor. Con una temperatura más alta en la entrada se favorece la cinética, especialmente, teniendo en cuenta que es en el principio del reactor donde la concentración de reactivos es mayor. Con ello se consigue, que no haya que proporcionar tanta energía al mismo, logrando así, además de disminuir la energía consumida, disminuir el tamaño del equipo.

La composición del gas de síntesis que se obtiene en el proceso y la energía consumida en el mismo va a depender de varias variables que son las que van a ser optimizadas. Estas son:

- Relación molar vapor/metano.

- Temperatura de entrada de la alimentación al reactor.
- Presión de entrada de la alimentación al reactor.
- Longitud de los tubos del reactor.
- Diámetro interno de los tubos del reactor.
- Número de tubos
- Temperatura de salida del gas de síntesis.

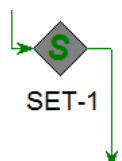
Se definen brevemente todos los elementos que aparecen en el diagrama de proceso excepto el reactor, del que se va a dar una descripción más detallada.

### Corriente de masa:



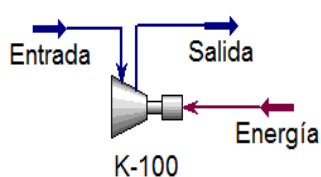
Este símbolo indica un flujo de materia. Es necesario aportar información sobre su Presión, Temperatura, Composición y caudal.

### Función SET:



La operación lógica SET se emplea para fijar el valor de una variable de proceso función del valor de otra. En el caso de la simulación de estudio se emplea en dos ocasiones: para relacionar el flujo molar de gas natural con el de agua y para que las presiones de vapor y del gas natural sean iguales cuando se comprimen dichas corrientes.

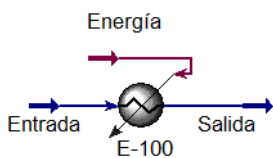
### Compresor:



El compresor se emplea para aumentar la presión y desplazar fluidos compresibles, como son gases y vapores. Para que el compresor esté perfectamente definido hay que asignarle dos corrientes de materia (entrada y salida) y una energética, que representa el consumo. El único parámetro que debe indicársele es la presión a la que se desea que salga el gas, la diferencia de presión entre la entre entrada y salida o la energía aportada al compresor. Conocida una de ellas, calcula las otras dos en función de las condiciones de operación del compresor. En esta simulación se emplean dos, uno para comprimir el gas natural y otro para comprimir el vapor. En el trabajo se busca ver cuanta energía se consume en la compresión, por ello, se hace una simplificación de la realidad. Si se llevara a cabo la operación en una planta de

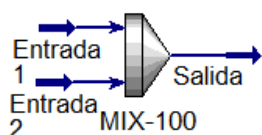
reformado habría que emplear varios compresores en serie para lograr el aumento de presión que se realiza.

### Calentador:



La función del calentador es aumentar la temperatura de una corriente, que puede ser un gas o un líquido. Es la forma más simple de simular un cambiador de calor sin entrar en detalle, puesto que no es el objetivo inicial de este trabajo. Hay que proporcionarle la corriente de entrada y las condiciones de salida como son la caída de presión y la temperatura de salida. La corriente de energía muestra que cantidad hay que proporcionarle para lograr dichas condiciones.

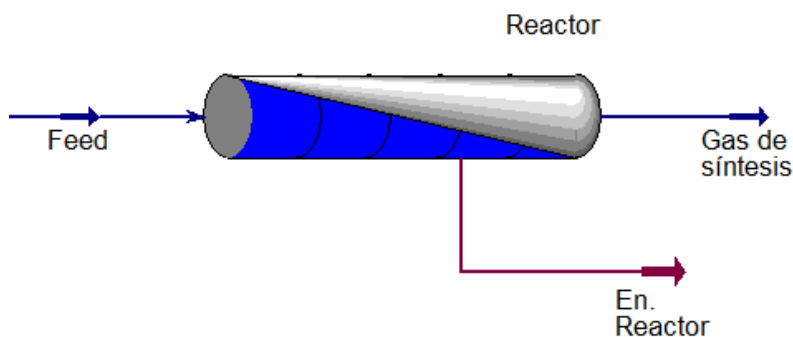
### Mezclador:



La operación de mezclado combina dos o más corrientes de entrada para producir una única corriente de salida. Si se le proporciona las propiedades de todas las corrientes de entrada (presión, temperatura y composición), las propiedades de la corriente de salida son calculadas automáticamente.

### 3.2.5 Reactor flujo pistón (PRF)

El reactor que se va a simular es un reactor catalítico heterogéneo, dentro del que se van a dar un conjunto de reacciones muy endotérmicas que precisan una temperatura muy alta. El gran aporte energético que el reactor necesita se le suministra en forma de llama mediante la combustión de gas natural.



**Figura 28:** Reactor flujo pistón en HYSYS.

En un lecho fijo catalítico, puede asumirse que el gas circula a través del mismo en flujo pistón. Por ello, se emplea este tipo de modelo de reactor para su simulación, lo que supone que la corriente es radialmente isotrópica (sin gradientes de masa ni energía) y que el mezclado axial es insignificante.

De este modo, la variación concentración, y por tanto, la de la velocidad de reacción, se producirá exclusivamente a lo largo de la dirección axial.

Para obtener la solución del reactor (perfiles axiales de composición, temperaturas, etc.), el software divide el reactor en varios subvolúmenes, en concreto se divide en 20, por defecto. En cada uno de esos subvolúmenes, la velocidad de reacción se considera que es espacialmente uniforme. Un balance molar en uno de esos subvolúmenes,  $j$ :

$$F_{j0} - F_j + \int_V r_j dV = \frac{dN_g}{dt}$$

Como la velocidad de reacción se considera espacialmente uniforme en cada subvolumen, el tercer término se reduce a  $r_j V$ . En estado estacionario, el lado derecho de este balance es igual a 0, y la ecuación queda reducida a:

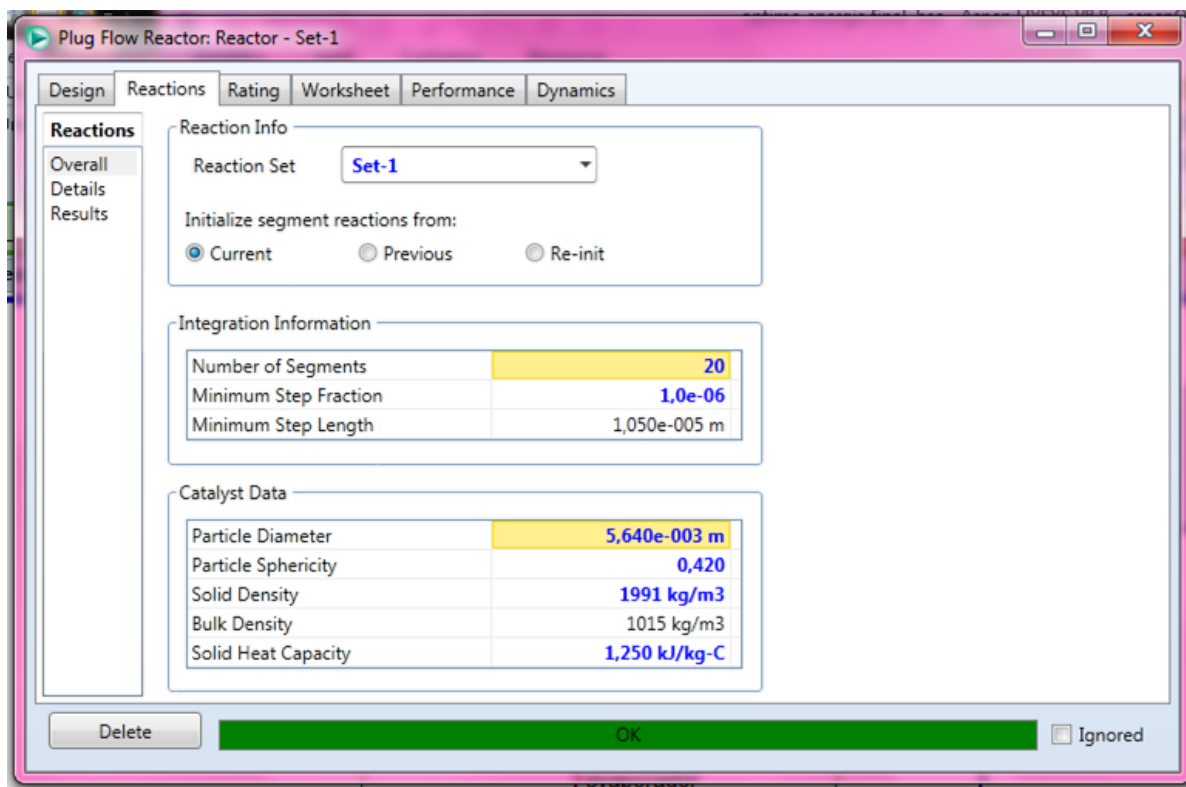
$$F_j = F_{j0} + r_j V$$

Es decir, se modela el flujo pistón como una batería de reactores mezcla completa en serie.

Para que el reactor flujo pistón del simulador sea un reactor catalítico heterogéneo hay que proporcionarle la siguiente información:

- Corriente de entrada: corresponde a la corriente de salida del mezclador.
- Conjunto de reacciones que se producen en el mismo. Ya introducidas en la sección “Definición de propiedades”.
- Propiedades del catalizador:
  - Diámetro equivalente y esfericidad de las partículas de catalizador. Determinados en la sección de “caracterización de catalizador”.
  - Densidad del sólido catalítico. Tomada de la propiedades aportadas por la casa comercial del catalizador seleccionado.

- Capacidad calorífica del sólido catalítico. Dado que el catalizador está conformado en más de un 70% por alúmina, adoptaremos como aproximación la capacidad calorífica de este compuesto a 900 °C (temperatura aproximada de reacción), cuyo valor es de 1,25 kJ/kg·°C y ha sido tomada de la web *Advanced Energy Technology Group. Center for Energy Research. UC San Diego. General Properties Aluminium Oxide.*



**Figura 29:** Configuración conjunto de reacciones y propiedades del catalizador en reactor flujo pistón.

Es importante recordar la configuración del reactor, que consiste en un conjunto de tubos, todos iguales, cuyas dimensiones y cantidad son unos de los parámetros a optimizar por el programa. Dentro de cada tubo hay un lecho fijo de pastillas de catalizador colocadas al azar.

En la pestaña “Rating” aparecen los parámetros necesarios para definir el dimensionado del reactor.

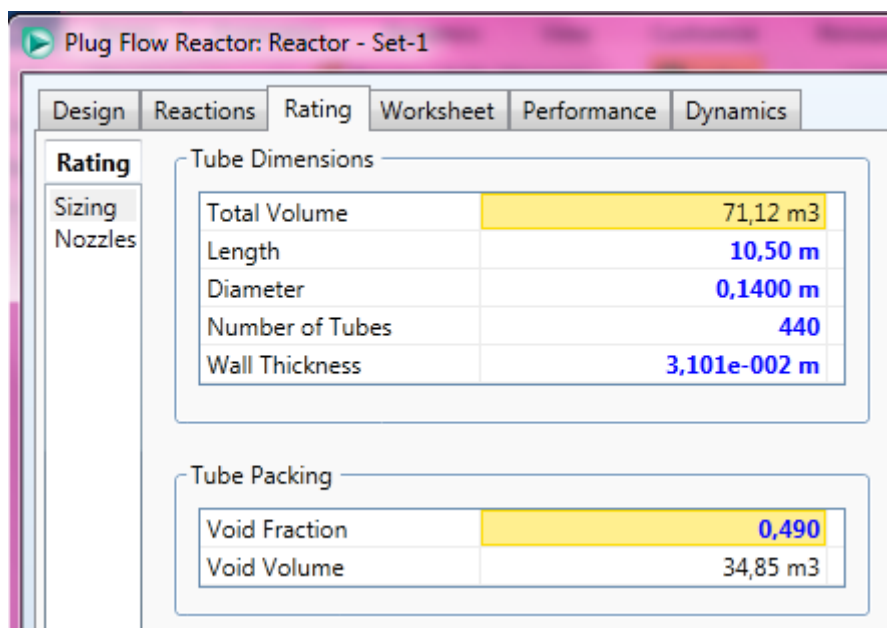


Figura 30: Pestaña “Rating” del reactor tubular.

Entre ellos:

- Número, longitud y diámetro de los tubos, a optimizar.
- Espesor de la pared de los tubos, que se determinará una vez realizada la optimización.
- Fracción hueca del lecho, calculada en el apartado 1.4.

La energía que hay que proporcionar al reactor, la calcula el simulador a partir de la temperatura de salida de los productos del mismo, parámetro que también será optimizado.

### 3.2.7.1 Pérdida de carga:

La pérdida de carga a través del reactor es calculada a mediante la ecuación de Ergun. Su valor depende del caudal de gas, geometría del catalizador y de la longitud, diámetro y número de tubos que componen el reactor multitubular. La pérdida de carga debe estar comprendida entre 1,5 y 5 bar, aunque un valor tan alto no se recomienda por cuestiones de seguridad. Es un parámetro que habrá que tener en cuenta a la hora de seleccionar la geometría de los tubos

La ecuación de Ergun que Aspen lleva implementada es la siguiente:

$$\frac{\Delta P \cdot g}{L} \cdot \frac{\phi_p}{\rho_g} \cdot \frac{d_p}{u} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon} = \frac{150(1 - \varepsilon) \cdot \mu_g}{\phi_p \cdot d_p \cdot u \cdot \rho_g} + 1,75$$

En la que  $\Delta P$  es la caída de presión a través del reactor,  $g$  es la constante de la fuerza de la gravedad,  $L$  es la longitud del tubo,  $\phi_p$  es la esfericidad de la partícula de catalizador,  $\rho_g$  es la densidad del gas que atraviesa el lecho,  $d_p$  es el diámetro de partícula equivalente,  $u$  es la velocidad del gas,  $\varepsilon$  es la fracción de huecos del lecho y  $\mu_g$  la viscosidad del gas.

En reactores catalíticos heterogéneos, es esencial para una buena operación que el caudal de gas se distribuya uniformemente por todo el reactor. Para ello es necesario una pérdida de carga pequeña durante el proceso. Esta pérdida de presión, si es muy grande, causa que las presiones parciales de los reactivos en fase gaseosa se vuelvan no uniformes, afectando al rendimiento del reactor. Además, una gran pérdida de carga lleva consigo un alto coste de bombeo de los productos cuando abandonan el reactor.

En reactores multitubulares, como el que tenemos en este trabajo, este problema se acentúa, puesto que, al haber muchos tubos con relleno catalítico colocado al azar, no hay certeza de que en todos los tubos el fluido circule por igual. Por lo tanto, hay diferentes caídas de presión en los tubos. Las diferencias resultantes en la presión, pueden descontrolar la reacción peligrosamente en los tubos donde la caída de presión es mayor y el rendimiento es menor. Es por ello que este parámetro tiene que estar bien acotado.

### **3.3. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE REFORMADO**

El objetivo de la optimización se centra en determinar las condiciones óptimas de operación que maximicen la conversión de metano y la fracción molar en base seca de hidrógeno en el gas de síntesis con el menor consumo posible de energía. Todo ello, dentro de los límites permisibles de operación, especialmente de presión y temperatura. Mientras que la temperatura deberá encontrarse por debajo del límite que permita el material de construcción del reactor, la pérdida de presión en el mismo debe encontrarse entre 150 y 500 kPa por cuestiones de seguridad. (Fuente: BLYTHE, B. M. & SAMPSON, R. W, 1980).

Para ello se empleará el optimizador del simulador HYSYS.



### 3.3.1 Ecuaciones empleadas para determinar la conversión de metano y la fracción molar en base seca de hidrógeno

La conversión del metano es la relación entre la cantidad de metano que entra en el reactor y la cantidad de metano que sale del mismo, es un indicador del grado de avance de la reacción y se calculará mediante la siguiente ecuación:

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^{GN} - F_{CH_4}^{GS}}{F_{CH_4}^{GN}} \cdot 100$$

La cantidad de hidrógeno generada en el proceso de reformado puede medirse mediante su fracción molar en base seca, ya que, no tiene sentido contemplar el agua empleada en el reformado porque puede ser eliminada fácilmente tras salir del mismo. La fracción molar en base seca se calculará mediante la siguiente ecuación

$$X_{H_2} = \frac{F_{H_2}^{GS}}{F_{GS} - F_{H_2O}^{GS}} \cdot 100$$

En ambas se emplea el caudal molar de los componentes en kmol/h.

### 3.3.2 Principales variables del proceso.

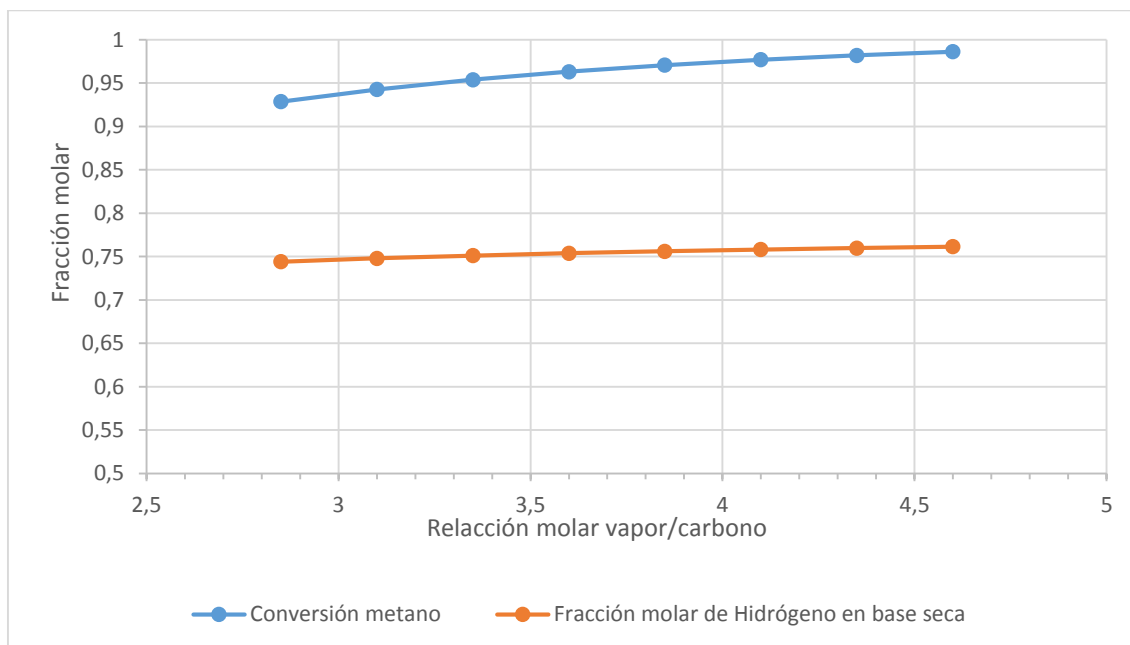
Las principales variables que intervienen en el proceso de reformado y que se van a modificar para su optimización, se exponen a continuación.

#### 3.3.2.1 Relación molar vapor/gas natural en la alimentación

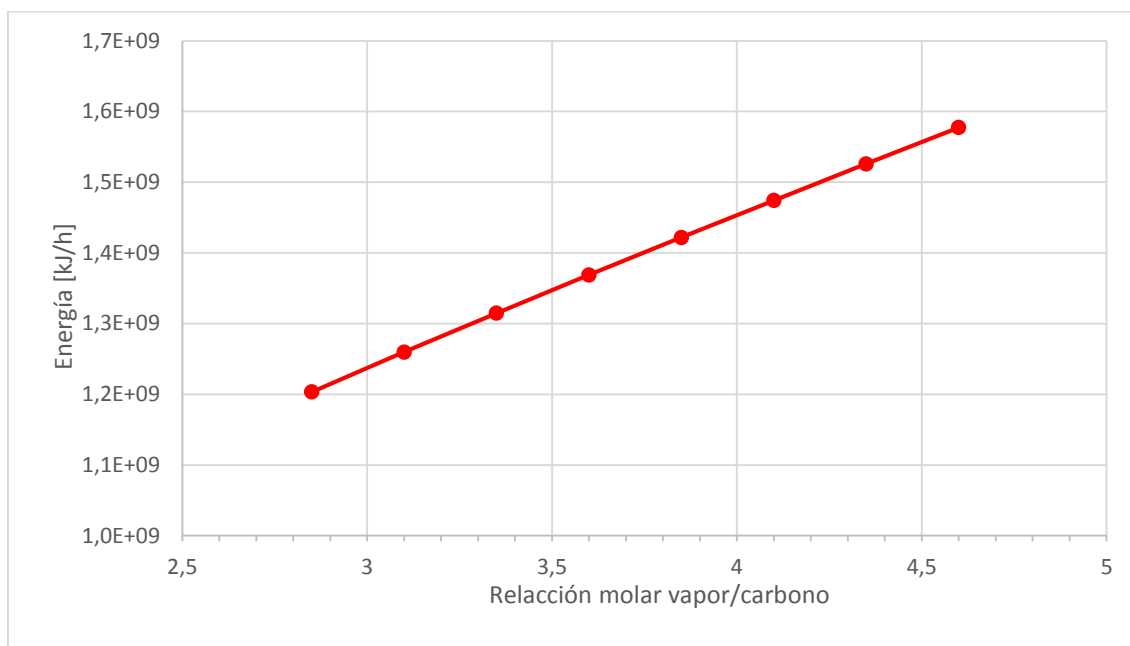
La relación molar de vapor/metano en la alimentación es un parámetro muy importante para evitar el envenenamiento del catalizador. La relación molar mínima recomendada para que no se formen depósitos de coque en el catalizador es 3. Una relación menor implicaría un menor consumo energético y un menor caudal másico que atravesaría la planta, lo que reduce el tamaño de los equipos a emplear. Pero las ventajas de una mayor relación de vapor/carbón se sobreponen a este ahorro. Una mayor proporción de vapor/ carbón mejora la conversión de metano, disminuye la influencia negativa de las altas presiones dentro del reactor y aporta el vapor necesario para la conversión del monóxido de carbono en dióxido e hidrógeno. El valor de este parámetro debe oscilar entre 3-5.

Un aumento de la relación vapor/metano, supone un aumento de los caudales a tratar en la planta y por tanto, en aumento en el consumo energético en la misma, tanto por cuestiones de bombeo como de mantenimiento de la temperatura de operación. Por otro lado, su aumento también causa un aumento en la pérdida de carga a través del lecho. Por todo ello, habrá que buscar un valor adecuado para el óptimo energético.

En las siguientes gráficas puede verse como aumenta la conversión de metano y la fracción molar en base seca de hidrógeno cuando aumenta la relación molar vapor/metano en la corriente de alimentación del reactor, con el consecuente aumento de energía que ello conlleva.



**Figura 31:** Resultados de conversión de metano y fracción molar en base seca de hidrógeno al variar la relación molar vapor/carbón en la alimentación del reactor.

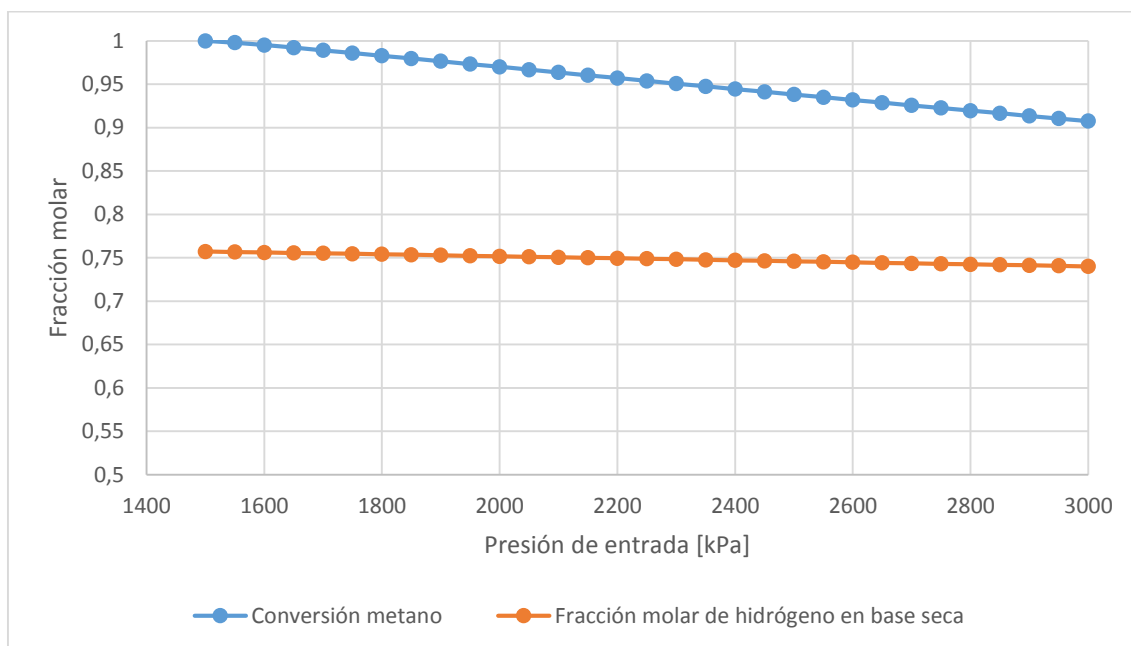


**Figura 32:** Variación del consumo energético global del proceso al variar la relación molar vapor/carbono en la alimentación del reactor.

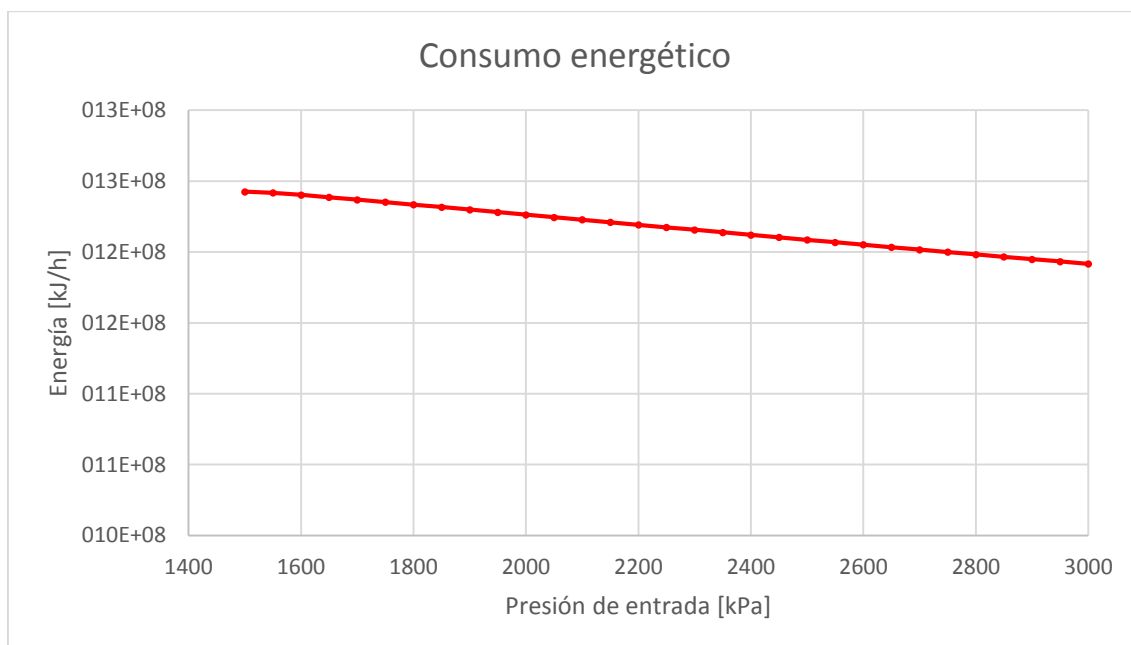
### 3.3.2.2 Presión a la entrada del reactor

Se observa, al ver la estequiometría de la reacción de reformado, que el avance de la reacción lleva consigo un aumento del número de moles global. Por tanto, un aumento de presión reducirá la conversión dando un resultado desfavorable termodinámicamente. Tras realizar la simulación en HYSYS se observa que si bien, el aumento de la presión disminuye la conversión del metano, su efecto es mucho menor que el de la temperatura. Por lo que se puede elegir una presión alta de operación, en torno a 2500-3000 kPa, para tratar más cantidad de materia prima conjuntamente.

La presión a la entrada del reactor debe ser suficiente para superar la pérdida de presión por fricción que sufre el gas a través del lecho catalítico.



**Figura 33:** Resultados de conversión de metano y fracción molar en base seca de hidrógeno al variar la presión a la entrada del reactor.

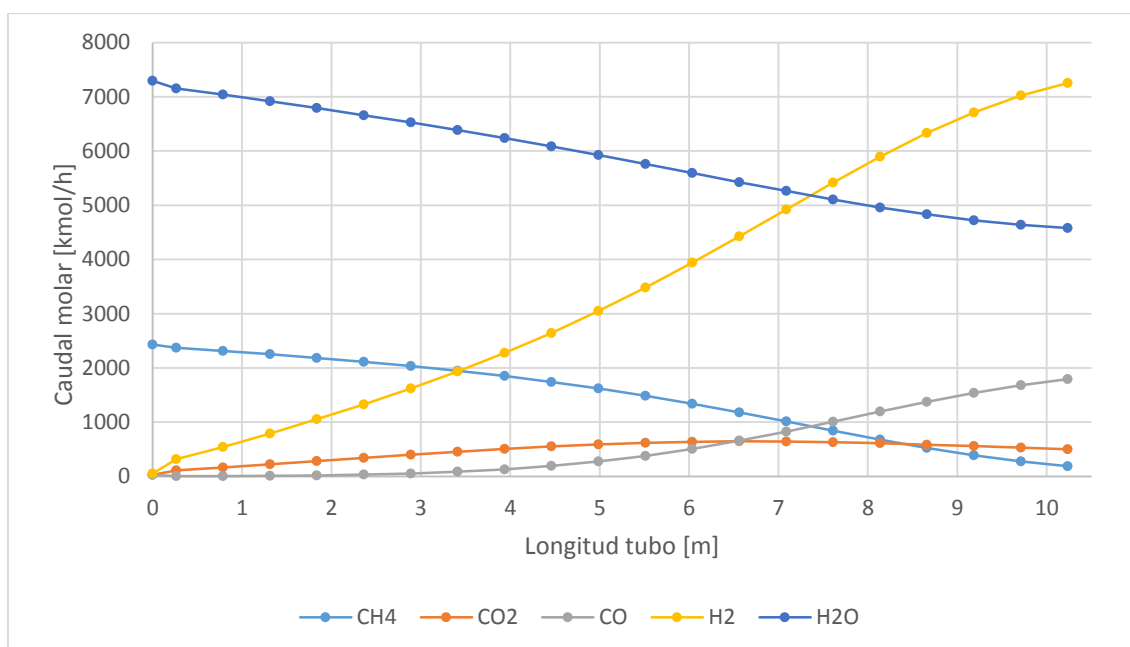


**Figura 34:** Variación del consumo energético del proceso al aumentar la presión de entrada en el reactor de reformado.

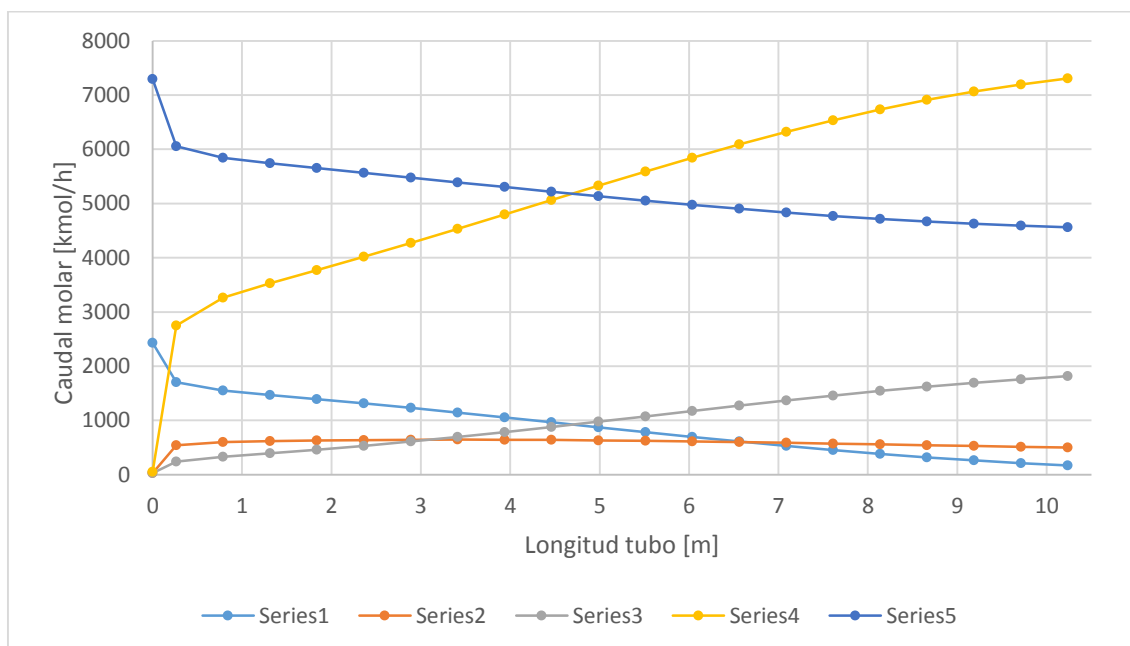
Se observa en las gráficas que el aumento de la presión en el gas de entrada al reactor es desfavorable para la conversión de metano y para la fracción molar de hidrógeno, pero reduce el consumo energético del proceso global.

### 3.3.2.3 Temperatura de entrada al reactor

La temperatura de entrada del reactor influye en el perfil de concentraciones que se desarrolla dentro del reactor. Cuanto mayor sea la temperatura de entrada de la mezcla menor será la cantidad de calor que habrá que suministrar al reactor para obtener los productos, disminuyendo el consumo energético del mismo. También tendrá influencia en la longitud de tubo necesaria para lograr una determinada conversión o cantidad de hidrógeno a la salida, puesto que un aumento de temperatura a la entrada supone un mejor aprovechamiento del catalizador, al coincidir en el inicio del tubo elevada temperatura con la mayor concentraciones de los reactivos, parámetros ambos favorables al incremento de la velocidad de reacción.



**Figura 35:** Evolución del caudal molar de componentes a lo largo del reactor cuando la temperatura de entrada es 400°C



**Figura 36:** Evolución del caudal molar de componentes a lo largo del reactor cuando la temperatura de entrada es 650°C

### 3.3.2.4 Temperatura de salida del reactor

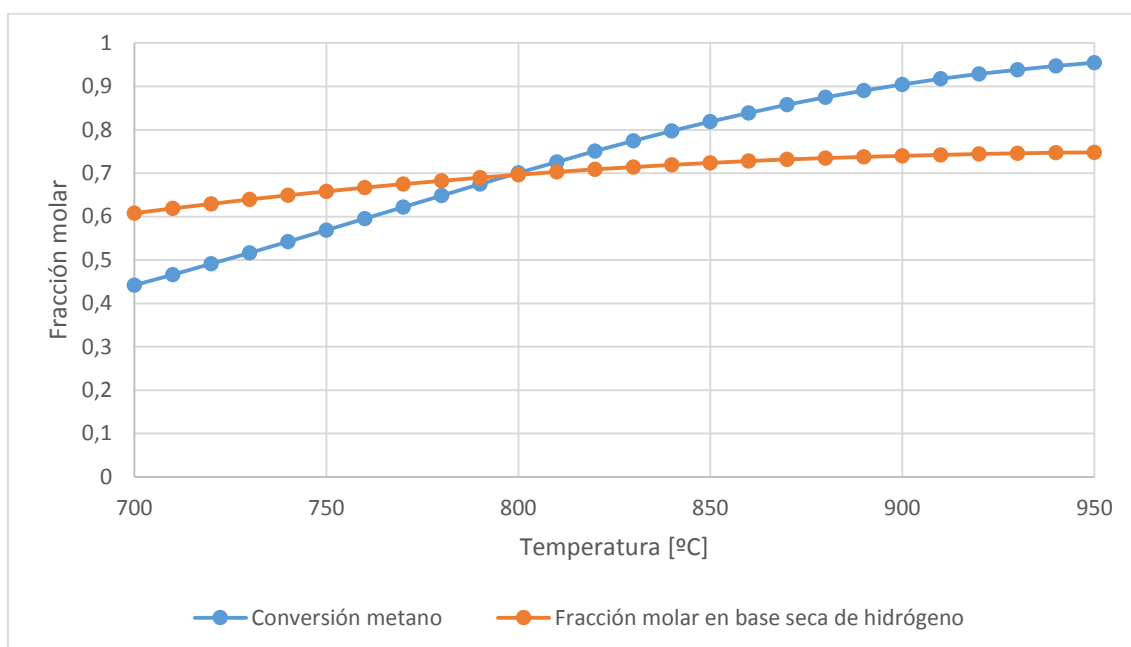
Es uno de los parámetros más importantes que hay que analizar a la hora de simular y diseñar un reactor ya que, la conversión de los reactivos está controlada fundamentalmente por la cinética y limitada por la termodinámica, ambas influenciadas por la temperatura. Por otro, lado determinará el gasto energético del reactor, ya que cuanto mayor sea la temperatura de salida de los gases más flujo de calor requerirá el equipo. Además, esta influencia se reflejará en la longitud de tubo necesaria para obtener una conversión deseada y por tanto, en la cantidad de catalizador a emplear. En nuestro caso, la reacción principal de reformado de metano es muy endotérmica, por lo que se espera que la temperatura dentro del reactor sea bastante elevada, puesto que con ello favorecemos tanto la cinética como la termodinámica del proceso.

Para encontrar la temperatura más adecuada, se debe tener en cuenta el material de fabricación de los tubos, en este caso acero de alta aleación HK40, que será lo que marque el límite superior de temperatura que no debe sobrepasarse. Para este material, su límite térmico está en torno a 1000 °C. Aunque se tomarán como valor límite para la simulación 950 °C por dejar un

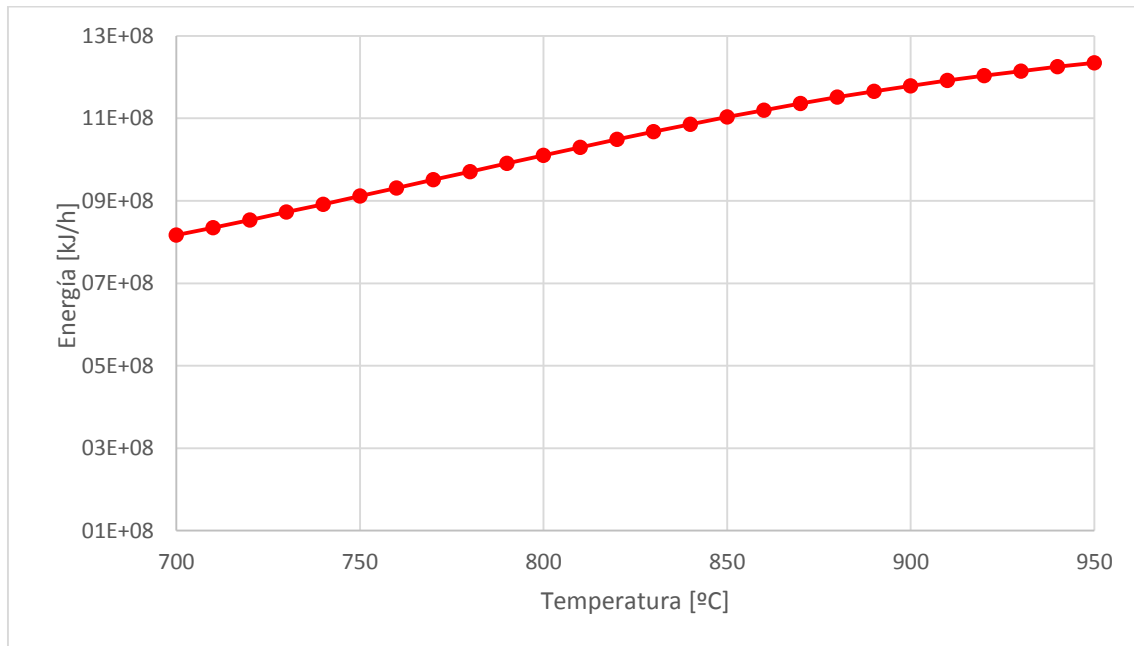
margen de seguridad. Ya que la esperanza de vida de los tubos, como se vio en la memoria descriptiva se ve favorecida cuando la temperatura de trabajo disminuye.

En la siguiente tabla puede verse como aumenta la conversión de metano y fracción molar en base seca del hidrógeno con la temperatura de salida del reactor. Además puede verse como aumenta el consumo energético del proceso global con el aumento de la temperatura.

Está claro que es inevitable usar temperaturas de salida que superen los 900 °C si se quiere tener una gran cantidad de hidrógeno en el gas de síntesis y una buena conversión de metano



**Figura 37:** Conversión de metano y fracción molar en base seca de hidrógeno en función de la temperatura de salida del gas de síntesis del reactor.



**Figura 38:** Consumo energético del reactor en función de la temperatura de salida del gas de síntesis.

### 3.3.2.5 Longitud tubos

La longitud de los tubos debe ser la suficiente para obtener la conversión deseada. Dicha conversión, como marca el modelo de flujo pistón, es función de la posición a lo largo del reactor y por lo tanto de la longitud. La longitud de los tubos va influir también en el coste del equipo, cuanto más cortos sean los tubos menos cantidad de acero hay que emplear para su construcción, menor cantidad de catalizador a emplear, menos energía será necesaria para lograr la temperatura desea y menos costes de mantenimiento de reactor serán necesarios.

La longitud de los tubos también afecta de manera directa a la pérdida de carga a través del reactor. Cuanta mayor longitud tienen los tubos, mayor es la perdida de carga a través del lecho.

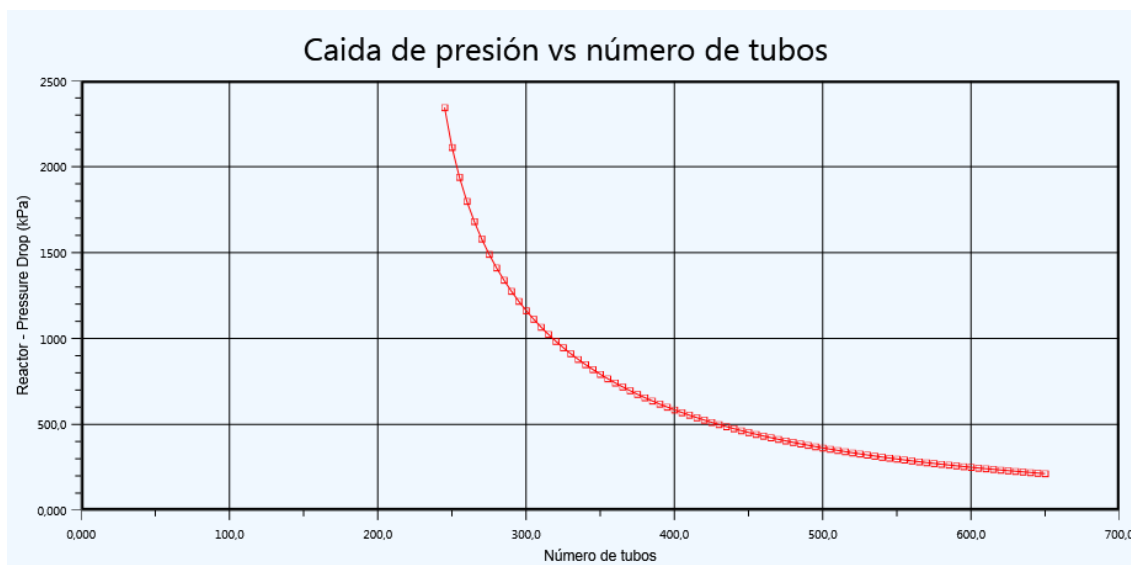
### 3.3.2.6 Número de tubos

La determinación del número de tubos que componen el reactor, depende de la cantidad del caudal que circule a través de él.

El número de tubos afecta directamente a la pérdida de carga a través del reactor. Cuanto mayor es el número de tubos que componen el reactor menor



es la pérdida de carga a través del mismo, existiendo un valor mínimo de tubos que debe usarse para asegurar presión a la salida del reactor. Se utilizará un número de tubos que mantenga la caída de presión dentro de los márgenes de seguridad establecidos.



**Figura 39:** Representación gráfica de la caída de presión dentro del reactor de reformado frente al número de tubos que lo compone.

### 3.3.2.7 Diámetro de tubo

El diámetro del tubo, al igual que la longitud y el número de tubos, depende del caudal que circule por el reactor. El diámetro del tubo no debe ser muy grande. Como se ha comentado en la memoria descriptiva, el calentamiento de los tubos se produce por medio de la transmisión de calor de los mecheros a la pared exterior de los mismos. Para que la temperatura sea radialmente lo más constante posible y que no se pierda eficacia en el centro del tubo, interesa tubos que no sean muy gruesos.

El diámetro del tubo si tiene gran importancia en la pérdida de presión a través del reactor. Se debe aclarar en este punto que los tubos del reactor están rellenos de pastillas de catalizador colocadas al azar, por lo que se debe tener en cuenta la porosidad del lecho, que ha sido calculada en el apartado de caracterización del catalizador y es de 0,49.

### 3.3.3 Optimización de las variables

El optimizador es una herramienta que aplica programación no lineal en busca del máximo o mínimo de una función, llamada función objetivo, variando el valor de determinados parámetros que se definan como variables de proceso.

Para buscar el óptimo se le han proporcionado una serie de restricciones que debe cumplir, dando el óptimo de la función respetando dichas restricciones.

#### 3.3.3.1 Optimización de la fracción molar en base seca de hidrógeno

Se va a buscar las condiciones de operación para obtener la mayor cantidad de hidrógeno en la corriente de salida. Este parámetro va a estar representado por la fracción molar en base seca de hidrógeno. Para ello, se optimizarán las variables que se han descrito en el apartado anterior.

$$\text{Función objetivo: MAXIMIZAR } X_{H_2} = \frac{F_{H_2}^{GS}}{F_{GS} - F_{H_2O}^{GS}} \cdot 100$$

Variables:

- Relación molar vapor/metano en la alimentación: **SET**.
- Presión de entrada al reactor: **P<sub>E</sub>**.
- Temperatura de entrada al reactor: **T<sub>E</sub>**.
- Longitud de los tubos que conforman el reactor: **L<sub>t</sub>**.
- Diámetro de los tubos: **D<sub>t</sub>**.
- Número de tubos: **N<sub>t</sub>**.
- Temperatura de salida del gas: **T<sub>s</sub>**.

Dichas variables se optimizarán para obtener la máxima cantidad de hidrógeno en base seca en el gas de síntesis.

- La relación molar vapor/metano en la alimentación debe estar comprendida entre 3-5. Empleamos la función SET de HYSYS para relacionar el caudal de gas natural con el de vapor. El gas natural, en su composición, tiene un 95% de metano. Por lo que la proporción vapor/gas natural oscila entre:

$$\frac{3 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } CH_4} \cdot \frac{0,95 \text{ mol } CH_4}{1 \text{ mol } GN} = 2,85$$

$$\frac{5 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } CH_4} \cdot \frac{0,95 \text{ mol } CH_4}{1 \text{ mol } GN} = 4,75$$

Por lo tanto, la variable SET oscilará entre 2,85 y 4,75.

- Se debe limitar la temperatura de salida de los tubos del reactor a 950°C, que es el límite para asegurar la resistencia térmica de los tubos.
- La temperatura del gas a la entrada al reactor, como se dijo antes, no puede superar los 650°C para que no se forme coque en la alimentación. (Fuente: FOSTER-WHEELER. *Steam-Hydrocarbon reformer furnace design*).
- La presión de entrada al reactor está limitada por los valores típicos que se emplean en reformadores industriales para obtener gas de síntesis. Oscilará entre 1000-3000 kPa.

En este caso no se va a restringir la caída de presión dentro del lecho y se tomará como válido que la presión a la salida ( $P_s$ ) sea mayor que 0. Esto es un caso hipotético, ya que en la práctica una caída de presión tan grande en un reactor, que proporcione presiones de 0 a la salida no es admisible.

A modo de resumen, las restricciones que tendrá la optimización serán:

- $2,85 < SET < 4,75$
- $T_E < 650^\circ C$
- $1000 \text{ kPa} < P_E < 3000 \text{ kPa}$
- $T_S < 950^\circ C$
- $P_S > 0 \text{ kPa}$

Con ello se obtienen los siguientes valores para las variables de proceso:

Variable	Valor
Longitud tubo	10,00 m
Diámetro	0,14 m
Numero de Tubos	379
Relación molar vapor/gas natural	3,60
Temperatura entrada	650 °C
Presión entrada	2000 kPa
Temperatura salida	927 °C

**Tabla 12:** condiciones de operación para maximizar la fracción molar en base seca de hidrógeno.

Y los siguientes resultados:

Parámetro	Valor
<b>Función objetivo:</b>	
Fracción molar de H <sub>2</sub> en base seca	76,04 %
Conversión de metano	99,99 %
Caída de presión en el reactor	1975 kPa

**Tabla 13:** Resultados obtenidos tras la optimización de la función objetivo.

El balance energético del proceso desglosado por la energía que consume en cada parte del mismo es:

Equipo	Energía consumida
Evaporador	4,320 10 <sup>8</sup> kJ/h
Compresor GN	3,542 10 <sup>7</sup> kJ/h
Compresor VAPOR	1,632 10 <sup>8</sup> kJ/h
Calentador alimentación	7,08 10 <sup>7</sup> kJ/h
Reactor	6,92 10 <sup>8</sup> kJ/h
<b>ENERGÍA TOTAL CONSUMIDA</b>	<b>1,393 10<sup>9</sup> kJ/h</b>

**Tabla 14:** Balance energético del proceso.

Dado que el mayor coste de operación del proceso de reformado de metano viene dado por el alto consumo energético del mismo, conviene ajustar las condiciones de operación para minimizar el consumo, sin que para ello se vean perjudicados los objetivos técnicos de maximizar la cantidad de hidrógeno obtenida y la conversión de metano.

A la vista de los valores obtenidos en la simulación previa, se observa que los equipos que más energía consumen son:

- Reactor
- Evaporador
- Compresor VAPOR

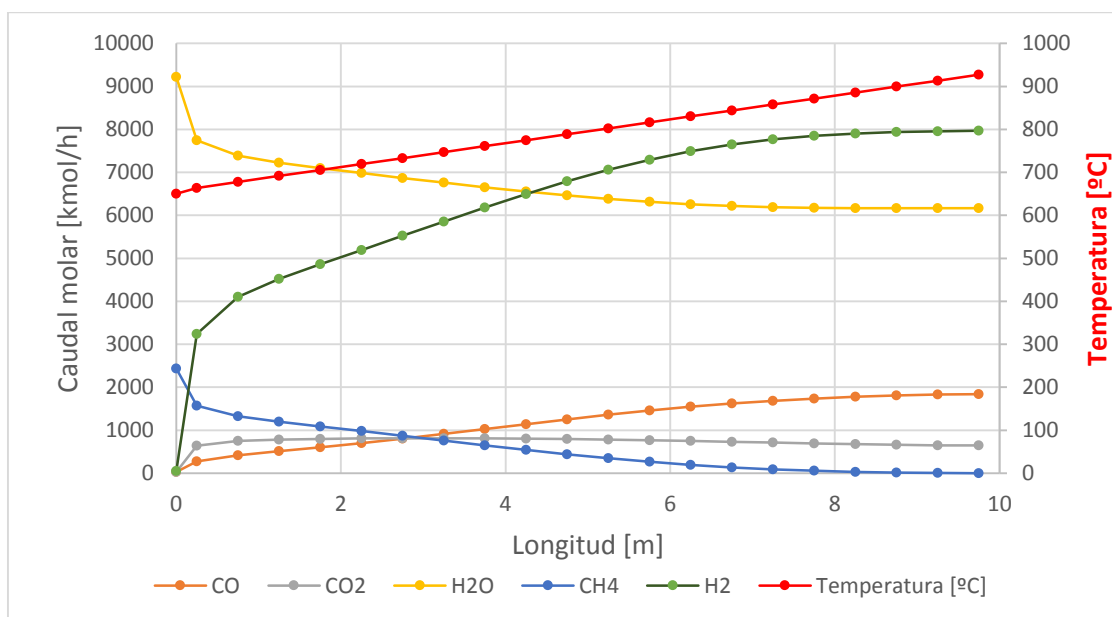
Por lo que para disminuir el consumo de energía en el proceso, parece claro que se debe disminuir la cantidad de vapor de agua en el mismo. Es por ello, que se

fija la proporción de vapor/metano en el mínimo recomendado para evitar los depósitos carbonosos en el catalizador. Se fija en 3, que se reflejará en SET en un valor de 2,85, como se ha visto antes.

Otro valor alarmante obtenido en la simulación es la caída de presión en el lecho que es demasiado alta. Se buscará que no supere los 500 kPa, que es el máximo valor de caída de presión que consideran la mayoría de autores que da lugar a una operación de reformado segura. (Fuente: BLYTHE & SAMPSON, 1980).

### **Análisis de los perfiles de temperatura y composición obtenidos**

A continuación se van a analizar los perfiles de temperatura y composición que se presentan a lo largo del reactor, para ver la evolución tanto de las temperaturas como del caudal molar de los componentes.



**Figura 40:** Perfil de temperatura y caudal molar de los componentes a lo largo del reactor de reformado.

#### **3.3.3.2 Optimización energética.**

El siguiente paso es la optimización energética del proceso, con la que se buscará el menor consumo energético que aporte unos valores de conversión de metano y fracción molar de hidrógeno altos.

La fracción molar de hidrógeno en base seca máxima que se puede obtener con las restricciones impuestas, como se ha visto en el apartado anterior es de

76,04% con una conversión de metano casi total. De modo que impondremos una fracción molar de hidrógeno mínima que oscile entre 74,5 – 75% en nuestro producto.

En estas condiciones, las condiciones de operación que logran nuestro óptimo energético son:

Variable	Valor
Longitud tubo	10,50 m
Diámetro	0,14 m
Numero de Tubos	440
Set	2,85
Temperatura entrada	620 °C
Presión entrada	2650 kPa
Temperatura salida	920 °C

**Tabla 15:** condiciones de operación para lograr el óptimo energético.

Con ello se obtienen los siguientes resultados:

Parámetro	Valor
Fracción molar en base seca de H <sub>2</sub>	74,44 %
Conversión de metano	92,8 %
Caída de presión en el reactor	475,7 kPa

**Tabla 16:** Resultados obtenidos tras la optimización del a función objetivo.

Mientras que la energía consumida en este proceso es:

Equipo	Energía consumida
Evaporador	3,420 10 <sup>8</sup> kJ/h
Compresor GN	3,992 10 <sup>7</sup> kJ/h
Compresor VAPOR	1,465 10 <sup>8</sup> kJ/h
Calentador alimentación	2,949 10 <sup>7</sup> kJ/h
Reactor	6,455 10 <sup>8</sup> kJ/h
<b>ENERGÍA TOTAL CONSUMIDA</b>	<b>1,203 10<sup>9</sup> kJ/h</b>

**Tabla 17:** Balance energético del proceso.

Con ello, el proceso mejora notablemente, no solo en la caída de presión, cuyo valor previo era inaceptable, sino en la energía consumida. Además, se obtiene una conversión de metano bastante alta y una cantidad de hidrógeno en el gas de síntesis que está muy cercana a la máxima que puede obtenerse.

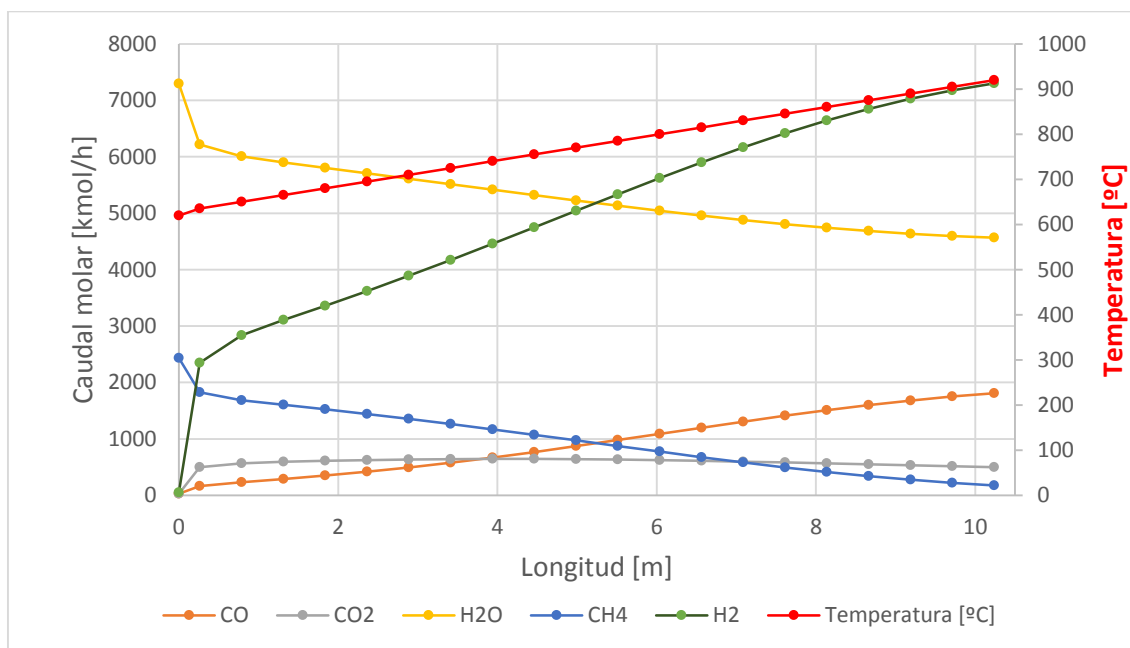
La diferencia en la cantidad de energía global es:

**1,90 10<sup>8</sup> kJ/h**, que representa un 13,7% del gasto total energético del proceso.

$$\frac{1,9 \cdot 10^8}{1,393 \cdot 10^9} \cdot 100 = 13,7\%$$

### Análisis de los perfiles de temperatura y composición obtenidos

A continuación se van a analizar los perfiles de temperatura y composición que se presentan a lo largo del reactor, para ver la evolución tanto de las temperaturas como del caudal molar de los componentes.



**Figura 41:** Perfil de temperatura y caudal molar de los componentes a lo largo del reactor de reformado.

#### 3.3.4 Cálculo del espesor de los tubos del reactor.

Con los resultados obtenidos en la optimización energética del proceso se va a calcular el espesor correspondiente de los tubos que componen el reformador.

Para calcular el espesor de los tubos que componen el reactor de reformado se emplea la norma API 530. Esta es una norma que especifica los requerimientos y da las recomendaciones para los procedimientos y criterios de diseño usados para calcular el espesor de pared de los tubos en los hornos reformadores. La norma puede aplicarse tanto a tubos que trabajan en atmosferas corrosivas como en no corrosivas. El procedimiento ha sido establecido especialmente para el diseño de tubos en refinerías.

El material del que se van a fabricar los tubos es un acero de alta aleación del grado HK 40, compuesto por un 25% de Cr y un 20% de Ni que es muy resistente a la corrosión y que tiene una esperanza de vida de 100 000 horas.

La norma API sirve para tubos lisos, sin costuras longitudinales y con un espesor de pared fino. En las consideraciones de diseño solo se incluye la presión interna.

La norma divide los cálculos en dos grupos, dependiendo de la temperatura de trabajo:

- Diseño elástico: los cálculos se realizan en un rango de temperatura en el que los efectos de rotura no son significantes o ni siquiera existen. La experiencia indica que en este caso el tubo va a durar indefinidamente a no ser que se degrade por algún mecanismo de corrosión u oxidación.
- Diseño de rotura por fluencia: en que la temperatura de trabajo es tan alta que las tensiones admisibles se basan en la resistencia por rotura. El acero que está expuesto a una temperatura tan alta se deformará a niveles de tensión muy por debajo de su límite elástico.

Dado que el proceso de reformado de metano se da a temperaturas muy elevadas, se tomará el criterio de diseño de rotura para calcular el espesor de los tubos.

Los parámetros y términos que participan en el cálculo del espesor de los tubos, según el criterio de rotura por fluencia son:

$t_{DL}$ : vida de diseño del tubo. (h)



$p_r$ : presión de rotura, que es la máxima presión de trabajo que va a darse en el tubo. (MPa)

$D_i^*$ : es el diámetro interno del tubo, sin añadir ningún sobreespesor. (mm)

$\sigma_r$ : tensión admisible para el rango de rotura por fluencia. (MPa)

$\delta_{CA}$ : sobreespesor de corrosión. Es espesor de pared adicional que se añade para permitir su pérdida durante la vida de los tubos.

$T_d$ : temperatura de diseño. Es la temperatura para la que se van a diseñar los tubos. Se calcula como máxima temperatura de trabajo más un margen adicional. Normalmente se le añade 20°C

El diseño por rotura se basa en la prevención del fallo mecánico del tubo debido a la rotura por fluencia durante la vida del tubo. Para ello se emplea la siguiente ecuación, en la que se calcula el espesor a través de la tensión admisible del material:

$$\delta_\sigma = \frac{p_r \cdot D_i^*}{2 \cdot \sigma_r - p_r} \quad \text{Ec. 3.1}$$

El espesor mínimo de pared que debe tener cada tubo se calcula finalmente como la suma del espesor debido a la tensión admisible ( $\delta_\sigma$ ) y el sobreespesor debido a la corrosión del material multiplicado por un factor de corrosión.

$$\delta_{\min} = \delta_\sigma + f_{\text{corr}} \cdot \delta_{CA} \quad \text{Ec. 3.2}$$

En la que  $f_{\text{corr}}$  se calcula a partir de un gráfico y los parámetros B y n que se verán más adelante.

Para poder comenzar a realizar los cálculos hay que establecer una serie de valores:

$$t_{DL} = 100.000 \text{ h}$$

$$D_i^* = 14 \text{ mm}$$

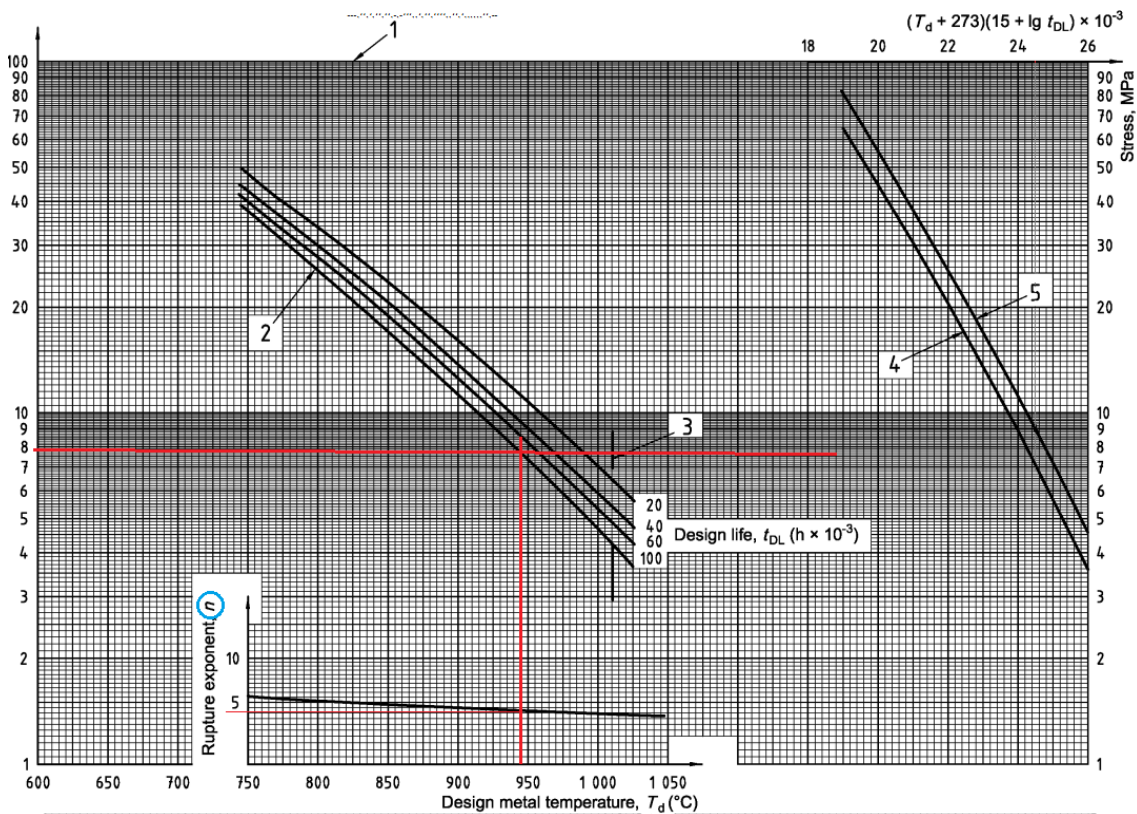
$$p_r = 2,65 \text{ MPa}$$

$$T_d = 920 \text{ °C} + 20 \text{ °C} = 940 \text{ °C}$$

Teniendo en cuenta que el acero HK 40 es muy resistente a la corrosión se le añade el menor valor de sobre espesor por corrosión que se ha encontrado en la bibliografía, que es 0,8 mm. (Fuente: WERNER SÖLKEN. 2008-2016)

$$\delta_{CA} = 0,8 \text{ mm}$$

Para obtener la tensión admisible del acero HK-40 a la temperatura de diseño se utiliza la siguiente gráfica tomada de la norma API 530, 5º ed., 2003.



**Figura 42:** Curvas de tensión para el acero inoxidable ASTM A 608 Grado HK40. (Fuente: API STANDARD 530 5º ed., 2003)

La tensión admisible de rotura por fluencia del material depende de la temperatura y de la vida de diseño, y se refleja en la gráfica por las líneas señaladas con el número 3. Por lo tanto para el caso de estudio, la tensión admisible de rotura por fluencia será 8MPa.

$$\sigma_r = 8 \text{ MPa}$$

Ahora ya puede calcularse el espesor del tubo debido a la rotura por fluencia mediante la ecuación 3.1:

$$\delta_{\sigma} = \frac{2,65 \text{ MPa} \cdot 14 \text{ mm}}{2 \cdot 8 \text{ MPa} - 2,65 \text{ MPa}} = 27,79 \text{ mm}$$

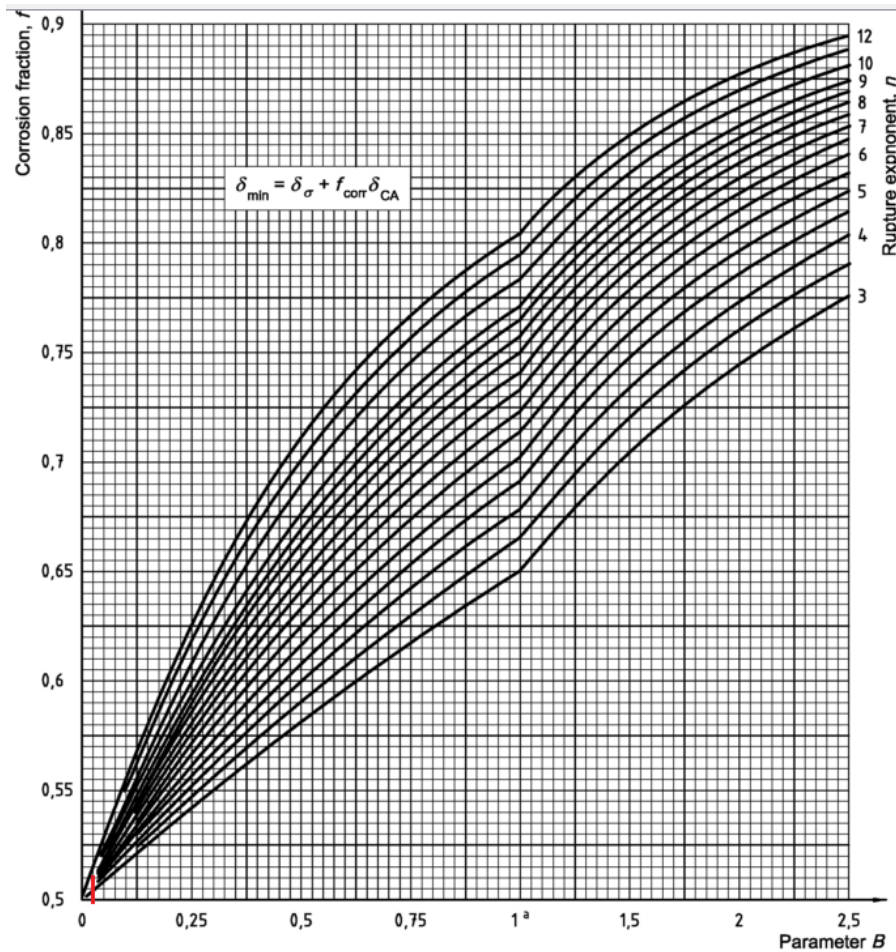
Ahora se calcula la fracción de corrosión  $f_{\text{corr}}$  mediante los parámetros B y n y la gráfica que aparece en la figura 41.

B es la relación entre el sobre espesor de corrosión y el espesor calculado mediante la tensión por rotura.

$$B = \frac{\delta_{CA}}{\delta_{\sigma}} = \frac{0,8 \text{ mm}}{27,79 \text{ mm}} = 0,029$$

n, que depende de la temperatura, se toma de la misma gráfica donde se tomó la tensión admisible por rotura y tiene un valor de 4.

$$n = 4$$



**Figura 43:** Fracción de corrosión. (Fuente: API STANDARD 530 5º ed., 2003)

Con los valores de  $B$  y  $n$  que tenemos se observa que la vertical sobre  $B$  no corta a la línea de  $n$ , por lo que se toma como fracción de corrosión el mínimo valor que la gráfica propone.

$$f_{\text{corr}} = 0,5$$

Ahora ya se calcula el espesor mínimo de pared mediante la ecuación 3.2.

$$\delta_{\min} = 27,79 \text{ mm} + 0,5 \cdot 0,8 \text{ mm} = 28,19 \text{ mm}$$

Se sobredimensiona el espesor mínimo obtenido en un 10% para garantizar la seguridad y con ello se tiene el espesor del tubo:

$$\delta = \delta_{\min} \cdot 1,1 = 31,01 \text{ mm}$$

### 3.4 COMPARATIVA

Tras realizar la simulación para las dos optimizaciones se determina que las condiciones óptimas del proceso son las obtenidas en la optimización energética. En la siguiente tabla se compara los resultados obtenidos en ambas.

Parámetro	Óptimo Conversión	Óptimo energético
Longitud tubo	10,00 m	10,50 m
Diámetro	0,14 m	0,14 m
Numero de Tubos	379	440
Set	3,60	2,85
Temperatura entrada	650 °C	620 °C
Presión entrada	2000 kPa	2650 kPa
Temperatura salida	927 °C	920 °C
Fracción molar en base seca de H <sub>2</sub>	76,04 %	74,44 %
Cantidad de hidrógeno producida	15930,86 kg/h	14600,80 kg/h
Conversión de metano	99,99 %	92,8 %
Caída de presión en el reactor	1975 kPa	475,7 kPa
<b>ENERGÍA TOTAL CONSUMIDA</b>	<b>1,393 10<sup>9</sup> kJ/h</b>	<b>1,203 10<sup>9</sup> kJ/h</b>

**Tabla 18:** Comparativa de los resultados obtenidos en las dos optimizaciones.

#### 3.4.1 Análisis del coste energético por kg de hidrógeno producido.

Para verificar que efectivamente se produce un ahorro energético en el proceso en la segunda optimización, se va a calcular el coste eléctrico que tiene producir un kg de hidrógeno en ambos casos.

El precio de la electricidad para uso industrial se toma de los datos estadísticos del Ministerio de Industria, Energía y Turismo de España. Se toma como base el precio de neto de la energía del pasado año 2015, que es 0,092 €/kWh

En el primer caso el coste energético por kg de hidrógeno producido es:

$$\frac{1,393 \cdot 10^9 \text{ kJ}}{15930,86 \text{ kg H}_2} = 87440,35 \frac{\text{kJ}}{\text{kg H}_2}$$

$$87440,35 \frac{\text{kJ}}{\text{kg H}_2} \cdot \frac{1 \text{ kWh}}{3600 \text{ kJ}} \cdot \frac{0,092 \text{ €}}{1 \text{ kWh}} = 2,235 \frac{\text{€}}{\text{kg H}_2}$$

En el segundo caso, el coste energético por kg de hidrógeno producido es:

$$\frac{1,203 \cdot 10^9 \text{ kJ}}{14600,80 \text{ kg H}_2} = 82392,75 \frac{\text{kJ}}{\text{kg H}_2}$$

$$82392,75 \frac{\text{kJ}}{\text{kg H}_2} \cdot \frac{1 \text{ kWh}}{3600 \text{ kJ}} \cdot \frac{0,092 \text{ €}}{1 \text{ kWh}} = 2,106 \frac{\text{€}}{\text{kg H}_2}$$

Como puede verse, el precio por kg de hidrógeno producido, es menor en el segundo caso. Aunque, esto es algo orientativo, puesto que, en el primer caso, habría que añadir el coste que tendría comprimir el hidrógeno hasta una presión adecuada para su almacenamiento y suministro a las empresas que lo vayan a comprar, puesto que el gas en el primer caso tiene una presión muy baja. Añadiendo dicho coste, el precio del kg de hidrógeno en el primer caso aumentaría más, haciendo aún más económica y competitiva la segunda opción.

Si se observa la diferencia de costo energético por kg de hidrógeno producido, supone un ahorro de 0,129 € por kg de hidrógeno. Teniendo en cuenta la producción anual de hidrógeno de la planta, suponiendo que trabaja los 365 días del año, esto supondría un ahorro de:

$$\frac{14600,8 \text{ kg H}_2}{1 \text{ hora}} \cdot \frac{24 \text{ horas}}{1 \text{ día}} \cdot \frac{365 \text{ días}}{1 \text{ año}} \cdot \frac{0,129 \text{ € ahorro}}{1 \text{ kg H}_2} = 16.499.488\text{€}$$

$\approx 16,5 \text{ millones de euros}$

Esto supondría un ahorro anual de en torno a 16,5 millones de euros

### 3.4.2 Resultado final de la optimización

Tras realizar las dos optimizaciones se llega a la conclusión de que es mejor sacrificar algo de la conversión del metano y del flujo molar de hidrógeno a la salida para disminuir el consumo energético del proceso y con ello se consigue que el costo energético por kg de hidrógeno producido sea menor. La variable que más influye en dicho ahorro es el vapor de agua empleado en la alimentación. Por lo que la mejor opción es emplear la mínima cantidad de vapor posible con la que obtener una cantidad adecuada de hidrógeno y una seguridad en cuanto a la formación de coque en el catalizador.

Otro parámetro importante tanto en el consumo energético como en la esperanza de vida de los tubos del reactor es la temperatura de salida del gas de síntesis. Es conveniente, para aumentar la vida del reactor, que no esté en su límite térmico por lo que cuanto menor sea su valor, mejor será para la vida de los tubos y del reactor en general. Este es otro motivo, además del ahorro de energía global, por el que los resultados de la optimización energética son mejores a los obtenidos por la optimización de la conversión.

### 3.5 CONSUMO DE GAS NATURAL PARA PRODUCIR ENERGÍA EN EL REACTOR DE REFORMADO

El reactor de reformado, para producir el gas de síntesis, consume  $6,455 \cdot 10^8$  kJ/h de energía. Esta energía es suministrada por la combustión de gas natural. La cantidad de gas natural necesaria para producir dicha energía se calcula a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Consumo GN} = \frac{Q}{PCI \cdot \eta}$$

En la que:

$Q$  es la energía que necesita el reactor [kJ/h]

$PCI$  es el poder calorífico inferior del gas natural [kJ/Nm<sup>3</sup>]

$\eta$  es el rendimiento térmico del gas natural.

En la siguiente tabla se recogen los datos para calcular la cantidad de gas natural. El rendimiento térmico se toma como un 90%, ya que es el rendimiento que se emplea para calcular el consumo de gas natural trabajos de otros autores.

$Q$	$6,455 \cdot 10^8$ kJ/h
$PCI$	38988 kJ/Nm <sup>3</sup>
$\eta$	0,9

**Tabla 19:** Datos necesarios para calcular el consumo de gas natural.

Por lo tanto, el consumo energético de gas natural del reactor es:

$$\text{Consumo GN} = \frac{6,455 \cdot 10^8 \text{ kJ/h}}{38988 \text{ kJ/Nm}^3 \cdot 0,9} = 1,84 \cdot 10^5 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

El consumo energético del reactor y la cantidad de gas natural que se precisa para ello están dentro de los márgenes normales que otros autores obtienen.

(Fuente: ZUNHONG Y. et al, 2006).



## **4. PRESUPUESTO**

#### 4. PRESUPUESTO

En este capítulo se quiere mostrar el coste económico que deriva de la elaboración del presente trabajo fin de grado. Dado el carácter informático del trabajo, se tendrá en cuenta el tiempo empleado en la realización del trabajo, tanto el alumno como de los profesores. También el precio de la licencia del programa informático empleado para realizar la simulación y del ordenador necesario para ejecutar el programa.

Para realizar el presupuesto del precio del trabajo realizado tanto por el alumno como por los profesores se va a suponer que el coste de la hora del profesor especialista es de 35 euros y de 15 euros la hora del alumno. Las horas de trabajo empleadas en la realización del trabajo fin de grado puede dividirse como aparece en la siguiente tabla:

<b>Actividad</b>	<b>Alumno</b>	<b>Tutores</b>
Búsqueda de información	100 h	20 h
Modelado de proceso de reformado en HYSYS	40 h	20 h
Simulación y validación del proceso	60 h	20 h
Optimización del proceso	50 h	20 h
Elaboración informe	100 h	30 h
<b>Horas totales</b>	<b>350 h</b>	<b>110 h</b>

**Tabla 20:** Tiempo empleado en las distintas fases de la realización del trabajo fin de grado.

La unidad monetaria empleada es el euro y se supondrá un porcentaje de gastos generales de un 13% y un porcentaje de IVA de un 21%. No se consideran ni costes directos, ni indirectos, ni beneficio industrial debido al carácter informático del trabajo.

### **Cuadro de precios unitarios.**

A continuación se van a desglosar los precios para realizar el presupuesto de elaboración del trabajo.

<b>Unidad de medida</b>	<b>Descripción</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Precio unitario</b>	<b>Total</b>
<b>h</b>	<b>Trabajo del alumno</b>	<b>350</b>	<b>15</b>	<b>5.250€</b>
	Trabajo de alumno estudiante de ingeniería química industrial.			
<b>h</b>	<b>Trabajo de profesores</b>	<b>110</b>	<b>35</b>	<b>3.850€</b>
	Trabajo realizado por profesores especialistas en la materia de ingeniería química y simulación.			
<b>ud</b>	<b>Licencia de software Aspen HYSYS</b>	<b>1</b>	<b>2000</b>	<b>2.000€</b>
	Licencia educacional de Aspen HYSYS necesaria para poder realizar la simulación del proceso de reformado.			
<b>ud</b>	<b>Ordenador estándar para realizar el trabajo</b>	<b>1</b>	<b>450</b>	<b>450€</b>
<b>Total</b>				<b>11.550€</b>
<b>13% Gastos Generales</b>				<b>1.501,5€</b>
<b>Suma</b>				<b>13.051,5€</b>
<b>21% IVA</b>				<b>2.740,82€</b>
<b>Presupuesto de ejecución por contrata</b>				<b>15.792,32€</b>

El presupuesto de ejecución por contrata del presente trabajo fin de grado asciende a quince mil setecientos noventa y dos euros con treinta y dos céntimos.

## **5. BIBLIOGRAFÍA**

## 5. BIBLIOGRAFÍA

AASBERG-PETERSEN, K., DYBKJAER, I., OVESEN, C. V., SCHJODT, N. C., SEHESTED, J & THOMSEN, S. G. Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. [en línea]. 2011 **3**, pp. 423-459. Doi:10.1016/j.jngse.2011.03.004

Acción por el clima. Comisión Europea: Kioto: primer periodo de compromiso (2008-2012) [consulta 20 junio 2016] Disponible en: [http://ec.europa.eu/clima/policias/strategies/progress/kyoto\\_1/index\\_es.htm](http://ec.europa.eu/clima/policias/strategies/progress/kyoto_1/index_es.htm)

Advanced Energy Technology Group. Center for Energy Research. UC San Diego. *General Properties Aluminium Oxide*. [en línea]. [Consultado 12 mayo 2016]. Disponible en: <http://www-ferp.ucsd.edu/LIB/PROPS/PANOS/al2o3.html>

API STANDARD 530, 2003. *Calculation of Heater-Tube Thickness in Petroleum Refineries*. ISO 13704:2001 (E). [en línea]. [Consultado 22 mayo 2016]. Disponible en: [http://es.slideshare.net/SalmanAjweh/api-530-2004?from\\_action=save](http://es.slideshare.net/SalmanAjweh/api-530-2004?from_action=save)

CAPOTE, C. R. (2010) *Análisis, dimensionamiento y simulación de una unidad de reformado de una planta de biocombustible mediante Aspen Plus*. [en línea]. Proyecto fin de carrera, Universidad de Sevilla. 2010. [Consultado 15 mayo 2016]. Disponible en: <http://biling.us.es/proyectos/abreproy/20010/>

BLYTHE, B. M. & SAMPSON, R. W. *Very large steam reformers*. [en línea]. 1980. [Consultado 15 abril 2016]. Disponible en: [https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/18\\_3\\_CHICAGO\\_08-73\\_0084.pdf](https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/18_3_CHICAGO_08-73_0084.pdf)

BROWNELL, L. E & YOUNG, E. H. *Process Equipment Design: Vessel Design*. New York: John Wiley & Sons, Incm, 1976.

CHORKENDORFF, I. & NIEMANTSVERDIET. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 2º ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003

DE GROOTE, A.M. & FROMENT, G.F. Reactor Modeling and Simulations in Synthesis Gas Production. *Reviews in Chemical Engineering* [en línea]. 1995, **11** (2), 145-183. Doi:10.1515/REVCE.1995.11.2.145

DYBKJAER, I. Tubular Reforming and Autothermal Reforming of Natural Gas: An Overview of Available Processes. *Fuel Processing Technology* [en línea]. 1994, **42** (2-3), 85-107. Doi: 10.1016/0378-3820(94)00099-F

EIGENBERGER, G. Fixed bed reactors. En: ELVERS, B. (Hrsg.) *Principles of chemical reaction engineering and plant design*. Ed 5. Weinheim : VCH, 1992, pp. 199-238. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.18419/opus-1831>

ENAGÁS. *¿Qué es el gas natural? Yacimientos y reservas mundiales*. 2014. [Consultado 15 Febrero 2016] Disponible en: <http://www.enagas.es/enagas/es/QuienesSomos/QueEsElGasNatural/YacimientosReservasMundiales>

ELNASHAIE, S.S.E.H. & ELSHISHINI, S.S. *Modeling, Simulation and Optimization of Industrial Bed Catalytic Reactors*. En Gordon and Breach Science Publishers *Topics in Chemical Engineering*, Vol. 7. Amsterdam: OPA, 1993.

ESPAÑA. Directiva 98/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 22 de junio de 1998, sobre normas comunes para el mercado interior del gas natural. [en línea]. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, núm. 204, de 21 de julio de 1998, pp. 1-12. [Consultado 20 mayo 2016]. Disponible en: <https://www.boe.es/doue/1998/204/L00001-00012.pdf>

ESPAÑA. Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación). [en línea]. *Diario Oficial de la Unión Europea* núm. 334, de 17 de diciembre 2010, pp. 17-119. [Consultado 20 mayo 2016]. Disponible en: <https://www.boe.es/doue/2010/334/L00017-00119.pdf>

ESPAÑA. JEFATURA DEL ESTADO. Ley 21/1992 de 16 de julio de industria. [en línea]. *Boletín Oficial del Estado* núm. 176, de 23 de julio 1992, pp. 25498-25506. [Consultado 20 mayo 2016]. Disponible en: <http://boe.es/boe/dias/1992/07/23/pdfs/A25498-25506.pdf>

ESPAÑA. JEFATURA DEL ESTADO. Ley 34/1998 de 7 de octubre del sector de hidrocarburos. [en línea]. *Boletín Oficial del Estado* núm. 241, de 8 de octubre 1998, pp. 33517-33549 [Consultado 20 mayo 2016]. Disponible en: <http://boe.es/boe/dias/1992/07/23/pdfs/A25498-25506.pdf>

ESPAÑA. MINISTERIO DE INDUSTRIA, ENERGÍA Y TURISMO. *Precio neto de la electricidad para uso doméstico y uso industrial*. Actualizado 13 mayo de 2016. [en línea] [Consultado 29 junio 2016]. Disponible en: [http://www.minetur.gob.es/es-ES/IndicadoresyEstadisticas/DatosEstadisticos/IV.%20Energ%C3%ADa%20y%20emisiones/IV\\_12.pdf](http://www.minetur.gob.es/es-ES/IndicadoresyEstadisticas/DatosEstadisticos/IV.%20Energ%C3%ADa%20y%20emisiones/IV_12.pdf)

ESPAÑA. MINISTERIO DE INDUSTRIA, ENERGÍA Y TURISMO. Resolución de 21 de diciembre de 2012, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se modifica el protocolo de detalle PD-01 "Medición, Calidad y Odorización de Gas" de las normas de gestión técnica del sistema gasista. [en línea]. *Boletín Oficial del Estado* núm. 6, de 7 de enero de 2013, pp. 889-892 [Consultado 16 febrero 2016]. Disponible en: <https://www.boe.es/boe/dias/2013/01/07/pdfs/BOE-A-2013-185.pdf>

ESPAÑA. Ley 1/2005, de 9 de marzo, por la que se regula el régimen del comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero. [en línea]. *Boletín Oficial del Estado* núm. 59, de 10 de marzo de 2005, pp- 8405-8420. [Consultado 20 mayo 2016]. Disponible en: [https://www.boe.es/boe\\_gallego/dias/2005/04/01/pdfs/A00532-00547.pdf](https://www.boe.es/boe_gallego/dias/2005/04/01/pdfs/A00532-00547.pdf)

ESPAÑA. Ley 7/2007, de 9 de julio de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental. [en línea]. *Boletín Oficial del Estado* núm. 190, de 9 de agosto de 2007, pp. 34118-34169. [Consultado 20 mayo 2016]. Disponible en: <https://www.boe.es/boe/dias/2007/08/09/pdfs/A34118-34169.pdf>

ESPAÑA. Ley 12/2007, de 2 de julio, por la que se modifica la Ley 34/1998, de 7 de octubre, del Sector de Hidrocarburos, con el fin de adaptarla a lo dispuesto en la Directiva 2003/55/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 26 de junio de 2003, sobre normas comunes para el mercado interior del gas natural. [en línea]. *Boletín Oficial del Estado* núm. 158, de 3 de julio 2007, pp. 28567-28594. [Consultado 20 mayo 2016]. Disponible en: [https://www.boe.es/diario\\_boe/txt.php?id=BOE-A-2007-12869](https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2007-12869)

ESPAÑA. MINISTERIO DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN Y MEDIO AMBIENTE. *Autorización ambiental integrada. AAI*. [en línea]. [Consultado 20

mayo 2016]. Disponible en: <http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/medio-ambiente-industrial/prevencion-y-control-integrados-de-la-contaminacion-ippc/autorizacion-ambiental-integrada-aa/>

ESPAÑA. MINISTERIO DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN Y MEDIO AMBIENTE. *Marco legislativo de la Prevención y el Control Integrados de la Contaminación, IPPC*. [en línea]. [Consultado 20 mayo 2016]. Disponible en: <http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/medio-ambiente-industrial/prevencion-y-control-integrados-de-la-contaminacion-ippc/ippc.aspx>

ESPAÑA. MINISTERIO DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN Y MEDIO AMBIENTE. *Registro Nacional de Derechos de Emisión*. [en línea]. [Consultado 20 mayo 2016]. Disponible en: <http://www.magrama.gob.es/es/cambio-climatico/temas/comercio-de-derechos-de-emision/el-comercio-de-derechos-de-emision-en-espana/registro-nacional-de-derechos-de-emision/>

FOGLER, H. S. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. 4ªed. México: Pearson Educación, 2008.

FOSTER-WHEELER. *Steam-Hydrocarbon reformer furnace design*. [en línea]. [Consultado 15 abril 2016]. Disponible en: <http://www.fosterwheeler.fi/getmedia/3f65b6f5-ab13-4f8f-91fe-782e097ccdfc/Steam-Hydrocarbon-Reformer-Furnace-Design.pdf.aspx>

FROMENT, G.F., BISCHOFF, K.B. & DE WILDE J. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 3ªed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2011

GARCÍA GARCÍA, S. *Reformado de Hidrocarburos logísticos sobre catalizadores de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de prestaciones mejoradas*. [en línea] Trabajo fin de Grado. Universidad del País Vasco, 2014. [Consultado 10 mayo 2016] Disponible en: [https://addi.ehu.es/bitstream/10810/15308/1/TFG\\_SaraiGarc%C3%ADaGarc%C3%ADa.pdf](https://addi.ehu.es/bitstream/10810/15308/1/TFG_SaraiGarc%C3%ADaGarc%C3%ADa.pdf)

GARCÍA GONZALEZ, J. M., IBARRA CASTRO, P. y FELIX FLORES, M. G. La simulación de procesos en ingeniería química. *Revista Investigación Científica*. XII Jornadas de Investigación. [en línea]. 2008, 4 (2), 1-9. Disponible en:



<http://www.uaz.edu.mx/cippublicaciones/ricvol4num2tom1/Ciencias%20de%20a%20Salud/LASIMULACION.pdf>

GODOY, S. y RODRIGUEZ, N. Integración IV. *Uso de operaciones lógicas de HYSYS*. [en línea] Trabajo Práctico. Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Rosario, 2013. [Consultado 27 abril 2016] Disponible en: <http://www.modeloingenieria.edu.ar/mei/repositorio/catedras/intiv/2013/TP11%20Operaciones%20logicas.pdf>

GUMILAR, A. Hydrogen Production By Steam Reforming. En *Chemical Engineering Processing* [en línea]. 2010. [Consultado 15 febrero 2016]. Disponible en: <http://chemeng-processing.blogspot.com.es/2010/05/hydrogen-production-by-steam-reforming.html>

HALDOR TOPSOE. Products. Catalyst R-67-7H. [en línea]. [Consultado 7 abril 2016]. Disponible en: <http://www.topsoe.com/products/r-67-7h>

HESKETH, R. P. *Kinetic Rate in a PFR Reactor: HYSYS*. [en línea]. 2003. Tutorial. [Consultado 5 mayo 2016] Disponible en: <http://users.rowan.edu/~hesketh/090616/Handouts/Kinetic%20Rate%20Reactor%20tutorial.pdf>

HUANG, T. J. & YU, T. C. Effect of steam and carbon dioxide pretreatment on methane decomposition and carbon gasification over doped-ceria supported nickel catalyst. *Catalysis Letters*. [en línea]. 2005, **102**(3), 175-181 Doi: 10.1007/s10562-005-5852-8

IBORRA M., TEJERO, J. y CUNILL, F. *Reactores Multifásicos*. [en línea]. Apuntes. Catálisis y Cinética aplicada. Universidad de Valencia, 2013. [Consultado 12 marzo 2016] Disponible en: <http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/33262/1/APUNTES%20RM.pdf>

JAMAICA ANTONIO, E. M. *Simulación y Optimización de Procesos con HYSYS*. [en línea]. Tutorial. Universidad Nacional Jose Faustino Sanchez Carrión, HUACHO, 2011. [Consultado 2 mayo 2016]. Disponible en: <https://es.scribd.com/doc/73382871/Tutorial-Para-Hysys>

JANA, A. K. *Process simulation and control using ASPEN*. New Delhi: PHI, 2009.

KIM, H. W., KANG, K. M. & KIM, J. H. Preparation of supported Ni catalysts on various metal oxides with core/shell structures and their tests for the steam reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*. [en línea]. 2011, **168**, 775-783. Doi: 10.1016/j.cej.2010.11.045

LEVENSPIEL O. *Ingeniería de las reacciones químicas*. 3ªed. México: Limusa Wiley, 2004.

LISBOA, J. S., SANTOS, D. C. R. M., PASSOS, F. B. & NORONHA F. B. Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts. *Catalysis Today*. [en línea]. 2005, **101**, 15-21. Doi: [10.1016/j.cattod.2004.12.005](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.005)

LOPEZ JIMENO, C., IÑESTA BURGOS, J. y GARCIA FERNANDEZ, P. A. El Gas Natural. *Gas Natural El Recorrido de La Energía* [en línea]. Comunidad de Madrid. Consejería de Economía e Innovación Tecnológica. Dirección General de Industria, Energía y Minas, 2002. [Consultado 27 febrero 2016]. Disponible en: <http://www.fenercom.com/pdf/aula/recorrido-de-la-energia-gas-natural.pdf>

McKETTA, J. J. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design. Pentachlorophenol to Petroleum Fractions: Liquid Densities: Volume 34*. New York: MARCEL DEKKER, INK. 1990.

MONTESDEOCA ESPÍN, D. E. *Simulación de la unidad de reformado catalítico en la refinería estatal Esmeraldas*. [en línea] Trabajo fin de Master. Universidad Politécnica de Madrid, 2013. [Consultado 30 abril 2016]. Disponible en: <http://repositorio.educacionsuperior.gob.ec/handle/28000/501>

OCSACHOQUE, M. A. *Desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis*. [en línea] Tesis doctoral. Universidad Nacional de la Plata, 2012. [Consultado 23 mayo 2016]. Disponible en: [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2768/Documento\\_completo.pdf?sequence=1](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2768/Documento_completo.pdf?sequence=1)

PEDERNERA, M. N., PIÑA, J., BORIO, D. O. & BUCALA, V. Use of a heterogeneous two-dimensional model to improve the primary steam reformer performance. *Chemical Engineering Journal*. [en línea]. 2003, **94**, 29-40. Doi: 10.1016/S1385-8947(03)00004-4.

PERRY, R. H., GREEN, D.W. & MALONEY, J. O. *Perry's Chemical Engineering Handbook*. 7<sup>ed</sup>. New York: McGraw-Hill Inc., 1997.

PEÑA, M. A. *El Hidrógeno. Producción, almacenamiento, transporte y aplicaciones: Producción de Hidrógeno a partir de Gas Natural*. [en línea]. Curso de verano. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Universidad de Castilla la Mancha, 2006. [Consultado 27 febrero 2016]. Disponible en: <https://www.uclm.es/profesorado/afantinolo/curso%20de%20catálisis/Puertollano%202007/GasnaturalMP.pdf>

PIÑA, J. *Simulación y Optimización de Reactores de Reformado de Metano con Vapor*. [en línea]. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2003. [Consultado 19 febrero 2016]. Disponible en: <http://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/2187/1/Pi%C3%B1a-Juliana-Tesis.pdf>

POLING, B. E., PRAUSNIT, J. M. & O'CONNEL, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*. 5<sup>ed</sup>. New York: McGraw-Hill, 2001.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Catalytic Steam Reforming, in *Catalysis Science and Technology*, J. R. Anderson and M. Boudard, Eds., Springer, Berlin, Cap. 1, 1-117, 1984a.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Production of Synthesis Gas. *Catalysis Today* [en línea]. 1993, **18** (4), 305-324. Doi: 10.1016/0920-5861(93)80059-A

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. New aspects of syngas production and use. *Catalysis Today* [en línea]. 2000, **63** (2-4), 159-164. Doi: 10.1016/S0920-5861(00)00455-7

ROSTRUP-NIELSEN, J. R, SEHESTED J. & NORSKOV J. K. Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO<sub>2</sub> Reforming. *Advances in Catalysis* [en línea]. 2002, **47**, 65-139. Doi: 10.1016/S0360-0564(02)47006-X

SEDIGAS. ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DEL GAS. *El sistema gasista español*. <https://www.sedigas.es/consumidores/pagina.php?p=223> [Consultado 20 Febrero 2016].

SHACKELFORD, J. F. & DOREMUS, R. H. *Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing*. New York: SPRINGER, 2008. Doi: 10.1007/978-0-387-73362-3

SMITH, S. M. *Ingeniería de la cinética química*. 6ªed. México: McGraw-Hill Inc, 1991.

SMITH, J. M, VAN NESS, H. C. & ABBOTT, M. M. *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. 5º ed. México: McGraw-Hill Inc, 1996.

TORREGROSA LÓPEZ, J. A. *Conceptos básicos de simulación de procesos*. [en línea] Universidad Politécnica de Valencia, 2004. [Consultado 3 mayo 2016]. Disponible en [https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/29929/Art%C3%ADculoDocente\\_3.pdf?sequence=1](https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/29929/Art%C3%ADculoDocente_3.pdf?sequence=1)

UDENGAARD N. R. Hydrogen production by steam reforming of hydrocarbons. *Div. Fuel Chem* [en línea]. 2004, **49** (2), 906-907. Recuperado de [https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/49\\_2\\_Philadelphia\\_10-04\\_1205.pdf](https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/49_2_Philadelphia_10-04_1205.pdf)

URASAKI, K., SEKINE, Y., KAWABE, S. KIKUCHI, E. & MATSUKATA M. Catalytic activities and coking resistance of Ni/perovskites in steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*. [en línea]. 2005, **286**, 23-29. Doi: 10.1016/j.apcata.2005.02.020

VAM DER DRIFT, A., VAN REE, R., BOERRIGTER H. & HEMMES. K. Bio-syngas: key intermediate for large scale production of green fuels and chemicals. *2<sup>nd</sup> World Conference on Biomass for Energy, Industry, and Climate Protection*. [en línea]. 2004, pp. 2155-2157, 2004. Disponible en: <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2004/rx04048.pdf>

WERNER SÖLKEN. 2008-2016. The world of piping. Materials - Effects & Economic impact of Corrosion. [en línea]. [consulta 23 junio 2016]. Disponible en: [http://www.wermac.org/materials/corrosion\\_allowance.html](http://www.wermac.org/materials/corrosion_allowance.html)

WOOD, D. A., NWAHOHA, C. & TOWLER, B. F. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas. *Journal of Natural*

*Gas Science and Engineering* [en línea]. 2012, **9**, 196-208 Doi: 10.1016/j.jngse.2012.07.001.

WENDER I. Reactions of synthesis gas. *Fuel Processing Technology*. [en línea]. 1996, **48** (3), 189-297. Doi:10.1016/S0378-3820(96)01048-X

XU, J. & FROMENT, G.F. Methane Steam Reforming, Methanation and Water Gas Shift. I: Intrinsic Kinetics. *AIChE Journal* [en línea]. 1989a, **35** (1), 88-96. Doi: 10.1002/aic.690350109

XU, J. & FROMENT, G.F. Methane steam reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation. *AIChE Journal* [en línea]. 1989b, **35** (1), 97-103. Doi: 10.1002/aic.690350110

ZUNHONG Y., ENHONG C., YIFEI W., ZHIJIE Z. & ZHENGHUA D. Simulation of natural gas steam reforming furnace. *Fuel Processing Technology* [en línea]. 2006, **87** (8), 695-704. Doi:10.1016/j.fuproc.2005.11.008