

Proyecto Fin de Grado
Ingeniería Química

Almacenamiento de energía renovable mediante la
producción de gas natural sintético

Autor: Adrián Delgado Béjar

Tutor: Pedro Ollero de Castro

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

Sevilla, 2018



Proyecto Fin de Grado
Ingeniería Química

Almacenamiento de energía renovable mediante la producción de gas natural sintético

Autor:

Adrián Delgado Béjar

Tutor:

Pedro Ollero de Castro

Catedrático de Universidad

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2018

Proyecto Fin de Grado: Almacenamiento de energía renovable mediante la producción de gas natural sintético

Autor: Adrián Delgado Béjar

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 abuela Helena, que cada domingo me preguntaba:

-Adriano, ¿al final que vas estudiar?

AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento especial a mi familia, mi madre Anna, mi padre Lolo y mi hermana Claudia, que me han apoyado en cualquier decisión que tomase con los ojos cerrados.

Agradecer a mis abuelos Helena, Antonio, Manolo y Manuela porque sé que me apoyan y que siempre estarán conmigo sin importar lo lejos que se encuentren ahora mismo.

Gran agradecimiento a mis compañeros y amigos que he hecho a lo largo de la carrera, con mención especial a Rosana, Rebeca, Dani y Juanlu que desde el primer día estuvieron ahí para cualquier cosa.

No olvidar a mi hermana de corazón Kristina, que lleva aguantándome toda la vida desde que nos conocimos en la guardería y que sigue haciéndolo a pesar de la distancia.

Por último, agradecer a mi tutor Pedro Ollero, que con una paciencia infinita me ha guiado para que este trabajo salga adelante. Además de a muchos otros profesores que son los mejores en lo que hacen.

Todas estas personas, además de muchas que no incluyo porque si no la lista sería interminable, han contribuido a que sea la persona que soy a día de hoy.

Adrián Delgado Béjar

Sevilla, 2018

RESUMEN

La gran demanda de energía y la minimización de emisiones a la atmósfera han desencadenado el estudio de múltiples opciones de producción de energía que sustituyan las formas convencionales a partir de combustibles fósiles. Las que parecen que pueden dar mejor resultado son las energías renovables, como la eólica y la fotovoltaica.

Debido a su carácter intermitente y efímero, donde los periodos de alta producción no suelen coincidir con los de alto consumo, se intenta estudiar el problema de cómo almacenar la energía renovable de un modo eficiente y rentable.

En este documento se estudia cómo se podría almacenar la energía eléctrica en energía química mediante la producción de metano a partir de hidrógeno y dióxido de carbono, combustible que podría utilizarse de nuevo posteriormente, cerrando de este modo el ciclo del carbono, en lugar de aportar cada vez más a la atmósfera que es lo que se está haciendo actualmente con la extracción de combustibles fósiles, provocando un aumento en el efecto invernadero.

Se estudia una planta en concreto donde la reacción se lleva a cabo en seis etapas en serie donde la cantidad de reactivo se va inyectando mediante cold-shots, que permiten refrigerar la corriente, así como controlar la reacción más fácilmente, sin peligro de que ésta se descontrole, ya que al ser una reacción muy exotérmica puede producir que se dispare la temperatura dentro del reactor dando lugar a fallos de material.

Por tanto, en este trabajo se estudia cuál es la mejor forma de inyectar dicha fracción de reactivos, así como la aproximación óptima al equilibrio en cada una de las etapas.

ABSTRACT

The great amount of energy demand and the emissions minimization to the atmosphere have generated many researches about the study of the different choices of energy production that could replace the way it is being produced now, from fossil fuels. The renewable energies that seem more interesting are the eolic and the fotovoltaic.

Due to their ephemere and intermitent nature, where high production period does not usually match with the high demand period, it is being studied how to save the renewable energy in a efficient and rentable way.

This document studies the way electric energy could be saved into chemical energy, with methane production from hydrogen and carbon dioxide, this fuel could be reused after been produced. This could close the carbon cycle, instead of deliver more to the atmosphere from the fossil fuels extractions that increase the Greenhouse Effect.

The case studied is a plant where the reaction is run in six stages in serie and the reactives are injected as cold-shots between each reactor. Hence, the stream is cooled down and the reaction control is easier, and it is safer since any runaway can not be delivered. This is an interesting matter because it is a so exothermic reaction that could cause any material fail if temperature gets very high.

Therefore, it is studied the better way to inject every fraction of reactives and the aproximation to the equilibrium, to minimize the cost of this plant.

ÍNDICE

Agradecimientos	ix
Resumen	xi
Abstract	xiii
Índice	xv
Índice de tablas	xvii
Índice de figuras	xix
Índice de gráficas	xxi
Índice de ecuaciones	xxiii
Notación	xxv
1 Introducción	1
1.1 <i>Electrólisis del agua.</i>	3
1.2 <i>Metanación.</i>	3
1.2.1 <i>Vías de metanación.</i>	3
1.2.2 <i>Tecnologías de producción de SNG a partir de fuentes de carbono sólido.</i>	5
1.2.3 <i>Reducción de emisiones.</i>	5
1.2.4 <i>Independencia energética.</i>	5
1.2.5 <i>Viajes espaciales.</i>	6
2 Producción de gas natural sintético	7
2.1 <i>Metanación a partir de CO₂. Análisis termodinámico.</i>	7
2.2 <i>Análisis cinético.</i>	9
2.3 <i>Catalizador.</i>	10
2.3.1 <i>Comparación de catalizadores.</i>	11
2.3.2 <i>Comparación de soporte.</i>	11
2.3.3 <i>Desactivación.</i>	11
2.4 <i>Condiciones de operación.</i>	11
2.5 <i>Ecuación cinética.</i>	12
2.6 <i>Tecnología de producción de SNG.</i>	13
3 Planta de producción de SNG a partir de CO₂ e H₂	21
3.1 <i>Modelo de etapa adiabática de lecho fijo.</i>	21
3.1.1 <i>Ecuación de balance de energía.</i>	22
3.1.2 <i>Ecuación de balance de materia.</i>	22
3.1.3 <i>Cálculo de la masa de catalizador.</i>	23
3.1.4 <i>Limitación por el equilibrio.</i>	23
3.1.5 <i>Aproximación al equilibrio.</i>	23
3.1.6 <i>Cálculo de la conversión real.</i>	23
3.2 <i>Modelo de etapas adiabáticas en serie con inyección de alimentación.</i>	24
3.3 <i>Modelo de intercambiador de calor.</i>	26
3.4 <i>Modelo de separador de agua.</i>	27
3.5 <i>Programación EES.</i>	28
3.5.1 <i>Estructura del programa.</i>	28
3.5.2 <i>Subprograma equil.</i>	32
3.5.3 <i>Subprograma conversion.</i>	32
3.5.4 <i>Subprograma catalyst.</i>	34

3.5.5	Subprogram intercambiador.	35
3.5.6	Subprogram reactor.	36
4	Optimización del diseño	39
4.1	<i>Especificaciones y restricciones.</i>	39
4.2	<i>Variables independientes de optimización.</i>	40
4.3	<i>Variables calculadas.</i>	40
4.4	<i>Función objetivo.</i>	40
4.4.1	Evaluación económica de los equipos.	41
4.4.1.1	Coste del catalizador.	41
4.4.1.2	Cálculo del coste de los reactores.	41
4.4.1.3	Evaluación económica de los intercambiadores de calor.	42
4.5	<i>Resultados de la optimización.</i>	43
4.6	<i>Conclusiones.</i>	47
	Bibliografía	49
	Anexo: resultados de la optimización	51
	Índice de Conceptos	53
	Glosario	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1- <i>Constantes para el cálculo de la constante cinética y de equilibrio de adsorción de la ecuación de velocidad (6).</i>	12
Tabla 3.1- <i>Especificaciones de la red de gas natural (2).</i>	21
Tabla 3.2- <i>Valores estequiométricos.</i>	22
Tabla 4.1- <i>Factores de corrección por material.</i>	42
Tabla 4.2- <i>Cálculo de F_m (11)</i>	43
Tabla 4.3 - <i>Cálculo de F_d (11).</i>	43
Tabla 4.4- <i>Cálculo de F_p (11)</i>	43
Tabla 4.5 – <i>Tabla de resultados 1-1.</i>	44
Tabla 4.6- <i>Tabla de resultados 1-2.</i>	44
Tabla 4.7- <i>Tabla de resultados 2-1.</i>	44
Tabla 4.8- <i>Tabla de resultados 2-2.</i>	45
Tabla 4.9- <i>Tabla de resultados 3-2.</i>	45
Tabla 4.10- <i>Tabla de resultados 2-2.</i>	45
Tabla 4.11– <i>Tabla de resultados 4-1.</i>	45
Tabla 4.12- <i>Tabla de resultados 4-2.</i>	46
Tabla 4.13- <i>Tabla de resultados 5-1.</i>	46
Tabla 4.14- <i>Tabla de resultados 5-2.</i>	46
Tabla 4.15- <i>Tabla de resultados 6-1.</i>	46
Tabla 4.16- <i>Tabla de resultados 6-2.</i>	47
Tabla 4.17- <i>Tabla de resultados 7-1.</i>	47
Tabla 4.18- <i>Tabla de resultados 7-2.</i>	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1- <i>Comparación de las tecnologías de almacenamiento, teniendo en cuenta la capacidad y los tiempos de carga/descarga. (CAES, almacenamiento con aire comprimido, PHS energía potencial gravitacional mediante bombeo de agua, SNG gas natural sintético).</i>	2
Figura 1.2- <i>Concepto del principio de power-to-gas.</i>	3
Figura 1.3- <i>Plantas de metanación como conectores entre la red eléctrica y la red de gas natural. (a) Metanación de CO₂; (b) metanación de CO.</i>	4
Figura 1.4- <i>Etapas para la obtención de combustible gas a partir de carbono sólido.</i>	5
Figura 2.1 – <i>Concepto inicial de reactor de lecho fluidizado con diferentes entradas.</i>	14
Figura 2.2 – <i>Reactor lecho fluidizado con refrigeración.</i>	14
Figura 2.3 – <i>Distintas opciones de reactor.</i>	15
Figura 2.4 - <i>Reactor tipo Linde (isotermo).</i>	15
Figura 2.5 – <i>Primera disposición, dos reactores adiabáticos.</i>	16
Figura 2.6 – <i>Mejora de la primera tecnología (3 reactores).</i>	16
Figura 2.7 – <i>Tecnología 4-6 reactores en serie, sin recirculación.</i>	17
Figura 2.8 – <i>4 reactores con refrigeración intermedia y vapor suficiente para evitar exceder la temperatura máxima.</i>	17
Figura 2.9- <i>Esquema de planta con refrigeración intermedia.</i>	18
Figura 2.10- <i>Esquema de planta con cold-shots.</i>	19
Figura 3.1- <i>Esquema de inyecciones frías y de zona de reacción.</i>	25
Figura 0.1 – <i>Resultados obtenidos por el EES-1.</i>	51
Figura 0.2- <i>Resultados obtenidos por el EES-2.</i>	51
Figura 0.3- <i>Resultados obtenidos por el EES-3.</i>	51

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 2.1- <i>Cambio de energía libre de Gibbs en función de la temperatura (2).</i>	8
Gráfica 2.2- <i>Conversión de CO₂ en función de la presión y la temperatura (2).</i>	9
Gráfica 2.3- <i>Cinética de metanación de CO por Xu y Klose, y de wáter-gas shift inversa de Xu y Zhang (4).</i>	10
Gráfica 2.4- <i>Curvas cinética de reacción exotérmica.</i>	13
Gráfica 2.5- <i>Evolución del proceso a lo largo de las etapas (refrigeración intermedia).</i>	16
Gráfica 2.6- <i>Evolución del proceso a lo largo de las etapas (cold-shots).</i>	16
Gráfica 2.7- <i>Evolución del proceso de metanación.</i>	19
Gráfica 3.1- <i>Gráfica calentar a contracorriente.</i>	27
Gráfica 3.2- <i>Gráfica enfriar a contracorriente.</i>	27

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1.1- <i>Ecuación de Sabatier. Metanación de CO₂.</i>	4
Ecuación 1.2- <i>Metanación de CO.</i>	4
Ecuación 2.1- <i>Water-gas shift.</i>	7
Ecuación 2.2- <i>Cambio de energía libre de Gibbs.</i>	7
Ecuación 2.3- <i>Ecuación producción de etano (2).</i>	9
Ecuación 2.4- <i>Ecuación producción de propano (2).</i>	9
Ecuación 2.5- <i>Ecuación precipitación de carbono (2).</i>	9
Ecuación 2.6- <i>Cinética de desactivación.</i>	11
Ecuación 2.7- <i>Velocidad de producción de metano.</i>	12
Ecuación 2.8- <i>Cálculo de constante cinética.</i>	12
Ecuación 2.9- <i>Cálculo de constante de equilibrio.</i>	12
Ecuación 2.10- <i>Constante de equilibrio de la reacción de metanación a partir de CO₂ (6).</i>	13
Ecuación 3.1 – <i>Balance de energía.</i>	22
Ecuación 3.2- <i>Ecuación sumatorio de energías de formación.</i>	22
Ecuación 3.3- <i>Ecuación sumatorio de entalpías en cualquier punto del reactor.</i>	22
Ecuación 3.4- <i>Ecuación de balance de materia general.</i>	22
Ecuación 3.5- <i>Cálculo de catalizador.</i>	23
Ecuación 3.6- <i>Moles de salida en equilibrio.</i>	23
Ecuación 3.7- <i>Conversión cercana al equilibrio.</i>	23
Ecuación 3.8- <i>Conversión cercana al equilibrio.</i>	23
Ecuación 3.9- <i>Conversión real.</i>	24
Ecuación 3.10- <i>Cálculo de la temperatura tras el quench.</i>	25
Ecuación 3.11- <i>Calor a extraer/aportar.</i>	26
Ecuación 3.12- <i>Método DTLM.</i>	26
Ecuación 3.13- <i>Cálculo de DTLM.</i>	26
Ecuación 3.14- <i>Cálculo de DTLM cuando calienta el fluido.</i>	27
Ecuación 3.15- <i>Cálculo de DTLM cuando enfría el fluido.</i>	27
Ecuación 3.16- <i>Cálculo de diferencia de temperatura caliente.</i>	27
Ecuación 3.17- <i>Cálculo de diferencia de temperatura fría.</i>	27
Ecuación 3.18 - <i>Cálculo de la entalpía del vapor.</i>	27
Ecuación 3.19- <i>Ecuación de Raoult.</i>	28
Ecuación 3.20- <i>Ecuación presión parcial.</i>	28
Ecuación 3.21- <i>Definición de subprogram equil.</i>	32
Ecuación 3.22- <i>Comparación de conversiones.</i>	33

Ecuación 3.23- <i>Definición de subprogram conversión</i>	33
Ecuación 3.24- <i>Definición de subprogram catalyst.</i>	34
Ecuación 3.25- <i>Cálculo de y.</i>	35
Ecuación 3.26- <i>Cálculo de T_{vapor}.</i>	35
Ecuación 3.27- <i>Definición de subprogram intercambiador.</i>	36
Ecuación 3.28- <i>Definición de subprogram reactor.</i>	36
Ecuación 4.1- <i>Función objetivo inicial.</i>	40
Ecuación 4.2- <i>Función objetivo final.</i>	41
Ecuación 4.3 - <i>Cálculo del coste del catalizador anualmente. (9).</i>	41
Ecuación 4.4 - <i>Correlación para el cálculo del coste del reactor.</i>	41
Ecuación 4.5- <i>Cálculo del factor de corrección de material y presión.</i>	42
Ecuación 4.6- <i>Cálculo del factor de presión.</i>	42
Ecuación 4.7 - <i>Cálculo de coste de intercambiador.</i>	42
Ecuación 4.8- <i>Cálculo de factor de corrección.</i>	43

NOTACIÓN

i	Referido al componente i
$,0$	Inicial
z	En el punto z
\leftrightarrow	Reacción reversible
$>$	Mayor que
\geq	Mayor o igual que
$<$	Menor que
\leq	Menor o igual que
$=$	Igual que
\sum	Sumatorio
\int	Integral de
Δ	Diferencia de

1 INTRODUCCIÓN

*No tendremos una sociedad
si destruimos el medio ambiente.
-Margaret Mead, 1901-1978-*

El impacto del suministro de energía basado en combustibles fósiles y nucleares, así como la escasez de dichos recursos, han iniciado la transición hacia sistemas energéticos renovables (1). Grandes esfuerzos se están llevando a cabo para reemplazarlos y debido a razones económicas y tecnológicas, esta transición está basada principalmente en células fotovoltaicas y turbinas de aire, sin embargo, ambas están caracterizadas por su naturaleza intermitente, ya que su producción de energía es dependiente del tiempo, si es de día o de noche, de la estación del año, etc.

Esta fluctuación de potencia producida lleva a la necesidad de integrar sistemas de almacenamiento en la red de forma barata y eficiente para poder solventar dicho problema.

Hay varias posibilidades de almacenar este exceso de energía que deriva de los periodos de picos de producción de potencia:

- Almacenar la energía eléctrica directamente en grandes capacitores y en forma de energía magnética en superconductores (*Superconducting Magnetic Energy Storage, SMES*).
- Mediante bombeo donde la energía eléctrica es convertida en energía potencial. Por ejemplo, la energía se almacenaría como aire comprimido o se bombearía agua hasta un reservorio a cierta altura.
- Almacenamiento de energía de forma mecánica usando volantes de inercia.
- En forma de energía química en baterías o en forma de combustibles como hidrógeno, gas natural sintético (SNG), o metanol.

Requerimientos cruciales para las tecnologías de almacenamiento como la elevada capacidad y los altos periodos de carga/descarga, los cumple solo la segunda vía de almacenamiento en forma de energía química (en forma de combustibles).

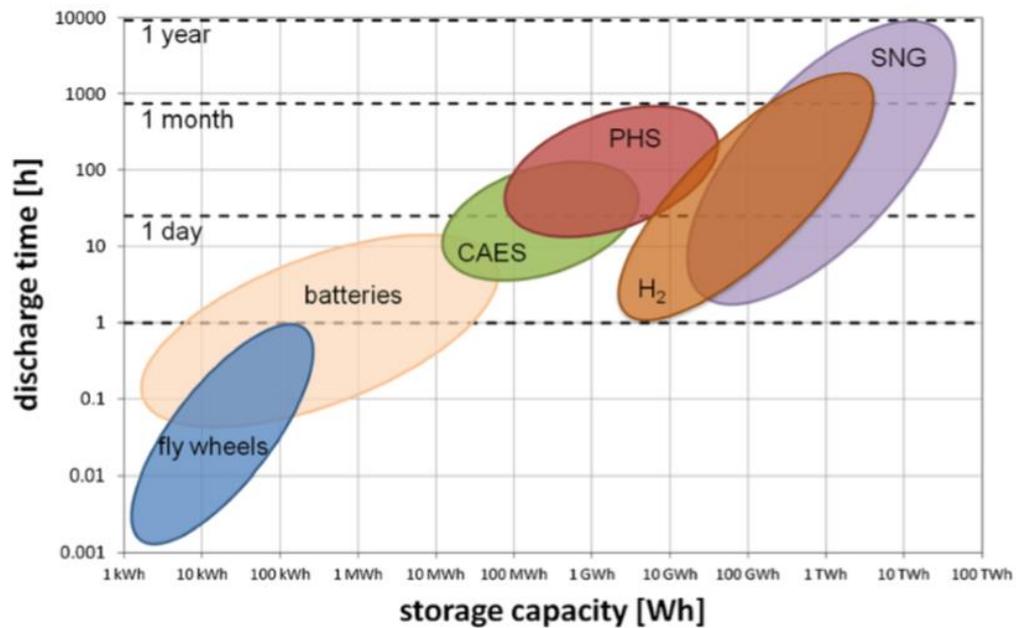


Figura 1.1- Comparación de las tecnologías de almacenamiento, teniendo en cuenta la capacidad y los tiempos de carga/descarga. (CAES, almacenamiento con aire comprimido, PHS energía potencial gravitacional mediante bombeo de agua, SNG gas natural sintético).

Por tanto, tal y como se representa en la *Figura 1.1* utilizar la energía química como portadores de energía facilita el almacenamiento a largo plazo (2).

La producción de dicha energía química recibe el nombre de *power-to-gas*, La clave se encuentra en la electrólisis, donde se utiliza la energía eléctrica para separar la molécula de agua en oxígeno e hidrógeno.

Aunque *power-to-gas* ofrece una solución viable en términos de almacenamiento e integración de energía renovable, aún está por comprobar si la eficiencia y el potencial económico de esta tecnología es competitiva comparando con la tecnología basada en combustibles fósiles convencionales.

Una vez obtenido el hidrógeno por electrólisis del agua, existen diferentes opciones para su posterior uso. Los más discutidos actualmente son:

- Uso de hidrógeno en infraestructuras destinadas para el uso de dicho compuesto, como pueden ser procesos industriales, como combustible, etc.
- Como alimentación en la red de gas natural teniendo en cuenta la concentración máxima permitida de hidrógeno.
- Como reactivo en procesos de metanación, y por consiguiente verter el metano producido en la red de gas natural (1).

Este documento se centrará en el uso de hidrógeno como reactivo para un proceso de metanación con CO_2 , que se concretará más adelante.

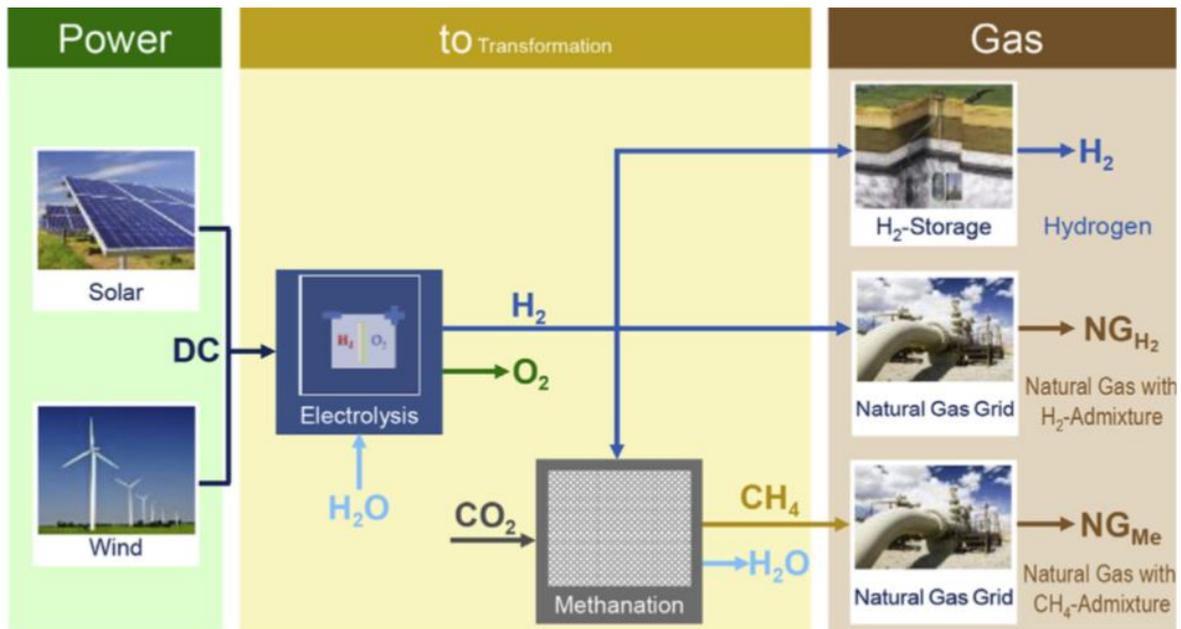


Figura 1.2-Concepto del principio de power-to-gas.

1.1 Electrólisis del agua.

La electrólisis del agua es el núcleo del proceso de power-to-gas. Se realiza aplicando un potencial eléctrico a dos electrodos, donde el agua se separa en sus componentes H_2 y O_2 , que se forman en el cátodo y en el ánodo respectivamente. Además de los electrodos, el equipo se compone de un electrolito, y un diafragma que aísla eléctricamente y mantiene las corrientes de gases separadas para evitar una mezcla inflamable.

Diferentes electrolitos pueden utilizarse para este cometido entre los cuales se encuentran los líquidos alcalinos, los de membrana de intercambio de protones (PEM) y los de alta temperatura de óxido sólido (1).

1.2 Metanación.

Las reacciones de metanación de monóxido de carbono y de dióxido de carbono fueron descubiertas a principios de siglo 19. Actualmente, estas reacciones están ampliamente aplicadas en plantas de síntesis de amoníaco para eliminar trazas de monóxido de carbono que actúa como veneno para el catalizador de síntesis de amoníaco. Asimismo, las refinerías y plantas de hidrógeno hacen uso de las reacciones de metanación para purificar el hidrógeno (eliminando el CO).

Con el creciente interés de la producción de gas natural sintético (SNG) mediante la gasificación del carbon, la percepción de los procesos de metanación han cambiado por completo: lo que originalmente se consideraba una tecnología de purificación de gases se ha convertido en el mayor proceso de síntesis química.

Muchas aplicaciones que fueron desarrolladas para eliminar el CO convirtiendolo en metano pueden ser fácilmente modificadas en procesos donde el CO_2 y el H_2 se usan como materia prima, como la síntesis de Fischer-Tropsch, la síntesis de metanol o la metanación.

1.2.1 Vías de metanación.

Los reactivos típicos para los procesos de metanación son el CO_2 o el CO, e hidrógeno. La metanación del CO_2 es la concerniente al documento, mientras que la metanación de CO es el proceso usado mayoritariamente para

la mejora de pureza de gases, tal y como se ha comentado anteriormente (2).



Ecuación 1.1- Ecuación de Sabatier. Metanación de CO₂.



Ecuación 1.2- Metanación de CO.

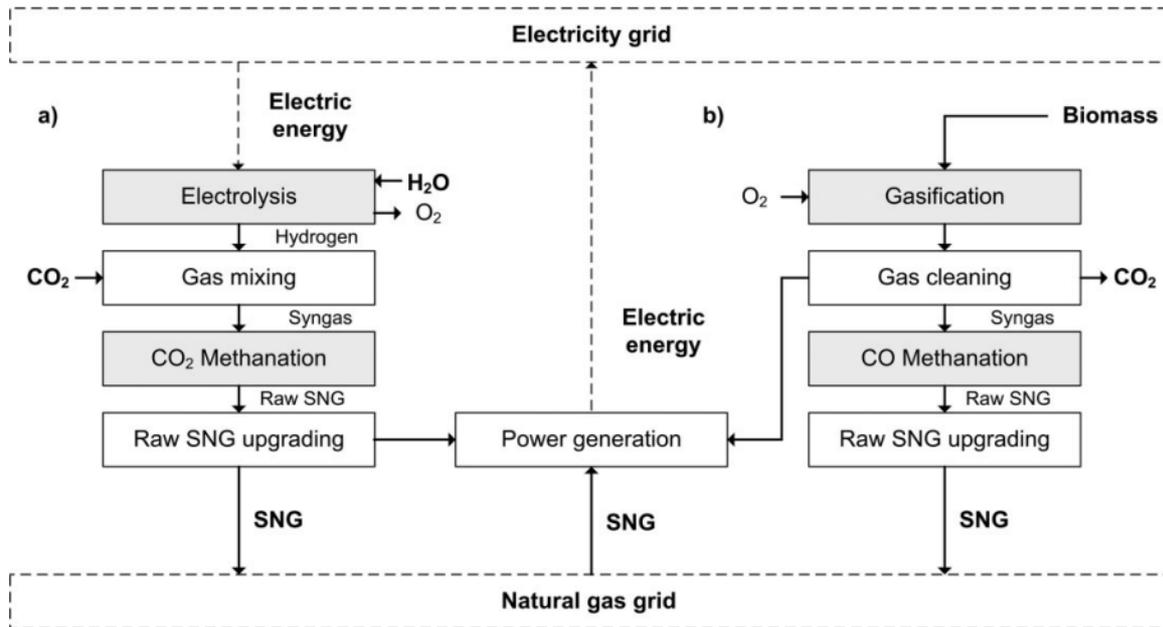


Figura 1.3- Plantas de metanación como conectores entre la red eléctrica y la red de gas natural. (a) Metanación de CO₂; (b) metanación de CO.

La producción de combustibles y químicos en la mayoría de los países está basado en un uso predominante de petróleo y, en menor medida, en gas natural. Las reservas de petróleo y de gas natural están limitadas a un rango de 40-60 años. Por el contrario, las reservas de carbón durarán más de 150 años y la biomasa es una fuente renovable de energía. Por tanto, la metanación presenta grandes beneficios e incentiva a los gobiernos por motivos como la gran disponibilidad, el deseo por mejorar la seguridad del suministro energético y la posibilidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero mediante la captura de carbono, sea cual sea el camino escogido de cualquiera de los dos mostrados en la *Figura 1.3*.

Una de estas vías es gracias a la hidrólisis del agua, obteniendo por consiguiente oxígeno e hidrógeno. El hidrógeno obtenido junto con el CO₂ formaría el metano, así se conseguiría tener combustible cerrando el ciclo del carbono.

El carbón y la biomasa sólida se puede convertir a SNG mediante procesos termo-químicos, por la gasificación y metanación, alcanzando altas conversiones, que es la otra vía que se muestra en la *Figura 1.3*.

Biomasa húmeda como cultivos, lodos y estiércol pueden convertirse en metano (biogas) mediante digestión anaeróbica con baja eficiencia.

Otro intento de producción de SNG a partir de biomasa húmeda por la vía de gasificación hidrotermal. De esta forma, se convierte directamente en metano en presencia de catalizador, agua y dióxido de carbono.

1.2.2 Tecnologías de producción de SNG a partir de fuentes de carbono sólido.

La producción de SNG via termoquímica requiere de muchas etapas de conversión, tal y como se muestra en la *Figura 1.4*.

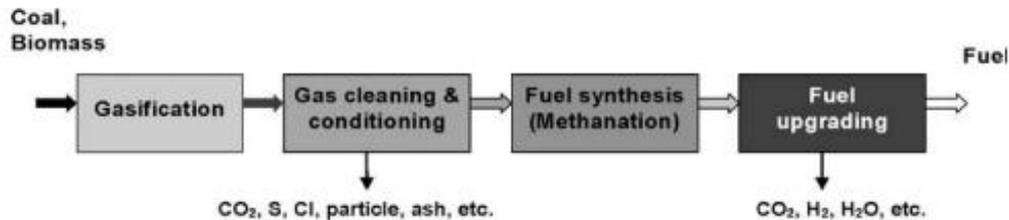


Figura 1.4- Etapas para la obtención de combustible gas a partir de carbono sólido.

La primera etapa es la gasificación de la fuente de carbono sólido (carbono o biomasa) con vapor y/o oxígeno y se obtiene una corriente con una mezcla de gases compuesta principalmente de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua, metano y algunos hidrocarburos más pesados e impurezas como sulfuros y especies cloradas. La composición del gas producido está influenciada en gran medida por la tecnología de gasificación como puede ser el tipo de reactor, el agente gasificante y las condiciones de operación.

El posterior proceso de síntesis de combustible define el rango de composiciones permisibles de gas y el máximo nivel de impurezas en la entrada. Es importante tener en cuenta el acondicionamiento y limpieza previos al proceso mencionado anteriormente para garantizar la durabilidad del catalizador, ya que las especies que pueden formarse mediante las etapas de gasificación pueden envenenarlo.

Recientemente, la producción de SNG a partir de carbón y biomasa ha estado en el punto de mira de nuevo por la tendencia creciente de los precios del gas natural, el intento de minimizar la dependencia de las importaciones de este combustible y para buscar una alternativa renovable al gas natural en el caso de la biomasa.

A partir del carbón, especialmente en EE.UU. se tiene especial interés en este proceso debido a que el carbón es una fuente muy abundante en dicho país (3).

1.2.3 Reducción de emisiones.

De este proceso también se obtienen otros beneficios como puede llegar a ser la disminución de emisiones de CO₂, ya que podría ser separado de las emisiones de plantas térmicas convencionales, de la industria cementera, de las plantas de biomasa o incluso de la atmósfera.

El CO₂ es el principal causante del calentamiento global debido a que, por su naturaleza y la gran cantidad de emisiones del mismo, está provocando el aumento del efecto invernadero y, por tanto, está en el punto de mira de administraciones públicas y asociaciones ecologistas, cuyos límites de emisiones son cada vez más estrictos.

Ejemplo de esto, es que la Unión Europea ha fijado un objetivo de rebajar las emisiones de efecto invernadero un 80% de las emitidas en 1990 para el año 2050 (4).

1.2.4 Independencia energética.

También existe otra motivación por parte de los gobiernos que se trata de la independencia energética, puesto que, actualmente, los países que tienen combustibles fósiles ejercen gran control sobre el resto de países, ya que es un bien muy escaso y necesario para todo país ya que, la demanda de energía por parte de la población, así como por parte de las industrias es enorme. Por tanto, el desarrollo de las renovables, junto con la capacidad de producir un combustible propio acabaría con gran parte de dicha dependencia (4).

1.2.5 Viajes espaciales.

Se ha estudiado este proceso con la posibilidad de producir combustible durante viajes espaciales a partir de desechos producidos por la tripulación como puede ser la comida, la ropa y las heces, junto con hidrógeno almacenado. De este modo, además de combustible, también se produciría a su vez agua.

Además, se podría producir también combustible en Marte, debido a que la atmósfera de Marte está compuesta por un 95% de CO_2 , que se separaría con membranas, y el H_2 se obtendría con la hidrólisis de agua marciana, proceso que produciría también oxígeno (5).

2 PRODUCCIÓN DE GAS NATURAL SINTÉTICO

Aunque las reacciones de metanación fueron descubiertas antes, las investigaciones sobre dichos procesos y su cinética datan de principios del siglo 20 cuando Sabatier y Sanderens estudiaron la metanación sobre níquel.

2.1 Metanación a partir de CO₂. Análisis termodinámico.

Los estudios de CO₂ no se llevaron a escala industrial por los grandes esfuerzos de compresión requeridos para su metanación. Debido a la falta de aplicaciones comerciales, es difícil encontrar estudios de catalizadores para este proceso.

Kaltenmaier, Xu y Weatherbee estudiaron este proceso, pero en vez de estudiar su cinética hicieron una combinación de la cinética de metanación de CO y la wáter-gas shift inversa.

Por tanto, la ecuación de Sabatier se asume que se lleva a cabo en dos etapas, donde primero se convierte el dióxido de carbono en monóxido de carbono y agua mediante la reacción wáter-gas shift:



Ecuación 2.1- *Water-gas shift.*

Y, a continuación, se forma el metano a partir de monóxido de carbono e hidrógeno mediante la reacción de metanación a partir de CO (*Ecuación 1.2*).

En la *Gráfica 2.1* se muestra el cambio de energía libre estándar de reacción de ΔG° en función de la temperatura. ΔG° está relacionada con la constante de equilibrio mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K_{eq})$$

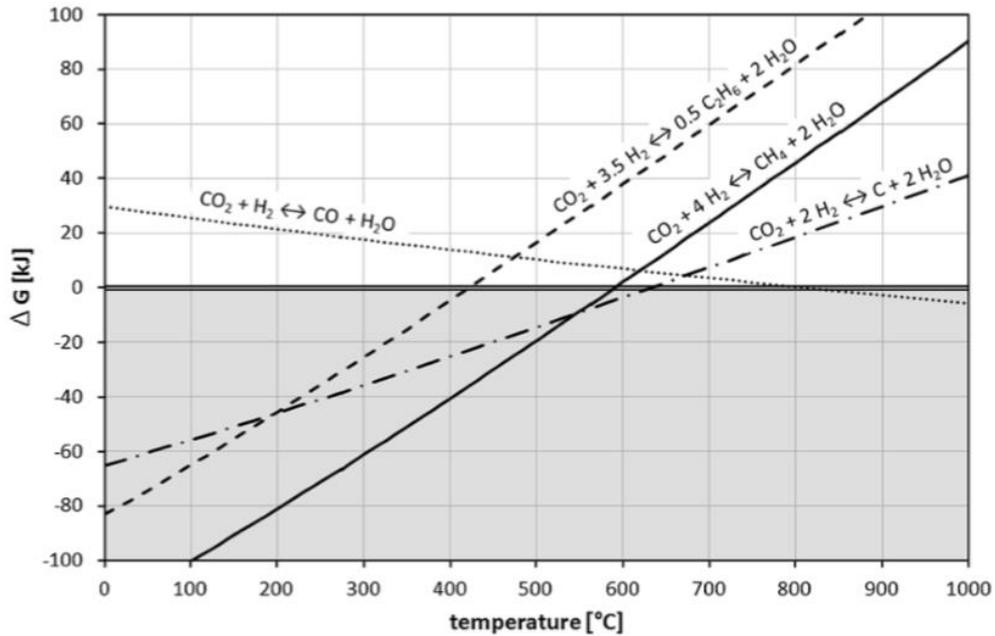
Ecuación 2.2- *Cambio de energía libre de Gibbs.*

ΔG° depende de la temperatura y de la K_{eq} que a su vez también depende de la temperatura. Se observa en la gráfica que:

- La WGS inversa sólo se produce a elevadas temperaturas ya que sólo cuando $\Delta G^\circ \ll 0$ la constante de

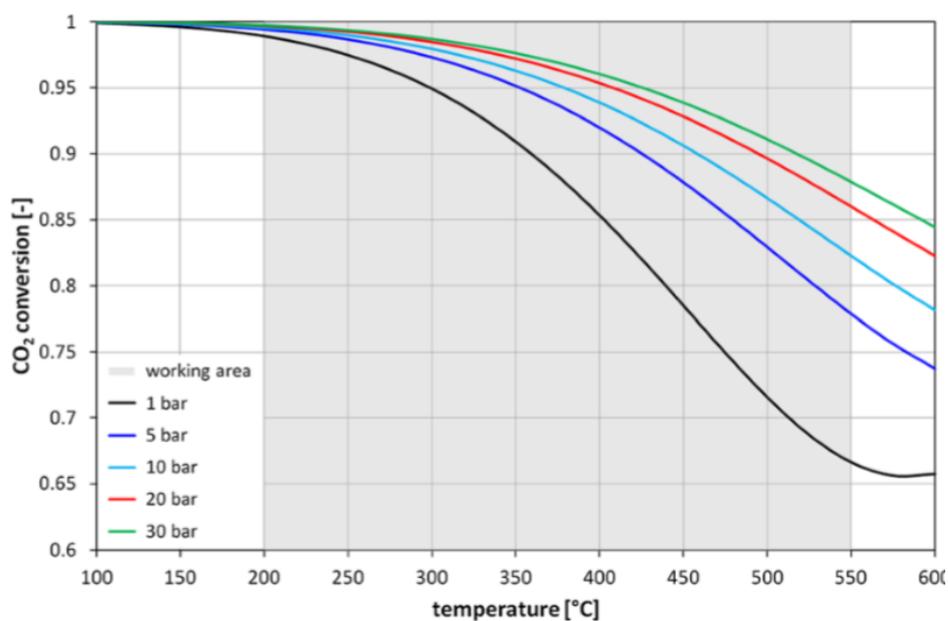
equilibrio tiene un valor elevado y se puede obtener una elevada conversión.

- La reacción de metanación directa del CO_2 , se ve favorecida a temperaturas bajas. Notese que, hasta 600°C aproximadamente, la ΔG° es <0 , por tanto, la conversión de equilibrio puede ser elevada.
- Asimismo se observa como la formación de hidrocarburos más pesados, como puede ser el etano, se ve desfavorecida a temperaturas superiores a 400°C .



Gráfica 2.1- Cambio de energía libre de Gibbs en función de la temperatura (2).

A parte de la influencia de la temperatura discutida, también es importante tener en cuenta la presión, representada en la *Gráfica 2.2* donde la conversión de CO_2 aumenta conforme la presión aumenta y la temperatura disminuye. Esto era previsible debido a que la *Ecuación 1.1* y la *Ecuación 1.2* son ambas exotérmicas y experimentan una disminución de moles notable, por lo que la conversión de equilibrio alcanzable se ve favorecida por la alta presión.



Gráfica 2.2-Conversión de CO2 en función de la presión y la temperatura (2).

Además de metano y agua, también se pueden encontrar otros hidrocarburos saturados entre los productos, tal y como se comentó anteriormente. El producto más estable de dos carbonos es el etano y se produciría conforme a la siguiente reacción:



Ecuación 2.3-Ecuación producción de etano (2).

Pero también se encuentra propano:



Ecuación 2.4-Ecuación producción de propano (2).

Aunque las proporciones de ambos productos para la alimentación nombrada anteriormente son muy bajas con resultados inferiores a 50 ppm para ambos compuestos.

Bajo ciertas condiciones, puede ocurrir la deposición de coque, cuya reacción es:



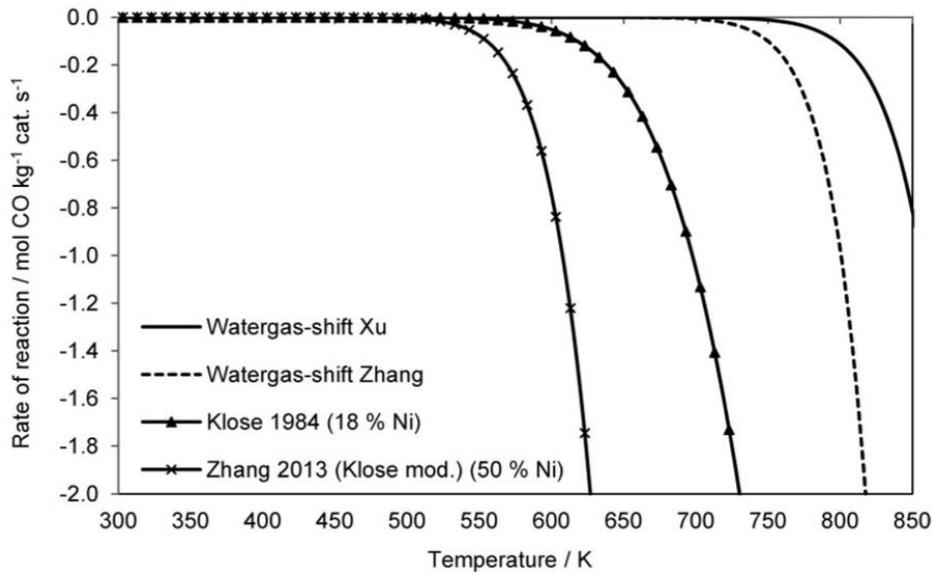
Ecuación 2.5-Ecuación precipitación de carbono (2).

2.2 Análisis cinético.

La metanación del CO para eliminar trazas de CO contenido en una corriente es una práctica muy extendida

desde hace muchos años. En este estudio la concentración de CO es muy baja ya que el objetivo es de purificar el gas.

En este trabajo, se aborda la metanación de dióxido de carbono e hidrógeno cuya cinética no ha sido muy estudiada. Inicialmente se planteó la posibilidad de abordar dicho problema tal y como lo hicieron Xu y Zhang (estudio cinético reflejado en *Gráfica 2.3*), pero como puede observarse, la reacción wáter-gas shift se produce a temperaturas mucho más altas que la reacción de metanación de CO (fuera del rango de temperaturas en el que se está trabajando), lo que produce que no aparezca el CO necesario para obtener el metano mediante la reacción de metanación.



Gráfica 2.3- Cinética de metanación de CO por Xu y Klose, y de wáter-gas shift inversa de Xu y Zhang (4).

Por consiguiente, se ha realizado el estudio con una única ecuación cinética de la que se obtiene el metano a partir de dióxido de carbono directamente, tal y como se muestra en la *Ecuación 1.1*.

De esta manera se justifica la poca cantidad de CO producida en los experimentos realizados en el laboratorio, donde para un caudal de 150 NI/ (h g_{cat}) de CO₂ y H₂ en proporción estequiométrica se obtuvieron valores de CO inferiores a 1000 ppm, debido a que las condiciones de presión y temperatura son tales que la generación de CO por la wáter-gas shift inversa es despreciable. (6).

2.3 Catalizador.

Además de las consideraciones termodinámicas, hay que tener en cuenta la elección del catalizador, ya que tendrá una importante influencia en la reacción de metanación. Sabatier descubrió que algunos metales amorfos pueden servir como catalizadores de reacción de hidrogenación de sustratos orgánicos. El catalizador utilizado comúnmente para los procesos de hidrogenación de CO y CO₂ ha sido níquel en soporte de alúmina, pero debido a la relevancia que están obteniendo estos procesos, resulta de gran interés el estudio de los catalizadores con el objetivo de mejorar la rentabilidad del proceso.

El material elegido como catalizador debe reunir las siguientes premisas:

- Alta actividad.
- Bajo precio.
- Poder soportar cambios de temperatura de entre 50-100°C en pocos segundos.

2.3.1 Comparación de catalizadores.

Los catalizadores tenidos en cuenta son el rodio, el cobalto y el níquel. Se concluyó que el catalizador de rodio tiene una gran actividad obteniendo conversiones altas a temperaturas moderadas y excelentes selectividades hacia el metano. La actividad del níquel, aunque menor, es comparable a la del rodio con ligeros cambios en las condiciones del proceso: temperaturas superiores y/o mayor tiempo de residencia. Por el contrario, la actividad que presenta el cobalto es mucho menor que la de los materiales mencionados anteriormente.

2.3.2 Comparación de soporte.

A parte, el estudio del soporte utilizado para el catalizador también resulta de interés. La mayor actividad la presenta el soporte de circonio, cerio y lantano seguido de alúmina y por último de silicio en caso de que el proceso se lleve en condiciones de donde hay muy poca agua presente, porque en caso contrario la opción más interesante es la alúmina porque la zeolita de alúmina absorbe agua, promoviendo que la reacción evolucione hacia los reactivos, gracias al equilibrio químico. Añadir cerio o lantano aumenta la actividad, pero en baja medida por lo que no resulta interesante (7) (8).

2.3.3 Desactivación.

Por tanto, el material elegido será el níquel en soporte de alúmina, con el que para temperaturas inferiores a 250°C no ocurre desactivación perceptible, pero a partir de 250°C si hay que tenerla en cuenta.

La desactivación del catalizador utilizado para este proceso se hace perceptible a temperaturas superiores a 250°C, cuya velocidad está directamente relacionada con una ecuación cinética de desactivación de primer orden, donde se conoce que el tiempo necesario para pasar del 92,4% al 83,5% de actividad es de 490 horas.

$$\frac{da}{dt} = k_t \cdot a$$

Ecuación 2.6-*Cinética de desactivación.*

Con estos datos se puede calcular la constante cinética de la desactivación (K_t) (6).

El estudio de la desactivación no se utilizará más allá que para tener un conocimiento más amplio de la planta y en cuánto puede repercutir en los costes de operación, ya que no se incluirá ningún tipo de desactivación en la cinética puesto que saldría del alcance del trabajo.

2.4 Condiciones de operación.

Además de las condiciones exigidas al catalizador, también hay condiciones de operación a tener en cuenta:

- No se pueden permitir temperaturas inferiores a 200°C, ya que, por la presencia de catalizador basado en níquel, existe una alta probabilidad de aparición de compuestos que envenenan el catalizador como carbonilos de níquel a partir de monóxido de carbono.
- No se puede operar a temperaturas superiores a 550°C para evitar la desactivación del catalizador por sinterización y por formación de carbón.
- Para minimizar la deposición de coque sobre la superficie del catalizador, es necesario que la línea contenga un mínimo de 30% (en volumen) de vapor de agua (4).

Por estas razones, la cantidad de agua introducida y el rango de operación está claramente definido, zona sombreada en la *Gráfica 2.2*. Además, para evitar envenenamiento del catalizador con sulfuros o siloxanos es necesario un sistema de limpieza aguas arriba.

2.5 Ecuación cinética.

En la ecuación cinética del mecanismo por el que se pasa por la formación de formil, la propia etapa de formación de formil tiene control sobre la velocidad de formación de metano. El ratio de velocidad viene definido por la forma de Langmuir-Hinshelwood-Hougan-Watson (LHHW) (6) que se acerca mucho al comportamiento real de la reacción:

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

Ecuación 2.7-Velocidad de producción de metano.

Donde:

$$k = k_{0,ref} \cdot e^{\left(\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right)}$$

Ecuación 2.8-Cálculo de constante cinética.

$$K_x = K_{x,ref} \cdot e^{\left(\frac{\Delta H_x}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right)}$$

Ecuación 2.9-Cálculo de constante de equilibrio.

Donde el valor de las constantes a la temperatura ($T_{ref}=555$ K) son:

$k_{0, 555K}$	$3,46e-0,4 \pm 4,1e-5$	$\text{mol bar}^{-1}\text{s}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$
E_A	$77,5 \pm 6,9$	kJ mol^{-1}
$K_{OH, 555K}$	$0,5 \pm 0,05$	$\text{bar}^{-0,5}$
ΔH_{OH}	$22,4 \pm 6,4$	kJ mol^{-1}
$K_{H_2, 555K}$	$0,44 \pm 0,08$	$\text{bar}^{-0,5}$
ΔH_{H_2}	$-6,2 \pm 10$	kJ mol^{-1}
$K_{mix, 555K}$	$0,88 \pm 0,1$	$\text{bar}^{-0,5}$
ΔH_{mix}	$-10 \pm 5,7$	kJ mol^{-1}

Tabla 2.1-Constantes para el cálculo de la constante cinética y de equilibrio de adsorción de la ecuación de velocidad (6).

Por último, indicar que la consante de equilibrio de reacción se calcula mediante la *Ecuación 2.10*:

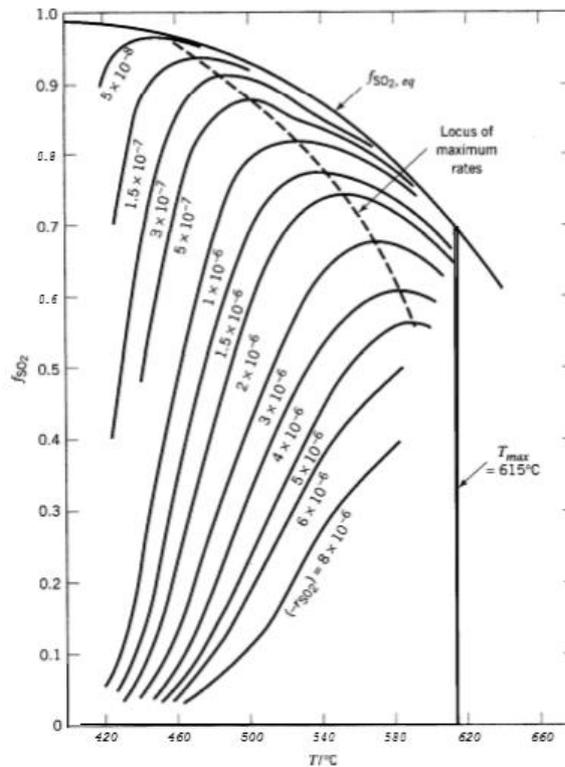
$$K_{eq} = 137 \cdot T^{-3,998} \cdot e^{\left(\frac{158,7 \text{ kJ/mol}}{R \cdot T}\right)}$$

Ecuación 2.10-Constante de equilibrio de la reacción de metanación a partir de CO_2 (6).

Donde la T es la temperatura a la que se quiere calcular el equilibrio y la R es la constante de los gases.

2.6 Tecnología de producción de SNG.

Como se ha visto en los apartados previos, la metanación es una reacción catalítica heterogénea fuertemente exotérmica que está limitada por el equilibrio (reversible). Estas características son las mismas que otras muchas reacciones de interés industrial como la oxidación del SO_2 a SO_3 cuyos datos cinéticos de equilibrio se representan en la *Gráfica 2.4*.



Gráfica 2.4-Curvas cinética de reacción exotérmica.

En esta gráfica se representa la conversión de equilibrio frente a la temperatura y varias curvas de velocidad de reacción constante. El lugar geométrico de los puntos f_{SO_2}, T que presentan la mayor velocidad de reacción está representada con la curva discontinua y es la trayectoria que debería seguir la mezcla reaccionante para minimizar la cantidad de catalizador necesaria para alcanzar una conversión determinada. Se puede observar cómo la temperatura a la entrada debería ser elevada e ir disminuyendo según progresa la reacción y aumenta la conversión. Esta trayectoria es imposible de seguir en un reactor industrial, pero es posible aproximarse a ella mediante diversas opciones de reactor. Se puede llevar a cabo mediante reactores de lecho fluidizado con refrigeración intermedia y reactores de lecho fijo.

En la *Figura 2.1* y en la *Figura 2.2* se pueden ver dos ejemplos de reactores de lecho fluidizado con refrigeración

intermedia:

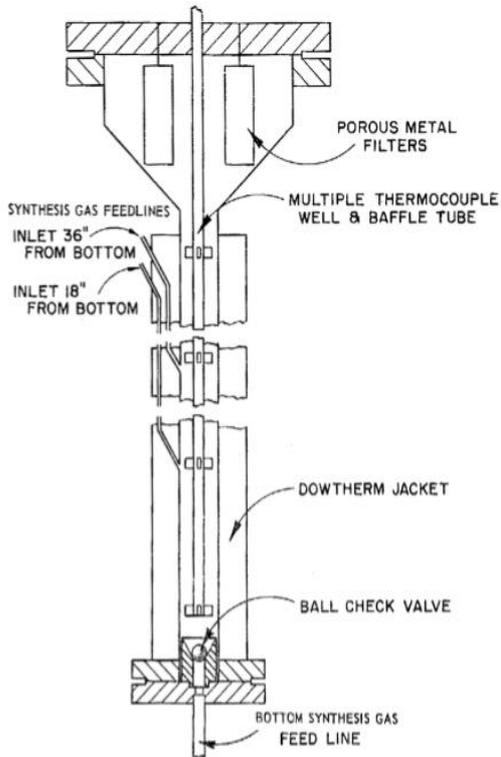


Figura 2.1 – Concepto inicial de reactor de lecho fluidizado con diferentes entradas.

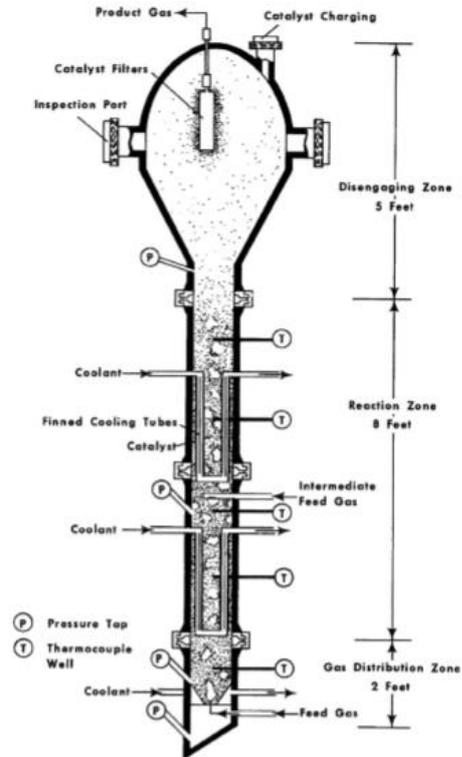


Figura 2.2 – Reactor lecho fluidizado con refrigeración.

En este tipo de reactor, la buena transferencia de masa y calor dentro del reactor de los sólidos fluidizados lleva a una operación casi isoterma, lo que permite un fácil control de temperatura de operación. Otra ventaja de este tipo de reactores, es la facilidad de extraer, añadir y reciclar catalizador de forma continua durante la operación.

Sin embargo, hay que prestar atención al desgaste por abrasión y al arrastre de las partículas de catalizador inmersas en el flujo de gas ya que presentan un reto para este tipo de reactores.

La primera tecnología que utilizó el lecho fluidizado para este proceso incluía dos reactores de este tipo, además de uno de lecho fijo. En uno de los reactores de lecho fluidizado se encontraron diferencias de temperaturas de 100K, así que se desarrolló un reactor de lecho fluidizado con múltiples entradas de alimentación fresca. (Figura 2.1).

Otro proyecto desarrolló un reactor de lecho fluidizado con dos entradas para la alimentación y dos intercambiadores de calor en tubo incluidos en el reactor, con un área total de intercambio de 3 m², además de una camisa refrigerante en la zona de entrada de gases de alimentación cuya forma es en forma de cono. (Figura 2.2).

En la siguiente figura (Figura 2.3) se muestran las diferentes opciones existentes en caso de que se opte por un reactor de lecho fijo:

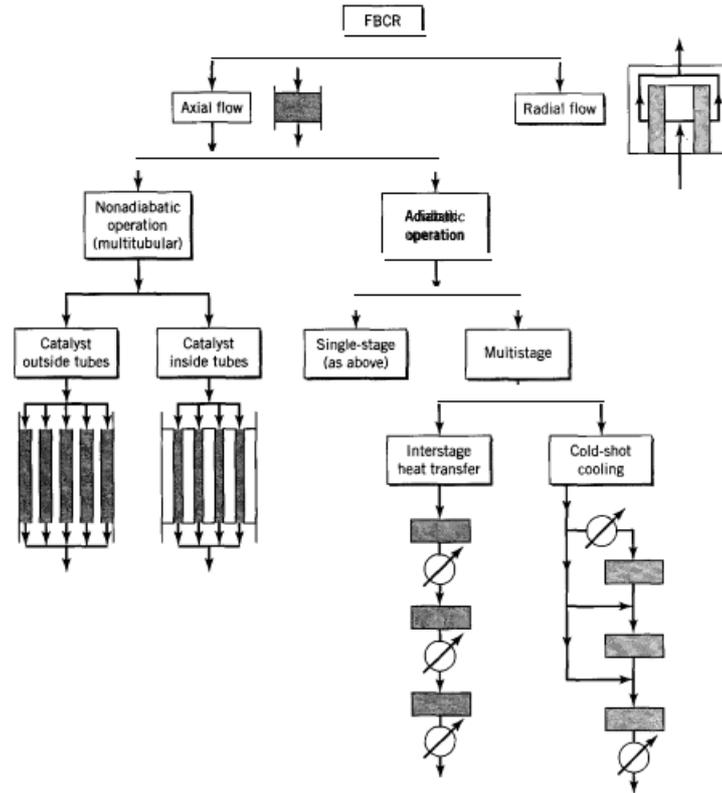


Figura 2.3 – Distintas opciones de reactor.

Los reactores se dividen en radiales y axiales, que en el caso de este último se subdivide en operación adiabática y en no adiabática. Como ejemplo de reactor no adiabático es el reactor tipo Linde (Figura 2.4):

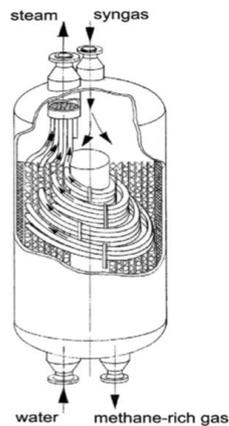
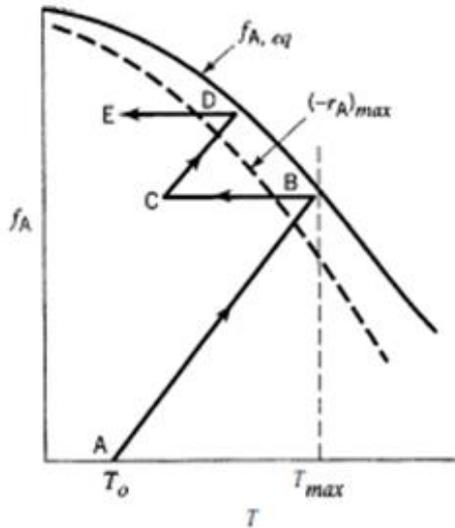


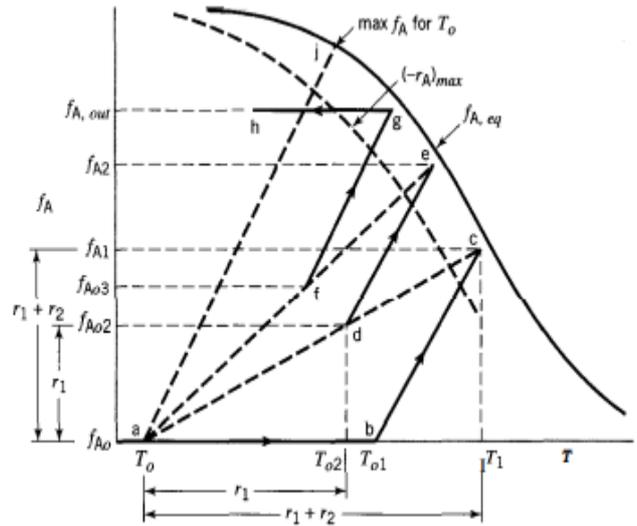
Figura 2.4 - Reactor tipo Linde (isotermo).

En este tipo de reactor, la gran cantidad de calor producido y la limitada transferencia de calor radial y axial en un lecho fijo hace difícil operar en un reactor de lecho fijo isoterma en una única etapa. Para un buen control de la temperatura del reactor, se necesitarían, al menos, dos reactores adiabáticos en serie, para poder reducir la temperatura entre dichos reactores para evitar sobrepasar la restricción de temperatura del proceso, además de que reducir la temperatura favorece la evolución de la reacción ya que es una reacción exotérmica

Si la opción escogida son las etapas adiabáticas, hay principalmente dos opciones: la refrigeración entre etapas y cold-shots, con o sin recirculación.



Gráfica 2.5-Evolución del proceso a lo largo de las etapas (refrigeración intermedia).



Gráfica 2.6-Evolución del proceso a lo largo de las etapas (cold-shots).

Las tecnologías propuestas, basadas en etapas adiabáticas son:

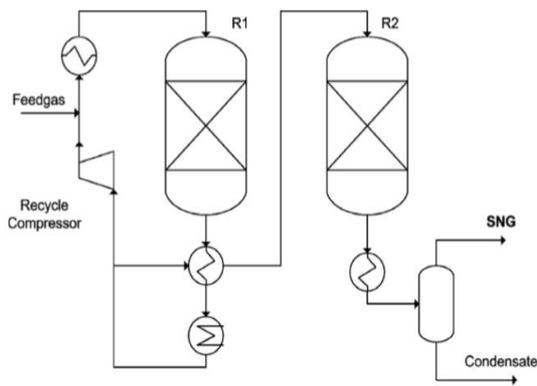


Figura 2.5 – Primera disposición, dos reactores adiabáticos.

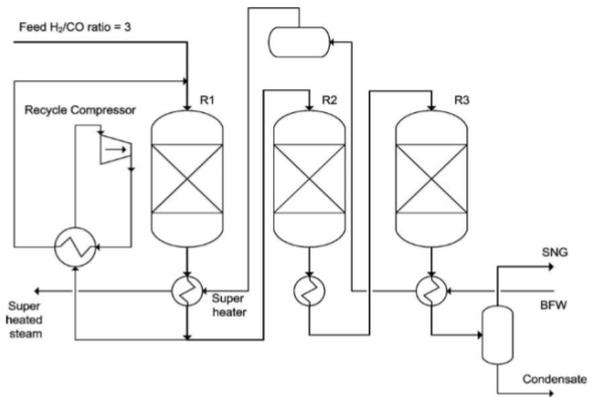


Figura 2.6 – Mejora de la primera tecnología (3 reactores).

Inicialmente se desarrolló una tecnología que incluía dos reactores adiabáticos de lecho fijo catalítico con recirculación interna (Figura 2.5). Más Adelante, se estudió la liberación de calor producido y se introdujo otro reactor, también adiabático y de lecho fijo con recirculación (Figura 2.6). En este nuevo proceso se implementaría un concepto de recuperación de energía produciendo vapor sobrecalentado a alta presión. El rango de temperaturas está entre 250 y 700°C, y a una presión de 30 bar.

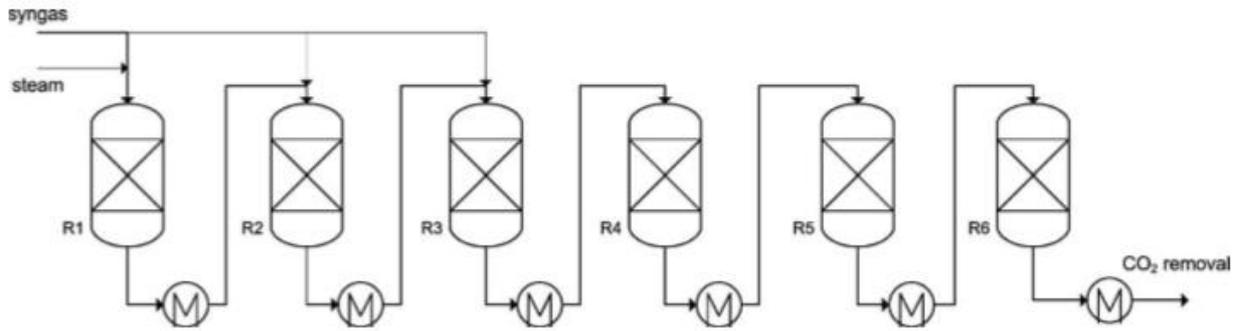


Figura 2.7 – Tecnología 4-6 reactores en serie, sin recirculación.

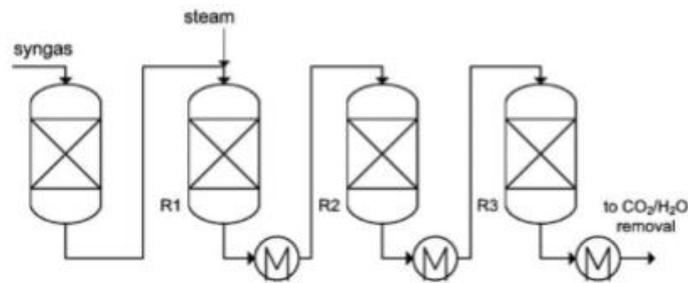


Figura 2.8 – 4 reactores con refrigeración intermedia y vapor suficiente para evitar exceder la temperatura máxima.

Surgió otra propuesta donde se elimina la recirculación del gas producido. Trata de 4-6 reactores en serie con un reparto del gas introducido a lo largo de los tres primeros reactores. Inicialmente se introduce un 40% de la alimentación fresca y en el Segundo y el tercero un 30%. (Figura 2.7).

Por último y parecido al proceso anterior, se propuso la disposición de cuatro reactores adiabáticos con refrigeración intermedia y con una introducción de vapor suficiente como para que en el primer reactor no se excediesen los 750°C. (Figura 2.8).

Recientemente se han propuesto dos configuraciones de reactor o de planta que se muestran en la Figura 2.9 y en la Figura 2.10.

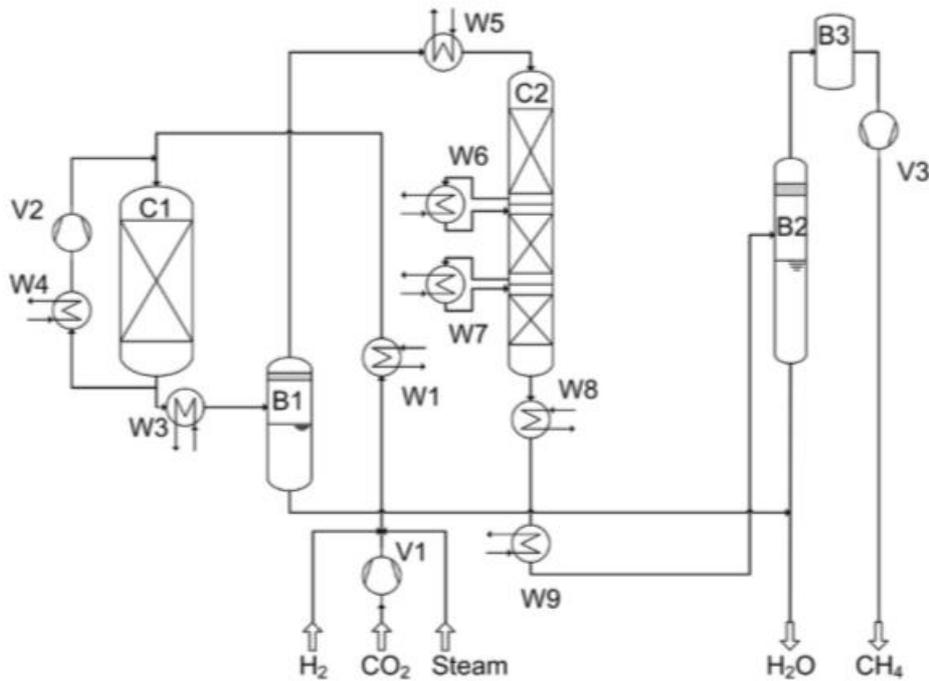


Figura 2.9-Esquema de planta con refrigeración intermedia.

En esta configuración (representado en *Figura 2.9*), los reactivos se inyectan a una presión de 20 bares. En este esquema, no se inyectará vapor de agua, puesto que en la reacción se produce agua y con la recirculación se puede llegar a obtener la cantidad requerida para evitar la formación de coque sobre la superficie del catalizador. Más adelante será parcialmente separada. Además de evitar la precipitación de coque sobre el catalizador, la introducción de agua en los reactores sirve a modo de refrigeración.

Inicialmente, la corriente de alimentación se calienta hasta 220°C antes de entrar en el primer reactor.

La recirculación del primer reactor incrementa el tamaño del mismo y, por consiguiente, los costes de inversión.

Para poder mantener la temperatura inferior a 550°C, aproximadamente debe recircularse el 70% de la corriente de salida del reactor.

Para mejorar la eficiencia del proceso se instalan intercambiadores de calor entre las diferentes etapas donde el calor extraído puede utilizarse para producir vapor (2).

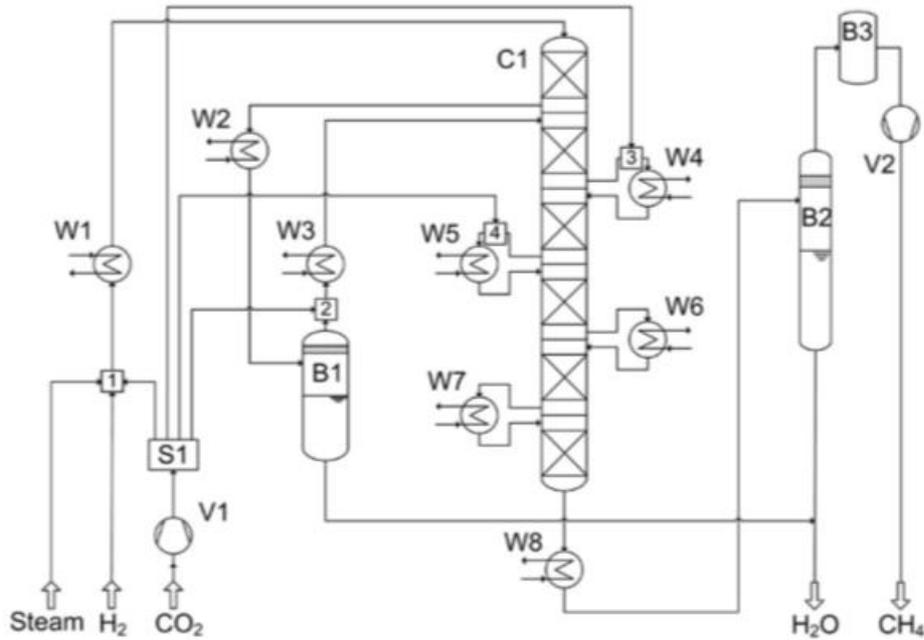


Figura 2.10-Esquema de planta con cold-shots.

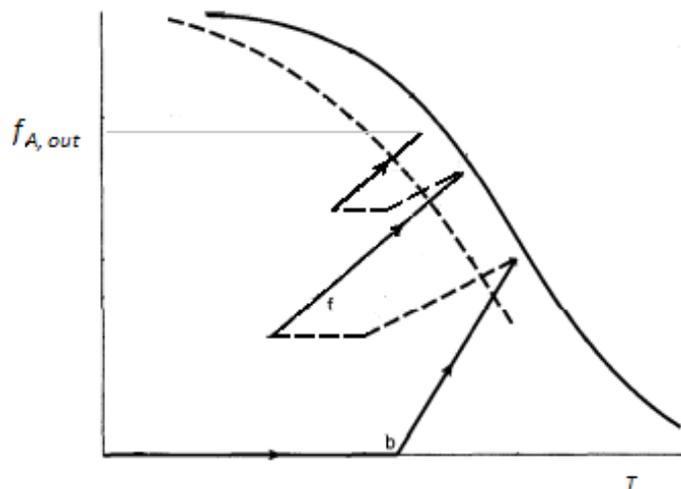
Este trabajo se basa en la configuración de la Figura 2.10 y su objetivo es el de determinar las condiciones óptimas de diseño.

Este esquema es una mejora de la Figura 2.9, donde la principal diferencia está en que se utiliza un único reactor donde se requieren seis etapas para alcanzar la conversión requerida y no es necesario tener que recircular ninguna etapa. Asimismo, esta planta también se caracteriza por la forma de alimentar el CO₂, que se fracciona y se introduce al inicio de cada etapa a modo de cold-shots. Las fracciones se dividen de tal forma que se mantiene la temperatura inferior a 550°C.

Además de refrigerar la corriente de salida con alimentación fresca, se añaden intercambiadores de calor para poder bajar la temperatura a 220°C.

En este caso, en la primera etapa si que es necesario introducir agua con los reactivos porque no hay recirculación y por tanto, el agua formada por la primera reacción no interviene desde el principio, lo que provocaría la desactivación del catalizador (2).

La gráfica que representa la operación de la planta es el siguiente:



Gráfica 2.7- Evolución del proceso de metanación.

3 PLANTA DE PRODUCCIÓN DE SNG A PARTIR DE CO₂ E H₂

En este punto se explicará cómo se va a llevar a cabo el proceso de metanación mediante la configuración indicada anteriormente. Las unidades de proceso que conforman cualquier planta son los reactores adiabáticos de lecho fijo, los intercambiadores de calor y los separadores de condensado.

El gas producto debe cumplir ciertas especificaciones (*Tabla 3.1*) para poder ser inyectado directamente a la red de gas natural:

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

Tabla 3.1-*Especificaciones de la red de gas natural (2).*

3.1 Modelo de etapa adiabática de lecho fijo.

El modelo está constituido por las ecuaciones de balance de materia y energía y por la ecuación cinética. Combinando las dos primeras se obtiene la relación entre la conversión X (y, por consiguiente, la composición de la mezcla) y la temperatura.

Por otro lado, la combinación de la ecuación cinética con el balance de materia permite calcular la masa de catalizador. Asimismo, hay que considerar las ecuaciones de equilibrio ya que la conversión no puede superar dicha conversión.

El grueso de la simulación de toda la planta está en modelar cada etapa de reacción. Esto se ha llevado a cabo

con la herramienta de resolución *Engineering Equation Solver*.

3.1.1 Ecuación de balance de energía.

Se reduce a que la entalpía de formación de la mezcla es constante ya que la etapa es adiabática.

$$H_0 = H = H_z$$

Ecuación 3.1 – Balance de energía.

Donde la H_0 es la entalpía de formación a la entrada:

$$H_0 = \sum entalpías_0 = n_{CO_2,0} \cdot h_{CO_2,0} + n_{H_2,0} \cdot h_{H_2,0} + n_{CH_4,0} \cdot h_{CH_4,0} + n_{H_2O,0} \cdot h_{H_2O,0}$$

Ecuación 3.2-Ecuación sumatorio de energías de formación.

Y por tanto en cada punto sería de la siguiente forma, donde z indica la entalpía de formación en cualquier punto del reactor y H de la ecuación de balance de energía indica la entalpía de formación a la salida:

$$H_z = \sum entalpías = n_{CO_2,z} \cdot h_{CO_2,z} + n_{H_2,z} \cdot h_{H_2,z} + n_{CH_4,z} \cdot h_{CH_4,z} + n_{H_2O,z} \cdot h_{H_2O,z}$$

Ecuación 3.3-Ecuación sumatorio de entalpías en cualquier punto del reactor.

3.1.2 Ecuación de balance de materia.

La ecuación de balance de materia para cada componente relaciona el número de moles de ese componente en cualquier parte del reactor incluyendo la salida con el número de moles a la entrada y la conversión. Si la conversión se refiere al CO₂ las ecuaciones de balance de materia por cada uno de los componentes son:

$$n_{i,z} = n_{i,0} + \vartheta_i \cdot X \cdot n_{CO_2,0}$$

Ecuación 3.4- Ecuación de balance de materia general.

Siendo los coeficientes estequiométricos:

i	1	2	3	4
Componente	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O
V _i	-1	-4	1	2

Tabla 3.2- Valores estequiométricos.

3.1.3 Cálculo de la masa de catalizador.

Asumiendo flujo pistón a lo largo de cada etapa adiabática se puede llegar a que:

$$\int_0^W dW = n_{CO_2,0} \int_0^X \frac{dX}{-r_{CO_2}}$$

Ecuación 3.5- Cálculo de catalizador.

Siendo $-r_{CO_2} = r_{CH_4}$, la velocidad de conversión de CO_2 por unidad de masa de catalizador. Y al resolver la integral se obtiene la masa de catalizador requerida para esa conversión X .

3.1.4 Limitación por el equilibrio.

La máxima conversión que se puede alcanzar en una etapa es la de equilibrio. Por tanto, no se puede especificar una conversión X superior a la X_{eq} .

Para determinar X_{eq} se combina el valor de la constante de equilibrio dado por la *Ecuación 2.10*. Una vez obtenido el valor de la constante de equilibrio, los moles de la mezcla en equilibrio satisfacen la *Ecuación 3.6*:

$$K_{eq} = \frac{n_{CH_4} \cdot n_{H_2O}^2 \cdot n_{tot}^2}{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}^4 \cdot P^2}$$

Ecuación 3.6- Moles de salida en equilibrio.

3.1.5 Aproximación al equilibrio.

En el procedimiento de optimización que se desarrolla más adelante se utiliza una variable de optimización que es la aproximación al equilibrio denominada como *approx*.

$$X = X_{eq} \cdot Approx$$

Ecuación 3.7- Conversión cercana al equilibrio.

Donde obviamente el valor de *approx* varía entre 0 y 1.

3.1.6 Cálculo de la conversión real.

El subprograma calculará la conversión para que la temperatura de salida sea 823K (límite superior de temperatura), utilizando el mismo balance de materia y de energía (*Ecuación 3.1* y *Ecuación 3.4*) pero con la temperatura de salida fijada.

$$H = n_{CO_2} \cdot h_{CO_2}(T = 823K) + n_{H_2} \cdot h_{H_2}(T = 823K) + \\ n_{CH_4} \cdot h_{CH_4}(T = 823K) + n_{H_2O} \cdot h_{H_2O}(T = 823K)$$

Ecuación 3.8- Conversión cercana al equilibrio.

Por último, el subprograma comparará qué conversión es menor. Asimismo, en caso de que la conversión de

equilibrio sea superior a la conversión necesaria para llegar a 823K, se utilizará esta última conversión para así no rebasar el límite superior de temperatura. En caso contrario, utilizará la conversión calculada mediante la aproximación al equilibrio ya que la reacción no es capaz de alcanzar la temperatura límite.

$$X = \min(X_{Aprox}, X_{límite})$$

Ecuación 3.9- *Conversión real.*

Donde la X es la conversión real, y la $X_{límite}$ es la conversión para que la temperatura de salida sea 823K.

3.2 Modelo de etapas adiabáticas en serie con inyección de alimentación.

En la configuración de la planta que trata este documento, hay inyecciones frías de alimentación fresca entre las diferentes etapas de reacción. De este modo, las etapas iniciales no requieren de una capacidad como para poder contener la alimentación completa, ya que no todos los reactivos se introducen desde el principio, y asimismo, tampoco se necesita tanta cantidad de catalizador. Por último, el calor que hay que extraer es inferior ya que parte de la refrigeración del caudal de salida se está realizando con la inyección de una fracción de reactivo.

El esquema de la zona de reacción se aprecia en la *Figura 3.1*, donde también se incluyen las inyecciones frías de reactivo.

En la primera etapa de reacción se genera gran cantidad de agua puesto que se introduce mucho reactivo, agua que se suma con la introducida inicialmente. Con el objetivo de reducir el volumen de la corriente y también favorecer la evolución de la reacción hacia los reactivos, una fracción de agua es separada tras esta primera etapa, dejando en la corriente la cantidad necesaria para evitar la formación de coque sobre la superficie del catalizador.

En caso de la planta que se va a simular, se producirá un caudal igual a 10000 Nm³ metano / h.

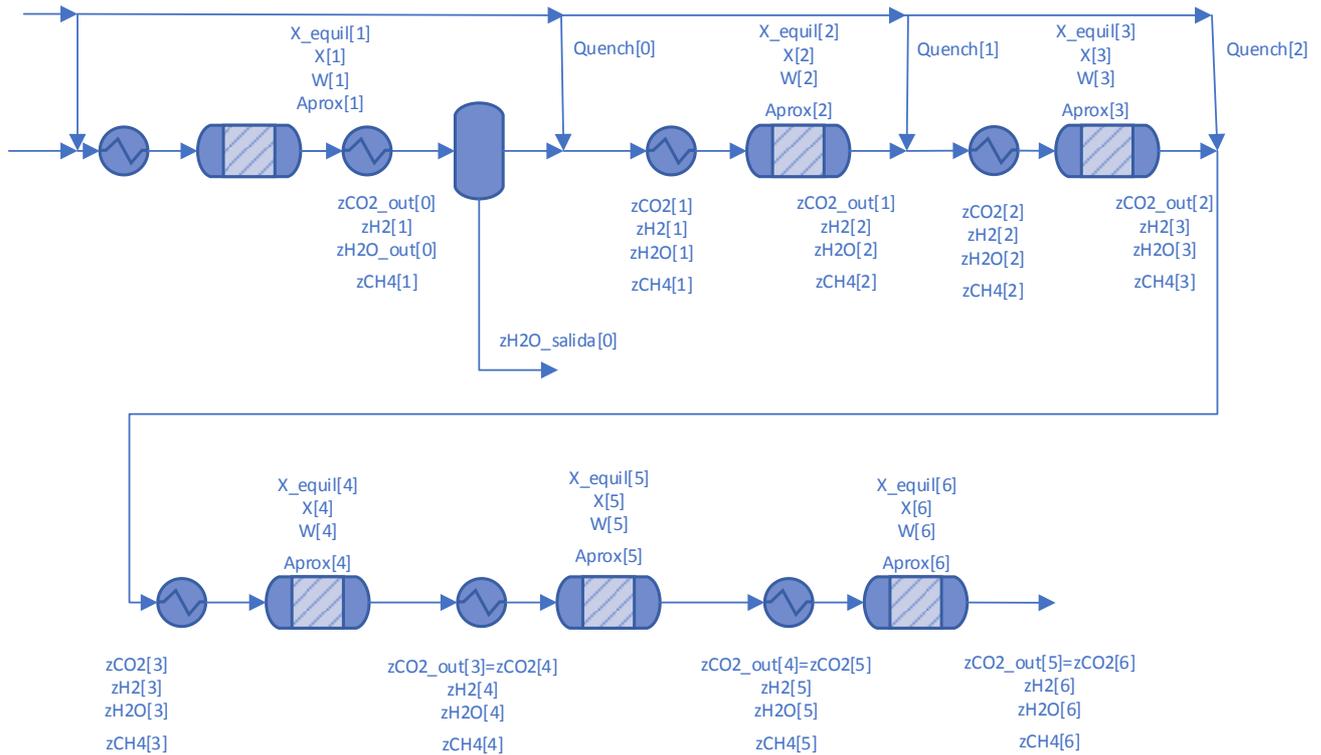


Figura 3.1-Esquema de inyecciones frías y de zona de reacción.

Inicialmente entra una la alimentación fresca (denominada como zCO2[0], zH2[0], zH2O[0], zCH4[0]) y se precalienta (en el intercambiador 1) hasta 220°C y entra al primer reactor.

Tras el primer reactor la corriente pasa por el separador que previamente se ha enfriado (intercambiador 2) hasta la temperatura necesaria para separar el agua sobrante, quedando 30% antes de entrar en la segunda etapa de reacción.

Después, se inyecta una fracción de dióxido de carbono (quench 0).

Cuando se ha mezclado la fracción de CO₂ inyectada y la corriente de proceso, se introduce en otro intercambiador de calor (intercambiador 3) que precalentará la mezcla para llevarla a 220°C. Se introduce en la segunda etapa de reacción (reactor 2) y cuando sale se vuelve a inyectar otra fracción de reactivo (quench 1), que enfriará la corriente de salida, pero no tanto como para alcanzar la temperatura deseada, por ese motivo, se enfría con la ayuda de un intercambiador de calor (intercambiador 4) que bajará la temperatura de la corriente hasta 220°C.

Se introduce de nuevo en otra etapa de reacción (reactor 3) y se repite el proceso: se mezcla con la última fracción de reactivo que queda por introducir para que enfrie (quench 2), se introduce en otro intercambiador (intercambiador 5) para terminar de enfriar hasta 220°C. Después se vuelve a introducir en 3 etapas de reacción más (reactores 4, 5 y 6) con refrigeración por intercambiadores de calor al final de cada etapa (intercambiadores 6, 7 y 8).

El enfriamiento producido por los cold-shots(quenches) se calcula de la siguiente forma:

$$H = H_1 + H_2$$

Ecuación 3.10- Cálculo de la temperatura tras el quench.

Donde H₁ y H₂ son las corrientes que se mezclan, que serán la corriente de salida tras una etapa de reacción y el cold-shot. Ambas entalpías se suman y dan como resultado la entalpía de formación de la mezcla, que está relacionada con la temperatura directamente.

3.3 Modelo de intercambiador de calor.

En la planta se tienen intercambiadores para calentar y para enfriar, por ese motivo, se ha tenido que programar un subprograma (*Subprogram Intercambiador*) que sea capaz de detectar si el intercambiador va a enfriar o a calentar y calcule el calor intercambiado, el área de intercambio necesaria y el precio del intercambiado.

Inicialmente se ha calculado la cantidad de calor a extraer o a aportar:

$$Q = H - H_0$$

Ecuación 3.11- *Calor a extraer/aportar.*

Donde la H es la entalpía de la mezcla a la salida del intercambiador, y H_0 es la entalpía de la mezcla a la salida del intercambiador.

El diseño del intercambiador se hará por el método DTLM:

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

Ecuación 3.12- *Método DTLM.*

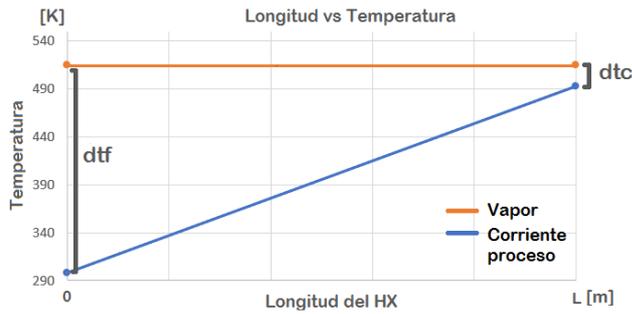
U es el coeficiente de transferencia térmica global (para este término se ha utilizado un valor típico igual a 0,568 kW/(m² K)), A es el área de intercambio, F es el factor de corrección en caso de la disposición de las corrientes no sea contracorriente (en este caso igual a 1 porque la configuración es contracorriente pura) e y es el factor corrector en caso de que el intercambiador esté enfriando o calentando.

Por último, $DTLM$ es la media logarítmica y se calcula de la siguiente forma:

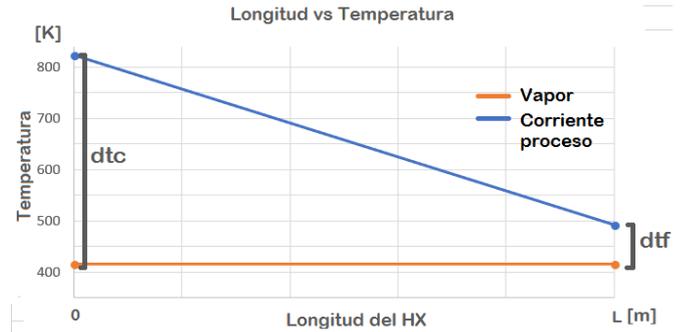
$$DTLM = \frac{y \cdot (d_{tc} - d_{tf})}{\ln \left[\left(\frac{d_{tc}}{d_{tf}} \right)^y \right]}$$

Ecuación 3.13- *Cálculo de DTLM.*

Las variables que componen la ecuación anterior son d_{tc} , que es la diferencia de temperatura en el lado caliente, d_{tf} que es la diferencia de temperaturas en el lado frío, e y que es el factor de corrección en caso de que esté enfriando o calentando.



Gráfica 3.1-Gráfica calentar a contracorriente.



Gráfica 3.2- Gráfica enfriar a contracorriente.

$$DTLM = \frac{(T_{vapor,0} - T_{corr,f}) - (T_{vapor,f} - T_{corr,0})}{\ln\left(\frac{T_{vapor,0} - T_{corr,f}}{T_{vapor,f} - T_{corr,0}}\right)}$$

Ecuación 3.14-Cálculo de DTLM cuando calienta el fluido.

$$DTLM = \frac{(T_{corr,0} - T_{vapor,f}) - (T_{corr,f} - T_{vapor,0})}{\ln\left(\frac{T_{corr,0} - T_{vapor,f}}{T_{corr,f} - T_{vapor,0}}\right)}$$

Ecuación 3.15-Cálculo de DTLM cuando enfría el fluido.

La diferencia de una DTLM con otra recae en que en un caso, la dtf es la dtc de la DTLM del caso contrario, pero en negativo, y la dtc es la dtf de la DTLM contraria en negativo, por ello, se ha calculado como el caso en que se enfría la corriente de proceso y el parámetro y se percata, en función de si la temperatura del fluido del proceso es una u otra, de si tiene que enfriar o calentar, haciendo que su valor sea 1 o -1.

$$dtc = y(T_{in} - T_{vapor})$$

Ecuación 3.16- Cálculo de diferencia de temperatura caliente.

$$dtf = y(T_{out} - T_{vapor})$$

Ecuación 3.17-Cálculo de diferencia de temperatura fría.

El valor de y se determina con una función de IF incluida en el EES donde comparará la temperatura de entrada y la temperatura de salida del fluido del proceso.

Para acabar, el cálculo de la cantidad de vapor suministrado o producido se calculará conforme a la siguiente ecuación:

$$Q = \dot{m} \cdot \lambda$$

Ecuación 3.18 - Cálculo de la entalpía del vapor.

Se realiza multiplicando el caudal másico de vapor por el calor latente del vapor a la presión determinada, ya que se ha simplificado el modelo obviando el calor sensible, siendo todo el calor aportado (o extraído) el necesario para pasar de líquido saturado a vapor saturado (o viceversa, en caso de producción de vapor).

3.4 Modelo de separador de agua.

Tras la primera etapa de reacción, se acumula gran cantidad de agua en la corriente entre el agua introducida inicialmente y la formada, por tanto, para evitar tener que utilizar equipos de mayor volumen y poder favorecer la evolución de la reacción hacia los productos, se separa hasta la mínima cantidad de agua permitida (30 vol%).

Entonces, sabiendo cuál es la fracción de agua que permanecerá en el proceso (y, por consiguiente, saldrá por cabeza en estado gas junto con el resto de reactivos sobrantes tras la primera etapa de reacción) y la fracción de agua se va a separar (que saldrá por cola en estado líquido), se puede calcular con la Ecuación de Raoult (*Ecuación 3.19*) la presión de vapor que necesita tener el agua para poner separarse dicha cantidad mencionada anteriormente.

La presión de vapor está directamente relacionada con la temperatura, por lo que se sabe a qué temperatura se debe enfriar previamente para separar la mezcla.

$$P_{H_2O}^o \cdot x_{H_2O} = P_{H_2O}$$

Ecuación 3.19-*Ecuación de Raoult.*

Donde x_{H_2O} es la fracción de agua en la corriente de salida por cola, que como se considera separación ideal solo saldrá agua y por tanto su valor es 1. La $P_{H_2O}^o$ es la presión de vapor del agua y la P_{H_2O} es la presión parcial de agua en la corriente que sale por cabeza en estado gaseoso, que se calcula de la siguiente forma:

$$0,3 \cdot P_T = P_{H_2O}$$

Ecuación 3.20-*Ecuación presión parcial.*

La presión parcial se calcula a partir de la presión total (P_T) multiplicada por 0,3 porque la cantidad de agua deseada en la corriente de salida gaseosa es del 30%.

La presión de vapor está relacionada con la temperatura con la ecuación de Antoine, función que está incluida en el *EES*, con la que se calcula directamente la temperatura de vapor, que es la temperatura a la que debe enfriarse la mezcla antes de entrar al separador.

El separador se ha optado por no calcularlo con un subprograma porque solo hay uno en toda la planta que merezca ser simulado puesto que los demás son para terminar de acondicionar el producto final y se salen de los límites de batería del proyecto.

3.5 Programación EES.

Para la simulación de esta planta se ha optado por utilizar el software *Engineering Equation Solver*.

Visto que la tipología de los equipos no es muy variada, pero que sí se repiten en varias ocasiones, se han desarrollado rutinas que repiten los cálculos para situaciones con patrones parecidos.

Cada rutina comienza definiendo las variables que se les proporcionan y las variables que devolverá después de haber realizado los cálculos pertinentes.

La forma de las llamadas y de los subprogramas es `call` o `subprogram` respectivamente, seguido del nombre del subprograma y entre parentesis añadir las variables proporcionadas, separadas cada una por punto y coma, y tras todas las variables proporcionadas, añadir dos puntos y tras ellos todas las variables que dará como resultado el subprograma.

3.5.1 Estructura del programa.

El programa empieza definiendo todas las rutinas que se llevarán a cabo en el momento que se precisen de ellas. Una vez están todas definidas, se incluyen los datos de partida en el programa principal que son la temperatura de entrada de la corriente al reactor, la presión del sistema, el caudal de producción de metano, las proporciones

de los compuestos de la corriente de entrada, las aproximaciones al equilibrio en cada reactor y el porcentaje de dióxido de carbono que entra por cada quench.

Las aproximaciones al equilibrio y los porcentajes de CO₂ serán las variables de optimización, y por tanto, el valor es el propuesto por la optimización del *EES* pero se incluyen en el mismo con el objetivo de poder estudiar su comportamiento de manera manual.

Además de los datos de partida, también se incluyen cálculos a partir de los datos obtenidos de la simulación de las distintas etapas de reacción, así como la conversión total de la planta.

Como se ha comentado en el apartado *Modelo de separador de agua.*, la simulación del separador también se ha incluido en el programa principal puesto que como se simula una sola vez, no necesita una propia rutina.

Para que el programa ejecute las rutinas, se incluyen las llamadas donde se le proporcionan los datos con los que debe de realizar los cálculos, y el nombre que recibirán los datos obtenidos.

Por último, se incluye la función objetivo cuyo resultado será la variable a optimizar. Inicialmente se estudio la posibilidad de tener una función objetivo cuya meta fuese reducir la cantidad de catalizador al mínimo con una conversión global de 98%, pero finalmente la función objetivo propuesta es el precio de los equipos principales (reactores e intercambiadores de calor), y el precio del catalizador. A ello se le suma un término más para que se cumpla la especificación de obtener una conversión global igual a 98%.

El coste del vapor requerido y el beneficio obtenido por el vapor producido se también se han calculado pero no se han incluido en la evaluación económica de la función objetivo.

El programa principal es el siguiente:

{MAIN PROGRAM}

{CONDICIONES DE ENTRADA}

T[0]=220+273 "K"

P=20 "bar"

Q=70138800/3600 "/s"

Q=(zCO2[0]+quenched[0]+quenched[1]+quenched[2]+zH2[0]+zH2O[0]+zCH4[0])*R*T[0]/1

{Q2=(zCH4[5])*R*T[0]/1}

R=0,082

zCO2[0]=zH2[0]/4*(porcentaje[0]/100) {El total de CO2 introducido es el estequiométrico}

zCH4[0]=0 "mol/s"

zH2O[0]/(zCO2[0]+zH2[0]+zCH4[0]+zH2O[0])=0,3 "mol/s" {Agua debe ser el 30%}

{APROXIMACIÓN AL EQUILIBRIO}

{aprox[0]=0,99

aprox[1]=0,99

aprox[2]=0,99

aprox[3]=0,99

aprox[4]=0,533

aprox[5]=0,001}

{Porcentaje[0]=36,78

Porcentaje[1]=28,70

Porcentaje[2]=20,74}

{CONVERSIÓN GLOBAL}

{Xglobal=0,98} {Restricción incluida en la función objetivo}

(zCO2[0]+quenched[0]+quenched[1]+quenched[2]-zCO2[5])/(zCO2[0]+quenched[0]+quenched[1]+quenched[2])=Xglobal
{conversión requerida}

{COLD-SHOTS}

quench[0]=zH2[0]/4*(porcentaje[1]/100) "mol/s"
 quench[1]=zH2[0]/4*(porcentaje[2]/100) "mol/s"
 quench[2]=zH2[0]/4-zCO2[0]-quench[0]-quench[1] "mol/s"

zCO2[1]=quench[0]+zCO2_out[0] "mol/s"
 zCO2[2]=quench[1]+zCO2_out[1] "mol/s"
 zCO2[3]=quench[2]+zCO2_out[2] "mol/s"
 zCO2[4]=zCO2_out[3] "mol/s"
 zCO2[5]=zCO2_out[4] "mol/s"
 zCO2[6]=zCO2_out[5] "mol/s"

{SEPARADOR AGUA}

zH2O[1]/(zCO2[1]+zH2[1]+zCH4[1]+zH2O[1])=0,3 "mol/s" {Agua debe ser 30%}
 zH2O_salida[1]=zH2O_out[1]-zH2O[1] "mol/s"

{EQUILIBRIO}

Call equil(zH2[0] ; zCH4[0] ; zH2O[0] ; zCO2[0] ; T[0] ; P : X_equil[1] ; Teq[1] ; Keq[1]) {1er reactor}
 Call equil(zH2[1] ; zCH4[1] ; zH2O[1] ; zCO2[1] ; T[0] ; P : X_equil[2] ; Teq[2] ; Keq[2]) {2o reactor}
 Call equil(zH2[2] ; zCH4[2] ; zH2O[2] ; zCO2[2] ; T[0] ; P : X_equil[3] ; Teq[3] ; Keq[3]) {3o reactor}
 Call equil(zH2[3] ; zCH4[3] ; zH2O[3] ; zCO2[3] ; T[0] ; P : X_equil[4] ; Teq[4] ; Keq[4]) {4o reactor}
 Call equil(zH2[4] ; zCH4[4] ; zH2O[4] ; zCO2[4] ; T[0] ; P : X_equil[5] ; Teq[5] ; Keq[5]) {5o reactor}
 Call equil(zH2[5] ; zCH4[5] ; zH2O[5] ; zCO2[5] ; T[0] ; P : X_equil[6] ; Teq[6] ; Keq[6]) {6o reactor}

{CONVERSIÓN}

Call conversion(aprox[0] ; zCO2[0] ; zH2[0] ; zCH4[0] ; zH2O[0] ; T[0] ; X_equil[1] : X[1] ; zCO2_out[0] ; zH2[1] ; zCH4[1] ; zH2O_out[1]) {1er reactor}
 Call conversion(aprox[1] ; zCO2[1] ; zH2[1] ; zCH4[1] ; zH2O[1] ; T[0] ; X_equil[2] : X[2] ; zCO2_out[1] ; zH2[2] ; zCH4[2] ; zH2O[2]) {2o reactor}
 Call conversion(aprox[2] ; zCO2[2] ; zH2[2] ; zCH4[2] ; zH2O[2] ; T[0] ; X_equil[3] : X[3] ; zCO2_out[2] ; zH2[3] ; zCH4[3] ; zH2O[3]) {3o reactor}
 Call conversion(aprox[3] ; zCO2[3] ; zH2[3] ; zCH4[3] ; zH2O[3] ; T[0] ; X_equil[4] : X[4] ; zCO2_out[3] ; zH2[4] ; zCH4[4] ; zH2O[4]) {4o reactor}
 Call conversion(aprox[4] ; zCO2[4] ; zH2[4] ; zCH4[4] ; zH2O[4] ; T[0] ; X_equil[5] : X[5] ; zCO2_out[4] ; zH2[5] ; zCH4[5] ; zH2O[5]) {5o reactor}
 Call conversion(aprox[5] ; zCO2[5] ; zH2[5] ; zCH4[5] ; zH2O[5] ; T[0] ; X_equil[6] : X[6] ; zCO2_out[5] ; zH2[6] ; zCH4[6] ; zH2O[6]) {6o reactor}

{CATALIZADOR}

Call catalyst(zCO2[0] ; zH2[0] ; zCH4[0] ; zH2O[0] ; T[0] ; P ; X[1] : W[1] ; Tout[1] ; Precio_cat[1]) {1er reactor}
 Call catalyst(zCO2[1] ; zH2[1] ; zCH4[1] ; zH2O[1] ; T[0] ; P ; X[2] : W[2] ; Tout[2] ; Precio_cat[2]) {2o reactor}
 Call catalyst(zCO2[2] ; zH2[2] ; zCH4[2] ; zH2O[2] ; T[0] ; P ; X[3] : W[3] ; Tout[3] ; Precio_cat[3]) {3o reactor}
 Call catalyst(zCO2[3] ; zH2[3] ; zCH4[3] ; zH2O[3] ; T[0] ; P ; X[4] : W[4] ; Tout[4] ; Precio_cat[4]) {4o reactor}
 Call catalyst(zCO2[4] ; zH2[4] ; zCH4[4] ; zH2O[4] ; T[0] ; P ; X[5] : W[5] ; Tout[5] ; Precio_cat[5]) {5o reactor}
 Call catalyst(zCO2[5] ; zH2[5] ; zCH4[5] ; zH2O[5] ; T[0] ; P ; X[6] : W[6] ; Tout[6] ; Precio_cat[6]) {6o reactor}

{REACTORES}

Call Reactor(W[1] ; zCO2[0] ; zH2[0] ; zCH4[0] ; zH2O[0] : Precio_reactor[1] ; V[0] ; D[0] ; v_gas[0])
 Call Reactor(W[2] ; zCO2[1] ; zH2[1] ; zCH4[1] ; zH2O[1] : Precio_reactor[2] ; V[1] ; D[1] ; v_gas[1])
 Call Reactor(W[3] ; zCO2[2] ; zH2[2] ; zCH4[2] ; zH2O[2] : Precio_reactor[3] ; V[2] ; D[2] ; v_gas[2])
 Call Reactor(W[4] ; zCO2[3] ; zH2[3] ; zCH4[3] ; zH2O[3] : Precio_reactor[4] ; V[3] ; D[3] ; v_gas[3])
 Call Reactor(W[5] ; zCO2[4] ; zH2[4] ; zCH4[4] ; zH2O[4] : Precio_reactor[5] ; V[4] ; D[4] ; v_gas[4])
 Call Reactor(W[6] ; zCO2[5] ; zH2[5] ; zCH4[5] ; zH2O[5] : Precio_reactor[6] ; V[5] ; D[5] ; v_gas[5])

{INTERCAMBIADORES DE CALOR}

Call intercambiador(zH2O[0] ; zH2[0] ; zCO2[0] ; zCH4[0] ; Tin[0] ; T[0] : Q[1] ; A[1] ; Precio_Int[1] ; m[1])
 {HX 1}
 $Tin[0]=((zCO2[0]+zH2[0]+zCH4[0])*298+zH2O[0]*T_{sat}(steam;P=P))/(zH2O[0]+zCO2[0]+zH2[0]+zCH4[0])$

Call intercambiador(zH2O_out[1] ; zH2[1] ; zCO2_out[0] ; zCH4[1] ; Tout[1] ; T_sep[0] : Q[2] ; A[2] ; Precio_Int[2] ; m[2]) {HX 2}
 $P*0,3=Pvapor[1]*1$ {raoult}
 $T_{sep}[0]=T_{sat}(Steam;P=Pvapor[1])$

Call intercambiador(zH2O[1] ; zH2[1] ; zCO2[1] ; zCH4[1] ; Tin[1] ; T[0] : Q[3] ; A[3] ; Precio_Int[3] ; m[3])
 {HX 3}
 $Tin[1]=((zH2O[1]+zCO2_{out}[0]+zH2[1]+zCH4[1])*T_{sep}[0]+quench[0]*298)/(zH2O[1]+zCO2_{out}[0]+zH2[1]+zCH4[1]+quench[0])$

Call intercambiador(zH2O[2] ; zH2[2] ; zCO2[2] ; zCH4[2] ; Tin[2] ; T[0] : Q[4] ; A[4] ; Precio_Int[4] ; m[4])
 {HX 4}
 $Tin[2]=((zH2O[2]+zCO2_{out}[1]+zH2[2]+zCH4[2])*Tout[2]+quench[1]*298)/(zH2O[2]+zCO2_{out}[1]+zH2[2]+zCH4[2]+quench[1])$

Call intercambiador(zH2O[3] ; zH2[3] ; zCO2[3] ; zCH4[3] ; Tin[3] ; T[0] : Q[5] ; A[5] ; Precio_Int[5] ; m[5])
 {HX 5}
 $Tin[3]=((zH2O[3]+zCO2_{out}[2]+zH2[3]+zCH4[3])*Tout[3]+quench[2]*298)/(zH2O[3]+zCO2_{out}[2]+zH2[3]+zCH4[3]+quench[2])$

Call intercambiador(zH2O[4] ; zH2[4] ; zCO2[4] ; zCH4[4] ; Tout[4] ; T[0] : Q[6] ; A[6] ; Precio_Int[6] ; m[6]) {HX 6}
 Call intercambiador(zH2O[5] ; zH2[5] ; zCO2[5] ; zCH4[5] ; Tout[5] ; T[0] : Q[7] ; A[7] ; Precio_Int[7] ; m[7]) {HX 7}
 Call intercambiador(zH2O[6] ; zH2[6] ; zCO2[6] ; zCH4[6] ; Tout[6] ; T[0] : Q[8] ; A[8] ; Precio_Int[8] ; m[8]) {HX 8}

{FUNCIÓN OBJETIVO- ECONÓMICA}

FO=Precio_cat+Precio_Reactor+Precio_Int+100000000*abs(0,98-Xglobal)

Precio_Cat=Precio_cat[1]+Precio_cat[2]+Precio_cat[3]+Precio_cat[4]+Precio_cat[5]+Precio_cat[6]
 "\$/año"

Precio_Reactor=Precio_Reactor[1]+Precio_Reactor[2]+Precio_Reactor[3]+Precio_Reactor[4]+Precio_Reactor[5]+Precio_Reactor[6] "\$"

Precio_Int=Precio_Int[1]+Precio_Int[2]+Precio_Int[3]+Precio_Int[4]+Precio_Int[5]+Precio_Int[6]+Precio_Int[7]+Precio_Int[8] "\$"

W=W[1]+W[2]+W[3]+W[4]+W[5]+W[6]

Vapor_producido=m[2]+m[4]+m[5]+m[6]+ +m[7]+m[8]

Vapor_requerido=m[1]+m[3]

3.5.2 Subprograma equil.

Este programa calcula el equilibrio por la *Ecuación 2.10*, siendo R la constante universal de los gases, se definirá dentro del subprograma.

La composición de la corriente de entrada son datos que hay que proporcionarle a la rutina puesto que variará a lo largo de las diferentes etapas del proceso. Además de la composición, hay que proporcionarle la temperatura de entrada y la presión, ya que, aunque en este caso se utilizará siempre la misma temperatura de entrada en cada reactor, es interesante añadir la posibilidad de que pueda cambiarse desde el programa principal. La última variable que se le proporcionará a la rutina es la presión que mismo si en este caso se ha simplificado obviando la pérdida de carga, y en todas las etapas entra a la misma presión, al igual que la temperatura, resulta interesante añadirla para estudios que pudiesen realizarse posteriormente.

Por otro lado, se tienen las variables que devuelve el subprograma, que son la conversión de equilibrio, la temperatura de salida con dicha conversión y la constante de equilibrio. El dato más interesante es la conversión de equilibrio puesto que con él se obtiene directamente las otras variables pero se ha añadido para poder estudiar, de manera más sencilla, cómo evoluciona cada una de ellas a lo largo de las etapas.

Como hay seis etapas de reacción, este programa se llama seis veces, con sus respectivos datos de entrada en cada uno de ellos.

$$\text{subprogram equil}(zH2[0]; zCH4[0]; zH2O[0]; zCO2[0]; T[0]; P : X; T; Keq)$$

Ecuación 3.21- Definición de subprograma equil.

La rutina *subprograma equil* se define de la siguiente forma:

```
subprogram equil(zH2[0]; zCH4[0]; zH2O[0]; zCO2[0]; T[0];P:X;T;Keq)
```

```
R=0,00813 "kJ/mol K"
```

```
zCO2[1]=zCO2[0]*(1-X)
```

```
zH2[1]=zH2[0]-4*X*zCO2[0]
```

```
zH2O[1]=zH2O[0]+2*X*zCO2[0]
```

```
zCH4[1]=zCH4[0]+X*zCO2[0]
```

```
ztot[1]=zCO2[1]+zH2[1]+zH2O[1]+zCH4[1]
```

```
Keq=(zCH4[1]*zH2O[1]^2*ztot[1]^2)/(zCO2[1]*zH2[1]^4*P^2)
```

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

```
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)/1000 "kJ/mol"
```

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

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

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

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

```
END
```

3.5.3 Subprograma conversion.

Esta rutina calcula la conversión máxima permitida por las restricciones de temperatura (823K), y compara dicha

conversión con la conversión calculada con la aproximación al equilibrio, eligiendo la conversión inferior.

Esto es así porque, en caso de que la conversión aproximada al equilibrio sea superior a 823K, no se puede permitir, y habría que cortar dicha conversión en ese punto, o en caso de que dé una temperatura inferior a 823K, dicho punto será la conversión máxima ya que termodinámicamente no se puede rebasar la conversión de equilibrio. Por tanto, siempre habrá que optar por la conversión inferior.

Esta comparación se realiza con la función MIN:

$$X = \text{MIN} (X_{\text{aprox}}; X_T)$$

Ecuación 3.22- Comparación de conversiones.

X_{aprox} es la conversión calculada que se aproxima al equilibrio, y la X_T es la conversión para que la temperatura de salida sea de 823 K. Por tanto, X será igual al valor que sea mínimo.

Entonces, a este subprograma hay que proporcionarle la aproximación al equilibrio, la composición de la línea y la conversión de equilibrio, y él proporcionará la conversión que se realizará dentro del reactor y la composición de la corriente de salida.

```
subprogram conversion( aprox ; zCO2[0] ; zH2[0] ; zCH4[0] ; zH2O[0] ; T[0] ; X_eq
                    : X ; T ; zCO2[1] ; zH2[1] ; zCH4[1] ; zH2O[1] )
```

Ecuación 3.23- Definición de subprogram conversión

Este subprograma tendrá seis llamadas también, al igual que el *subprogram equil* y se define de la siguiente forma:

```
Subprogram conversion(aprox;zCO2[0];zH2[0];zCH4[0];zH2O[0];T[0]; X_eq : X ; zCO2[1] ; zH2[1] ;
zCH4[1] ; zH2O[1] )
```

```
X_eq*aprox=X_Aprox
```

```
X=MIN(X_Aprox; X_T) "X será la mínima, es decir, no puede ser superior a 823 K"
```

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

```
" PARA CUANDO LA Teq ES MAYOR DE 823K "
```

```
zCO2=zCO2[0]*(1-X_T) "mol/s"
zH2=zH2[0]-4*zCO2[0]*X_T "mol/s"
zCH4=zCH4[0]+zCO2[0]*X_T "mol/s"
zH2O=zH2O[0]+2*zCO2[0]*X_T "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=823)/1000 "kJ/mol"
hH2[1]=enthalpy(H2;T=823)/1000 "kJ/mol"
```

```

hCH4[1]=enthalpy(CH4;T=823)/1000 "kJ/mol"
hH2O[1]=enthalpy(H2O;T=823)/1000 "kJ/mol"

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

END

```

3.5.4 Subprogram catalyst.

Este subprograma será el encargado de calcular la cantidad de catalizador necesaria, así como el precio del mismo y la temperatura de salida de la corriente.

Para ello, hay que aportarle la corriente de entrada al reactor, junto con la temperatura de entrada, la presión y la conversión.

Una vez con todo ello, el programa incluirá los datos en la ecuación cinética y la integrará proporcionando la cantidad de catalizador necesaria. Puesto que la ecuación cinética responde a unas constantes muy concretas, estas se incluirán dentro del subprograma porque al ser datos termodinámicos, el usuario no puede cambiarlas.

Además de calcular la cantidad de catalizador, calculará el precio del mismo, con los datos de costes obtenidos por bibliografía y por último, integrará la cinética de desactivación del catalizador para saber cada cuanto tiempo hay que cambiar el catalizador y el coste que esto conlleva.

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

Ecuación 3.24- Definición de subprogram catalyst.

Al haber seis etapas de reacción, habrá seis llamadas a esta rutina.

La rutina *subprogram catalyst* se define de la siguiente forma:

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 "bar"
PH2=P*zH2[1]/zTOT "bar"
PCH4=P*zCH4[1]/zTOT "bar"
PH2O=P*zH2O[1]/zTOT "bar"

```

```
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=W*Precio_cat
precio_cat=7 "$ / kg cat"
```

"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

3.5.5 Subprogram intercambiador.

A este programa hay que proporcionarle la composición de la corriente de proceso y la temperatura de entrada y de salida al intercambiador, y el devolverá el calor intercambiado, el área de intercambio, el precio del equipo y la cantidad de vapor utilizada o producida.

Tal y como se ha explicado en el *Punto 3.5* se ha utilizado un mismo programa para el caso de enfriar como para el caso de calentar la corriente de proceso gracias a un factor y creado para dicho propósito.

El valor de y se obtiene con la siguiente función:

$$Y = IF (Tin ; Tout ; -1 ; 1 ; 1)$$

Ecuación 3.25- Cálculo de y .

El resultado de esta función es tal que si $Tin < Tout$, $Y=-1$, y en caso de que $Tin \geq Tout$ entonces $Y=1$.

Igual ocurre con la elección del vapor utilizado en cada caso ya que el vapor tendrá una temperatura u otra en un caso u otro:

$$Tvapor = IF (Tin ; Tout ; Tvapor_alta ; Tvapor_media ; Tvapor_media)$$

Ecuación 3.26- Cálculo de $Tvapor$.

Se llamará ocho veces a esta rutina, el mismo número que hay de intercambiadores.

subprogram intercambiador(zH₂O ; zH₂ ; zCO₂ ; zCH₄ ; Tin ; Tout : Q ; A ; Precio ; m)

Ecuación 3.27- Definición de *subprogram intercambiador*.

La rutina *subprogram intercambiador* se define de la siguiente forma:

Subprogram Intercambiador(zH₂O ; zH₂ ; zCO₂ ; zCH₄ ; Tin ; Tout : Q ; A ; Precio ; m)

-Y*Q=m/18*enthalpy_vaporization(Steam;T=Tvapor) "m en Kg/s"

Q*1000=zH₂O*enthalpy(H₂O;T=Tout)+zH₂*enthalpy(H₂;T=Tout)+zCO₂*enthalpy(CO₂;T=Tout)+zCH₄*enthalpy(CH₄; T=Tout)-zH₂O*enthalpy(H₂O;T=Tin)-zH₂*enthalpy(H₂;T=Tin)-zCO₂*enthalpy(CO₂;T=Tin)-zCH₄*enthalpy(CH₄;t=Tin) "KW"

-Y*Q=U*A*F*DTLM "añado Y porque Q siempre es positiva" "A en m²" "Q en kW"

U=0,568 "KW/m² K"

F=1

DTLM=Y*(dte-dtf)/ln((dte/df)^Y) "K"

dte=Y*(Tin-Tvapor)

df=Y*(Tout-Tvapor)

Tvapor_alta=T_sat(steam ; P=34) "vapor utilizado para calentar "

Tvapor_media=T_sat(steam ; P=4) "vapor utilizado para enfriar"

Y=IF(Tin ; Tout ; -1 ; 1 ; 1) "Y variable utilizada para cambiar la disposición de la DTLM cuando se enfría y cuando se calienta"

Tvapor=IF(Tin ; Tout ; Tvapor_alta ; Tvapor_media ; Tvapor_media) "asignar valor utilizado para Tvapor en la DTLM, en caso de calentar o en caso de enfriar"

Precio=(I_2017/I_2002)*(1095/280)*(474,7*A^{0,65})*(2,29+Fc) "precio de intercambiador instalado" "\$"

"Ctes para carasa-tubo"

I_2017=567,5 "Indices CEPCI"

I_2002=395,6

Fc=Fm*(Fd+Fp)

Fm=3,75 "material SS/SS en shell/tubes"

Fd=1 "floating head"

Fp=0,25 "Pdiseño=30 bar"

END

3.5.6 Subprogram reactor.

Este subprograma se ha realizado con la intención de que proporcione el coste de los reactores, de este modo, tendrá el mismo número de llamadas que de reactores habrá en la planta, es decir, seis en este caso.

Este subprograma trabajará con el catalizador y la composición de la corriente que se le dé desde el programa principal. Con el catalizador y la densidad aparente, calculará el volumen total que ocupa el lecho catalítico.

subprogram reactor(W: zCO₂ ; zH₂ ; zCH₄ ; zH₂O : Precio ; V ; D ; v_{gas})

Ecuación 3.28- Definición de *subprogram reactor*.

Una vez tenido el volumen, conforme indica la bibliografía, se ha elegido un valor típico para la velocidad del gas que circula por el interior del lecho (10 m/s), y de esta forma se calcula el diámetro y la longitud del reactor.

La rutina *subprogram reactor* se define de la siguiente forma:

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

V=W/rho_ap "m3"

rho_ap=900 "kg/m3"

v_gas=10 "m/s"

T=220+273 "K"

P=20 "bar"

R=0,082E-3 "mol K / atm m3"

Q=(zCO2+zH2+zCH4+zH2O)*R*T/P

A=Q/v_gas

A=pi*D^2/4

V=A*L

Precio=(I_2017/I_2002)*(1095/280)*(957,9*D^1,066*L^0,82)*(2,18+Fc)

"Ctes para Reactor"

I_2017=567,5 "Indices CEPCI"

I_2002=395,6

Fc=Fm*Fp

Fm=3,67 "Fm solid SS"

Fp=1+0,0074*(P-3,48)+0,00023*(P-3,48)^2 "P en bar"

END

4 OPTIMIZACIÓN DEL DISEÑO

La optimización de una planta es motivo de estudio porque de todas las posibilidades que existen para llevar a cabo el proceso, dentro de los valores permitidos por las restricciones, hay que buscar la forma de realizarla de la forma más rentable posible, ya que cuando se hablan de proyectos de este tipo, grandes cantidades de dinero están envueltas.

Previamente se ha comentado la posibilidad de optimizar para minimizar los costes, esto es así porque normalmente cuando se habla de optimización está referido a dicho tema, pero además de con dicho propósito, se puede optimizar para maximizar la producción, para minimizar el tamaño de los equipos, para minimizar las pérdidas energéticas, etc.

En este apartado se describe cómo se realiza el diseño óptimo de la configuración de la planta que se ha seleccionado para este trabajo (*Figura 2.10*). Para ello se hace un estudio previo de las variables y grados de libertad para de este modo poder elegir las variables independientes de optimización.

El software que se utilizará para optimizar el diseño de la planta es el mismo *EES* y los métodos que se emplearán serán *Variable Metric Method* y *Conjugate Direction Method*.

4.1 Especificaciones y restricciones.

- Producción de un volumen de SNG igual a 10000 m³/h.
- Alimentación total es estequiométrica compuesta de 4 moles de hidrógeno por cada mol de dióxido de carbono, pero la cantidad de CO₂ se repartirá en las primeras 4 etapas.
- Conversión de CO₂ de 98%. De este modo, se asume que se alcanza las especificaciones necesarias para que la corriente de salida puede inyectarse en la red de gas natural.
- La temperatura de entrada en cada etapa debe ser como mínimo de 220°C para evitar la formación de carboxilos.
- La temperatura de salida de cada etapa no debe superar los 550°C.
- La fracción molar de agua en la entrada de cada etapa debe ser mínimo del 30% para evitar la precipitación de coque sobre el catalizador.
- El número de etapas adiabáticas está impuesto en cinco o seis.
- La presión total está impuesta y se considera que no hay pérdida de carga.

Para simplificar el problema se supone que la temperatura de entrada es constante e igual a 220°C y se impone que la cantidad de agua en las dos primeras etapas a la entrada es de 30% n/n.

4.2 Variables independientes de optimización.

Con las restricciones y especificaciones previas, se obtiene un problema de $n+3$ grados de libertad (y por tanto, las variables de optimización que se utilizarán), donde n es el número de etapas de reacción, y 3 son los 4 repartos de CO_2 menos 1 porque el total es estequiométrico (el valor de los cold-shots está en porcentaje de la cantidad total del CO_2).

Las n variables independientes pueden ser las temperaturas de salida de cada etapa o las aproximaciones al equilibrio en cada etapa ya que están directamente relacionadas por el balance de materia, la constante de equilibrio y el balance de energía. En este trabajo se han elegido las aproximaciones al equilibrio.

Es importante remarcar que la conversión global no está impuesta, ya que si lo estuviese habría un grado de libertad menos y por consiguiente una variable de optimización menos. Esto se debe a que al imponer esta especificación el programa no converge a una solución. Para hacer cumplir esta especificación se ha incluido en la función objetivo un término que penaliza en caso de no alcanzar la conversión global requerida.

4.3 Variables calculadas.

Al proporcionarle valores a las n aproximaciones y a los 3 cold-shots, el programa es capaz de calcular por completo cualquier valor de la planta, como pueden ser las conversiones, temperaturas, caudales y composiciones de las corrientes mediante los balance de materia y energía. Además mediante la ecuación cinética se calcula la cantidad de catalizador requerida para llegar a obtener la conversión necesaria en cada etapa para que de como suma de todas de la conversión global deseada.

Otros datos importantes que calcula el programa son el calor a eliminar y a aportar en cada uno de los intercambiadores, la cantidad de agua a eliminar en el separador además de la temperatura a la que este opera, el área de intercambio de calor en cada equipo, así como las dimensiones (diámetro y longitud) de cada etapa de reacción imponiendo una velocidad superficial del gas de 10 m/s.

4.4 Función objetivo.

La función objetivo que se planteó inicialmente en este problema fue una función objetivo que minimice la cantidad de catalizador conservando la conversión requerida para poder ser inyectada en la red de gas natural.

$$FO_0 = \sum_i^6 W_i$$

Ecuación 4.1- *Función objetivo inicial.*

Después se amplió dicha función objetivo y se definió de forma que se pudiesen minimizar los costes de inversión principales que tendría la planta: los costes del catalizador, y los costes de los equipos principales (reactores e intercambiadores de calor).

Aunque no está incluido porque se sale del alcance del trabajo pero en estudios posteriores, también se podrían añadir a la función objetivo los costes de producción, así como el precio de compra de los reactivos, el precio del vapor requerido, e incluir las ventas de gas natural y del vapor producido y de este modo hacer un estudio

más completo de los costes.

$$FO = Precio_{cat} + Precio_{Reactor} + Precio_{Int} + 100000000 \cdot |0,98 - X_{global}|$$

Ecuación 4.2- *Función objetivo final.*

La función objetivo incluye el precio de los equipos (reactores e intercambiadores de calor) y el coste del catalizador.

Para asegurarse el cumplimiento de la conversión global de 98%, se añade el término de penalización que incrementa en gran medida el valor de la función objetivo en caso de que la conversión difiera mucho del 98% deseado.

4.4.1 Evaluación económica de los equipos.

En este apartado se comentará cómo se han calculado los costes tenidos en cuenta en la FO.

Hay que tener en cuenta las restricciones en las condiciones de operación de la planta puesto que según cómo sean estas, los equipos deberán ser de un modo u otro para evitar problemas de fallo de material y demás problemas que podrían causar accidentes en la planta.

El rango de temperatura entre los que trabaja la planta obliga la utilización de un material para los equipos de mayor calidad que el acero el carbón que soporte dichas temperaturas. El rango de temperaturas se explicó previamente que está muy concretamente definido conforme a las restricciones del catalizador, ya que a temperaturas muy altas este se sinteriza y a temperaturas muy bajas la cinética no evolucionaría.

Existe otra restricción en relación al material que debe usarse para los equipos, puesto que la planta opera a alta presión, el material debe ser lo suficientemente resistente para poder aguantar dicha presión, incluso a las temperaturas comentadas previamente.

Por último, la planta debe producir una corriente de salida con una conversión global igual a 98% para poder ser introducida directamente a la red de gas natural.

4.4.1.1 Coste del catalizador.

El precio del catalizador es de 7 \$ / kg_{cat} y entonces el precio del catalizador anualmente será de:

$$Precio\ catalizador \left[\frac{\$}{año} \right] = W \cdot 7\$/kg_{cat}$$

Ecuación 4.3 - *Cálculo del coste del catalizador anualmente. (9).*

4.4.1.2 Cálculo del coste de los reactores.

El precio del reactor, que también hay que considerarlo, se ha calculado con la ayuda del *Subprogram Reactor* mediante la siguiente correlación:

$$Precio\ total = \frac{I_{2017}}{I_{2002}} \cdot \frac{M\&S}{280} \cdot 957,9 \cdot D^{1,066} \cdot L^{0,82} \cdot (2,18 + Fc)$$

Ecuación 4.4 - *Correlación para el cálculo del coste del reactor.*

(10).

Donde I_i es el índice CEPCI que se usa para saber el precio actual del reactor que para el año 2002 es 395,6 y para el 2017 es 567,5. M&S es el índice de Marshall & Swift, que para el año 2002 es 1095, el D es el diámetro del reactor, L la longitud y Fc es un factor que tiene la siguiente expresión (11):

$$F_c = F_m \cdot F_p$$

Ecuación 4.5- Cálculo del factor de corrección de material y presión.

F_m es el factor correspondiente al material (Tabla 4.1) y F_p correspondiente a la presión y se expresa de la siguiente forma:

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

Ecuación 4.6- Cálculo del factor de presión.

La P es presión y se expresa en bares.

MATERIAL CARCASA	ACERO CARBONO	ACERO INOXIDABLE	MONEL	TITÁNIO
REVESTIDO	1	2,25	3,89	4,25
SÓLIDO	1	3,67	6,34	7,89

Tabla 4.1- Factores de corrección por material.

Debido a que el acero al carbono carboniza a las temperaturas del proceso estudiado ($>425^{\circ}\text{C}$), se ha utilizado acero inoxidable como material, y no solo para el revestimiento, si no para todo el equipo puesto que la temperatura es muy superior y por conducción podría llegar hasta las zonas más exteriores de la chapa del equipo.

4.4.1.3 Evaluación económica de los intercambiadores de calor.

Una vez determinada el área de intercambio de calor, con una correlación se calcula el coste del intercambiador (11):

$$\text{Precio} = \frac{I_{2017}}{I_{2002}} \cdot \frac{M\&S}{280} \cdot (474,7 \cdot A^{0,65}) \cdot (2,29 + F_c)$$

Ecuación 4.7 - Cálculo de coste de intercambiador.

Donde I_i es el índice CEPCI que para el 2017 es de 567,5 y para el 2002 de 395,6, M&S es el índice de Marshall and Swift del año 2002 que es igual a 1095, la A es el área de intercambio de calor y la F_c es el factor de

corrección por material, presión y tipo, definido como:

$$F_c = F_m \cdot (F_d + F_p)$$

Ecuación 4.8- Cálculo de factor de corrección.

Las factores de corrección se obtienen según las siguientes tablas:

CARCASA / TUBOS	CS/CS	CS/BRASS	CS/MONEL	CS/SS	SS/SS	MONEL/MONEL	CS/TITÁNEO
FM	1	1,3	2,15	2,81	3,75	4,25	8,95

Tabla 4.2- Cálculo de F_m (11)

TIPO DISEÑO	FD
KETTLE REBOILER	1,35
FLOATING HEAD	1
U-TUBE	0,85
FIXED-TUBE SHEET	0,8

Tabla 4.3 - Cálculo de F_d (11).

PRESIÓN DISEÑO [BAR]	FP
<10	0
20	0,1
30	0,25
60	0,52
75	0,55

Tabla 4.4- Cálculo de F_p (11)

El material escogido para el diseño de los intercambiadores es acero inoxidable tanto para la carcasa como para los tubos puesto que las temperaturas que se alcanza dentro de los intercambiadores son muy altas y el acero al carbono, aunque soporte la presión, a partir de los 400°C empieza a fallar.

4.5 Resultados de la optimización.

El resultado de la optimización se ha obtenido mediante una serie de optimizaciones, que se explicará a continuación, ya que una única no era capaz de obtener un buen resultado debido a la gran cantidad de variables a optimizar que tiene el problema.

El método seguido se basa en una iteración donde primero se han optimizado las variables de aproximación al equilibrio, al que se le ha proporcionado el valor de los porcentajes de entrada de CO₂. Para los valores iniciales se han tomado referencias a partir de bibliografía, pero modificadas, porque en ésta los datos eran en una planta donde se hacían tres fraccionados en lugar de cuatro.

Una vez se han optimizado las aproximaciones, se han fijado esos datos y se han optimizado las fracciones de dióxido de carbono. Este proceso se ha repetido hasta que los valores de ambos grupos, las aproximaciones y

los porcentajes de fraccionado, no varíasen.

También hay que remarcar que los valores de las optimizaciones toman diferentes resultados dependiendo de los valores iniciales proporcionados al programa. Por lo tanto, a continuación, se mostrarán una serie de resultados obtenidos con diferentes valores iniciales tomados (donde VIA es el valor inicial de aproximación y VIP es el valor inicial de porcentaje).

- Primera optimización:

VIA[0]	0,9833	Aprox[0]	0,99	VIP[0]	35%	Porcentaje[0]	37,67 %
VIA [1]	0,65	Aprox[1]	0,55	VIP[1]	25%	Porcentaje[1]	34,01 %
VIA[2]	0,9	Aprox[2]	0,9268	VIP[2]	15%	Porcentaje[2]	12,95 %
VIA[3]	0,9	Aprox[3]	0,9409	VIP[3]	25%	Porcentaje[3]	15,37 %
VIA[4]	0,6	Aprox[4]	0,8384		100%		100%
VIA[5]	0,2	Aprox[5]	0,001				

Tabla 4.5 – Tabla de resultados 1-1.

FO(\$)	W(kg)	X_G
1,718E06	4908	0,98

Tabla 4.6- Tabla de resultados 1-2.

- Segunda optimización:

VIA[0]	0,9833	Aprox[0]	0,9863	VIP[0]	25%	Porcentaje[0]	38,92 %
VIA [1]	0,9	Aprox[1]	0,8928	VIP[1]	25%	Porcentaje[1]	27,74 %
VIA[2]	0,9	Aprox[2]	0,7964	VIP[2]	25%	Porcentaje[2]	19,76 %
VIA[3]	0,9	Aprox[3]	0,876	VIP[3]	25%	Porcentaje[3]	13,58 %
VIA[4]	0,9	Aprox[4]	0,8706		100%		100%
VIA[5]	0,3	Aprox[5]	0,296				

Tabla 4.7- Tabla de resultados 2-1.

FO(\$)	W(kg)	X _G
1,927E06	6618	0,9803

Tabla 4.8- Tabla de resultados 2-2.

- Tercera optimización:

VIA[0]	0,9833	Aprox[0]	0,99	VIP[0]	35%	Porcentaje[0]	35 %
VIA [1]	0,8	Aprox[1]	0,99	VIP[1]	30%	Porcentaje[1]	30 %
VIA[2]	0,7	Aprox[2]	0,99	VIP[2]	25%	Porcentaje[2]	25 %
VIA[3]	0,6	Aprox[3]	0,99	VIP[3]	10%	Porcentaje[3]	10 %
VIA[4]	0,5	Aprox[4]	0,4		100%		100%
VIA[5]	0,2	Aprox[5]	0,001				

Tabla 4.9- Tabla de resultados 3-2.

FO(\$)	W(kg)	X _G
1,753E06	4982	0,9794

Tabla 4.10- Tabla de resultados 2-2.

Para obtener más información sobre qué factores pueden dominar la *función objetivo* se ha reducido el factor que multiplica el sumando de penalización en caso de que la conversión global difiera de la requerida. Este factor se redujo de 10^8 a 10^4 obteniendo los siguientes resultados para también diferentes valores iniciales:

- Cuarta optimización:

VIA[0]	0,9833	Aprox[0]	0,9964	VIP[0]	35%	Porcentaje[0]	38,86 %
VIA [1]	0,65	Aprox[1]	0,8859	VIP[1]	25%	Porcentaje[1]	29,41 %
VIA[2]	0,9	Aprox[2]	0,9505	VIP[2]	15%	Porcentaje[2]	16,73 %
VIA[3]	0,9	Aprox[3]	0,979	VIP[3]	25%	Porcentaje[3]	15%
VIA[4]	0,6	Aprox[4]	0,6507		100%		100%
VIA[5]	0,2	Aprox[5]	0,1999				

Tabla 4.11- Tabla de resultados 4-1.

FO(\$)	W(kg)	X _G
1,847E06	6263	0,98

Tabla 4.12- Tabla de resultados 4-2.

- Quinta optimización:

VIA[0]	0,9833	Aprox[0]	0,99	VIP[0]	25%	Porcentaje[0]	33,61 %
VIA [1]	0,9	Aprox[1]	0,55	VIP[1]	25%	Porcentaje[1]	29,46 %
VIA[2]	0,9	Aprox[2]	0,99	VIP[2]	25%	Porcentaje[2]	8,19 %
VIA[3]	0,9	Aprox[3]	0,99	VIP[3]	25%	Porcentaje[3]	28,74 %
VIA[4]	0,9	Aprox[4]	0,5		100%		100%
VIA[5]	0,3	Aprox[5]	0,001				

Tabla 4.13- Tabla de resultados 5-1.

FO(\$)	W(kg)	X _G
1,529E06	2638	0,9497

Tabla 4.14- Tabla de resultados 5-2.

- Sexta optimización:

VIA[0]	0,9833	Aprox[0]	0,99	VIP[0]	35%	Porcentaje[0]	34,95 %
VIA [1]	0,8	Aprox[1]	0,8624	VIP[1]	30%	Porcentaje[1]	28,23 %
VIA[2]	0,7	Aprox[2]	0,65	VIP[2]	25%	Porcentaje[2]	11,15 %
VIA[3]	0,6	Aprox[3]	0,55	VIP[3]	10%	Porcentaje[3]	25,67 %
VIA[4]	0,5	Aprox[4]	0,5		100%		100%
VIA[5]	0,2	Aprox[5]	0,001				

Tabla 4.15- Tabla de resultados 6-1.

FO(\$)	W(kg)	X _G
1,430E06	1747	0,8827

Tabla 4.16- *Tabla de resultados 6-2.*

Se puede apreciar que la conversión se ve altamente desfavorecida cuando se reduce el valor del factor de penalización.

Para profundizar un poco más en el estudio, se ha realizado una séptima optimización con cinco etapas, para estudiar la posibilidad de poder obtener el gas deseado con una etapa menos:

VIA[0]	0,9833	Aprox[0]	0,9888	VIP[0]	35%	Porcentaje[0]	38,10 %
VIA [1]	0,65	Aprox[1]	0,9899	VIP[1]	25%	Porcentaje[1]	28,96 %
VIA[2]	0,9	Aprox[2]	0,9822	VIP[2]	15%	Porcentaje[2]	18,07 %
VIA[3]	0,9	Aprox[3]	0,9772	VIP[3]	25%	Porcentaje[3]	14,87 %
VIA[4]	0,6	Aprox[4]	0,6		100%		100%

Tabla 4.17- *Tabla de resultados 7-1.*

FO(\$)	W(kg)	X _G
1,614E06	5177	0,98

Tabla 4.18- *Tabla de resultados 7-2.*

4.6 Conclusiones.

En primer lugar, remarcar los diferentes resultados obtenidos según los distintos puntos de partida para llevar a cabo la optimización. Con esto se concluye que el resultado que minimiza la planta se encuentra en una zona plana de la curva de la función objetivo haciendo que no quede claro cuál es el mínimo absoluto de la función.

Aunque las variables de optimización varían bastante unos de otros, los resultados con respecto a la función objetivo y al catalizador no son muy dispares, rondando ambos entre 1,8E6 y 5000kg respectivamente, haciendo consistentes los resultados de la optimización, pero sin llegar a un valor concreto.

En caso de tener que elegir una optimización, la más interesante resulta la primera de todas, donde se cumple el requerimiento de conversión con la cantidad de catalizador y FO más bajas.

Importante comentar que el estudio de la optimización con una etapa menos ha dado como resultado el valor para la función objetivo más bajo de todos los obtenidos en el resto de optimizaciones que cumplen con el 98% de conversión, por tanto, sería interesante estudiar una configuración en la que interviniesen 5 etapas de reacción en lugar de 6.

Por último, comentar la influencia que ejerce el factor de penalización puesto que, al ser tan grande, domina la función objetivo pretendiendo que esta anule por completo su valor y considerando el resto de factores no tan significantes en comparación como para ser minimizadas. Por tanto, se realizó un estudio de sensibilidad del factor de penalización en el que se redujo el valor que multiplicaba al factor de penalización de 10⁸ a 10⁴, pero

en ese caso el valor del mismo no era suficiente como para que se cumplieren los requerimientos con respecto a la conversión. Por tanto, se concluye que el valor del exponente del factor que multiplica el factor de penalización debe rondar siempre el valor de 10^8 para que la especificación del 98% se cumpla.

BIBLIOGRAFÍA

1. *Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany.* Sebastian Schiebahn, Thomas Grube, Martin Robinius, Vanessa Tietze, Bhunesh Kumar, Detlef Stolten. 2014. 1.
2. *Methanation of CO₂- storage of renewable energy in a gas distribution system.* Tanja Schaaf, Jochen Grünig, Markus Roman Schuster, Tobias Rothenfluh, Andreas Orth. 2014.
3. *Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009.* Jan Kopyscinski, Tilman L. Schildhauer, Serge M. A. Biollaz. 2010.
4. *Global Reaction Kinetics of CO and CO₂ methanation for Dynamic process Modeling.* Stefan Rönsch, Jakob Köchermann, Jens Schneider, Steffi Matthischke. 2015.
5. Ciencia Beta. [Online] Diciembre 3, 2003. [Cited: Julio 16, 2018.] https://ciencia.nasa.gov/science-at-nasa/2003/03dec_membranes.
6. Schlereth, David. *Kinetic and Reactor Modeling for the Methanation of Carbon Dioxide.* Munich : s.n., 2015.
7. *The effect of cerium, lanthanum and zirconium on nickel/alumina catalysts for the hydrogenation of carbon oxides.* L. Znak, K. Stolecki, J. Zielinski. 2005.
8. Delcorto, Javier Andrés Carrillo. *Estudio de catalizadores soportados en circonia para la reacción de metanación de dióxido de carbono.* 2013.
9. Alibaba. [Online] <https://spanish.alibaba.com/product-detail/manufacture-price-nickel-alumina-methanation-catalyst-price-60735872895.html>.
10. *Updating the CE Plant Cost Index.* Vatavuk, William M. 2002.
11. Dimian, Alexandre C. *Integrated Design And Simulation Of Chemical Processes.* 2003.
12. Ronald W. Missen, Charles A. Mims, Bradley A. Saville. *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics.* 1999.

ANEXO: RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN

En este anexo se incluyen los resultados obtenidos de la primera optimización:

Sort	1 T_i	2 $X_{equil,i}$	3 $z_{CH_4,i}$	4 $z_{CO_2,i}$	5 $z_{CO_2,out,i}$	6 $z_{H_2,i}$	7 $z_{H_2O,i}$	8 $z_{H_2O,out,i}$	9 $T_{out,i}$	10 $aprox_i$
[0]	493		0	26,4	0,347	280,4	131,5			0,99
[1]		0,9968	26,06	24,19	12,11	176,1	97,02	183,6	823	0,55
[2]		0,9077	38,13	21,19	3,817	127,8	121,2		689,8	0,9268
[3]		0,8846	55,5	14,59	4,257	58,36	155,9		777,1	0,9409
[4]		0,7527	65,84	4,257	1,404	17,03	176,6		665,3	0,8384
[5]		0,7993	68,69	1,404	1,403	5,618	182,3		542,9	0,001
[6]		0,6826	68,69	1,403		5,614	182,3		493	
[7]										
[8]										

Figura 0.1 – Resultados obtenidos por el EES-1.

Sort	11 porcentaje _i	12 quench _i	13 $z_{H_2O, salida,i}$	14 A_i	15 D_i	16 Precio _{int,i}	17 Precio _{cat,i}	18 Precio _{reactor,i}	19 $P_{vapor,i}$	20 Q_i
[0]	37,67	23,84			0,3358					
[1]	34,01	9,077	86,57	49,22	0,2885	233875	3374	29546	6	1915
[2]	12,95	10,77		77,03	0,2817	312902	2516	25349		-5209
[3]				27,76	0,2705	161163	3498	33664		758,6
[4]				24,06	0,2605	146849	8959	74513		-2053
[5]				29,38	0,2577	167242	43584	278622		-2955
[6]				21,73		137445	70,43	1441		-1799
[7]				8,826		76529				-496,6
[8]				0,003855		501,2				-0,1669

Figura 0.2- Resultados obtenidos por el EES-2.

Sort	16 $T_{sep,i}$	17 $T_{in,i}$	18 V_i	19 W_i	20 X_i	21 m_i	22 $v_{gas,i}$	23 Keq_i	24 Teq_i
[0]	432	354,3	0,2967				10		
[1]		422,1	0,2213	267,1	0,9663	1,086	10	4,213	830
[2]		678,3	0,3076	199,2	0,4992	2,439	10	1,37	830
[3]		758,9	0,788	276,9	0,8199	0,4304	10	13,74	799,3
[4]			3,833	709,2	0,7082	0,9615	10	2312	676
[5]			0,006195	3450	0,6701	1,384	10	3,294E+06	552,5
[6]				5,575	0,0006826	0,8423		8,598E+07	510
[7]						0,2326			
[8]						0,00007815			

Figura 0.3- Resultados obtenidos por el EES-3

ÍNDICE DE CONCEPTOS

$^{\circ}\text{C}$	Grados Centígrados
ΔG	Energía libre de Gibbs
ΔH	Entalpía de reacción
A	Área
a	Actividad
C_p	Calor específico
D	Diámetro
DTLM	Media logarítmica
da/dt	Derivada de a con respecto de t
dtc	Diferencia de temperatura caliente
dtf	Diferencia de temperatura fría
E_A	Energía de activación aparente
F_c	Factor de corrección
F_d	Factor de corrección por diseño
F_m	Factor de corrección por material
F_p	Factor de corrección por presión
h	Hora
h_i	Entalpía de formación de i
I_i	Índice CEPCI del año i
K	Grado Kelvin
KJ	Kilojulio
K_x	Constante de equilibrio de la reacción x
k_i	Constante cinética de i
L	Longitud
ln	Logaritmo neperiano

M&S	Indice Marshall & Swift
\dot{m}_i	Caudal másico de i
n_i	Moles de i
P	Presión
P_i	Presión parcial de i
P_i°	Presión de vapor de i
Q	Caudal volumétrico / Energía calorífica
R	Constante de los gases
T	Temperatura
t	Tiempo
U	Coficiente de transferencia térmica global
Wh	Vatio hora
X	Conversión
X_i	Fración de i en la fase líquida
X_{aprox}	Conversión con aproximación al equilibrio
X_{eq}	Conversión de equilibrio
X_T	Conversión para alcanzar 823K
y	Factor de corrección de DTLM

GLOSARIO

BX	Separador número x
CAES	Almacenamiento con aire comprimido
C ₂ H ₆	Etano
C ₃ H ₈	Propano
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CS	Acero al carbono
CX	Reactor número x
FO	Función objetivo
H ₂	Hidrógeno
O ₂	Oxígeno
PHS	Energía potencial gravitatoria mediante bombeo de agua
SMES	Superconducting Magnetic Energy Storage
SNG	Gas natural sintético
SS	Acero inoxidable
VX	Compresor número x
VIA	Valor inicial de aproximación
VIP	Valor inicial de porcentaje
WX	Intercambiador de calor número x