

Proyecto Fin de Carrera

Grado en Ingeniería Química

Optimización de un reactor de etapas adiabáticas en serie con refrigeración intermedia.

Autor: Rosana Pérez Parras

Tutor: Pedro Ollero de Castro

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2018



Proyecto Fin de Carrera
Grado en Ingeniería Química

Optimización de un reactor de etapas adiabáticas en serie con refrigeración intermedia.

Autor:

Rosana Pérez Parras

Tutor:

Pedro Ollero de Castro

Catedrático de la universidad

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2018

Proyecto Fin de Carrera: Optimización de un reactor de etapas adiabáticas en serie con refrigeración intermedia.

Autor: Rosana Pérez Parras

Tutor: Pedro Ollero de Castro

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2018

El Secretario del Tribunal

*A mi madre, la razón de ser
quien soy.*

Agradecimientos

Primeramente agradeceré a mi familia, en especial a mis padres, Paco y Juani, por su apoyo incondicional a lo largo de estos años. Por creer en mí y prestarme la ayuda necesaria para conseguir lo que me propongo. Debo hacer mención a mi madrina y abuela María por cuidarme siempre y ser un pilar fundamental.

Especial agradecimiento a mis dos mejores amigos Rebeca y Adrián, por todas las alegrías y baches compartidos en la carrera y en la vida. Son ellos los que le han dado sentido a todos estos años.

No olvidar el agradecimiento a mi tía Antonia, cuyos consejos y apoyo han sido imprescindibles para mí, siendo mi amiga y compañera.

Importante agradecimiento a mi tutor Pedro Ollero por transmitirme sus sabios conocimientos y por tener la paciencia para que esto salga adelante, sin olvidar a todos mis profesores a lo largo de estos años cuya calidad humana e intelectual es admirable.

Por último, agradecer a una persona que apareció en los últimos años, proporcionándome el empujón final que necesitaba, dándome apoyo y amor. Gracias Julio.

Rosana Pérez Parras

Sevilla, 2018

En este estudio se aborda la problemática que presenta el diseño de un reactor que acoge una reacción catalítica con una naturaleza fuertemente exotérmica. Entre las diferentes opciones de tipo de reactor, en el presente trabajo se estudia el diseño óptimo de un reactor con etapas adiabáticas en serie con refrigeración intermedia.

Seguidamente de la revisión de las bases teóricas de diseño, se plantea la modelización de los dos elementos claves del reactor: la etapa adiabática de reacción y el intercambiador requerido para enfriar la corriente de salida de cada etapa.

Posteriormente se aborda el problema de optimización del reactor, que pasa desde la elaboración de la función objetivo a minimizar/maximizar hasta la identificación de las variables independientes de optimización existentes en el problema.

Una vez establecido el marco teórico, se afronta el diseño óptimo de un reactor de etapas adiabáticas en serie para un caso concreto: la síntesis de SNG a partir de CO_2 y H_2 . Este diseño se realiza con ayuda del software *Engineering Equation Solver* (EES) que dispone de una utilidad de optimización n-dimensional con la posibilidad de elegir entre varios métodos de optimización. Por esta razón, se ha elaborado un código de programa en el lenguaje EES que implementa los modelos de etapa adiabática y de intercambiadores de calor.

This study includes the problems presented by the design of a reactor where there is a catalytic reaction with a strongly exothermic nature. Among the different reactor type options, in the present work the optimal design of a reactor with adiabatic stages in series with intermediate cooling is studied.

Following the review of the theoretical design bases, the modeling of the two key elements of the reactor is proposed: the adiabatic reaction stage and the exchanger required to cool the output current of each stage.

Subsequently, the reactor optimization problem is addressed, which goes from the elaboration of the objective function to minimize / maximize until the identification of the independent optimization variables existing in the problem.

Once the theoretical framework is established, the optimal design of a series adiabatic stage reactor is addressed for a specific case: the synthesis of SNG from CO₂ and H₂. This design is carried out with the help of the Engineering Equation Solver (EES) software, which has a n-dimensional optimization utility with the possibility of choosing between several optimization methods. For this reason, a program code has been developed in the EES language that implements the adiabatic stage and heat exchanger models.

Agradecimientos	ix
Resumen	xi
Abstract	xiii
Índice	xv
Índice de Tablas	xvii
Índice de Figuras	xix
Índice de ecuaciones	xxi
Notación	xxiii
1 Introducción	1
1.1 <i>Ejemplos de reacciones catalíticas</i>	1
1.2 <i>Tipos de reactores</i>	2
1.3 <i>Teoría de optimización de reactores</i>	4
1.3.1 <i>Optimización de reacciones</i>	5
2 Modelización de una etapa	9
2.1 <i>Modelo del reactor</i>	9
2.2 <i>Modelo del intercambiador</i>	11
3 Producción del SNG	13
3.1 <i>Materia prima</i>	13
3.1.1 <i>Gasificación de biomasa para la obtención de gas de síntesis</i>	14
3.1.2 <i>H₂ obtenido por electrólisis y CO₂ captado</i>	15
3.2 <i>Eficiencia del proceso</i>	16
3.2.1 <i>Eficiencia del proceso de metanación a partir de CO e H₂</i>	16
3.2.2 <i>Eficiencia del proceso de metanación a partir de CO₂</i>	16
3.3 <i>Mecanismo de reacción</i>	17
3.4 <i>Termodinámica de la reacción</i>	18
3.5 <i>Catalizadores</i>	20
3.6 <i>Cinética de la reacción</i>	21
3.7 <i>Diseño del reactor</i>	22
4 Diseño óptimo de una planta de producción de SNG	25
4.1 <i>Diseño conceptual de la planta</i>	25
4.1.1 <i>Diseño conceptual de la planta con refrigeración intermedia</i>	26
4.1.2 <i>Diseño conceptual de planta con cold-shots</i>	27
4.2 <i>Optimización de la planta</i>	28
4.2.1 <i>Especificaciones y restricciones</i>	28
4.2.2 <i>Variables independientes de optimización</i>	29
4.2.3 <i>Variables calculadas</i>	29
4.2.4 <i>Función objetivo</i>	29
5 Resultados y conclusión	35
Referencias	41

Indice de conceptos	43
Glosario	45
Anexo	47

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1: Cambio de energía libre de Gibbs de la reacción.	18
Tabla 3-2: Constantes para ecuaciones cinéticas y de equilibrio.	22
Tabla 4-1: Requisitos de pureza del gas producto.	25
Tabla 4-2: factores de corrección según material.	31
Tabla 4-3: factores de corrección según material.	32
Tabla 4-4: factores corrección según diseño.	32
Tabla 4-5: factores de corrección según la presión.	33
Tabla 5-1: Resultados 1.	35
Tabla 5-2: Resultados 2.	36
Tabla 5-3: Resultados 3.	36
Tabla 5-4: Resultados 4.	37
Tabla 5-5: Resultados 5.	37
Tabla 5-6: Resultados 6.	38
Tabla 5-7: Resultados 7.	38
Tabla 5-8: Resultados 8.	39
Tabla 5-9: Resultados obtenidos a partir del análisis de sensibilidad del término de penalización.	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Esquema-resumen de las distintas configuraciones de los reactores catalíticos de lecho fijo (FBCR).	3
Figura 1-2: Curva equilibrio para reacción exotérmica.	5
Figura 1-3: Recta de operación mediante refrigeración intermedia.	6
Figura 1-4: Recta de operación mediante inyección de alimentación fría.	7
Figura 2-1: Esquema intercambiador y DTLM	12
Figura 3-1: Esquema básico de los dos métodos de obtención del gas natural sintético: a) Producción a partir de H ₂ por electrólisis y CO ₂ captado; b) Gasificación de biomasa.	14
Figura 3-2: Esquema general de producción de SNG a partir de biomasa.	14
Figura 3-3: Esquema de principio de transformación de potencia en gas.	15
Figura 3-4: Diagrama de Shanke sobre la eficiencia del proceso de producción y almacenamiento de SNG.	17
Figura 3-5: Cambio de energía libre estándar de reacción.	19
Figura 3-6: Curva de equilibrio en función de la T ^a y P.	19
Figura 3-7: Catalizador de níquel en basa de alúmina.	21
Figura 3-8: Proceso de Luigi con reactores de lecho fijo.	23
Figura 3-9: Diagrama de proceso Bi-gas con lecho fluído.	24
Figura 4-1: Esquema de planta con refrigeración intermedia.	27
Figura 4-2: Esquema de planta con refrigeración por cold-shots.	28
Figura 0-1: Resultados obtenidos con EES 1.	55
Figura 0-2: Resultados obtenidos con EES 2.	55

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 2-1: Ecuación constante de equilibrio.	10
Ecuación 2-2: Ecuación conversión real.	10
Ecuación 2-3: Balance de energía en el reactor.	10
Ecuación 2-4: Entalpía de formación a la entrada del reactor.	10
Ecuación 2-5: Entalpía de formación a la salida del reactor.	10
Ecuación 2-6: Balance de materia del componente i.	10
Ecuación 2-7: Balance de materia en el reactor.	11
Ecuación 2-8: Volúmen del reactor.	11
Ecuación 2-9: Caudal de gas en el reactor.	11
Ecuación 2-10: Catalizador en función del volumen del reactor.	11
Ecuación 2-11: Área transversal del reactor	11
Ecuación 2-12: Balance de energía en el intercambiador.	11
Ecuación 2-13: Ecuación de diseño.	12
Ecuación 2-14: Definición DTLM.	12
Ecuación 3-1: Cambio de energía libre de Gibbs.	18
Ecuación 3-2: Cambio de energía libre estándar de Gibbs.	18
Ecuación 3-3: Ecuación cinética de la reacción de metanación a partir de CO ₂ .	21
Ecuación 3-4: Ecuación de Arrhenius.	22
Ecuación 3-5: Ecuación de Van 't Hoff.	22
Ecuación 4-1: Precio catalizador.	30
Ecuación 4-2: Correlacion conste instalado de un reactor.	30
Ecuación 4-3: Factor corrección.	30
Ecuación 4-4: Factor corrección de presión.	31
Ecuación 4-5: Coste reactor actual.	31
Ecuación 4-6: Correlación coste instalado de intercambiador.	32
Ecuación 4-7: Factor de corrección.	32
Ecuación 4-8: Coste actual intercambiador.	33
Ecuación 4-9: Función objetivo.	33

Notación

\$	Moneda dólares
%	Porcentaje
j	Referido a reacciones
$<$	Menor que
$=$	Igual a
$>$	Mayor que
Δ	Diferencia de
\int	Integral
\Leftrightarrow	Si y sólo si
d	Derivada
exp	Exponente
f	Referido a condiciones finales
i	Referido al componente i .
ppm	Parte por millón.
[0]	Vector 0 referido a las condiciones iniciales de una etapa
o	Referido a condiciones iniciales
[1]	Vector 1 referido a las condiciones finales de una etapa

1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los reactores catalíticos poseen una gran importancia que radica en el hecho de que, en la industria química, las reacciones dominadas por la catálisis son la regla y no la excepción. En el estudio que se va a realizar se va a estudiar más a fondo los reactores catalíticos heterogéneos de lecho fijo ya que son los que presentan mayor relevancia en la materia a estudiar y son ampliamente utilizados en la industria del sector químico. La importancia que se le da a este tipo de reactores puede apreciarse más adelante por su uso en la fabricación de productos tan importantes como el amoníaco o el ácido sulfúrico.

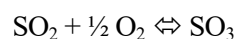
En un reactor catalítico de lecho fijo, el catalizador sólido está presente formando un lecho de partículas individuales relativamente pequeñas. Estas partículas están fijadas en una posición del reactor concreta y orientadas de manera aleatoria. El fluido se mueve por convección a través de los huecos que dejan libre las partículas sólidas. En algunas ocasiones también puede aparecer flujo difusivo o transporte de materia dentro de las partículas.

Es importante aclarar que el fluido puede ser un gas o un líquido, sin embargo, el estudio se centrará más en las reacciones donde interviene la fase gaseosa ya que dichas reacciones suelen ser más comunes en operaciones donde se ven envueltas reacciones catalíticas.

1.1 Ejemplos de reacciones catalíticas

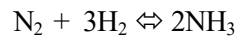
A modo de introducción teórica se va a mostrar unas series de reacciones catalíticas que son muy comunes en la industria y se dan en reactores de lecho fijo. Las reacciones que van a estar sometidas a estudio van a ser las reacciones exotérmicas, aunque no está de más explicar algún ejemplo de reacción endotérmica que también pueden aparecer en algunas ocasiones:

- Oxidación del dióxido de azufre para dar trióxido de azufre para su posterior conversión en ácido sulfúrico:



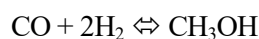
Esta reacción presenta un carácter exotérmico realizándose de manera adiabática en un reactor de múltiples etapas de lecho fijo con flujo axial del fluido, además se ajusta la temperatura entre las etapas controlando la transferencia de calor. El catalizador que se suele utilizar es el óxido de vanadio (V_2O_5).

- Síntesis de amoníaco:



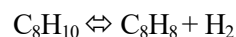
Se trata de una reacción reversible y, de la misma manera, es exotérmica. Es llevada a cabo en varios tipos de reactores fijos en serie. El flujo puede ser axial o radial y el catalizador que usualmente se utiliza es el hierro (Fe), aunque también son utilizados catalizadores basados en rutenio (Ru).

- Síntesis de metanol:



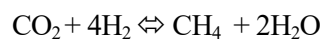
Reacción reversible y exotérmica. Los reactores que se suelen utilizar son similares a los utilizados para la síntesis de amoníaco. El catalizador más utilizado es Cu/ZnO/Al₂O₃.

- Producción de monómero de estireno a partir de la deshidrogenación del etilbenceno:



Esta es una reacción reversible y endotérmica llevada a cabo en un reactor adiabático de multietapas con flujo radial y axial. La temperatura se controla mediante intercambiadores entre las diferentes etapas.

- Reacción de metanación a partir del CO₂:



Reacción reversible altamente exotérmica. Se suele dar en reactores de lecho fijo de forma adiabática. El catalizador utilizado es Ni/Al₂O₃.

La mayoría de los procesos involucran reacciones reversibles, aunque para simplificar, pueden considerarse como reacciones simples ya que solo requieren una ecuación química. Dicho con otras palabras, la reversibilidad implica que se debe tener en cuenta la restricción de equilibrio en la conversión de los reactivos y el rendimiento a la hora de diseñar el reactor. Esto supone definir unas determinadas condiciones de operaciones por ejemplo, la elección de la presión y la temperatura. En definitiva, se intenta ajustar estos parámetros para obtener el mayor rendimiento posible y hacer frente a las restricciones que impone el equilibrio [8].

1.2 Tipos de reactores

Entre todos los reactores que existen, se van a considerar los que pertenecen a la categoría de reactores para

reacciones catalíticas heterogéneas de lecho fijo. Este tipo de reactores albergan catalizadores en cuya superficie se produce la reacción en cuestión. El resumen de todas las configuraciones correspondientes con los reactores de lecho fijo que existen, se va mostrar a continuación, en la Figura 1-1:

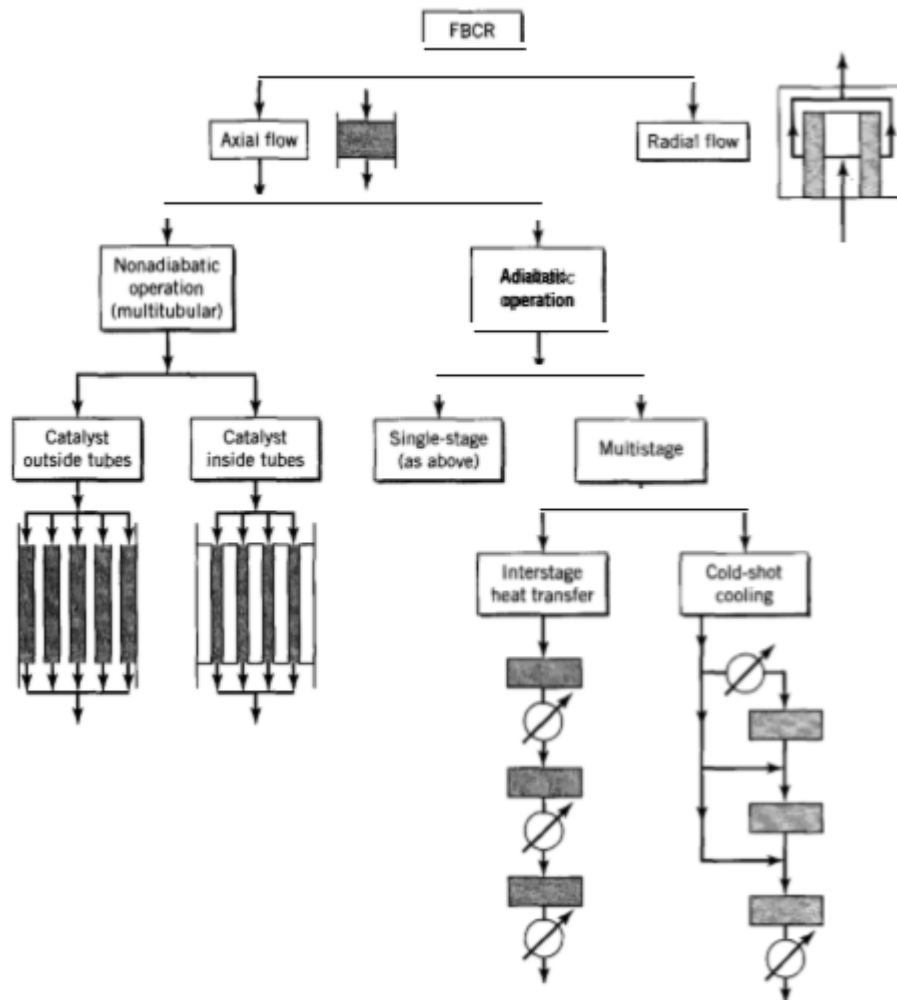


Figura 1-1: Esquema-resumen de las distintas configuraciones de los reactores catalíticos de lecho fijo (FBCR). Fuente [8].

Para entender de una forma adecuada los distintos tipos de reactores catalíticos de lecho fijo, se han clasificado en función de unas series de características:

❖ En función del flujo:

Esta clasificación se puede observar en la primera división del esquema de la Figura 1-1. De forma tradicional, la gran mayoría de reactores de lecho fijo funcionan con la disposición de flujo axial por parte del fluido a través del lecho de partículas sólidas. No obstante, la disposición de flujo radial tanto hacia afuera como hacia dentro, es bastante utilizada en la actualidad. Es importante advertir que el estudio se va a centrar exclusivamente reactores con flujo axial.

❖ En función de la temperatura dentro del reactor:

Siguiendo las consideraciones del flujo axial, la siguiente división se centra en las consideraciones

térmicas, como se puede observar en la Figura 1-1:

➤ Operación adiabática:

En esta operación no se intenta controlar y ajustar la temperatura dentro del lecho catalítico mediante transferencia de calor. De forma irrevocable la temperatura dentro del reactor aumenta para reacciones exotérmicas, mientras que para reacciones endotérmicas, la temperatura disminuirá. De forma más específica, para un lecho constituido solamente por una etapa, la temperatura estará definida completamente. Por otro lado, si el catalizador se divide en varias etapas dispuestas en serie, existe una posibilidad para ajustar la temperatura entre las etapas. El control de la temperatura se puede hacer de dos maneras, la primera mediante intercambiadores de calor, y la segunda, mediante enfriamiento de inyección fría (coldshoots).

El primer método se puede utilizar indistintamente para reacciones exotérmicas o endotérmicas. De diferente manera, el segundo método sólo se puede utilizar en procesos donde intervienen reacciones exotérmicas. Dicho método se basa en dividir la alimentación original que está fría de modo que cada división ingrese en las corrientes de salida para que se introduzcan en la siguiente etapa, exceptuando la última. De este modo la temperatura de corriente de salida de cualquier etapa se reduce inyectando la alimentación en frío, sin la necesidad de la utilización de un intercambiador entre las etapas. Según como se divida las inyecciones la temperatura variará.

Lo verdaderamente importante es lograr un perfecto control de la temperatura llevando incluido dos propósitos verdaderamente útiles, el primero se centra en desplazar el límite de equilibrio aumentando así la conversión entre las fracciones y el rendimiento. El segundo propósito, no menos importante, entra dentro del control para mantener una tasa de reacción relativamente alta disminuyendo así la cantidad de catalizador y por lo tanto, el tamaño del reactor requerido.

➤ Operación no adiabática:

En este tipo de operaciones, la transferencia de calor se realiza dentro del reactor para un control de la temperatura. Esto radica en la utilización de intercambiadores de carcasa y tubo para realizar estos procesos. Las partículas de catalizador se pueden disponer dentro o fuera de los tubos y el fluido que calienta o enfría se dispone en la carcasa o en el interior de los tubos [8].

1.3 Teoría de optimización de reactores

Además de las disposiciones de los flujos para el control de la temperatura, una consideración muy importante en un reactor, es definir de manera apropiada y correcta las características de diseño del mismo. Entre estas características, se pueden destacar la cantidad de catalizador requerido (W) y su posible distribución en diferentes etapas (N). Obteniendo el catalizador, se puede conocer las medidas exactas del reactor, es decir, el diámetro (D) y la profundidad (L) de cada reactor correspondiente a cada etapa.

Además, las herramientas habituales que proporcionan la cinética, las condiciones termodinámicas y los balances de materia y energía proporcionan la información necesaria para la determinación de otra variable de optimización. Se trata de la conversión global (X_{global}) de la reacción que junto con las anteriormente descritas, tienen que estar inmersas en un compromiso para llegar al fin que es la optimización.

1.3.1 Optimización de reacciones

A continuación se va a presentar una gráfica donde se representa la conversión respecto al reactivo A (f_A) frente a la temperatura, pudiéndose observar la correspondiente curva de equilibrio para una reacción reversible exotérmica. Como se puede observar en la gráfica, la temperatura que se alcanza en el reactor corresponde con una conversión determinada. Además de la curva de equilibrio, en la gráfica aparece otra curva que coincide con el lugar geométrico de los puntos donde la velocidad de reacción es máxima $(-r_A)_{max}$.

Es importante añadir que en el caso que se estudia, la conversión global está totalmente fijada. Esta conversión se alcanza mediante etapas adiabáticas dispuestas en serie, y en principio, con diferentes temperaturas de entrada y salida en cada etapa.

El objetivo es hallar el diseño óptimo, entiendo como tal, aquel que minimiza la cantidad de catalizador total requerido o dicho con otras palabras, el coste total del reactor.

Ahora bien, si se considera una única etapa adiabática, la máxima conversión que se puede alcanzar en dicha etapa, es la conversión de equilibrio, aunque esto supone una cantidad de catalizador infinita. Por lo tanto surge otra cuestión, la aproximación óptima al equilibrio, influyendo en las siguientes etapas.

Otra de las variables importantes es la temperatura de entrada correspondiente con cada etapa. Si esta es reducida, la conversión que se puede alcanzar en la etapa es alta aunque esto se conseguiría a costa de una elevada cantidad de catalizador. Esto ocurre así ya que a temperaturas bajas la velocidad de reacción también lo es.

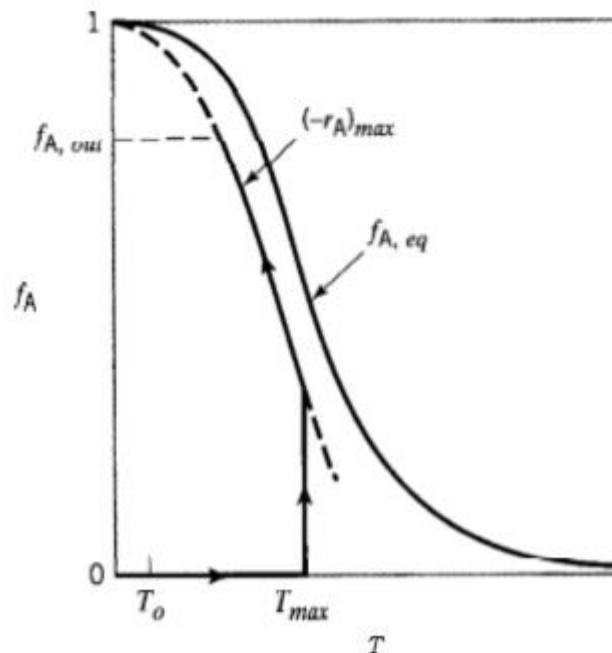


Figura 1-2: Curva equilibrio para reacción exotérmica. Fuente [8].

Ahora bien, existen dos situaciones para determinar una masa de catalizador mínima basadas en el método que utiliza la técnica de programación dinámica. En la primera situación se han especificado el número de etapas y la conversión global. En este caso habría $2N-1$ grados de libertad correspondientes con las temperaturas de entradas de cada etapa N y las $N-1$ conversiones correspondientes. En esta situación, se pueden aplicar dos criterios que eliminan grados de libertad. Uno de ellos, consiste en determinar que la velocidad de salida de la etapa i es igual a la velocidad de entrada de la siguiente etapa $i+1$. Referido a esta determinación, existen $N-1$ relaciones como esta, por lo que finalmente quedarían N grados de libertad. El segundo criterio permite

especificar la conversión en cada etapa. Esta determinación se aplicaría a la relación de N-1 y ya solo resultaría únicamente un grado de libertad que corresponde con la temperatura de entrada al reactor, aunque es importante decir que este último criterio, en la práctica es difícil de aplicar. Ahora bien, la segunda situación corresponde con la especificación únicamente de la conversión global, de modo que se puede determinar la masa de catalizador, pudiendo optimizar a su vez el número de etapas [8].

En resumen si se especifica una conversión global como requisito de un proceso, junto con el número de etapas, las variables que entran en juego son, como se ha explicado ya, la temperatura de entrada a cada etapa y la aproximación al equilibrio o alternativamente a ésta, la temperatura de salida de cada etapa.

En referencia a la temperatura a la que se enfría cada etapa, entra en juego las disposiciones de reactores con refrigeración intermedia o con coldshoots pudiéndose observar en las Figura 1-3 y Figura 1-4 respectivamente.

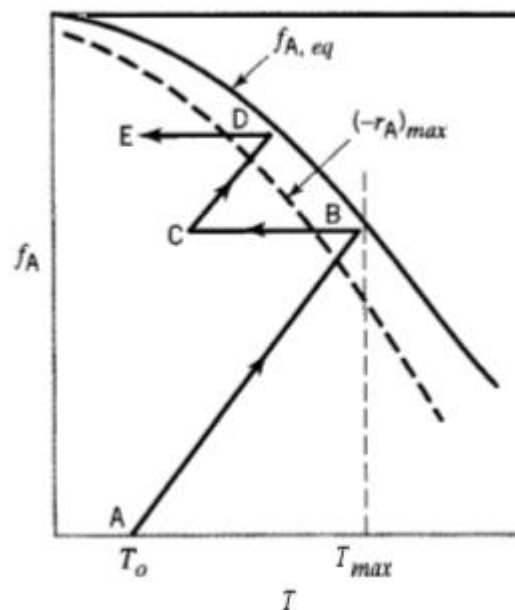


Figura 1-3: Recta de operación mediante refrigeración intermedia. Fuente [8].

Cuando la refrigeración se produce por medio de inyecciones frías, aparece una variable más. Esta variable concuerda con la fracción de corriente de alimentación fresca que entra en cada etapa, por lo que los grados de libertad aumentarían en función de dichas fracciones.

Es importante destacar que el estudio se va a centrar en procesos donde intervenga la refrigeración intermedia, aunque se haya tenido en cuenta como marco teórico la aplicación de refrigeración mediante "coldshoots".

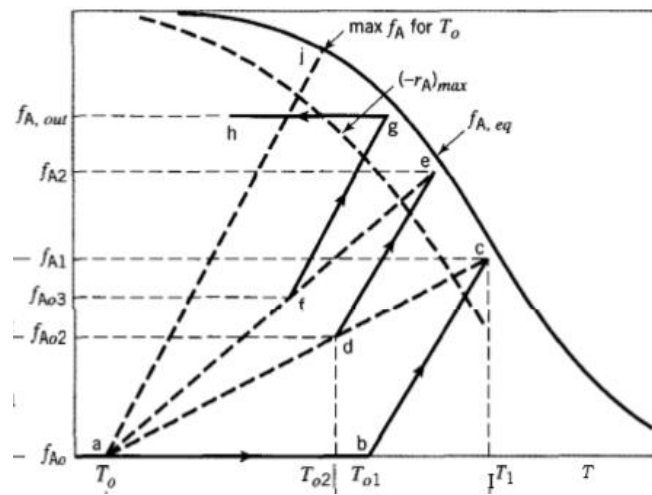


Figura 1-4: Recta de operación mediante inyección de alimentación fría. Fuente [8].

2 MODELIZACIÓN DE UNA ETAPA

Una vez descrita la teoría relacionada con los reactores en el apartado anterior, se va a explicar cómo se modelan las etapas dispuestas en serie de un reactor adiabático con refrigeración intermedia. Esto comprende desde los balances de materia y energía del reactor para determinar los distintos flujos de moles y temperaturas dentro del mismo, hasta el cálculo del calor a transferir por los intercambiadores que se encargan de la refrigeración de la corriente de salida del reactor. Para poder explicar esta modelización de una forma adecuada, se va a tomar como ejemplo la reacción genérica siendo ésta reversible y exotérmica. Se puede asumir que el reactivo limitante va a ser la sustancia A.



La función de este apartado es dar a conocer las nociones que deben aplicarse a la hora de la modelización de un reactor adiabático con refrigeración intermedia explicando las ecuaciones que son necesarias para que puedan aplicarse a cualquier caso específico que concuerde con cualquier reacción reversible exotérmica.

2.1 Modelo del reactor

Es importante destacar que para la modelización de un reactor, las unidades básicas que se plantean son los balances de materia, energía y ecuaciones cinéticas. La combinación entre las dos primeras permite obtener la conversión y la temperatura. Por otra parte, la combinación del balance de materia y la ecuación cinética permite obtener la masa de catalizador necesaria en cada etapa. Además, también se consideran aquellas ecuaciones que tienen en cuenta las dimensiones del reactor a partir de la cantidad de catalizador utilizado para cada etapa.

La conversión máxima que se puede alcanzar en cada etapa es la de equilibrio. Para determinarla, es necesario combinar la Ecuación 2-1 que define la constante de equilibrio como el cociente entre las concentraciones de productos y las concentraciones de reactivos que intervienen en la reacción, junto con una ecuación en función de la temperatura. Cada reacción está definida por una constante de equilibrio característica en función de la temperatura. El balance de energía se define en la Ecuación 2-3, aunque el término del calor aportado (Q) se omite ya que se trata de una etapa adiabática, por lo que la ecuación se definiría como la igualdad de la entalpía de entrada al reactor y la entalpía en cualquier punto del reactor.

Ahora bien, después de calcular la conversión de equilibrio de cada etapa, se puede especificar la conversión

real mediante una aproximación al equilibrio, tomando valores entre 0 y 1.

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Ecuación 2-1: Ecuación constante de equilibrio.

$$X = aprox * X_{equil}$$

Ecuación 2-2: Ecuación conversión real.

$$H_0 = H_z$$

Ecuación 2-3: Balance de energía en el reactor.

$$H_0 = \sum z_{i,0} * h_{i,0}$$

Ecuación 2-4: Entalpía de formación a la entrada del reactor.

$$H_z = \sum z_{i,z} * h_{i,z}$$

Ecuación 2-5: Entalpía de formación a la salida del reactor.

Siendo z_i los moles de entrada o salida al reactor de cada sustancia que intervienen en la reacción y *aprox* indica la distancia a la que se encuentra la conversión de equilibrio. Asimismo, las variables obtenidas son X_{equil} y X refiriéndose a la conversión de equilibrio y la conversión real respectivamente.

Es necesario tener en cuenta el balance de materia por cada componente en cada etapa, esto es útil para conocer el número de moles de los componentes en cualquier punto del reactor. Se puede realizar de manera sencilla conociendo el número de moles a la entrada y la conversión. En este caso, el balance de materia se define por la siguiente ecuación:

$$z_{i,z} = z_{i,0} + \nu_i X z_{A,0}$$

Ecuación 2-6: Balance de materia del componente i.

Siendo ν_i el coeficiente estequiométrico del compuesto y $z_{A,0}$ el reactivo limitante. Ahora bien, la Ecuación 2-3 y Ecuación 2-6 permiten establecer la relación entre la conversión y la temperatura.

Para el cálculo del catalizador necesario, asumiendo flujo pistón a lo largo de cada etapa adiabática se puede considerar la Ecuación 2-7 para la estimación del catalizador W . En la ecuación interviene la velocidad de la reacción que será específica y única para cada reacción y reactivo. Si existen varias reacciones, se tendrán en cuenta todas las velocidades (r_A) como reacciones presente el proceso. Normalmente, para poder calcular la cantidad de catalizador, esta velocidad tiene que estar expresada en

moles de reactivo consumido por unidad de masa de catalizador y segundo.

$$\int_0^W dW = zA_0 \int_0^X \frac{-dX}{r_A}$$

Ecuación 2-7: Balance de materia en el reactor.

Finalmente, una vez obtenido el catalizador necesario en la etapa, se puede calcular las dimensiones del reactor. Esto es sencillo para un reactor que se ha supuesto tubular, especificando la velocidad del gas (V_{gas}) y teniendo la densidad aparente (ρ_{ap}) del catalizador. Con las ecuaciones que aparecen a continuación, se puede obtener el diámetro (D) y la longitud (L) del reactor:

$$V = A \cdot L$$

Ecuación 2-8: Volúmen del reactor.

$$Q = A \cdot V_{\text{gas}}$$

Ecuación 2-9: Caudal de gas en el reactor.

$$W = \rho_{\text{ap}} \cdot V$$

Ecuación 2-10: Catalizador en función del volumen del reactor.

$$A = \pi \cdot \frac{D^2}{4}$$

Ecuación 2-11: Área transversal del reactor

2.2 Modelo del intercambiador

Para modelar un intercambiador es necesario plantear un balance de energía, esto es importante ya que de este modo, se obtiene el calor intercambiado. También es relevante conocer qué tipo de intercambiador se está utilizando y la disposición de los flujos.

El balance de energía para cualquier intercambiador coincide con la diferencia de entalpía a la entrada y salida del intercambiador.

$$Q = H_f - H_0$$

Ecuación 2-12: Balance de energía en el intercambiador.

Siendo H_f la entalpía de formación de la corriente a la salida del intercambiador y H_0 , la entalpía de formación de la corriente a la entrada del intercambiador. La corriente referida es aquella que se quiere enfriar.

Para el diseño del intercambiador, una vez obtenido el calor desprendido entre las corrientes que pasan por el intercambiador, es necesario plantear la ecuación de transferencia de calor que corresponde al método del DTLM:

$$Q = U \cdot A \cdot F \cdot DTLM$$

Ecuación 2-13: Ecuación de diseño.

Siendo U el coeficiente global correspondiente a cada tipo de intercambiador siendo su unidad $\text{kW}/(\text{m}^2 \text{ K})$, A es el área de intercambio del intercambiador, F es el factor de corrección que depende de la disposición de los flujos, en el caso de contracorriente, toma el valor de 1 y por último, la $DTLM$ corresponde con la media logarítmica de las temperaturas de las corrientes que intervienen en el proceso. Es importante añadir que a esta ecuación se le puede añadir un factor y que solo puede tomar valores de 1 y -1 correspondiente al caso en el que el intercambiador calienta y enfría con un fluido respectivamente en el que la temperatura sea constante, como por ejemplo vapor saturado. Esto se hace para que el calor resultante del intercambio sea siempre positivo, como corrección a efectos únicamente de cálculo.

La $DTLM$ se define con la siguiente ecuación:

$$DTLM = \frac{(dtc - dtf)}{\ln \left[\left(\frac{dtc}{dtf} \right) \right]}$$

Ecuación 2-14: Definición $DTLM$.

Los parámetros dtc y dtf corresponden a la diferencia de temperatura entre las temperaturas más altas y la diferencia entre las temperaturas más bajas respectivamente. También se le puede añadir el factor de corrección y , que tomará un valor u otro como se explica en el método de la $DTLM$. Este factor se añadiría al término del numerador y se tomaría como exponente en el término del denominador. Si enfría tendría que tomar el valor 1 y si calienta tomaría el valor -1. A continuación se va a presentar una gráfica correspondiente con el método $DTLM$ para un caso general de un intercambiador de carcasa con flujos dispuestos en contracorriente.

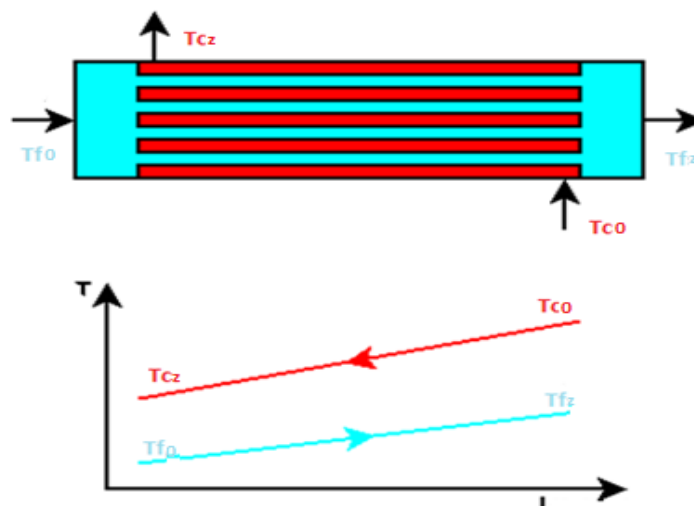


Figura 2-1: Esquema intercambiador y $DTLM$

3 PRODUCCIÓN DEL SNG

El proceso que se va a describir a continuación es la síntesis de metano, siendo éste, un método utilizado para almacenar energía eléctrica procedente de energías renovables. Se trata de una reacción muy exotérmica por lo que se adecúa bastante bien como ejemplo para la utilización de reactores catalíticos adiabáticos en serie. El principal objetivo de la reacción es obtener una fuente de energía procedente del metano. El gas producido puede ser descargado directamente a la red de gas natural cumpliendo los requisitos para ello.

Es relevante añadir que existen varios mecanismos para la obtención del SNG en función de las materias primas. El primer mecanismo se refiere a la metanación del CO_2 a partir de la captación de dióxido de carbono y la obtención de hidrógeno por electrólisis básicamente, sin embargo, existe otro mecanismo referido a la metanación de monóxido de carbono relacionado con la gasificación de combustibles fósiles o biomasa para la obtención del syngas. En el presente documento se explicarán los mecanismos que presentan un carácter renovable, aunque en la base práctica sólo se profundizará en la metanación del CO_2 .

Al tratarse de una reacción muy exotérmica, el calor de dicha reacción conduce a un aumento de temperatura en la corriente de salida, por lo tanto habrá que enfriarla de alguna forma. Se tratará de un lecho catalítico en el que la conversión de dióxido de carbono estará limitada por el equilibrio de la propia reacción en función de la temperatura y la presión. Es importante destacar que para obtener un máximo rendimiento del proceso es necesario dividirlo en varias etapas.

3.1 Materia prima

La materia prima necesaria para que se produzca la reacción es el hidrógeno y el dióxido de carbono. En general, para producir gas natural sintético se utilizan dos vías desde el punto de vista renovable:

- Gasificación de biomasa para la obtención de gas de síntesis.
- Hidrógeno obtenido por electrólisis y CO_2 captado.

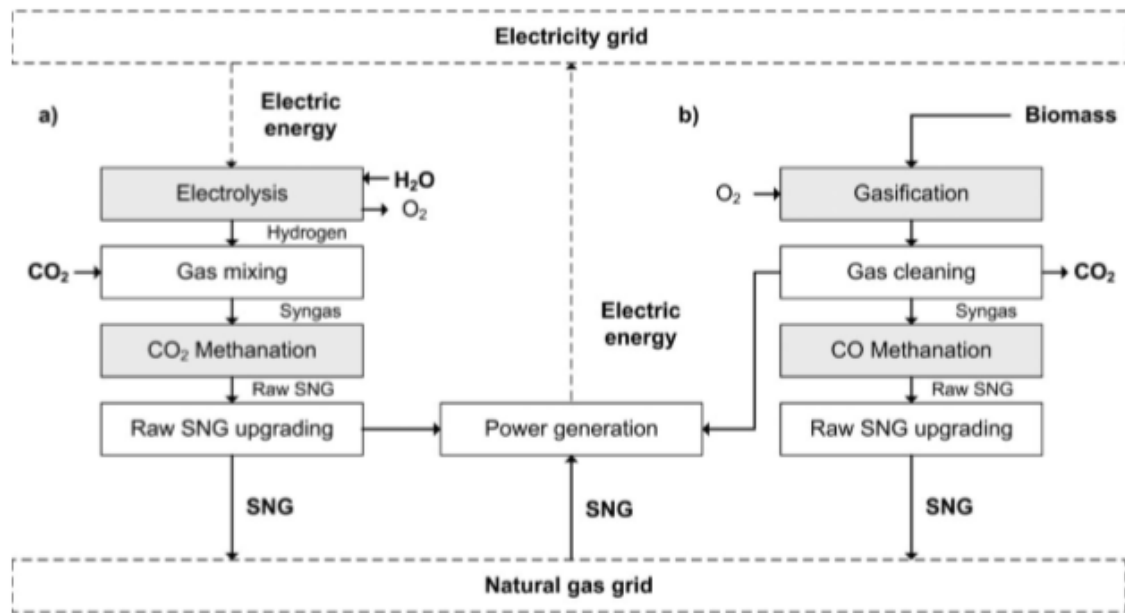


Figura 3-1: Esquema básico de los dos métodos de obtención del gas natural sintético: a) Producción a partir de H₂ por electrólisis y CO₂ captado; b) Gasificación de biomasa. Fuente [9].

3.1.1 Gasificación de biomasa para la obtención de gas de síntesis

La biomasa sólida se puede convertir en gas natural sintético mediante procesos termoquímicos mediante la gasificación y la subsiguiente metanación del monóxido de carbono. En la Figura 3-2: Esquema general de producción de SNG a partir de biomasa, se pueden observar los pasos generales para obtener SNG a partir de biomasa. En este apartado se centra solamente en los dos primeros pasos, los restantes se van a explicar en los siguientes apartados.

El primer paso se centra en la gasificación de la fuente de carbono sólido procedente de la biomasa. La gasificación se realiza con vapor y/o oxígeno generando una mezcla de gases que contiene principalmente hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de agua y metano e incluso algunos hidrocarburos superiores. La composición del gas depende en gran medida de la tecnología que se utilice para la gasificación, dicho con otras palabras, el tipo de reactor utilizado, el agente de gasificación y las condiciones de operación.

El siguiente paso es el que define completamente la composición del gas y el nivel de impurezas, por lo tanto, es necesario realizar una limpieza y acondicionamiento del gas. La limpieza estará referida a eliminar los compuestos que pueden envenenar el reactor y el acondicionamiento se refiere a todos los procesos a los que debe de estar sujeto la corriente de salida para que tenga las características apropiadas para el proceso. Los procesos más comunes de acondicionamiento son el steam reforming y la reacción de water gas-shift [6].

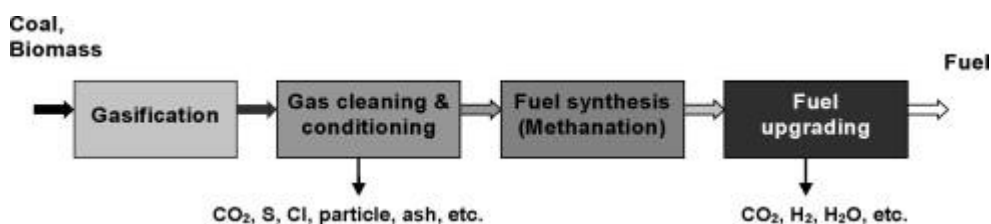


Figura 3-2: Esquema general de producción de SNG a partir de biomasa. Fuente [6].

3.1.2 H₂ obtenido por electrólisis y CO₂ captado

3.1.2.1 Obtención de Hidrógeno

Tradicionalmente, el hidrógeno se ha obtenido como derivado a partir de la producción de productos químicos en la industria. Sin embargo, otra alternativa mucho más limpia y amigable con el medio ambiente es la electrólisis del agua a partir de fuentes de energía renovable.

El hidrógeno se puede usar como una forma más útil y eficiente de energía, a pesar de esto, el hidrógeno no aparece en la naturaleza en su forma más elemental y debe de ser producido de una manera u otra. La fuente más abundante de hidrógeno es el agua. El proceso de la electrólisis se basa en dividir la molécula de agua aportando la energía necesaria que impone la termodinámica tratándose de una reacción endotérmica.

Aplicando un potencial eléctrico a dos electrodos, la molécula de agua se divide en sus componentes: hidrógeno y oxígeno, formándose uno en el cátodo y otro en el ánodo respectivamente. Además de los dos electrodos, es necesario un electrolito cuya función consiste en conducir iones desde el cátodo hasta el ánodo, y un diafragma, que aísla térmicamente y separa las corrientes.

Es importante resaltar las características que deben presentar los electrolitos:

- Una alta eficiencia evitando innecesarias pérdidas de energías.
- Comportamiento dinámico para solventar el carácter fluctuante de las energías renovables.
- Modo de espera con bajo consumo de energía.
- Poder producir hidrógeno a una presión elevada para reducir los costes de los compresores.
- Una vida de operación lo suficientemente alta.

Los electrolizadores se diferencian los unos de los otros en función del electrolito utilizado, pueden presentar un electrolito alcalino líquido, otro por ejemplo, utiliza ácido de electrólisis de membrana de intercambio de protones (PEM) y por último, otro que utiliza un electrolito de óxido sólido.

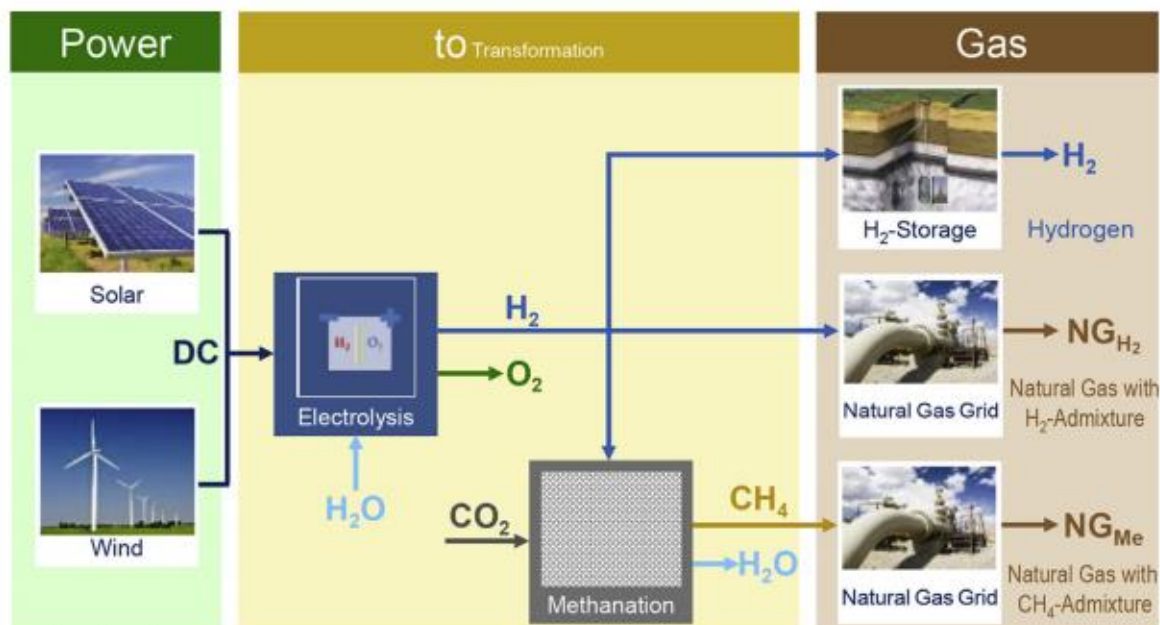


Figura 3-3: Esquema de principio de transformación de potencia en gas. Fuente [5].

Desde un punto de vista de sostenibilidad, una sinergia entre hidrógeno, electricidad y energía renovable es muy interesante. Es importante aclarar que la energía necesaria para la electrólisis del agua es suministrada por energía fotovoltaica o energía eólica y el hidrógeno producido se puede usar directamente en la reacción para la producción de SNG [5].

3.1.2.2 Captación de dióxido de carbono

El dióxido de carbono debe ser suministrado con una alta pureza y un flujo que se adapte a la característica fluctuante que presenta las energías renovables. Las posibles fuentes pueden ser:

- Dióxido de carbono a partir de plantas que utilizan energía fósil: estas plantas están inmersas en procesos de captura de carbono y almacenamiento. Algunos métodos que utilizan son la absorción química y física, adsorción, separación por membranas e incluso la separación criogénica.
- Dióxido de carbono a partir de biomasa: los procesos pueden clasificarse en las categorías de fermentación, gasificación y combustión. En los procesos de fermentación de la biomasa a biogás o bioetanol se producen grandes cantidades de dióxido de carbono libre de carga, ya que se trata de un producto que no tiene utilidad en estos procesos. Esto significa que no hay coste adicional en la obtención del CO₂. A parte de este método, el de gasificación y combustión siendo técnicamente similares se aproximan a los procesos que utilizan combustibles fósiles.
- Dióxido de carbono generado a partir de procesos industriales: este método está basado en la separación de CO₂ de los procesos industriales donde aparecen y utilizan prácticamente las mismas tecnologías que aplican las plantas de energía fósil. Se pueden destacar industrias como la del acero y el cemento debido a las altas emisiones de dióxido de carbono que producen.
- Dióxido de carbono obtenido directamente del aire: proceso que separa el dióxido de carbono del aire y se impone como requisito que dicho compuesto tenga que concentrarse aproximadamente en 400 ppm de una forma prácticamente pura. La tecnología se basa en la separación mediante la utilización de compuestos alcalinos fuertes como el NaOH o el KOH. Como inconveniente se puede destacar la necesidad de una alta energía y por lo tanto, un esfuerzo económico alto. Como ventaja con respecto a los otros métodos, no se necesita transporte ya que puede producirse directamente dentro de la planta en cuestión [5].

3.2 Eficiencia del proceso

3.2.1 Eficiencia del proceso de metanación a partir de CO e H₂

La eficiencia general del proceso que se puede alcanzar mediante este proceso es hasta un 65%. Dicha eficiencia está referida a la producción de energía química que produce el SNG en comparación con la energía química aportada por la biomasa sólida que se gasifica.

Es importante destacar que la conversión a metano permite eliminar el dióxido de carbono de una manera fácil y rentable ya que el proceso de separación de la corriente de CO₂ en una alta concentración, es algo que lleva implícito todos los procesos de producción de gas natural sintético.

Sin embargo, cuando se utiliza biomasa húmeda, como cultivos o estiércol, el proceso se realiza mediante digestión anaerobia y la eficiencia disminuye de forma general entre un 20 y un 40% [6].

3.2.2 Eficiencia del proceso de metanación a partir de CO₂

Es importante resaltar el rendimiento que presenta el proceso. Primeramente, el proceso de obtención del hidrógeno por electrólisis disminuye un 20% la eficiencia energética por las pérdidas de calor que se producen en dicho proceso. En el siguiente paso, el proceso correspondiente con la metanación, la eficiencia general disminuye hasta el 64% ya que el rendimiento de dicho proceso se encuentra en el 80%. Ahora bien, de acuerdo con el proceso de compresión se puede llegar a 63,6% de rendimiento global, por lo que en este punto no se producen grandes pérdidas.

A partir de este punto, en el proceso de introducir en gas natural en la red, la eficiencia variará dependiendo de las condiciones de la red de gas, que será distinta en cada estado o zona [10]. A continuación se puede observar el diagrama de Shanke donde se puede ver de forma más esquemática como varía la eficiencia a lo largo del proceso:

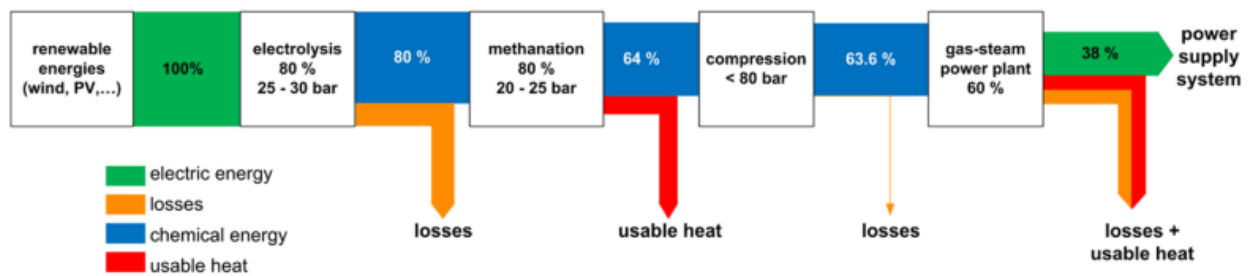


Figura 3-4: Diagrama de Shanke sobre la eficiencia del proceso de producción y almacenamiento de SNG. Fuente [10].

3.3 Mecanismo de reacción

La reacción de metanación del dióxido de carbono se define principalmente como una reacción exotérmica y catalítica que opera de forma frecuente entre un rango de temperaturas entre 220°C y 550°C. Esta reacción está formada por un mecanismo de reacción de dos etapas:

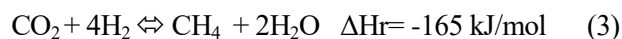
- Primera etapa: El dióxido de carbono y el hidrógeno reaccionan para dar un producto formado por monóxido de carbono y agua. Esta reacción se denomina WGSR inversa (Water gas shift reaction). Esta reacción presenta un carácter endotérmico y es reversible dependiendo del equilibrio:



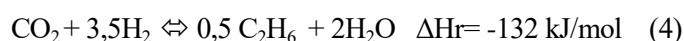
- Segunda etapa: reacción donde se convierte el CO en metano. Es una reacción exotérmica y reversible en la que vuelve a controlar el equilibrio en función de la presión y la temperatura. Comúnmente, esta reacción es denominada como metanación del CO.



La reacción resultante del mecanismo es la reacción global de formación de metano, se caracteriza por su exotermicidad y por las entalpías de reacción que intervienen en el mecanismo de la reacción. Esta reacción es denominada “Reacción de Sabatier” o metanación de dióxido de carbono:

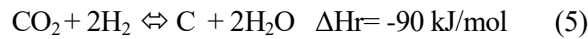


No obstante, aparte de agua y metano, se puede producir una reacción en la que aparezcan en los productos hidrocarburos saturados, el más corriente es el etano (C_2H_6). Se puede formar de acuerdo a la siguiente reacción:



Además, bajo ciertas condiciones de proceso puede ocurrir una precipitación de átomos de carbono de acuerdo

con el mecanismo de reacción siguiente [10]:



Es relevante aclarar que todas estas reacciones pueden darse de manera simultánea en el reactor y serán las condiciones de operación las que determinen cual de ellas se ven favorecidas o inhibidas. Dicho esto la reacción deseada es la número 3, ya que a partir del dióxido de carbono se obtiene metano, puesto que no se pretende que ocurra la aparición de monóxido de carbono.

3.4 Termodinámica de la reacción

Es importante saber en qué ciertas condiciones se van a dar unos productos u otros de acuerdo con las condiciones de operación de temperatura y presión a las que se esté operando. Una manera de determinar la cuestión sobre que temperatura es la adecuada, es a través del cambio de energía libre de Gibbs de la reacción. Recordando la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \frac{dG_{T,P}}{dX} = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

Ecuación 3-1: Cambio de energía libre de Gibbs.

De modo que cuando ΔG es igual a 0 el sistema está en equilibrio y el coeficiente Q concuerda con la constante de equilibrio y la ecuación quedaría tal que así:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

Ecuación 3-2: Cambio de energía libre estándar de Gibbs.

De forma que la constante de equilibrio depende de la temperatura, pudiéndose observar en la Figura 3-5 el cambio de energía libre estándar de reacción (ΔG^0) en función de la temperatura aportada para todas las reacciones que pueden aparecer, descritas en el apartado anterior.

Teóricamente, como se puede observar en la Figura 3-5, se puede decir que si $\Delta G^0 \ll 0$, la K_{eq} será $\gg 1$ y por lo tanto, se puede alcanzar una conversión elevada ya que se favorece la reacción directa de reactivos a productos. En otro caso cuando $\Delta G^0 \gg 0$, la K_{eq} será $\ll 1$ y ocurre el caso contrario.

$\Delta G = dG_{T,P}/dx$	Reacción
0	Equilibrio
< 0	Hacia los productos
> 0	Hacia los reactivos

Tabla 3-1: Cambio de energía libre de Gibbs de la reacción. Fuente [10].

Por consiguiente, en la siguiente figura se puede observar que únicamente la reacción correspondiente con la WGSR inversa se ve favorecida a elevadas temperaturas ya que solamente cuando ΔG^0 toma valores muy negativos, la constante cinética toma valores elevados consiguiéndose así, altas conversiones.

Sin embargo, la reacción de metanación directamente a partir del CO_2 y el H_2 se ve muy favorecida a temperaturas bajas, más concretamente a temperaturas menores de 600°C , que es cuando ΔG^0 toma valores negativos. Esto hace que aparezca una conversión de equilibrio elevada. Además, como información adicional, se puede observar también que la formación de hidrocarburos más pesados como el C_2H_6 , se ve desfavorecida a temperaturas mayores de 400°C .

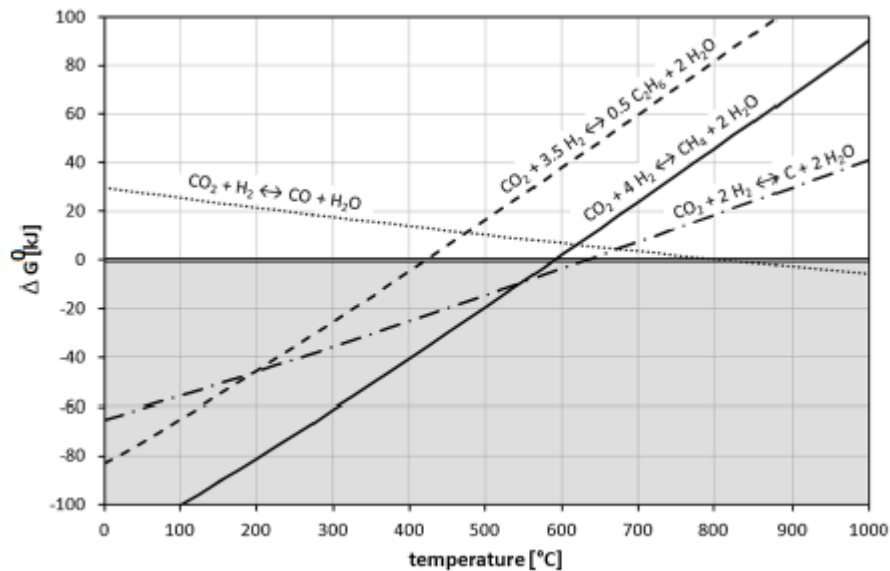


Figura 3-5: Cambio de energía libre estándar de reacción. Fuente [10].

Además de la influencia de la temperatura, presenta también un papel importante la presión a la que se ve sometida la reacción de metanación. Ambos parámetros, presión y temperatura, afectan al equilibrio de la reacción. Esta relación se puede apreciar en la siguiente Figura 3-6 referente a la reacción de conversión del dióxido de carbono en metano con una relación $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/4$:

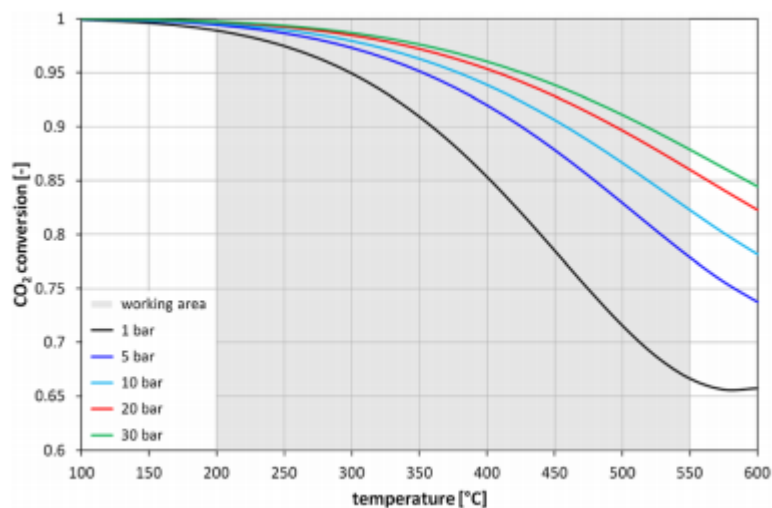


Figura 3-6: Curva de equilibrio en función de la T^a y P. Fuente [10].

Observando la estequiometría de las reacciones de metanación a partir del CO y del CO₂, los moles disminuyen cuando pasan de productos a reactivos, por lo que se puede decir que la conversión de equilibrio se ve favorecida por las altas presiones como se puede observar en la anterior figura. Resumiendo, se puede decir que para una determinada temperatura, a presiones mayores, mayor conversión de equilibrio. A todo esto, teniendo claro que al ser una reacción reversible exotérmica, se alcanzará conversiones mayores a temperaturas menores.

Finalmente, es importante decir que para que el proceso en cuestión presente una conversión de equilibrio elevada, la temperatura tiene que ser menor de los 600°C, inhibiendo a su vez reacciones indeseables. En cuanto a la presión, es recomendable trabajar con valores elevados. Debido a esto, habrá que lograr un compromiso entre temperatura y presión para lograr el máximo rendimiento del proceso [10].

3.5 Catalizadores

La reacción de metanación requiere un catalizador, por lo que es necesario realizar un estudio de los catalizadores que pueden utilizarse. Los catalizadores que se pueden utilizar son Rodio (Rh), Cobalto (Co) y Níquel (Ni). Cada uno presenta una actividad catalítica distinta y en función de ella lo podemos ordenar de mayor a menor actividad de la siguiente manera:



La metanación de óxidos de carbono con hidrógeno sobre catalizadores de níquel fue estudiada por primera vez por Senderens y Sabatier a principios del siglo XX y se han utilizado de forma considerable para eliminar trazas de CO en procesos químicos como la síntesis de amoníaco y plantas de refinado de combustibles. Actualmente se están estudiando para su utilización en procesos de formación de gas natural sintético. De todos modos, las principales actividades en la que se utilizan son para dar seguridad al suministro de energía y para una reducción de los gases de efecto invernadero [7].

En comparación con otros catalizadores basados en metales nobles como el Rh o el Ru, los catalizadores de Ni son los preferidos en cuanto a procesos de metanación se refiere, debido al bajo coste que presentan, abundancia y eficiencia en relación con la actividad que presentan los distintos tipos.

Es importante también una buena elección del soporte. Para los catalizadores de níquel, varios materiales son los que se han probado, entre ellos el más común es la alúmina (Al₂O₃). Este soporte se comporta de una forma adecuada en la metanación con buena estabilidad térmica. Además de estas propiedades presenta una buena estabilidad catalítica con respecto a la sinterización y a la resistencia a los depósitos carbonosos, propiedad que es muy relevante en los procesos de este tipo. Independientemente de los soportes, los catalizadores basados en níquel son muy propensos a inducir formación de carbono en su superficie. Para mejorar esta característica se han realizado numerosos estudios en los que se dedujo que el tamaño de la partícula de níquel tiene un efecto significativo en la formación de carbono. No obstante, esta limitación se ha visto reducida por la adición de alcalinotérreos como magnesio o calcio. Aunque la propiedad anti-coque de estos catalizadores se ha mejorado bastante, siempre es recomendable adoptar condiciones de operación a baja temperatura y no presiones muy altas que son bastante adecuadas para el proceso real.

Además de las consideraciones termodinámicas, la elección del catalizador correcta tiene una gran influencia en la reacción de metanación como se ha podido observar. El catalizador es el que define finalmente el rango de temperatura del proceso, las temperaturas por debajo de 200°C no son aconsejables ya que es muy probable que se forme carbonilo de níquel por la aparición de monóxido de carbono en presencia de un catalizador de níquel. El carbonilo de níquel resulta ser un veneno para el catalizador. No obstante, la temperatura nunca podrá exceder los 550°C para evitar que dicho catalizador se desactive, se sinterice o incluso se deposite carbono en su superficie. Es importante destacar que para evitar una degradación del catalizador por posibles venenos como el siloxano o el famoso azufre es aconsejable utilizar una estrategia de limpieza de aguas arriba del reactor donde se produce la reacción de metanación [12].

Por estas razones el rango de la temperatura de operación queda claramente definido de acuerdo a las

consideraciones termodinámicas que se han hablado en el apartado anterior.



Figura 3-7: Catalizador de níquel en basa de alúmina. Fuente [1].

3.6 Cinética de la reacción

A lo largo de los años, la metanación del monóxido de carbono se ha utilizado ampliamente para el cometido de eliminar las trazas de CO contenido en un gas. En estos procesos, el CO se presenta en concentraciones muy bajas, concepto que lleva implícito la purificación de un gas.

En el presente estudio se aborda únicamente el proceso de metanación de dióxido de carbono e hidrógeno, cuya cinética no ha sido objetos de tantos estudios. Primeramente, una forma de tener una idea de la cinética de este proceso, es combinar las cinéticas de las reacciones WGSR inversa y la de la metanación del CO como se dice en el artículo de *Rönsch, Köchermann, Schnelder, & Matthischke (2016)* sobre los estudios que realizaron Xu y Zhang.

Los estudios más recientes, estudian la metanación directa del CO₂ con hidrógeno en unas condiciones de operación de presión y temperaturas tales que la formación de monóxido de carbono se ve desfavorecida en la reacción de WGSR inversa.

A continuación se va a presentar la ecuación cinética correspondiente a la reacción de metanación directa del dióxido de carbono deseada que se ha presentado en el apartado 3.3. Esta ecuación cinética corresponde con la reacción de metanación a partir de dióxido de carbono y no aparece el término que tiene en cuenta la concentración de CO. Dicha ecuación se muestra expresada en moles consumidos de dióxido de carbono por kg de catalizador y segundo:

$$r = k P_{H_2}^{0,5} P_{CO_2}^{0,5} \frac{1 - P_{CH_4} \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^4 P_{CO_2} K_{eq}}}{\left(1 + K_{OH} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0,5}} + K_{H_2} P_{H_2}^{0,5} + K_{mix} P_{CO_2}^{0,5}\right)^2}$$

Ecuación 3-3: Ecuación cinética de la reacción de metanación a partir de CO₂. Fuente [11].

El coeficiente cinético k se define por la ecuación de Arrhenius que se va escribir a continuación de forma general:

$$k_j = k_j^0 \exp(-E_n/RT)$$

Ecuación 3-4: Ecuación de Arrhenius.

Las constantes de adsorción son descritas por la ecuación de Van't Hoff que se presenta a continuación. Se podrá caracterizar para los componentes de cada ecuación respectivamente:

$$K_n = K_n^0 \exp(-\Delta H_r/RT)$$

Ecuación 3-5: Ecuación de Van't Hoff.

En la siguiente tabla se va a mostrar el valor de las constantes correspondientes a las ecuaciones cinéticas descritas anteriormente, que con ayuda de las ecuaciones de Arrhenius y de Van't Hoff, van a estar completamente definidas:

Constantes	Valor
k^0 (mol/bar s g)	0,000346
E (kJ/mol)	77,5
K_{OH}^0 (bar ^{-0,5})	0,5
ΔH_{OH} (kJ mol ⁻¹)	22,4
$K_{H_2}^0$ (bar ^{-0,5})	0,44
ΔH_{H_2} (kJ mol ⁻¹)	-6,2
K_{mix}^0 (bar ^{-0,5})	0,88
ΔH_{mix} (kJ mol ⁻¹)	-10
k_{eq}^0 (bar ^{-0,5})	137
E_{eq} (kJ mol ⁻¹)	-158,7

Tabla 3-2: Constantes para ecuaciones cinéticas y de equilibrio. Fuente [11].

3.7 Diseño del reactor

Es importante realizar un estudio sobre el diseño de los reactores que soportan la reacción de producción del gas natural sintético. Debido a la naturaleza altamente exotérmica de la reacción, el diseño del reactor juega un papel crucial para el control térmico del proceso.

De todos modos, independientemente del reactor elegido, el calor generado por la reacción debe ser desalojado del reactor. Para la reacción de metanación a partir del dióxido de carbono, un aumento de un 1% en la

fracción molar del metano en el gas de salida repercute en un aumento de temperatura de 50°C. Por esta razón los materiales de los que debe estar fabricado el reactor tienen que ser los adecuados para soportar cambios muy bruscos de temperatura en muy pocos segundos.

Una manera efectiva de controlar la temperatura en el reactor es mediante la dilución controlada de la corriente de gas en el reactor. Esto se puede conseguir recirculando una parte de la corriente de salida del gas, de esta manera bajará la temperatura en el reactor ya que al aumentar el flujo, este se calentará menos y saldrá con una temperatura menor. Esto, sin embargo, puede causar pérdidas energéticas no deseadas.

Una de las alternativas que se plantea en cuanto a la tecnología a utilizar es la utilización de un reactor refrigerado en el que se pueda recoger el calor de la reacción generado mediante la acción de un refrigerante, operando así, en condiciones isotermas. Aunque, al tratarse de una reacción muy exotérmica, si se utilizase un reactor de lecho fijo, habría una limitada transferencia de calor radial y axial. Por lo tanto, es muy complicado operar solamente con un único reactor bajo condiciones isotermas.

Otra de las propuestas para un correcto control de la temperatura es la utilización de varios reactores de lecho fijo conectados en serie. El control de la temperatura puede realizarse por recirculación, como se ha explicado anteriormente, y por enfriamiento intermedio ya sea por medio de intercambiadores o por medio de inyecciones frías de alimentación (coldshoots).

Como alternativa a los reactores de lecho fijo se ha planteado la utilización de reactores de lecho fluidizado. En estos reactores la reacción de metanación tiene lugar en el lecho fluido de partículas de catalizador. La ventaja de este tipo de reactores es que debido a la buena mezcla de gas y las partículas sólidas correspondientes al catalizador se transfiere el calor de forma óptima y se produce una operación casi isoterma. Con la utilización de estos reactores, el control de la temperatura es muy eficiente, sin embargo, las partículas del catalizador en el arrastre producen abrasión, lo que supone un punto no a favor a la hora de escoger el reactor [10].

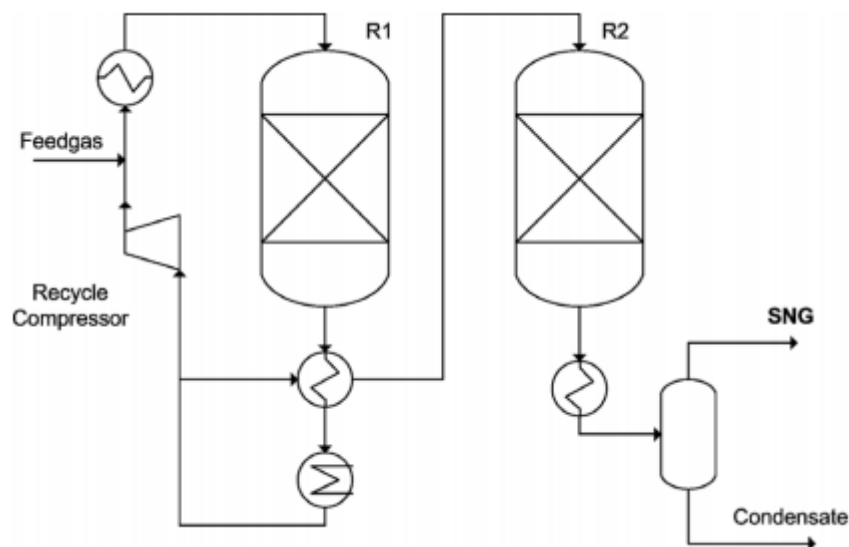


Figura 3-8: Proceso de Luigi con reactores de lecho fijo. Fuente [6].

A lo largo de los años han ido surgiendo distintas tecnologías aplicadas a la producción del gas natural sintético. En los años 30, Alemania poseía únicamente la tecnología viable para dicha producción. Aquella tecnología se denominó como proceso de gasificación de carbón de Lurgi y consistía en una única unidad de metanación que incluía dos reactores de lecho fijo adiabáticos con recirculación interna. Más adelante, entre los años 70 y 80, unos ingenieros alemanes desarrollaron una planta de metanación donde se implantaban tres reactores de lecho fijo adiabáticos con recirculación consolidando de este modo el proceso TREMP™. Estas siglas concuerdan en castellano con el proceso de metanación a través del reciclaje de energía de Topsøe. Además de estas tecnologías, en los años posteriores, aparecieron otras que utilizaban también reactores de

lecho fijo como el proceso Conoco/BGC o el proceso Linde.

Además de las tecnologías de lecho fijo, también se pueden encontrar otras que utilizan reactores de lecho fluidizado. Algunas de estas tecnologías son Bureau of Mines, Bi-Gas Project y el proceso Comflux [6].

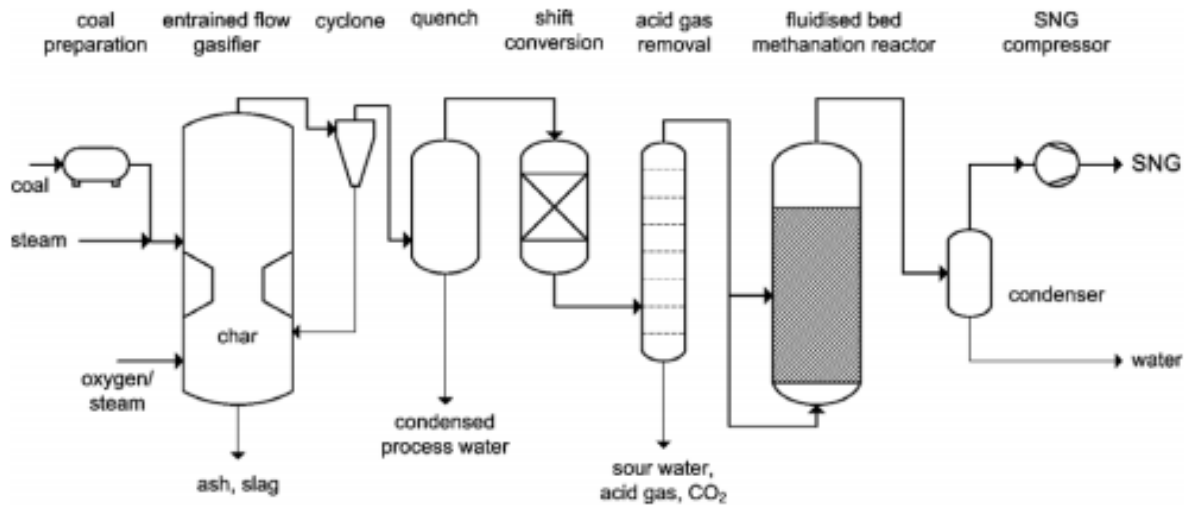


Figura 3-9: Diagrama de proceso Bi-gas con lecho fluido. Fuente [6].

4 DISEÑO ÓPTIMO DE UNA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE SNG

Primeramente es importante destacar que en una planta de producción de gas natural sintético, el gas producto debe cumplir una serie de requisitos de pureza para que pueda descargarse en la red general de gas, en este caso se ha tomado como ejemplo la red de Alemania. Cumpliendo estos requisitos el gas en cuestión será apto para su uso. Por el contrario, si no cumple las especificaciones, es inviable la descarga a la red ya que esto generaría severas alteraciones en la misma.

<u>Componente</u>	<u>Composición</u>
Metano	>96 vol.%
Hidrógeno	<2 vol.%
Dióxido de carbono	<3 vol.%
Monóxido de carbono	<30 ppm
Agua	Dew point <-8°C(70 bar)

Tabla 4-1: Requisitos de pureza del gas producto. Fuente [10].

Como base de partida, en este trabajo, se ha elegido como materia prima aquella basada en hidrógeno a partir de la electrólisis del agua, y dióxido de carbono captado. Se considera que la alimentación a la planta esté en proporciones estequiométricas y que para alcanzar las especificaciones de pureza del SNG que se han mostrado en la Tabla 4-1, es necesario que la conversión global del proceso sea del 98%.

Por último, la capacidad de producción de la planta se ha estimado en una cantidad de 10000 Nm³/h de gas metano en condiciones normales, a partir de los cuales se realizarán los posteriores cálculos necesarios.

4.1 Diseño conceptual de la planta

Para justificar el diseño conceptual de la planta a escala industrial se va a utilizar un esquema de las distintas

disposiciones planteadas para la producción de gas natural sintético a partir de energías renovables. Las disposiciones van a ser dos, la primera se va a centrar en dos reactores de lecho fijo con etapas adiabáticas en serie con refrigeración intermedia y la segunda, un solo reactor de lecho fijo adiabático con etapas en serie con refrigeración mediante coldshoots.

Es importante añadir que el alcance del estudio se centrará en la primera disposición de planta, la segunda disposición se explicará a modo informativo ya que es junto con la primera, una de las mejores opciones para la producción del SNG.

4.1.1 Diseño conceptual de la planta con refrigeración intermedia

El esquema del diseño de esta planta se muestra en la Figura 4-1 y el objetivo es lograr altos rendimientos en la producción de gas natural sintético. Para lograr esta conversión, se ha intentado que la disposición sea lo más óptima posible a partir de los conocimientos que se han descrito en apartados anteriores sobre la optimización de reactores.

Primeramente se ha especificado el número de etapas de reacción en tres o cuatro. Dichas etapas están dispuestas en serie interrumpidas por intercambiadores para refrigerar el gas producto intermedio para lograr un buen control de la temperatura. La refrigeración es necesaria ya que de este modo se pueden conseguir conversiones más elevadas.

La primera etapa del proceso tiene lugar en el primer reactor de lecho fijo (C1). Las siguientes tres etapas están recogidas en otro reactor (C2). El primer reactor posee una recirculación, cuyo principal objetivo es introducir un 30% de vapor de agua en el reactor. Esto repercute en un control de la temperatura del mismo, puesto que el vapor actúa como interte absorbiendo parte del calor de la reacción. Además, otro punto a tener en cuenta sobre la recirculación, es el incremento de las dimensiones del reactor que introduce un coste adicional del compresor para suplir la pérdida de carga que lleva implícita la recirculación.

Es importante añadir que en esta disposición la alimentación coincide con hidrógeno y dióxido de carbono ya que solo es necesario introducir vapor de agua para arrancar la planta.

Por otro lado, la cantidad de vapor que se forma en C1 es mayor de la necesaria a la entrada de C2, que es del 30% también, por lo que será necesario retirar el exceso mediante separadores flash. Para la separación se han tomado dos separadores B1 y B2, dispuestos de forma estratégica justo después del reactor C1 y después de la cuarta etapa respectivamente. El secado final, para cumplir con las especificaciones del gas de salida se realiza con un tamiz molecular B3.

Desde un punto de vista energético el término de eficiencia puede aumentarse mediante un intercambio interno de energía por medio de los intercambiadores de calor presentes en la planta. Al tratarse de reacciones muy exotérmicas, el exceso de calor generado puede usarse para calentar algún fluido interno del proceso o para generación de vapor.

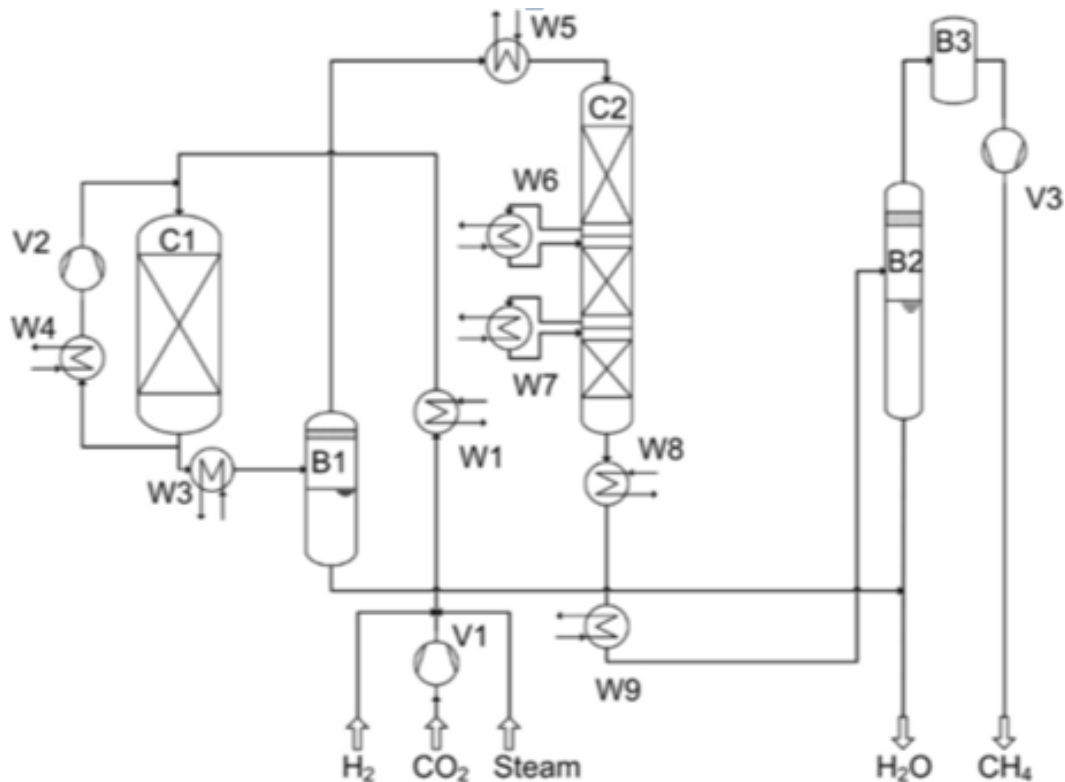


Figura 4-1: Esquema de planta con refrigeración intermedia. Fuente [10].

4.1.2 Diseño conceptual de planta con cold-shots

Este segundo diseño de planta es teóricamente una mejora del primer diseño relacionado con la refrigeración intermedia. Muchos aspectos económicos y técnicos se han tomado en cuenta para llevar correctamente esta simplificación y disminuir de esta manera los costes de la planta original.

La diferencia más relevante y obvia que se puede encontrar entre los dos conceptos es la fusión de los reactores C1 y C2 a un solo reactor únicamente (C1*). Las etapas en este caso aumentan a 6 para alcanzar la pureza del gas producto. No obstante se puede categorizar como la diferencia más importante el cambio del concepto de alimentación. El dióxido de carbono ahora es alimentado al proceso en cuatro lugares diferentes como se puede observar en la Figura 4-2.

El sistema de alimentación denominado como S1, distribuye el dióxido de carbono en distintas fracciones definidas con el propósito de mantener la temperatura máxima por debajo de la restricción. Este modelo, sin embargo, no necesita ninguna corriente de gas de recirculación por lo tanto, el compresor que se utilizaba para suplir la pérdida de carga de la recirculación del primer concepto, puede ser omitido. Además de esto, el vapor de agua debe ser suministrado continuamente, incluso en régimen permanente [10].

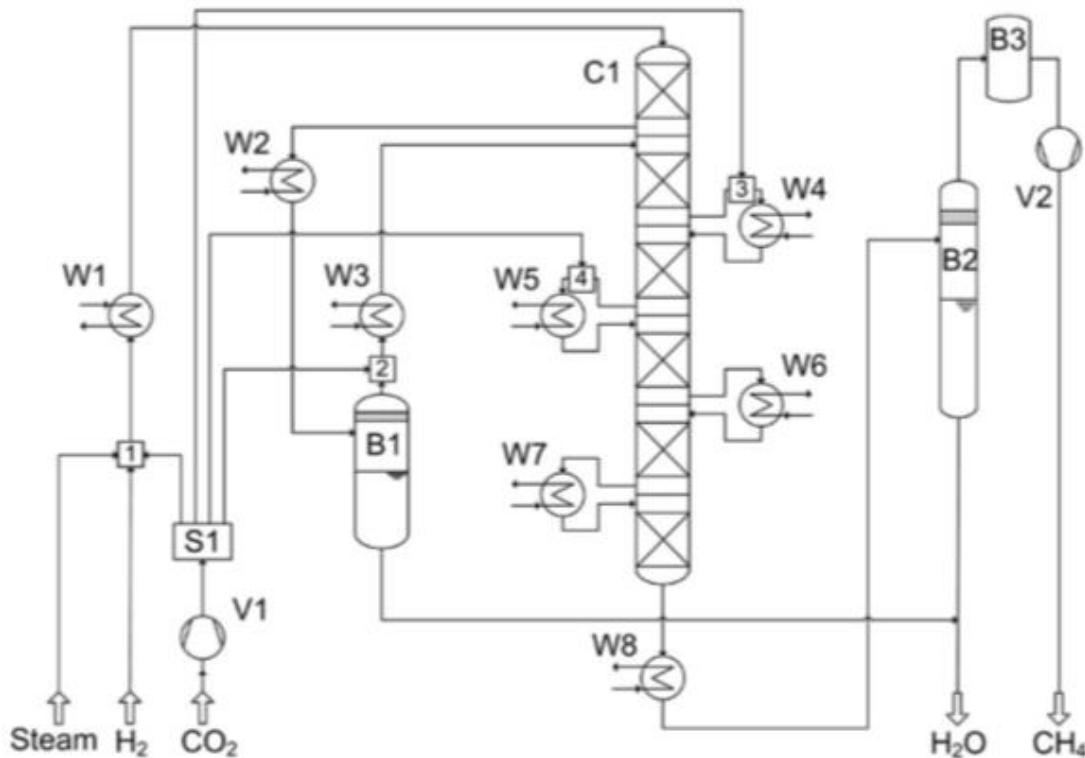


Figura 4-2: Esquema de planta con refrigeración por cold-shots. Fuente [10].

4.2 Optimización de la planta

En este apartado se describe como se realiza el diseño óptimo de la planta propuesta en el apartado anterior (Figura 4-1). Previamente es necesario realizar un exhaustivo estudio sobre las variables que intervienen en el proceso y los grados de libertad. Esto es útil para proponer las variables independientes de optimización.

4.2.1 Especificaciones y restricciones

A continuación se muestra un listado sobre todas las especificaciones y restricciones que hay que tener en cuenta en el estudio:

- Producción de SNG fijada en 10000 Nm³/h.
- Alimentación estequiométrica compuesta de 4 moles de H₂ por cada mol de CO₂. Es importante aclarar que se asume que no existen otros compuestos a la entrada.
- Conversión global respecto el consumo de CO₂ en 98%. Con este rendimiento se asume que se consiguen las especificaciones que se requieren de pureza para el SNG en lo que se refiere en contenido de CO₂ y CO.
- La temperatura de entrada en cada etapa debe ser como mínimo de 220°C.
- La temperatura de salida en cada etapa no debe exceder los 550°C.
- La fracción molar del agua a la entrada de cada etapa debe ser como mínimo del 30%.
- El número de etapas adiabáticas está impuesto por 3 o 4 etapas.
- La presión total de la planta está impuesta en 20 bar.

Con el objeto de evitar un número excesivo de variables independientes susceptibles de la optimización se asume que la temperatura óptima de entrada es de 220°C y se impone que la fracción molar de vapor de agua a la entrada de los reactores C1 y C2 es del 30% molar.

4.2.2 Variables independientes de optimización

Bajo las suposiciones realizadas en el apartado anterior, los grados de libertad coinciden con el número de etapas N, es decir, hay N variables independientes susceptibles de ser optimizadas. Estas variables pueden ser las siguientes:

- Las N temperaturas de salida de cada etapa.
- Las N aproximaciones al equilibrio de cada etapa.

En el presente trabajo se ha decidido trabajar con los N aproximaciones al equilibrio.

Es importante destacar que no se especifica el grado de conversión global a alcanzar. Si esto se llegase a hacer, habría un grado de libertad menos (N-1), y por lo tanto, una variable de optimización menos. Esto es conveniente que no se realice ya que al probar esta alternativa, se ha podido constatar que el programa no converge en una solución.

Para fijar con seguridad una conversión del 98% se ha optado por añadir a la función objetivo, que se explicará en apartados posteriores, un término de penalización por no satisfacer dicha restricción.

4.2.3 Variables calculadas

Primeramente, si se especifican valores a las N aproximaciones, el programa EES puede calcular de manera sencilla mediante los balances de materia y energía correspondientes, todas las conversiones y temperaturas de la planta en cuestión. Además puede calcular todos los caudales y todas las composiciones de las Corrientes que intervienen. Asimismo, utilizando la ecuación cinética, el programa puede calcular la cantidad de catalizador que se requiere en cada etapa.

Por otra parte, una vez se han calculado todos los caudales y composiciones de todas las corrientes, el programa puede calcular también:

- El calor a eliminar o aportar según el caso en el que se encuentre cada intercambiador.
- La cantidad de agua a eliminar en los separadores B1 y B2, así como la temperatura a la que operan estos equipos.
- El área que presenta cada intercambiador.
- Las dimensiones correspondientes con el diámetro y la profundidad del lecho de cada etapa de reacción imponiendo una velocidad superficial de 10 m/s.

4.2.4 Función objetivo

Como función objetivo se ha decidido tener en cuenta el coste total de inversión que incluye básicamente el coste de catalizador necesario, el coste de la vasija de cada etapa y el coste de cada intercambiador de calor que se necesitan para enfriar las corrientes de salida de cada etapa hasta una temperatura de 220°C y para condensar el agua que no se necesita en los separadores B1 y B2. Es importante decir que no se incluye el coste de compresión ni los posibles ingresos por la venta de vapor generado en algunos de los intercambiadores.

Para forzar que se cumpla el requisito de alcanzar la conversión global de 98% se añade un término cuya función es de penalización como se ha descrito anteriormente.

Por tanto, se trata de un problema de optimización con N-dimensional ya que la temperatura de cada etapa no debe ser superior a 550°C como ya se ha explicado.

A continuación se va a explicar el estudio económico sobre los costes de inversión de los equipos puestos en juego más importantes.

Coste de catalizador

Calcular el coste asociado al uso de un determinado catalizador es fácil. Los requisitos para ello es conocer la masa de catalizador total que requiere el proceso, es decir, la suma de todas las cantidades de catalizador necesarias por cada etapa que intervenga en la reacción.

La cantidad de catalizador puede conocer a través de la Ecuación 2-7 incluida en el apartado 2.1, donde se dan las indicaciones para la modelización de un reactor. Claro está que este modelo tiene que estar caracterizado a su vez por la reacción de metanación en cuestión.

Una vez obtenida la cantidad de catalizador necesaria por cada etapa de reacción, se puede calcular el coste del catalizador siendo éste de 7\$/kg_{cat}. [1].

$$\text{Precio catalizador } [\$] = 7\$/kg_{cat} \cdot W$$

Ecuación 4-1: Precio catalizador.

Coste de reactor

Es importante realizar un coste estimado de cada reactor, en este caso se sobreentiende que cada reactor corresponde con cada etapa para facilitar el cálculo. En la realidad solo la primera etapa corresponde con el reactor, las siguientes etapas conforman un solo reactor.

Para calcular el precio de cada reactor es necesario tomar la correlación:

$$\text{Coste reactor} = \frac{M\&S}{280} \cdot 957,9 \cdot D^{1,066} \cdot L^{0,82} \cdot (2,18 + Fc)$$

Ecuación 4-2: Correlacion conste instalado de un reactor. Fuente [4].

Este precio corresponde con el coste del reactor, siendo D y L el diámetro y la longitud del reactor respectivamente. $M\&S$ corresponde con el índice de Marshall & Swift que para el año 2002 (año en el que tiene validez la correlación) corresponde con 1095.

Además el factor Fc corresponde con factor de corrección necesario a la hora de realizar la estimación. Dicho factor se presenta de la siguiente manera:

$$Fc = Fm \cdot Fp$$

Ecuación 4-3: Factor corrección. Fuente [4].

Correspondiendo Fm al factor de corrección por el material y Fp al factor de corrección por la presión.

El factor Fm se extrae a partir del material del reactor tomando valores diferentes entre un material y otro. En la siguiente tabla se muestran los distintos factores:

Material carcasa	Acero al carbono	Acero inoxidable	Monel	Titanio
Revestimiento	1	2,25	3,89	4,25
Sólido	1	3,67	6,34	7,89

Tabla 4-2: factores de corrección según material. Fuente [4].

Los reactores presentes en el proceso están fabricados a partir del material correspondiente con el acero inoxidable, ya que el acero al carbono, pese a ser más barato, no soportaría las temperaturas que se alcanzan en el interior de dicho reactor. A su vez, el reactor no solo tiene el revestimiento de acero inoxidable, sino que las paredes en su totalidad son de este acero. Por lo tanto, el factor Fm tiene el valor de 3,67.

En cuanto al factor de presión Fp , se puede estimar a partir de otra correlación, correspondiente con la siguiente ecuación:

$$Fp = 1 + 0,0074 \cdot (P - 3,48) + 0,00023 \cdot (P - 3,48)^2$$

Ecuación 4-4: Factor corrección de presión. Fuente [4].

La P corresponde con la presión de operación dentro del reactor en bares.

Ahora bien, una vez obtenido estos factores se puede estimar el coste total de instalación del reactor para el año 2002. Para extrapolar el precio al año actual es necesario utilizar los índices CEPCI, el índice correspondiente al año 2017 tiene un valor de 567,5 y el correspondiente al año 2002 presenta un valor de 395,6 [2].

$$Coste\ reactor_{2017} = Coste\ reactor \cdot \frac{I_{2017}}{I_{2002}}$$

Ecuación 4-5: Coste reactor actual.

Todos estos cálculos se han realizado con la ayuda del *Subprogram reactor* que forma parte del código que se muestra en el Anexo B.

Coste de intercambiador

Debido a la presencia de numerosos intercambiadores en la planta es relevante realizar un estudio económico donde intervengan. Para ello, es necesario conocer sus dimensiones para estimar el coste relacionado. La dimensión concurda con el área de intercambio que cada uno presenta en función del calor necesario a extraer o aportar en cada situación.

Para calcular el área es necesario conocer las ecuaciones de balance de cada intercambiador, como se explica en el apartado 2.2.

Una vez obtenidas las dimensiones de cada intercambiador es imprescindible utilizar la correlación que corresponde con la siguiente ecuación:

$$\text{Coste intercambiador} = \frac{M\&S}{280} \cdot (474,7 \cdot A^{0,65}) \cdot (2,29 + Fc)$$

Ecuación 4-6: Correlación coste instalado de intercambiador. Fuente [4].

El índice de M&S tiene un valor de 1095 para el año 2002 como se ha expresado en el apartado anterior, A corresponde con el área de cada intercambiador y Fc tiene referencia a la corrección por material, presión y tipo de intercambiador, representado por la siguiente ecuación:

$$Fc = Fm \cdot (Fd + Fp)$$

Ecuación 4-7: Factor de corrección. Fuente [4].

El factor Fm corresponde al del material, el factor Fd al tipo de intercambiador utilizado y por último, el factor Fp a la corrección por presión. Estos factores se pueden obtener a partir de las tablas que se presentan a continuación:

Carcasa /tubo	CS/CS	CS/BRASS	CS/MONEL	CS/SS	SS/SS	MONEL/MONEL	CS/TITANIUM
Fm	1	1,3	2,15	2,81	3,75	4,25	8,95

Tabla 4-3: factores de corrección según material. Fuente [4].

Diseño tipo intercambiador	Fd
Kettle reboiler	1,35
Floating head	1
U-tube	0,85
Fixed-tube sheet	0,8

Tabla 4-4: factores corrección según diseño. Fuente [4].

Presión de diseño (bar)	Fp
<10	0
20	0,1
30	0,25
60	0,52
75	0,55

Tabla 4-5: factores de corrección según la presión. Fuente [4].

En cuanto al material, el intercambiador debe ser de acero inoxidable (SS) tanto la carcasa como el tubo, ya que es el material que puede soportar las temperaturas de operación, por lo tanto toma el valor de 3,75. Según el diseño el valor correspondiente es 1 relacionado con la disposición de floating head. Por último, según la presión de diseño (30 bares) el valor que toma el factor correspondiente es de 0,25.

Para tener el valor del coste instalado total del intercambiador en la actualidad es necesario acudir a los índices CEPCI, tomando para el año 2002 el valor de 395,6 y para el año 2017, el valor de 567,5 [2].

$$\text{Coste intercambiador}_{2017} = \text{Coste intercambiador} \cdot \frac{I_{2017}}{I_{2002}}$$

Ecuación 4-8: Coste actual intercambiador.

Para concluir esta estimación, se puede observar también en el Anexo B la parte del código que estima dicho coste y corresponde con el *subprograma intercambiador*.

Término de penalización

Este término se ha especificado con la intención de que se incremente de forma considerable el coste total, en definitiva, el valor de la función objetivo en cuestión. Esto ocurriría así en el caso de que la conversión global difiera de forma significativa del 98%.

Función objetivo

Una vez explicado lo anterior, la función objetivo (*FO*) sería la siguiente:

$$FO = (\text{Coste reactor}_{2017} + \text{Coste intercambiador}_{2017}) + (\text{Precio catalizador}) + |0,98 - \mu_{global}|$$

Ecuación 4-9: Función objetivo.

5 RESULTADOS Y CONCLUSIÓN

Explicando brevemente el procedimiento realizado, es necesario comenzar hablando sobre la función objetivo. El objetivo principal ha sido minimizar dicha función obteniendo, así como obtener los resultados correspondientes con las variables de optimización. Estas variables, como se ha explicado anteriormente, coinciden con el número de etapas y con las aproximaciones al equilibrio. Los valores que se obtienen a partir de la optimización son los aquellos que minimizan los costes de inversión de los equipos principales y el coste asociado al catalizador requerido por cada etapa.

Se ha realizado un estudio sobre los resultados de la optimización, utilizándose dos métodos de optimización presentes en el software EES: *Variable Metric Method* y *Conjugate Directions Method*. Además se han obtenido, a su vez, resultados a partir de distintos valores iniciales. Es importante aclarar que, primeramente, dicho estudio se ha llevado a cabo con 4 etapas y, posteriormente, con 3 etapas.

A continuación se van a mostrar los estudios realizados mostrándose en las tablas los resultados obtenidos a partir de los dos métodos de optimización con 4 etapas y con distintos valores iniciales:

1. Resultados a partir de los siguientes valores iniciales:

- Aproximación 1=0,9435
- Aproximación 2=0,7
- Aproximación 3=0,7
- Aproximación 4=0,7

	<u>Variable Metric Method</u>	<u>Conjugate Directions Method</u>
FO (\$)	1,957E06	1,835E06
Rendimiento global	0,98	0,98
Catalizador (kg)	3266	2511
Aproximación 1	0,9185	0,9435
Aproximación 2	0,6588	0,7000
Aproximación 3	0,6547	0,9081
Aproximación 4	0,6511	0,1000

Tabla 5-1: Resultados 1.

2. Resultados a partir de los siguientes valores iniciales:

- Aproximación 1=0,9465
- Aproximación 2=0,8
- Aproximación 3=0,7
- Aproximación 4=0,3

	<u>Variable Metric Method</u>	<u>Conjugate Directions Method</u>
FO (\$)	1,893E06	1,842E6
Rendimiento global	0,98	0,98
Catalizador (kg)	3009	2637
Aproximación 1	0,9898	0,9900
Aproximación 2	0,8248	0,8000
Aproximación 3	0,7407	0,8365
Aproximación 4	0,2765	0,1000

Tabla 5-2: Resultados 2.

3. Resultados a partir de los siguientes valores iniciales:

- Aproximación 1=0,9
- Aproximación 2=0,9
- Aproximación 3=0,9
- Aproximación 4=0,9

	<u>Variable Metric Method</u>	<u>Conjugate Directions Method</u>
FO (\$)	1,865E06	2,047E06
Rendimiento global	0,98	0,8543
Catalizador (kg)	2431	3873
Aproximación 1	0,9565	0,7429
Aproximación 2	0,6205	0,7429
Aproximación 3	0,9563	0,7429
Aproximación 4	0,1000	0,6641

Tabla 5-3: Resultados 3.

4. Resultados a partir de los siguientes valores iniciales:

- Aproximación 1=0,7
- Aproximación 2=0,5
- Aproximación 3=0,5
- Aproximación 4=0,5

	<u>Variable Metric Method</u>	<u>Conjugate Directions Method</u>
FO (\$)	1,941E06	1,976E06
Rendimiento global	0,98	0,98
Catalizador (kg)	3196	2997
Aproximación 1	0,9476	0,8000
Aproximación 2	0,6603	0,5000
Aproximación 3	0,6433	0,5000
Aproximación 4	0,6282	0,9394

Tabla 5-4: Resultados 4.

Ahora se van a mostrar los resultados obtenidos en el estudio con 3 etapas:

5. Resultados a partir de los siguientes valores iniciales:

- Aproximación 1=0,9435
- Aproximación 2=0,7
- Aproximación 3=0,7

	<u>Variable Metric Method</u>	<u>Conjugate Directions Method</u>
FO (\$)	1,796E06	1,786E06
Rendimiento global	0,98	0,98
Catalizador (kg)	2455	2278
Aproximación 1	0,9784	0,9435
Aproximación 2	0,8290	0,7000
Aproximación 3	0,8455	0,9346

Tabla 5-5: Resultados 5.

6. Resultados a partir de los siguientes valores iniciales:

- Aproximación 1=0,9465
- Aproximación 2=0,8
- Aproximación 3=0,4

	<u>Variable Metric Method</u>	<u>Conjugate Directions Method</u>
FO (\$)	2,323E06	1,842E6
Rendimiento global	0,98	0,98
Catalizador (kg)	2352	2637
Aproximación 1	0,9738	0,9912
Aproximación 2	0,9900	0,8000
Aproximación 3	0,5143	0,8365

Tabla 5-6: Resultados 6.

7. Resultados a partir de los siguientes valores iniciales:

- Aproximación 1=0,9
- Aproximación 2=0,9
- Aproximación 3=0,9

	<u>Variable Metric Method</u>	<u>Conjugate Directions Method</u>
FO (\$)	1,798E06	1,816E06
Rendimiento global	0,98	0,98
Catalizador (kg)	2519	2610
Aproximación 1	0,9483	0,9000
Aproximación 2	0,8729	0,9000
Aproximación 3	0,8078	0,8242

Tabla 5-7: Resultados 7.

8. Resultados a partir de los siguientes valores iniciales:

- Aproximación 1=0,7
- Aproximación 2=0,5
- Aproximación 3=0,5

	<u>Variable Metric Method</u>	<u>Conjugate Directions Method</u>
FO (\$)	1,814E06	1,881E6
Rendimiento global	0,98	0,98
Catalizador (kg)	2525	2997
Aproximación 1	0,8928	0,7000
Aproximación 2	0,8445	0,8480
Aproximación 3	0,8764	0,9900

Tabla 5-8: Resultados 8.

Como conclusión se puede decir que el software da distintos resultados cuando se cambian los valores iniciales y además, se comprueba que esto ocurre también, independientemente del método de optimización utilizado por el EES. Esto sugiere que el mínimo no está muy definido o que existen varios mínimos locales, dando resultados distintos cada vez. Además, cuando se observan los valores que toma la función objetivo en cada caso, la diferencia entre todos ellos es muy pequeña.

La diferencia principal entre los resultados obtenidos para 4 y 3 etapas es la masa de catalizador, siendo más pequeña el segundo caso como cabe de esperar. En cuanto a la función objetivo, esta presenta valores similares a los obtenidos con 4 etapas.

Es importante aclarar que todos los resultados de las N variables de optimización concuerdan con todas las especificaciones y restricciones que se han explicado anteriormente, siendo la más importante, la conversión global del 98%.

Por otra parte, se ha realizado otro estudio relacionado con la sensibilidad del término de penalización. Se han hecho varias comprobaciones cambiando el orden de dicho término para observar la influencia que tiene sobre la función objetivo.

Resultados a partir de los siguientes valores iniciales:

- Aproximación 1=0,9465
- Aproximación 2=0,8
- Aproximación 3=0,7
- Aproximación 4=0,3

	$10^5 0,98 - \mu_{global} $	$10^8 0,98 - \mu_{global} $	$10^{11} 0,98 - \mu_{global} $	$10^{14} 0,98 - \mu_{global} $
FO (\$)	1,730E06	1,893E06	1,936E06	2,436E06
Rendimiento global	0,95	0,98	0,98	0,99
Catalizador (kg)	1938	3009	3066	3075
Aproximación 1	0,9511	0,9898	0,9635	0,9635
Aproximación 2	0,6746	0,8248	0,8232	0,8232
Aproximación 3	0,5588	0,7407	0,7227	0,7227
Aproximación 4	0	0,2765	0,3131	0,3131

Tabla 5-9: Resultados obtenidos a partir del análisis de sensibilidad del término de penalización.

Al observar la conversión, se puede concluir que el término posee poca influencia cuando su orden es pequeño ya que la conversión es del 95%, mientras que por el contrario, cuando es muy grande tiene mucha influencia y la conversión supera la requerida, de modo que los demás términos son apenas considerados. Se puede decir que existe un rango en el que el término de penalización tiene la misma influencia que los demás términos y es del orden suficiente para que se cumpla la especificación de la conversión. Esto quiere decir que los órdenes de todos los términos de la función objetivo presentan un orden similar.

REFERENCIAS

- [1] *Alibaba*. (2017). Obtenido de <https://spanish.alibaba.com/product-detail/manufacture-price-nickel-alumina-methanation-catalyst-price-60735872895.html>
- [2] *Chemegonline.com*. (s.f.). Obtenido de <https://www.chemengonline.com/cepci-updates-january-2018-prelim-and-december-2017-final/?printmode=1>
- [3] Diemer, B. R., & Luyben, W. L. (2010). Design and Control of a Methyl Acetate Process Using Carbonylation of Dimethyl Ether. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 12224-12241.
- [4] Dimian, A. C., Bildea, C. S., & Kiss, A. S. (s.f.). Integrated design and simulation of chemical processes. En A. C. Dimian, C. S. Bildea, & A. S. Kiss, *Integrated design and simulation of chemical processes*. Elsevier.
- [5] Götz, M., McDaniel Koch, A., & Graf, F. (2014). State of the Art and Perspectives of CO₂ Methanation Process Concepts for Power-to-Gas Applications. *International Gas Research Conference Proceedings*.
- [6] Kopyscinski, J., Schildhauer, T. J., & Biollaz, S. M. (2010). Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass. *A technology review from 1950 to 2009*, 1763-1783.
- [7] Liu, Q., Gu, F., Gao, J., Li, H., Xu, G., & Su, F. (2014). Coking-resistant Ni-ZrO₂/Al₂O₃ catalyst for CO methanation. *Journal of Energy Chemistry*, 761-770.
- [8] Missen, R. W., A., M. C., & Saville, B. A. (s.f.). *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*.
- [9] Rönsch, S., Köchermann, J., Schnelder, J., & Matthischke, S. (2016). Global Reaction Kinetics of CO and CO₂ Methanation for Dynamic Process Modeling. *Chemical Engineering and Technology*, 208-218.
- [10] Schaaf, T., Grünig, J., Schuster, R., Rothenfluh, T., & Orth, A. (2014). Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system. *Energy, Sustainability and Society*.
- [11] Schlereth, D. (2015). *Kinetic and Reactor Modeling for the Methanation of Carbon Dioxide*.
- [12] Shin, S. A., Noh, Y. S., Hong, G. H., Park, J. i., Song, H. T., Lee, K.-Y., & Moon, D. J. (2018). Dry reforming of methane over Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: Effect of preparation methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 25-32.

INDICE DE CONCEPTOS

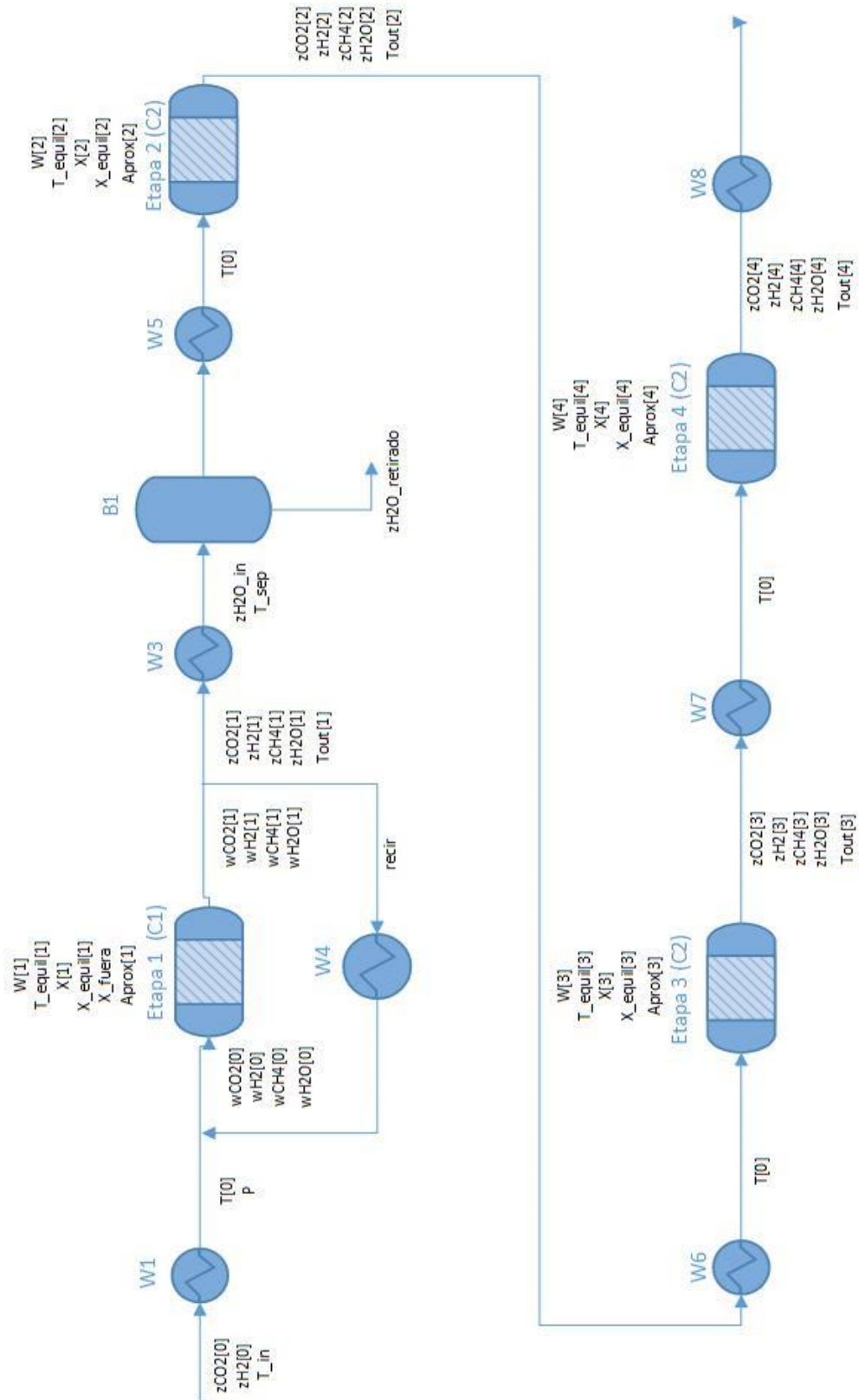
ΔG	Cambio de energía libre de Gibbs de reacción
ΔH_r	Entalpía de reacción
a	Actividad de catalizador
A	Area de intercambiador
Aprox	Aproximación al equilibrio
C_p	Calor específico
D	Diámetro del reactor
dtc	Diferencia de temperaturas calientes
dtf	Diferencia de temperaturas frías
DTLM	Diferencia de Temperaturas Media Logarítmica
E	Energía de activación
EES	Engineering Ecuation Solver
f_A	Conversión del reactivo A
FBCR	Reactor Catalítico de Lecho Fijo
F_c	Factor corrección coste instalado
F_m	Factor de corrección por material
F_p	Factor de corrección por presión
F_p	Factor de correccion según tipo de intercambiador
GJ	Gigajulio
h	Entalpía de formación
h	Horas
I_año	Indice CEPCI
kg	Kilogramo
K_i	Constante de adsorción
kJ	Kilojulio
L	Profundidad del lecho
m	Caudal de vapor
M&S	Indice Marshall & Swift
m^3	Metros cúbicos
MW	Megawatio
N	Número de etapas
$^{\circ}C$	Grados centígrados
P	Presión
P_i	Presión parcial
P_{vap}	Presión de vapor
Q	Potencia asociada a los intercambiadores
Q_{in}	Caudal de entrada
R	Constante de los gases
r	Velocidad de reacción

recir	Recirculación
SNG	Gas Natural Sintético
T	Temperatura
t	tiempo
T _{equil}	Temperatura de equilibrio
T _{in}	Temperatura de alimentación
T _{sep}	Temperatura en el separador
T _{out}	Temperatura de salida de una etapa
un _{global}	Rendimiento global
V	Volúmen del reactor
V _{gas}	Velocidad del gas a través del lecho
W	Catalizador
w	Caudal molar dentro de la recirculación
X	Conversión
X _{equil}	Conversión de equilibrio
y	Factor de corrección DTLM
z	Caudal molar
ρ_{ap}	Densidad aparente

GLOSARIO

Al_2O_3	Alúmina
BGC	British gas Corporation
C_8H_{10}	Dimetilbenceno
C_8H_8	Estireno
CH_3OH	Metanol
CH_4	Metanol
CO	Monóxido de carbono
Co	Cobalto
CO_2	Dióxido de carbono
Conoco	Continental oil Company
CS	Acero al carbono
FO	Función objetivo
N_2	Nitrógeno
NH_3	Amoniacó
Ni	Níquel
O_2	Oxígeno
Rh	Rodio
SO_2	Dióxido de azufre
SO_3	Trióxido de azufre
SS	Acero inoxidable
TREMP	Topsøe Recycle Energy-efficient Methanation Process
WGSR	Reacción wáter gas shift

ANEXO A. Diagrama de proceso con nomenclatura para código.



ANEXO B. Código EES para optimización**"SUBPROGRAMA EQUILIBRIO"**

subprogram equil(zCO2[0]; zH2[0]; zH2O[0]; zCH4[0]; T[0]; aprox; P : X_equil; X; T_eq)

zCO2[1]=zCO2[0]*(1-X_equil) "mol/s"
 zH2[1]=zH2[0]-4*X_equil*zCO2[0] "mol/s"
 zH2O[1]=zH2O[0]+2*X_equil*zCO2[0] "mol/s"
 zCH4[1]=zCH4[0]+X_equil*zCO2[0] "mol/s"
 ztot[1]=zCO2[1]+zH2[1]+zH2O[1]+zCH4[1] "mol/s"

hCO2[0]=enthalpy(CO2;T=T[0])/1000 "kJ/mol"
 hH2[0]=enthalpy(H2;T=T[0])/1000 "kJ/mol"
 hCH4[0]=enthalpy(CH4;T=T[0])/1000 "kJ/mol"
 hH2O[0]=enthalpy(H2O;T=T[0])/1000 "kJ/mol"

hTOT=zCO2[0]*hCO2[0]+zH2[0]*hH2[0]+zCH4[0]*hCH4[0]+zH2O[0]*hH2O[0] "kJ/s"

hCO2[1]=enthalpy(CO2;T=T_eq)/1000 "kJ/mol"
 hH2[1]=enthalpy(H2;T=T_eq)/1000 "kJ/mol"
 hCH4[1]=enthalpy(CH4;T=T_eq)/1000 "kJ/mol"
 hH2O[1]=enthalpy(H2O;T=T_eq)/1000 "kJ/mol"

hTOT=zCO2[1]*hCO2[1]+zH2[1]*hH2[1]+zCH4[1]*hCH4[1]+zH2O[1]*hH2O[1] "kJ/s"

Keq=(zCH4[1]*zH2O[1]^2*ztot[1]^2)/(zCO2[1]*zH2[1]^4*P^2)
 Keq=137*T_eq^(-3,998)*exp(158,7/(R*T_eq))
 R=0,00813 "kJ/mol K"

"Comprobación para que la conversión de la reacción no supere la correspondiente a 823K"

X_aprox=aprox*X_equil

X=MIN(X_aprox;X_T)

"Cuando la Teq es mayor de 823 K"

zCO2_T=zCO2[0]*(1-X_T) "mol/s"
 zH2_T=zH2[0]-4*X_T*zCO2[0] "mol/s"
 zH2O_T=zH2O[0]+2*X_T*zCO2[0] "mol/s"
 zCH4_T=zCH4[0]+X_T*zCO2[0] "mol/s"

hCO2_T=enthalpy(CO2;T=823)/1000 "kJ/mol"
 hH2_T=enthalpy(H2;T=823)/1000 "kJ/mol"
 hCH4_T=enthalpy(CH4;T=823)/1000 "kJ/mol"
 hH2O_T=enthalpy(H2O;T=823)/1000 "kJ/mol"

hTOT_T=zCO2_T*hCO2_T+zH2_T*hH2_T+zCH4_T*hCH4_T+zH2O_T*hH2O_T "kJ/s"
 hTOT_T=zCO2[0]*hCO2[0]+zH2[0]*hH2[0]+zCH4[0]*hCH4[0]+zH2O[0]*hH2O[0] "kJ/s"

END

"SUBPROGRAMA CONVERSIÓN"

subprogram conver(zCO2[0]; zH2[0]; zH2O[0]; zCH4[0] ; X: zCO2[1]; zH2[1]; zH2O[1]; zCH4[1])

zCO2[1]=zCO2[0]*(1-X) "mol/s"
 zH2[1]=zH2[0]-4*X*zCO2[0] "mol/s"
 zH2O[1]=zH2O[0]+2*X*zCO2[0] "mol/s"
 zCH4[1]=zCH4[0]+X*zCO2[0] "mol/s"

END

"SUBPROGRAMA CATALIZADOR"

Subprogram catalyst(zCO2[0] ; zH2[0] ; zCH4[0] ; zH2O[0] ; T[0] ; P ; Xout : W ; Tout ; Precio)

hCO2[0]=enthalpy(CO2;T=T[0])/1000 "kJ/mol"

hH2[0]=enthalpy(H2;T=T[0])/1000 "kJ/mol"

hCH4[0]=enthalpy(CH4;T=T[0])/1000 "kJ/mol"

hH2O[0]=enthalpy(H2O;T=T[0])/1000 "kJ/mol"

hTOT=zCO2[0]*hCO2[0]+zH2[0]*hH2[0]+zCH4[0]*hCH4[0]+zH2O[0]*hH2O[0] "kJ/s"

hCO2[1]=enthalpy(CO2;T=Tout)/1000 "kJ/mol"

hH2[1]=enthalpy(H2;T=Tout)/1000 "kJ/mol"

hCH4[1]=enthalpy(CH4;T=Tout)/1000 "kJ/mol"

hH2O[1]=enthalpy(H2O;T=Tout)/1000 "kJ/mol"

hTOT=zCO2[1]*hCO2[1]+zH2[1]*hH2[1]+zCH4[1]*hCH4[1]+zH2O[1]*hH2O[1] "kJ/s"

zCO2[1]=zCO2[0]*(1-X) "mol/s"

zH2[1]=zH2[0]-4*zCO2[0]*X "mol/s"

zCH4[1]=zCH4[0]+zCO2[0]*X "mol/s"

zH2O[1]=zH2O[0]+2*zCO2[0]*X "mol/s"

zTOT=zCO2[1]+zH2[1]+zCH4[1]+zH2O[1] "mol/s"

PCO2=P*zCO2[1]/zTOT

PH2=P*zH2[1]/zTOT

PCH4=P*zCH4[1]/zTOT

PH2O=P*zH2O[1]/zTOT

r_CH4=1000*k*PH2^0,5*PCO2^0,5*(1-

PCH4*PH2O^2/(PH2^4*PCO2*Keq))/(1+KOH*PH2O/PH2^0,5+KH2*PH2^0,5+Kmix*PCO2^0,5)^2

"kmol/kg s"

W=zCO2[0]*integral(r_CH4^(-1) ; X ; 0 ; Xout) "kg"

"Precio catalizador"

Precio=Precio_cat*W "\$/año"

Precio_cat=7 "\$/kg"

"Constantes"

R=0,00813 "kJ/mol K"

k_ref=3,46e-04 "mol/bar s gr"

EA=77,5 "kJ/mol"

k=k_ref*exp((EA/R)*(1/550-1/Tout))

KOH_ref=0,5 "bar^-0,5"

EOH=22,4 "kJ/mol"

KOH=KOH_ref*exp((EOH/R)*(1/550-1/Tout))

KH2_ref=0,44 "bar^-0,5"

EH2=-6,2 "kJ/mol"

KH2=KH2_ref*exp((EH2/R)*(1/550-1/Tout))

Kmix_ref=0,88 "bar^-0,5"

Emix=-10 "kJ/mol"

Kmix=Kmix_ref*exp((EH2/R)*(1/550-1/Tout))

Keq=137*Tout^(-3,998)*exp(158,7/(R*Tout))

END

"SUBPROGRAMA INTERCAMBIADOR"

Subprogram intercambiador(zH2O_in ; zCO2_in ; zH2_in ; zCH4_in ; T_in ; T_out : Q ; A ; m ; Precio)

```

Q*1000=zH2O_in*(enthalpy(H2O;T=T_out)-enthalpy(H2O;T=T_in))+zCO2_in*(enthalpy(CO2;T=T_out)-
enthalpy(CO2;T=T_in))+zH2_in*(enthalpy(H2;T=T_out)-
enthalpy(H2;T=T_in))+zCH4_in*(enthalpy(CH4;T=T_out)-enthalpy(CH4;T=T_in)) "kJ/s"
-Y*Q=F*U*A*DTLM
U=0,568 "kW/m2 K"
F=1 "Flujo contracorriente"
DTLM=Y*(dte-dtf)/ln((dte-dtf)^Y)
dte=(T_in-Tvapor)*Y
dtf=(T_out-Tvapor)*Y
T_HP=T_sat(steam;P=34) "vapor para calentar"
T_MP=T_sat(steam;P=4) "vapor para enfriar=vapor producido"
Y=IF(T_in; T_out; -1; 1; 1)
Tvapor=IF(T_in; T_out; T_HP; T_HP; T_MP)

```

```

"Cálculo de vapor producido y/o requerido"
-Y*Q=m/18*enthalpy_vaporization(Steam;T=Tvapor) "m en kg/s"

```

```

"Cálculo del precio del intercambiador"
Precio=(I_2017/I_2002)*(1095/280)*(474,4*A^0,65)*(2,29+Fc) "$"
"Ctes para floating heat exchanger"
Fc=Fm*(Fd+Fp)
Fp=0,25 "30 bar"
Fd=1 "Floating head"
Fm=3,75 "SS/SS stainless steel en carcasa y tubo"
I_2017=567,5 "Indice CEPCI"
I_2002=395,6 "Indice CEPCI"

```

END

"SUBPROGRAMA REACTOR"

Subprogram reactor(W ; zCO2; zH2; zH2O; zCH4 : Precio ; V; D; v_gas)

"Cálculo de las dimensiones del reactor"

```

V=W/rho_ap "m3"
rho_ap=900 "kg/m3"
A=pi*D^2/4 "m2"
Q=A*v_gas "m3/h"
v_gas=10 "m/s"
V=A*L
Q=(zCO2+zH2+zH2O+zCH4)*R*T/P "m3/s"
R=0,082E-3 "atm m3/mol k"
T=493 "K"
P=20 "bar"

```

"Comprobación de velocidad del gas a través del lecho"

```

{hf=2,04 "m" "Supuesto pérdida de carga del 10% de 20 bares-->m2 columna de agua"
hf=0,020*L*v_gas^2/(D^2*9,81) "Ecuación de Darcy"}

```

"Cálculo del precio del reactor"

```

Precio=(I_2017/I_2002)*(1095/280)*(975,9*D^1,066*L^0,82)*(2,18+Fc) "$"
Fc=Fm*Fp
Fp=1+0,0074*(P-3,48)+0,00023*(P-3,48)^2
Fm=3,67 "Solid, SS"
I_2017=567,5 "Indice CEPCI"
I_2002=395,6 "Indice CEPCI"

```

END

"MAIN PROGRAM"

"Moles de entrada"

zCH4[0]=0 "mol/s"
 zH2O[0]=0 "mol/s"
 zCO2[0]=zH2[0]/4 "mol/s" "Estequiométricos"

"Caudal de entrada"

Q_in=4604400/3600 "L/s" "Para producción de 10000m3/h de metano"

Q_in=(zCO2[0]+zH2[0]+zCH4[0]+zH2O[0])*R*T[0]/P "L/s"

R=0,082 "atm L/mol K"

"Temperaturas"

T[0]=220+273 "K"

T[1]=550+273 "K"

"Presión"

P=20 "bar"

"Aproximaciones"

aprox[1]=0,9185

aprox[2]=0,6588

aprox[3]=0,6547

aprox[4]=0,6511

"Primera etapa (C1)"

"Recirculación"

wCO2[1]=zCO2[1]/(1-recir)

wH2[1]=zH2[1]/(1-recir)

wCH4[1]=zCH4[1]/(1-recir)

wH2O[1]=zH2O[1]/(1-recir)

wH2O[0]/(wCO2[0]+wH2[0]+wCH4[0]+wH2O[0])=0,3

wCO2[0]=wCO2[1]*recir+zCO2[0]

wH2[0]=wH2[1]*recir+zH2[0]

wCH4[0]=wCH4[1]*recir+zCH4[0]

wH2O[0]=wH2O[1]*recir+zH2O[0]

Call equil(wCO2[0]; wH2[0]; wH2O[0]; wCH4[0]; T[0]; aprox[1]; P : X_equil[1];X[1]; T_equil[1])

Call conver(wCO2[0]; wH2[0]; wH2O[0]; wCH4[0];X[1] : wCO2[1]; wH2[1]; wH2O[1]; wCH4[1])

Call catalyst(wCO2[0] ; wH2[0] ; wCH4[0] ; wH2O[0] ; T[0] ; P ; X[1] : W[1];Tout[1]; Precio_cat[1])

Call reactor(W[1] ; wCO2[0]; wH2[0]; wH2O[0]; wCH4[0] : Precio_reactor[1] ; V[1]; D[1]; v_gas[1])

"Agua retirada en el separador B1"

zH2O_in/(zCO2[1]+zH2[1]+zCH4[1]+zH2O_in)=0,3

zH2O_retirado=zH2O[1]-zH2O_in

"Conversión total de la etapa 1"

X_fuera=1-zCO2[1]/zCO2[0]

"Segunda etapa (C2)"

Call equil(zCO2[1]; zH2[1]; zH2O_in; zCH4[1]; T[0]; aprox[2]; P : X_equil[2];X[2];T_equil[2])

Call conver(zCO2[1]; zH2[1]; zH2O_in; zCH4[1];X[2] : zCO2[2]; zH2[2]; zH2O[2]; zCH4[2])

Call catalyst(zCO2[1] ; zH2[1] ; zCH4[1] ; zH2O_in ; T[0] ; P ; X[2] : W[2]; Tout[2]; Precio_cat[2])

Call reactor(W[2] ; zCO2[1]; zH2[1]; zH2O_in; zCH4[1] : Precio_reactor[2] ; V[2]; D[2]; v_gas[2])

"Tercera etapa (C2)"

Call equil(zCO2[2]; zH2[2]; zH2O[2]; zCH4[2]; T[0]; aprox[3]; P : X_equil[3];X[3]; T_equil[3])

Call conver(zCO2[2]; zH2[2]; zH2O[2]; zCH4[2];X[3] : zCO2[3]; zH2[3]; zH2O[3]; zCH4[3])

Call catalyst(zCO2[2] ; zH2[2] ; zCH4[2] ; zH2O[2] ; T[0] ; P ; X[3] : W[3]; Tout[3]; Precio_cat[3])

Call reactor(W[3] ; zCO2[2]; zH2[2]; zH2O[2]; zCH4[2] : Precio_reactor[3] ; V[3]; D[3]; v_gas[3])

"Cuarta etapa (C2)"

Call equil(zCO2[3]; zH2[3]; zH2O[3]; zCH4[3]; T[0]; aprox[4]; P : X_equil[4];X[4]; T_equil[4])

Call conver(zCO2[3]; zH2[3]; zH2O[3]; zCH4[3];X[4] : zCO2[4]; zH2[4]; zH2O[4]; zCH4[4])
 Call catalyst(zCO2[3] ; zH2[3] ; zCH4[3] ; zH2O[3] ; T[0] ; P ; X[4] : W[4]; Tout[4]; Precio_cat[4])
 Call reactor(W[4] ; zCO2[3]; zH2[3]; zH2O[3]; zCH4[3] : Precio_reactor[4] ; V[4]; D[4]; v_gas[4])

"Catalizador total"

W=W[1]+W[2]+W[3]+W[4] "kg"

"Función objetivo minimización de catalizador"

FO_w=W+10000*abs(0,98-nu_global)

"Conversión global de la planta"

(zCO2[0]-zCO2[4])/zCO2[0]=nu_global

"INTERCAMBIADORES DE CALOR"

"W 1"

Temperature=T_sat(steam;P=20) "K"

T_in=(temperature+298)/2 "K"

Call intercambiador(zH2O[0] ; zCO2[0] ; zH2[0] ; zCH4[0] ; T_in ; T[0] : Q[1] ;A[1] ;m[1]; Precio_int[1])

"Separador B1"

Tsep=T_sat(steam;P=Pvap) "K"

Pvap=0,3*P "Ley de Raoult" "bar"

"W 3"

Call intercambiador(zH2O[1] ; zCO2[1] ; zH2[1] ; zCH4[1] ; Tout[1] ; Tsep : Q[3] ;A[3] ;m[3]; Precio_int[3])

"W 4"

Call intercambiador(wH2O[1] ; wCO2[1] ; wH2[1] ; wCH4[1] ; Tout[1] ; T[0] : Q[4] ;A[4] ;m[4]; Precio_int[4])

"W 5"

Call intercambiador(zH2O_in ; zCO2[1] ; zH2[1] ; zCH4[1] ; Tsep ; T[0] : Q[5];A[5] ;m[5]; Precio_int[5])

"W 6"

Call intercambiador(zH2O[2] ; zCO2[2] ; zH2[2] ; zCH4[2] ; Tout[2] ; T[0] : Q[6];A[6] ;m[6]; Precio_int[6])

"W 7"

Call intercambiador(zH2O[3] ; zCO2[3] ; zH2[3] ; zCH4[3] ; Tout[3] ; T[0]: Q[7];A[7] ;m[7]; Precio_int[7])

"W 8"

Call intercambiador(zH2O[4] ; zCO2[4] ; zH2[4] ; zCH4[4] ; Tout[4] ; T[0]: Q[8];A[8] ;m[8]; Precio_int[8])

"Vapor producido/consumido"

Vapor_producido=m[3]+m[4]+m[6]+m[7]+m[8] "kg/s"

Vapor_requerido=m[1]+m[5] "kg/s"

"Precio totales"

Precio_int=Precio_int[1]+Precio_int[3]+Precio_int[4]+Precio_int[5]+Precio_int[6]+Precio_int[7]+Precio_int[8] "\$"

Precio_reactor=Precio_reactor[1]+Precio_reactor[2]+Precio_reactor[3]+Precio_reactor[4] "\$"

Precio_cat=Precio_cat[1]+Precio_cat[2]+Precio_cat[3]+Precio_cat[4] "\$"

"Función objetivo general"

FO=Precio_int+Precio_reactor+Precio_cat+100000000*abs(0,98-nu_global) "\$"

ANEXO C: Ejemplo de resultados obtenidos con el EES correspondiente con el estudio 2 del apartado 5.

Sort	T_i	$z_{CH_4,i}$	$z_{CO_2,i}$	$z_{H_2,i}$	$z_{H_2O,i}$	X_i	$X_{equi,i}$	$w_{CH_4,i}$	$w_{CO_2,i}$	$w_{H_2O,i}$	$w_{H_2,i}$
[0]	493	0	126,6	506,2	0			236,7	173,5	473,3	694,2
[1]	823	105,6	20,97	83,86	211,2	0,6084	0,6428	342,2	67,96	684,5	271,8
[2]		118,4	8,16	32,64	115,8	0,6108	0,7406				
[3]		123,3	3,248	12,99	125,6	0,6019	0,8126				
[4]		124	2,531	10,13	127	0,2207	0,7983				
[5]											
[6]											
[7]											
[8]											

Figura 0-1: Resultados obtenidos con EES 1.

$T_{out,i}$	W_i	$T_{equi,i}$	$aprox_i$	Q_i	A_i	m_i	$Precio_{int,i}$	D_i	$Precio_{reactor,i}$	V_i	$V_{gas,i}$	$Precio_{cat,i}$
823	1072	841,3	0,9465	2041	62,42	1,158	272741	0,6372	65166	1,192	10	7507
684	320,5	723,4	0,8248					0,2781	38958	0,3562	10	2244
570,8	909	597,6	0,7407	-6611	97,76	3,096	365106	0,266	93947	1,01	10	6363
504,7	707,3	535,1	0,2765	-18379	164,1	8,607	511224	0,2612	77279	0,7859	10	4951
				683,6	26,82	0,3878	157511					
				-2229	25,78	1,044	153508					
				-854,9	13,61	0,4004	101354					
				-124,8	2,683	0,05845	35267					

Figura 0-2: Resultados obtenidos con EES 2.