



Trabajo Fin de Máster

Curso 2009/10

OPTIMIZACIÓN ENERGÉTICA DEL PROCESO DE REFORMADO DE METANO CON CAPTURA IN SITU DE CO₂

Isabel Martínez Berges

Director: Ramón Murillo Villuendas

Codirector: Gemma Grasa Adiego

Ponente: Luis Miguel Romeo Giménez

Máster Universitario en Energías Renovables y Eficiencia Energética

**Programa Oficial de Posgrado en Ingeniería Eléctrica y Energética de
la Universidad de Zaragoza**

Septiembre 2010

a P, M, E y D

Optimización energética del proceso de reformado de metano con captura in situ de CO₂

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado el proceso de reformado de CH₄ con vapor con captura in situ de CO₂ mediante CaO, desde el punto de vista de consumos energéticos y producción de H₂, con el fin de proponer unas condiciones de operación óptimas. Para ello, se desarrolló un modelo de simulación en Aspen HYSYS (Versión 3.0.1.) de una planta de reformado de estas características, teniendo en cuenta una serie de hipótesis en lo referente a operación de la planta. Se planteó un estudio paramétrico en función de las principales variables de operación (ratio S/C, ratio CaO/CH₄ y kg NiO/kg CH₄), y se aplicó la metodología Pinch en cada caso para calcular la necesidad externa de energía de la red de intercambiadores de calor, que resulta de aprovechar al máximo la energía de las corrientes de producto calientes que se enfrían y calientan a los reactivos fríos que entran al proceso. A partir de la definición del rendimiento térmico de la planta, que tiene en cuenta la producción de H₂ y los consumos de energía asociados al CH₄ alimentado, la Unidad de Separación de Aire y el aporte externo necesario en la red de intercambiadores de calor, se determinó que los parámetros óptimos de la planta eran un ratio S/C de 3, un ratio CaO/CH₄ de 5 y 1 kg NiO/kg CH₄. Para estas condiciones de operación, se propuso un diseño de la red de intercambiadores de calor que minimizaba el aporte externo de energía necesario. Finalmente, se compararon los resultados obtenidos con el proceso de reformado catalítico de CH₄ que se usa tradicionalmente para producir H₂. Se comprobó que el rendimiento térmico neto de ambos procesos era similar con la diferencia fundamental de que el CO₂ capturado era prácticamente del 100 % para el reformado con captura in situ de CO₂, operando ambos procesos bajo las mismas hipótesis.

TABLA DE CONTENIDOS

| | |
|---|-----------|
| RESUMEN | 5 |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 9 |
| 2. OBJETIVOS | 11 |
| 3. SIMULACIÓN | 12 |
| 3.1. Modelo de Aspen HYSYS | 13 |
| <i>3.1.1. Reactor de reformado</i> | <i>13</i> |
| <i>3.1.2. Calcinador</i> | <i>15</i> |
| 3.2. Estudio paramétrico | 16 |
| 3.3. Análisis energético del modelo..... | 17 |
| <i>3.3.1. Consideraciones generales</i> | <i>17</i> |
| <i>3.3.2. Aplicación de la metodología Pinch.....</i> | <i>19</i> |
| 4. RESULTADOS..... | 22 |
| 4.1. Rendimiento térmico a H₂..... | 22 |
| 4.2. Rendimiento térmico neto de la planta..... | 24 |
| 4.3. Red de intercambio de calor para las condiciones óptimas | 27 |
| 4.4. Comparación con el reformado de metano tradicional | 28 |
| 5. CONCLUSIONES. TRABAJO FUTURO..... | 31 |
| 6. REFERENCIAS | 33 |
| ANEXO 1. Producción de H₂ | 35 |
| A1.1. Reformado catalítico de CH₄ con vapor | 35 |
| A1.2. Reformado con captura in situ de CO₂..... | 38 |
| A1.3. Comparación de ambos procesos | 42 |
| ANEXO 2. Modelo del reactor de reformado | 45 |
| A2. 1. Resolución de balances de materia en el reactor de reformado | 45 |
| A2. 2. Resolución del balance de energía en el reactor de reformado | 48 |
| A2. 3. Código fuente desarrollado para el reactor de reformado | 50 |
| ANEXO 3. Metodología Pinch para el cálculo de redes de intercambiadores de calor | 65 |
| A3.1. Cálculo de la necesidad de calentamiento/refrigeración en la red | 66 |
| A3.2. Diseño de la red de intercambiadores de calor | 70 |

| | |
|--|-----------|
| ANEXO 4. Resultados..... | 71 |
| A4.1. Producción de H₂ | 71 |
| A4.2. Consumo de energía en el calcinador..... | 73 |
| <i>A4.2.1. Consumo de CH₄</i> | <i>73</i> |
| <i>A4.2.2. Consumo de O₂.....</i> | <i>75</i> |
| A4.3. Energía en el reactor de reformado | 76 |
| A4.4. Energía necesaria en la red de intercambiadores de calor | 77 |
| A4.5. Tablas de resultados | 78 |
| ANEXO 5. Diseño de la red de intercambio de calor óptima | 83 |
| A5. 1. Análisis energético del modelo en las condiciones de operación óptimas. 83 | |
| A5. 2. Diseño de la red óptima de intercambio de calor..... | 85 |
| ANEXO 6. Compresor de H₂..... | 89 |
| A6.1. Diseño del compresor multietapa | 89 |
| A6.2. Resultados obtenidos | 90 |

1. INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, el hidrógeno (H_2) ha sido un reactivo muy importante en la obtención de productos industriales como el amoníaco o el metanol. Con los años, su uso se extendió a la industria del petróleo en procesos de craqueo (*hydrocracking*) o para mejora de la calidad de las gasolinas (*hydrotreating*), aunque, todavía hoy, más de la mitad del H_2 que se produce a nivel mundial se emplea en la producción de amoníaco mediante el proceso Haber [1]. En los últimos años, la no sostenibilidad de la creciente demanda energética mundial, basada principalmente en el uso de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo o el gas natural, plantea como alternativa el uso del H_2 como un vector energético limpio para la producción de electricidad. Esta alternativa de generación eléctrica supondrá un aumento importante en la demanda de H_2 , y va a requerir de procesos de producción de este compuesto más eficientes desde el punto de vista energético, con menores emisiones de dióxido de carbono (CO_2) a la atmósfera y con una mayor rentabilidad económica [2, 3].

La tecnología más extendida en la actualidad para producción de H_2 es el reformado catalítico de gas natural con vapor (conocido con las siglas SMR, *Steam Methane Reforming*) que cuenta actualmente con plantas que producen hasta 480 toneladas diarias de H_2 . El SMR es un proceso que se lleva a cabo en múltiples etapas, bajo condiciones de operación muy extremas de presión y temperatura. El reactor de reformado opera a temperaturas en el rango 800-900°C y a presiones entre 15-30 bar, en presencia de un catalizador de NiO sobre Al_2O_3 . Este reactor se encuentra en el interior de un horno en el que se quema combustible para aportar la energía necesaria en esta etapa endotérmica de reformado. El gas que se obtiene de esta etapa, que contiene principalmente H_2 y monóxido de carbono (CO), se hace pasar por dos reactores catalíticos adicionales de tipo *shift* en los que se convierte prácticamente todo el CO en CO_2 . El gas resultante de estas etapas, se introduce en una unidad de purificación PSA (*Pressure Swing Adsorption*) de la que se obtiene una corriente de H_2 con una pureza de hasta 99.999 % [1-2, 4-5].

El SMR es el proceso más eficiente desde el punto de vista energético, con tecnología comercial y el más rentable para producciones a gran escala, si se compara con el resto de tecnologías actuales de producción de H_2 , como la gasificación de carbón, la oxidación parcial de hidrocarburos ligeros o el reformado autotérmico [2]. Sin embargo, a pesar de estas ventajas, 2/3 del precio de producción del H_2 son los

costes de operación por lo que resulta interesante apostar por nuevos procesos de producción de H_2 menos costosos y más eficientes que el SMR [3]. Con este objetivo, se patentó en el año 1933 el proceso conocido con el nombre de *Sorption Enhanced Reforming* (SER) que planteaba introducir un sorbente cálcico en el reactor de reformado para eliminar el CO_2 formado [6]. Al introducir conjuntamente con el catalizador de reformado un sorbente que elimina el CO_2 formado, se obtienen purezas de H_2 de hasta un 96 % (base seca) en una sola etapa, mediante un proceso mucho más sencillo que el proceso tradicional de reformado [7, 8, 9, 10, 11]. Se ha demostrado que la eficiencia térmica del SER depende fuertemente del sorbente que se emplee para eliminar el CO_2 en el reformador [12]. Las mejores eficiencias térmicas se obtienen trabajando con sorbentes que mejor afinidad por el CO_2 presenten al trabajar con bajas presiones parciales de este compuesto, ya que permiten trabajar con un menor aporte de vapor en el reformador. Por ese motivo, el óxido de calcio (CaO) se presenta como uno de los sorbentes más adecuados para este proceso de producción de H_2 , gracias a su rápida cinética de reacción incluso a bajas presiones parciales de CO_2 .

En la actualidad, el SER se perfila como una tecnología emergente de captura de CO_2 en pre-combustión para producción de combustibles con un bajo o nulo contenido en carbono [2]. Recientemente se están planteando distintas aplicaciones de este concepto de producción de H_2 , como el acoplamiento con una SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) para producir H_2 que se emplea en una pila de combustible de baja temperatura para generar electricidad (*Zero Emission Gas Power Project*, ZEG¹), con una eficiencia eléctrica que va desde 50 hasta 80 %. Otra opción es la que plantea Reijers et al [13], que consiste en producir una corriente de H_2 mediante SER y generar electricidad en un ciclo combinado usando una turbina de gas Siemens V94.3A de 380 MW de potencia eléctrica. Para esta opción se calcula una eficiencia del 56.2 % con un 85 % de CO_2 capturado, que resulta atractiva comparada con la eficiencia del 48 % que resulta de acoplar una unidad de captura de CO_2 con aminas a un ciclo combinado convencional.

Con el objetivo de realizar un estudio más detallado de este proceso de reformado con captura in situ de CO_2 y de optimizar las condiciones de operación de la planta desde el punto de vista de la eficiencia energética, se plantea este trabajo, cuyos principales objetivos son los que se explican en el siguiente apartado.

¹ http://www.ife.no/departments/environmental_technology/files/zeg/view?searchterm=zeg

2. OBJETIVOS

Este trabajo se centra en el estudio de las mejores condiciones de operación de una planta de producción de H_2 mediante reformado de CH_4 con captura in situ de CO_2 con CaO , desde el punto de vista energético de producción de H_2 y consumos asociados. Los distintos objetivos planteados son los siguientes:

- ⇒ Desarrollar un modelo de simulación en Aspen HYSYS (Versión 3.0.1), cuyos parámetros de operación reproduzcan de la manera más realista posible el funcionamiento de una planta de reformado con captura in situ de CO_2
- ⇒ Analizar la influencia de las condiciones de operación de la planta en diversos parámetros relacionados con la eficiencia energética, como la producción de H_2 , consumo auxiliar de combustible, o la necesidad externa de energía del proceso, y seleccionar las condiciones que optimizan estos aspectos
- ⇒ Diseñar una red de intercambiadores de calor para las condiciones óptimas escogidas mediante la aplicación de la metodología Pinch
- ⇒ Comparar los resultados obtenidos para las condiciones óptimas en el modelo de simulación desarrollado, con el proceso de reformado catalítico con vapor tradicionalmente empleado, analizando las diferencias más relevantes de ambos procesos

Este trabajo ha sido realizado en el grupo de Investigaciones Medioambientales del Departamento de Energía y Medio Ambiente del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) de Zaragoza y está enmarcado dentro del proyecto de investigación ‘Producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos ligeros con captura in situ de CO_2 ’ (ENE2009-11353) del Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica (I+D+i) del Ministerio de Ciencia e Innovación.

3. SIMULACIÓN

Un esquema conceptual del proceso de reformado de CH_4 con captura in situ de CO_2 es el que puede verse en la Figura 1. A escala comercial, se propone un sistema formado por dos reactores de lecho fluidizado circulante interconectados entre sí para llevar a cabo este proceso, por la facilidad de esta tecnología para transportar el sólido entre la etapa de producción de H_2 (que es la etapa en la que se captura el CO_2 formado) y la etapa de regeneración del sorbente, así como la oportunidad que ofrece a la hora de realizar un aporte de sorbente fresco al sistema o la purga de sólidos correspondiente [4, 11]. Al reactor de reformado se alimenta precalentada la mezcla gaseosa de CH_4 y H_2O en exceso, y se introduce una corriente sólida desde el calcinador que contiene CaO y el catalizador de reformado ($\sim 18\%$ (masa) de NiO sobre Al_2O_3). En esta etapa, se obtiene una corriente enriquecida en H_2 , que contiene H_2O , una pequeña cantidad de CH_4 sin reaccionar, CO y CO_2 . El sólido que abandona el reformador se alimenta al calcinador en donde se regenera el sorbente cálcico que se recircula de nuevo al reformador. La energía necesaria para la calcinación se introduce quemando CH_4 adicional con O_2 . De esta forma, el producto gaseoso obtenido contiene principalmente CO_2 diluido en H_2O , que es posible eliminar mediante condensación. En el Anexo 1 se explica con más detalle este proceso de reformado con captura in situ de CO_2 .

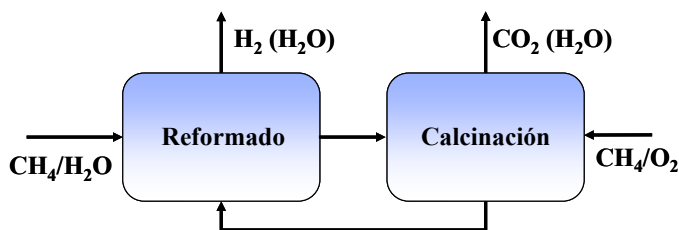


Figura 1. Diagrama conceptual del proceso de reformado de CH_4 con captura in situ de CO_2

Para desarrollar el modelo de simulación de la planta de reformado de CH_4 con vapor con captura in situ de CO_2 , se empleó el programa Aspen HYSYS (Versión 3.0.1.). Con el fin de que los resultados fueran parecidos a los que se obtendrían en una planta real, se implementaron los reactores de reformado y de calcinación tal y como se explican en este apartado. El balance energético de la planta y el estudio paramétrico que se llevó a cabo una vez el modelo de simulación ya estaba terminado, también se explican a continuación.

3.1. Modelo de Aspen HYSYS

3.1.1. Reactor de reformado

El reactor de reformado se simuló como un reactor de equilibrio que opera de forma isoterma, en el que tienen lugar la reacción de reformado (Ec. 3-1), la reacción de ajuste o reacción *shift* (Ec. 3-2), la reacción de carbonatación (Ec. 3-3) y la reacción de activación del catalizador (Ec. 3-4).



Para llevar a cabo la simulación de este reactor se empleó la herramienta *User Unit Operation* de Aspen HYSYS que permite introducir un programa codificado en lenguaje de programación Visual Basic, para resolver los balances de materia y energía de este reactor de reformado. Los parámetros que hay que introducir en este modelo de reactor son la temperatura y la presión de operación. De esta forma, a partir de las corrientes de entrada, el programa que se desarrolló es capaz de calcular el flujo y la composición de la corriente de gas y la corriente sólida que abandonan el reactor, así como la energía que es necesario retirar o aportar al reactor para que opere de forma isoterma a la temperatura fijada. El planteamiento de los balances de materia y energía del proceso, así como los métodos numéricos empleados para su resolución, y el código del programa que se desarrolló para poder resolver el reactor de reformado, se explican en el Anexo 2. Cabe destacar aquí, que al resolver los balances de materia del reformador no se consideró una cinética de desactivación del CaO con los ciclos, ya que, tal y como se ha comprobado recientemente en un estudio llevado a cabo en el IFE (*Institute for Energy Technology*, Kjeller, Noruega), cuando el CaO va soportado sobre un material, como por ejemplo Al_2O_3 como en este proceso, mantiene su actividad química durante más de 200 ciclos sin existir pérdida en la capacidad de captura [14].

Se tomó como base de cálculo para el modelo 100 MW de energía térmica de entrada al reformador con el CH_4 (basado en el poder calorífico inferior (PCI), 50.17 MJ/kg [15]). Una vez conocido el CH_4 alimentado a este reactor y fijando un valor para las variables de operación de la planta de reformado que aparecen en la Tabla 1, ya se tienen completamente definidos el flujo y la composición de las corrientes de entrada al reformador.

| Variable | Definición |
|---------------------------------|--|
| Ratio S/C | Moles de vapor de agua que entran al reformador por cada mol de CH ₄ alimentado a este reactor |
| Ratio CaO/CH₄ | Moles de CaO que entran al reactor de reformado en relación al CH ₄ alimentado a este reactor |
| kg NiO/kg CH₄ | Kilogramos de NiO que entran al reactor de reformado acompañando al CaO en la corriente sólida, por cada kilogramo de CH ₄ alimentado |

Tabla 1. Variables de operación en el modelo de simulación

En el proceso de reformado catalítico a escala comercial suele ser habitual precalentar la mezcla de CH₄ y vapor de agua entre 450-650°C, antes de entrar al reactor de reformado [16]. Por ello, en la simulación del proceso se precalentó la mezcla CH₄/H₂O hasta 450°C antes de ser alimentada al reformador, a la espera de analizar la energía disponible al enfriar las corrientes gaseosas que abandonan la planta y ver si era suficiente o no para precalentar aún más esta corriente.

Para simplificar el estudio paramétrico, se fijó la temperatura y la presión de operación del reactor de reformado en 650°C y 1 atm, respectivamente. La elección de estos valores no se hizo arbitrariamente. La temperatura seleccionada marca el límite a partir del cual, el Ca(OH)₂ que se forma cuando se tiene CaO en presencia de vapor de agua en exceso, ya no es estable y se descompone [4, 5]. Esta reacción no interesa que ocurra ya que disminuiría la cantidad de CaO disponible para reaccionar con el CO₂ y la cantidad de vapor de agua para el reformado. Por otro lado, no interesa aumentar más la temperatura por encima de 650°C ya que los equilibrios de las reacciones de ajuste (Ec. 3-2) y de carbonatación (Ec. 3-3) no se encuentran favorecidos, y disminuye la formación de H₂. En cuanto a la presión del reformador, valores bajos favorecen la conversión del CH₄ para formar H₂ [1, 4, 11]. Sin embargo, el motivo que justifica las presiones elevadas de operación en el reformado tradicional es el uso posterior del gas en procesos de craqueo térmico de hidrocarburos pesados o *hydrocracking*, o en procesos de mejora de la calidad de las gasolinas [1]. Además, el almacenamiento de este gas va a ser a presión e interesa comprimir antes de producir el H₂ ya que el volumen de la corriente es menor. Al acoplar este reactor de reformado con un reactor de calcinación en un sistema de lechos fluidizados circulantes, es necesario operar a la misma presión en ambos reactores. Por ello, como el calcinador debe operar a presión atmosférica ya que si no la temperatura necesaria para asegurar la calcinación sería muy elevada, con la consiguiente degradación prematura de catalizador y sorbente, el reformador debe operar a 1 atm. Finalmente, destacar que no se consideró pérdida de carga en el reactor.

3.1.2. Calcinador

La corriente sólida que abandona el reactor de reformado, que contiene el CaCO_3 formado, CaO sin reaccionar y el catalizador ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$), se introduce en la segunda unidad de reacción en donde se regenera el sorbente cálcico. Este reactor se implementó en Aspen HYSYS como un reactor adiabático en el que se produce la calcinación completa del CaCO_3 formado en el reformador (Ec. 3-5), liberándose así el CO_2 capturado en ese reactor. El proceso de calcinación es fuertemente endotérmico y se lleva a cabo gracias al aporte de energía que proviene de la combustión de CH_4 adicional con O_2 en el reactor (Ec. 3-6). Al estar en una atmósfera oxidante, el Ni presente en la corriente sólida se oxida a NiO (Ec. 3-7), consumiendo parte del O_2 introducido para la combustión.



La cantidad de O_2 a introducir para quemar el CH_4 adicional en este reactor, se ajustó en cada caso para mantener una concentración en torno al 3 % (base húmeda) de O_2 en el gas de salida del calcinador. Tanto el CH_4 adicional como el O_2 que acompaña a este combustible, se introdujeron al calcinador a 25°C , a la espera de hacer el análisis energético de la planta y determinar si era posible o no calentarlos por encima de esa temperatura, lo que reduciría la cantidad de combustible adicional necesario para la calcinación. Además, en el diseño de este reactor no se consideró una recirculación de CO_2 en el calcinador como mecanismo de atemperación de la temperatura. Esta hipótesis se tomó teniendo en cuenta que el diseño de los combustores de lecho fluidizado circulante (CFB) en oxi-combustión, se orienta a trabajar en atmósferas con un alto contenido en O_2 con el fin de poder reducir el tamaño de estos reactores [17]. Además, en este caso, el calcinador cuenta con la reacción endotérmica de calcinación que actúa como sumidero de energía y ayuda al control de la temperatura en el interior del reactor.

La presión y la temperatura de operación del calcinador se fijaron de acuerdo con el equilibrio CaO/CaCO_3 (Ec. 3-3) que se representa en la Figura 2 [18]. Se puede comprobar que, para una presión parcial de CO_2 en el calcinador de 1 atm la calcinación se produce a temperaturas por encima de los 900°C , mientras que a presiones de 15 atm la temperatura necesaria asciende a 1100°C . A pesar de que en el calcinador se quema

CH_4 , que genera dos moléculas de agua por cada molécula de CO_2 , se comprobó que la presión parcial de CO_2 se encontraba en torno al 60-65 % en todos los casos y se consideró razonable trabajar a presión atmosférica en el calcinador. Para esa presión, la temperatura de 900°C que se escogió asegura que la velocidad de calcinación es lo suficientemente elevada como para conseguir calcinar completamente el CaCO_3 .

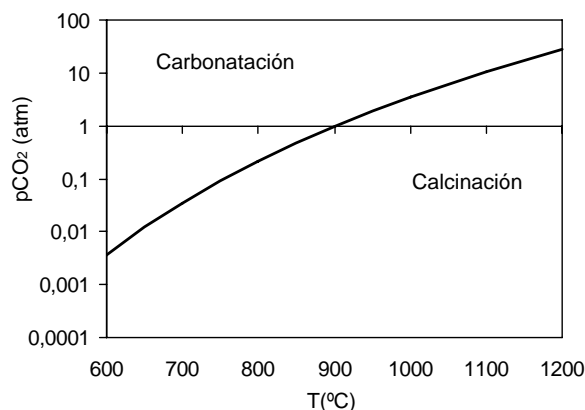


Figura 2. Equilibrio de CaO/CaCO_3 . *La carbonatación/calcinación se encuentra favorecida en condiciones situadas por encima/debajo de la línea de equilibrio*

La temperatura tan elevada en la etapa de regeneración es uno de los principales inconvenientes con los que cuenta este proceso, puesto que el sorbente puede sinterizar y perder actividad con el número de ciclos [4, 5, 10, 11]. Sin embargo, como ya se ha comentado anteriormente, la desactivación del sorbente se puede considerar prácticamente nula debido a las ventajas que conlleva el tener CaO soportado sobre Al_2O_3 , y por ello se fijó en el calcinador del modelo un aporte de CaCO_3 fresco del 1 % en moles del CH_4 alimentado al reformador. Este aporte de sorbente se mantuvo constante a lo largo de todos los casos estudiados. Al hacer la correspondiente purga en la corriente de sólidos que abandona el calcinador, se pierde cierta cantidad de catalizador ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$), que se repone junto con el aporte de sorbente fresco con el fin de mantener el balance de materia en el proceso. Al igual que para el reformador, no se consideró pérdida de carga a lo largo de este reactor.

3.2. Estudio paramétrico

Una vez desarrollado el modelo de simulación, y fijadas las temperaturas de operación de los reactores, las únicas variables de las que dependía el funcionamiento de la planta eran las que aparecen en la Tabla 1. Se hizo un estudio modificando dichas variables entre los valores que se recogen en la Tabla 2, de tal forma que, de la combinación de todos ellos, se obtuvieron 60 casos de estudio diferentes.

| Variable | Valores |
|---------------------------|-----------------------|
| Ratio S/C | 2.5, 3, 4, 5 |
| Ratio CaO/CH ₄ | 4, 5, 6 |
| kg NiO/kg CH ₄ | 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 |

Tabla 2. Valores asignados a las variables de operación en el estudio paramétrico

3.3. Análisis energético del modelo

3.3.1. *Consideraciones generales*

Entre los objetivos del trabajo se encontraba el de diseñar una red de intercambiadores de calor entre las distintas corrientes involucradas en el proceso, teniendo en cuenta la energía necesaria para calentar las corrientes de entrada y la energía disponible al enfriar los productos de salida. Uno de los aspectos determinantes a la hora de escoger las condiciones de operación óptimas de la planta fue, que la necesidad externa de energía de dicha red de intercambiadores de calor fuera mínima. Por ello, con el fin de poder calcular esa necesidad de energía, fue necesario dejar establecidos los enfriamientos y calentamientos del modelo. Para ello, se hicieron las suposiciones que se indican a continuación:

- Se consideró que el CH₄ y el H₂O que se alimentan al reactor de reformado, entraban por separado a la planta a 25°C. El H₂O se calentaba hasta 99.9°C, posteriormente se evaporaba y luego se terminaba de calentar hasta 150°C antes de mezclarse con el CH₄ a 25°C. La mezcla, a una temperatura que depende del ratio S/C considerado, se calentaba hasta 450°C.
- La mezcla CH₄/O₂ se introduce en el calcinador a 25°C.
- El aporte de CaCO₃ fresco y el catalizador a reponer, se introducen en el calcinador a 25°C.
- Las corrientes gaseosas que abandonan el reformador y el calcinador a 650°C y 900°C, respectivamente, se enfrían hasta una temperatura de 80°C, con el fin de evitar la condensación del vapor de agua.
- La purga de sólidos que abandona el calcinador a 900°C, se enfría hasta 80°C al igual que el resto de corrientes que abandonan la planta.

Las temperaturas de 450°C y 25°C para las mezclas de CH₄/H₂O y CH₄/O₂, respectivamente, pueden ser mayores en los casos en los que, al aplicar la metodología Pinch para calcular las necesidades externas de calentamiento/refrigeración de la red de intercambiadores de calor, exista un excedente de energía. El motivo de elegir 150°C como la temperatura a la que se calienta el vapor antes de mezclarse con el CH₄ que se

alimenta al reformador, es evitar que se produzca una condensación parcial del vapor al hacer la mezcla para los ratios S/C escogidos en el estudio paramétrico.

En la Figura 3 se muestra un diagrama esquemático de las distintas corrientes de la planta, sus temperaturas y los puntos de calentamiento o aporte de energía (marcados con la letra C) y los de refrigeración o enfriamiento de corrientes (marcados con la letra R).

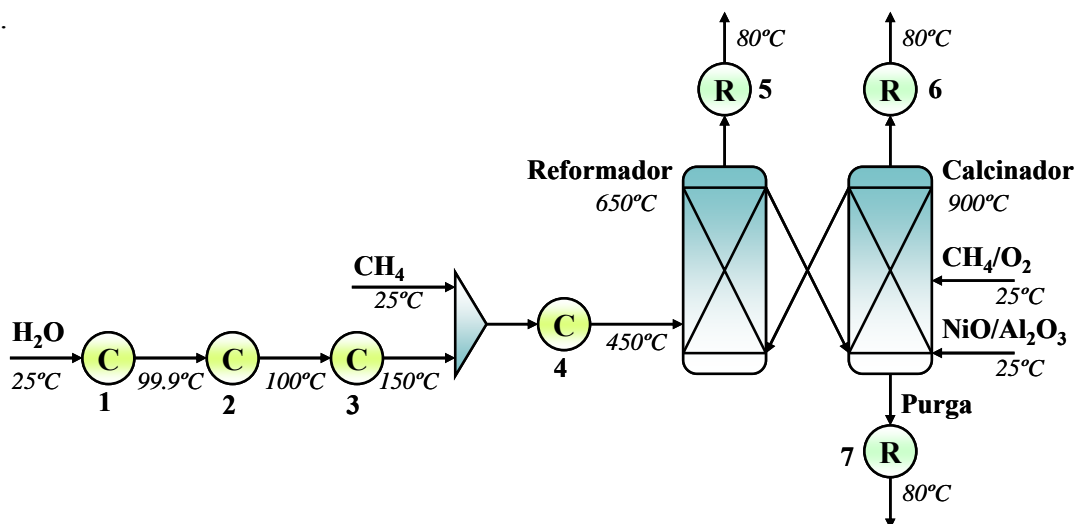


Figura 3. Representación esquemática de los puntos de calentamiento (*letra C*)/refrigeración (*letra R*) y de las temperaturas consideradas para el análisis energético del modelo

La energía que es necesario retirar/aportar en el reformador para mantener la temperatura de 650°C, no se computó en el cálculo de las necesidades externas de calentamiento/refrigeración de la red. Tal y como se verá en el apartado de *Resultados*, el valor que tome este flujo de energía va a ser uno de los factores decisivos a la hora de seleccionar las condiciones óptimas de operación de la planta. Por un lado, se consideró necesario que este flujo de energía fuera positivo, lo que significa que hay un excedente de energía en el reformador, según la forma de calcularlo que se detalla en el Anexo 2. Por otro lado, se trató de escoger unas condiciones de operación en las que el reformador fuera un reactor prácticamente adiabático, y que la energía liberada en la reacción de carbonatación y en el enfriamiento de los sólidos que vienen del calcinador a 900°C, compensara la energía necesaria en la reacción de reformado. Las pérdidas de calor por radiación y convección con el aire ambiente se estimaron en un 2 % de la energía térmica de entrada al reformador con el combustible (que se fijó en 100 MW de energía con el CH₄ alimentado), por lo que, para que el reactor fuera adiabático, era necesario que la corriente de energía del reformador fuera positiva y estuviera en torno a 2 MW. Cualquier valor superior, supondría una energía que no se aprovecha en la planta

para calentar otras corrientes y por tanto, una pérdida de eficiencia energética en el proceso.

3.3.2. Aplicación de la metodología Pinch

Una vez establecidos los puntos de calentamiento y de enfriamiento de la planta, se aplicó la metodología Pinch para calcular la necesidad externa de calentamiento o de refrigeración de la red de intercambiadores de calor que optimiza el intercambio de calor global en la planta. Esta metodología permite diseñar una red de intercambio de calor haciendo que las corrientes que se necesitan enfriar calienten a las corrientes que se necesita calentar y viceversa. Sin embargo, aunque sólo se diseñó la red de intercambiadores de calor para las condiciones de operación óptimas, se calculó la necesidad externa de energía de la red en todos los casos del estudio paramétrico con el fin de poder determinar aquellas condiciones que menos energía externa necesitaban.

El procedimiento de cálculo de las necesidades de calentamiento/refrigeración externas de una red de intercambiadores de calor por la metodología Pinch se explica de forma detallada en el Anexo 3. No obstante, para la discusión posterior sobre las condiciones óptimas de operación de la planta de reformado, resulta interesante conocer la magnitud y la distribución de las necesidades de calor y refrigeración en la planta. Por ese motivo, en este apartado se incluyen los resultados obtenidos al aplicar esta metodología en uno de los casos de estudio. En concreto, se elige el caso con parámetros: $S/C = 4$; $CaO/CH_4 = 6$; $1.6 \text{ kg NiO/kg CH}_4$

La Tabla 3 contiene los datos del caso escogido: las temperaturas de entrada y salida para cada uno de los intercambios de calor, la capacidad calorífica (CP, en $\text{kW/}^\circ\text{C}$) y el calor puesto en juego en cada intercambio de energía. La numeración que se emplea para cada intercambio de calor es la que aparece en la Figura 3. Para el intercambio de calor número 2, correspondiente a la evaporación del agua que se introduce al reformador, el valor de CP que aparece en la tabla es un valor ficticio ya que en realidad este parámetro sería infinito (el cambio de fase es a temperatura constante). No obstante, para poder calcular la necesidades externas de energía, se considera un salto de temperatura de 0.1°C , lo que explicaría el calentamiento hasta la temperatura de 99.9°C del H_2O que entra al reformador. Se puede comprobar que existe una necesidad máxima de calentamiento de 32180.1 kW (marcada en color rosáceo en la Tabla 3) y una necesidad máxima de refrigeración de 22942.9 kW (marcada en color verde en la Tabla 3), que se verán reducidas cuando se aplique el método Pinch y se

calcule la necesidad de calentamiento/refrigeración de la red de intercambiadores de calor.

| Nº | Nombre | T entrada (°C) | T salida (°C) | CP (kW/°C) | Calores (kW) | Necesidades (kW) |
|----|------------------------------------|----------------|---------------|------------|--------------|------------------|
| 1 | H ₂ O | 25.0 | 99.9 | 39.1 | 2928.6 | |
| 2 | Evaporación | 99.9 | 100.0 | 204392.3 | 20439.2 | |
| 3 | Vapor | 100.0 | 150.0 | 17.2 | 860.8 | |
| 4 | CH ₄ /H ₂ O | 122.8 | 450.0 | 24.3 | 7951.6 | 32180.1 |
| 5 | H ₂ (H ₂ O) | 650.0 | 80.0 | 25.0 | 14232.5 | |
| 6 | CO ₂ (H ₂ O) | 900.0 | 80.0 | 10.5 | 8630.0 | |
| 7 | Purga | 900.0 | 80.0 | 0.098 | 80.5 | 22942.9 |

Tabla 3. Datos del caso con los parámetros: S/C=4, CaO/CH₄=6, 1.6 kg NiO/kg CH₄

Con el fin de maximizar la eficiencia de dicha red, se eligió un valor de 10°C como la mínima diferencia de temperaturas para el diseño (también conocida con el nombre de Pinch). Posteriormente se pudo comprobar que, independientemente del valor escogido para el Pinch, los resultados obtenidos para las necesidades de calefacción y refrigeración externas eran los mismos. Este hecho se explica si se observa el rango de temperaturas que abarcan las corrientes calientes 5, 6 y 7, que son las que aportan el calor de refrigeración, con respecto de las corrientes frías a calentar (1, 2, 3 y 4). Las corrientes calientes se enfrían desde unas temperaturas muy elevadas (900°C y 650°C) en relación a la temperatura máxima alcanzada por las corrientes frías (450°C), lo que va a permitir aprovechar al máximo la energía aportada por dichas corrientes al enfriarse.

Siguiendo los pasos descritos en el Anexo 3, se calcula la tabla problema que da información de las necesidades de calentamiento y refrigeración externas de la red para el Pinch escogido. La información más relevante de dicha tabla problema, correspondiente al ejemplo escogido, se recoge en la Tabla 4.

| Corriente | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
|-------------|------------------|------|----------------|------|------|----------|----------|----------|----------------|
| Tipo | | Fría | Cambio de fase | Fría | Fría | Caliente | Caliente | Caliente | |
| CP(kW/°C) | | 39.1 | 204392.3 | 17.2 | 24.3 | 25.0 | 10.5 | 0.098 | |
| Temperatura | Número intervalo | | | | | | | | Suma corregida |
| Calefacción | 0 | | | | | | | | 9237.2 |
| 645.0 | 895.0 | 1 | | | | | 1 | 1 | 11893.2 |
| 455.0 | 645.0 | 2 | | | | 1 | 1 | 1 | 18655.5 |
| 155.0 | 455.0 | 3 | | | 1 | 1 | 1 | 1 | 22042.8 |
| 127.8 | 155.0 | 4 | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 21881.5 |
| 105.0 | 127.8 | 5 | | 1 | | 1 | 1 | 1 | 22300.1 |
| 104.9 | 105.0 | 6 | 1 | | | 1 | 1 | 1 | 1864.4 |
| 75.0 | 104.9 | 7 | 1 | | | 1 | 1 | 1 | 1759.5 |
| 30.0 | 75.0 | 8 | 1 | | | | | | 0.0 |

Tabla 4. Tabla problema para el caso con los parámetros: S/C=4, CaO/CH₄=6, 1.6 kg NiO/kg CH₄

La necesidad externa de calentamiento es de 9237.2 kW, que, como era de esperar, es inferior a la que había antes de plantear una red de intercambiadores de calor. Tal y como se comprueba, toda la red de intercambiadores de calor se encuentra por encima del Pinch y no existe necesidad de refrigeración externa. Por ello, va a ser posible aprovechar al máximo la energía de las corrientes calientes al enfriarse, y el valor de necesidad de calentamiento externo coincide con la diferencia entre los valores máximos de calentamiento y refrigeración que había al principio. Se comprobó que este comportamiento se cumplía en todos los casos de estudio. Por tanto, como no hay un excedente de energía externa en el proceso, sino que hay que aportar energía, no fue posible calentar en ningún caso las corrientes de $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ y CH_4/O_2 por encima de 450°C y 25°C , respectivamente.

El principal motivo por el cual hay que aportar energía en la planta es la evaporación del H_2O que se introduce al reformador. Esta energía depende del ratio S/C que se escoja y, tal y como se puede ver en la Figura 4, representa más del 60 % de la necesidad de energía externa de la planta para todos los valores S/C escogidos. Por ello, con el fin de minimizar el aporte de energía externa a la red de intercambiadores de calor y mejorar la eficiencia energética de la planta, se trató de minimizar el valor escogido del ratio S/C.

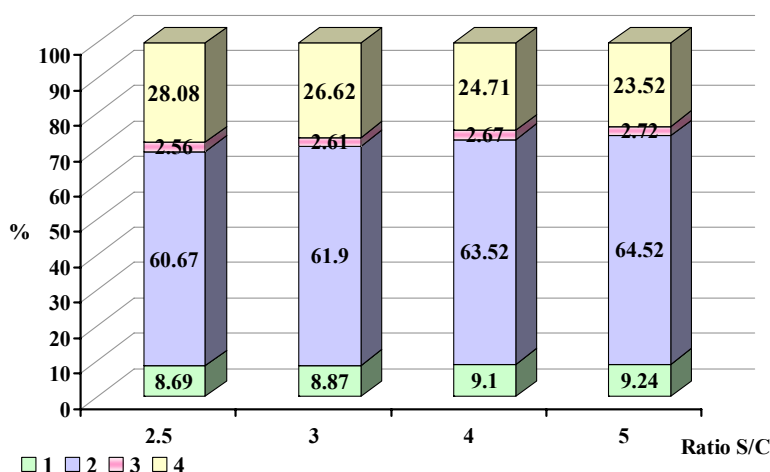


Figura 4. Porcentaje de contribución de cada una de las necesidades de energía de la planta respecto de la necesidad total para los distintos ratios S/C escogidos. Los números 1, 2, 3 y 4 se corresponden con los intercambios de calor de la Figura 3

4. RESULTADOS

A la hora de seleccionar las condiciones de operación óptimas son muchos los aspectos que se analizaron debido a su importancia: producción de H_2 , combustible adicional consumido en el calcinador, O_2 introducido al calcinador (consumo de la Unidad de Separación de Aire correspondiente), energía a retirar/aportar en el reformador y energía externa a aportar en la red de intercambiadores de calor. A partir de estos resultados, se definieron dos rendimientos: Rendimiento térmico a H_2 y Rendimiento neto de la planta, que son los que se explican a continuación. El resto de parámetros no se estudian detalladamente aquí porque al analizar ambos rendimientos se indica cual es su tendencia, y se estudian de forma más detallada en el Anexo 4.

4.1. Rendimiento térmico a H_2

El rendimiento térmico a H_2 se definió como la energía obtenida en forma de H_2 en el reactor de reformado en relación a la energía introducida con el CH_4 tanto en el reformador como en el calcinador. Este rendimiento se calculó de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\eta_{\text{térmico}} = \frac{E_{H_2}}{E_{CH_4 \text{ reformador}} + E_{CH_4 \text{ calcinador}}} \quad \text{Ec. 4-1}$$

A pesar de existir energía adicional en el gas producto del reformador proveniente de la oxidación del CO y del CH_4 , sólo se consideró el H_2 ya que es el producto principal de este proceso y del que interesa maximizar la producción. Por ello, la presencia de estos dos compuestos supone una penalización a este rendimiento térmico. Como ya se comentó en la descripción del modelo de simulación, la base de cálculo tomada fueron 100 MW de CH_4 alimentados al reformador, que se corresponden con el término $E_{CH_4 \text{ reformador}}$ de la Ec. 4-1. Al estar basados en el poder calorífico inferior del CH_4 , la referencia es agua en estado vapor. Por ello, la energía asociada al H_2 (E_{H_2} en la Ec. 4-1) se calculó como la energía liberada en la reacción de oxidación del H_2 a H_2O en estado vapor (242000 kJ/kmol de H_2O formada [15]).

Para analizar la influencia de la recirculación de CaO entre reactores y la cantidad de catalizador en el reactor de reformado, se representa en la Figura 5 el rendimiento térmico a H_2 que se obtiene para distintos valores de CaO/ CH_4 y kg NiO/kg CH_4 , fijado un valor de 3 para el ratio S/C.

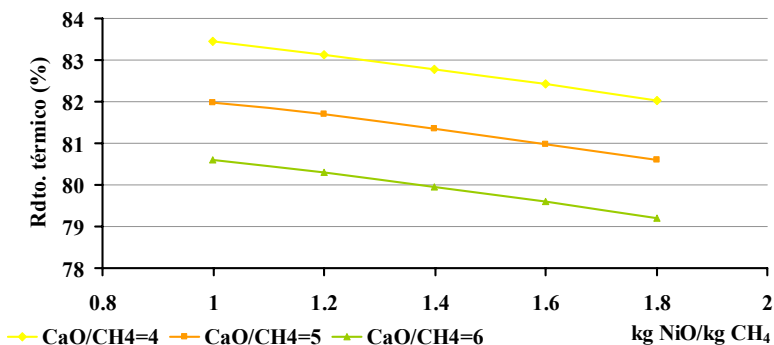


Figura 5. Rendimiento térmico a H₂ para un ratio S/C= 3 fijo, en función de los ratios CaO/CH₄ y kg NiO/kg CH₄

Tal y como se comprueba, para un valor fijo de CaO recirculado entre los reactores, es decir, fijado un valor del ratio CaO/CH₄, el rendimiento disminuye al aumentar la cantidad de catalizador (NiO) que entra al reformador. A pesar de que un aumento en la cantidad de catalizador supone una mayor conversión de CH₄ en este reactor, aumenta en mayor medida la cantidad de H₂ que se consume en la reacción de activación del NiO (Ec. 3-4). Por ese motivo, disminuye la producción de H₂ y, así, el rendimiento térmico a H₂ al disminuir la energía térmica de la corriente gaseosa que abandona el reformador (E_{H_2} en la Ec. 4-1). De este análisis se dedujo que, para maximizar la producción de H₂ en relación al CH₄ introducido, conviene trabajar con bajos valores del ratio kg NiO/kg CH₄, lo que además, reduce el consumo de catalizador en el sistema. Con respecto al CaO recirculado entre los reactores de reformado y de regeneración, se comprueba que el rendimiento térmico a H₂ disminuye al aumentar el ratio CaO/CH₄. El motivo es que, al recircular una mayor cantidad de sorbente entre reactores, es necesario alimentar más cantidad de CH₄ al calcinador para calentar los sólidos procedentes del reformador a 650°C hasta los 900°C a los que opera el calcinador. La energía asociada al H₂ obtenido en el reformador no cambia con el ratio CaO/CH₄ para un valor fijo de kg NiO/kg CH₄. Este hecho se debe a que los valores escogidos para el ratio CaO/CH₄ implican trabajar con una cantidad de CaO en exceso, y la concentración de CO₂ a la salida del reformador siempre es la correspondiente al equilibrio de la reacción de carbonatación (Ec. 3-3) a 650°C. Por tanto, no conviene recircular una alta cantidad de CaO entre los reactores ya que no existen mejoras en cuanto a la producción de H₂ y el rendimiento térmico a H₂ disminuye. A la vista de la Figura 5 se comprueba que el máximo valor de rendimiento térmico a H₂ es 83.5 %, que se alcanza operando con un ratio CaO/CH₄ de 4 y 1 kg NiO/kg CH₄ para un ratio S/C de 3. Este es un valor de rendimiento bastante bueno si se compara con el rendimiento que

se obtiene para las tecnologías actuales de producción de gas de síntesis como la oxidación parcial, el reformado auto-térmico o el reformado de hidrocarburos ligeros, que cuentan con unos rendimientos en torno al 76 % (basado en el poder calorífico inferior) [2, 12].

Para analizar la influencia de la cantidad de vapor que se introduce en el reactor de reformado, se representa en la Figura 6 el rendimiento térmico a H_2 que se obtiene para distintos valores del ratio S/C, en función del cociente kg NiO/kg CH_4 y un valor fijo de CaO/CH_4 de 4. Se comprueba que, cuanto mayor es la cantidad de vapor que se introduce en el reformador, el rendimiento térmico a H_2 aumenta ya que aumenta la producción de H_2 al aumentar la conversión de CH_4 . Sin embargo, como ya se ha visto en el apartado anterior, la cantidad de vapor que se introduce en el reformador, determina necesidad externa de calentamiento del proceso y, por tanto, va a penalizar el rendimiento térmico neto de la planta, que se analiza a continuación.

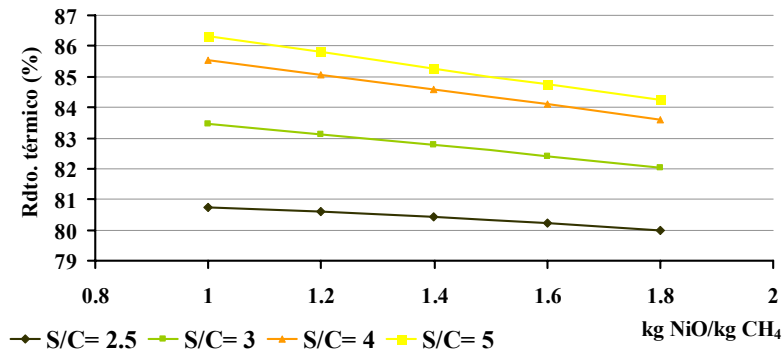


Figura 6. Rendimiento térmico a H_2 para un ratio $CaO/CH_4 = 4$ fijo, en función de los ratios S/C y kg NiO/kg CH_4

4.2. Rendimiento térmico neto de la planta

El rendimiento térmico neto de la planta se definió de forma análoga al rendimiento térmico a H_2 , pero teniendo en cuenta que en la planta existen otros consumos de energía térmica derivados de la Unidad de Separación de Aire (ASU) y de la necesidad externa de calentamiento del proceso. La ecuación de cálculo de este rendimiento térmico neto es la siguiente:

$$\eta_{\text{neto}} = \frac{E_{H_2}}{E_{CH_4 \text{ reformador}} + E_{CH_4 \text{ calcinador}} + E_{ASU} + E_{\text{pinch}}} \quad \text{Ec. 4- 2}$$

E_{ASU} es la energía térmica asociada al consumo eléctrico de la ASU que se necesita para producir el O_2 alimentado al calcinador. Para calcularla se consideró un consumo específico de electricidad de 220 kWh/t O_2 producido [2] y se consideró un

rendimiento eléctrico medio de la energía de la red en España del 40 %². E_{pinch} es la energía externa que hay que aportar a la red de intercambiadores de calor en cada caso, y que se calcula con el método Pinch tal y como se ha explicado en el apartado anterior.

La definición de este rendimiento engloba todos los consumos energéticos del esquema de simulación que se implementó en Aspen HYSYS. Por ello, se consideró que la optimización energética del proceso pasaba por determinar las condiciones de operación que, cumpliendo con las restricciones impuestas por las pérdidas de calor por radiación y convección en el reactor de reformado, maximizaban el rendimiento térmico neto de la planta.

Al representar conjuntamente los resultados de rendimiento térmico neto de la planta en función del ratio S/C, para los distintos valores del ratio kg NiO/kg CH₄ y fijado un valor de CaO/CH₄ de 4, se obtiene la Figura 7. Se comprobó que si se representaba este rendimiento térmico neto para los distintos valores del ratio CaO/CH₄ (manteniendo un valor fijo de kg NiO/kg CH₄), la gráfica presentaba la misma tendencia que al hacerlo en función del ratio kg NiO/kg CH₄.

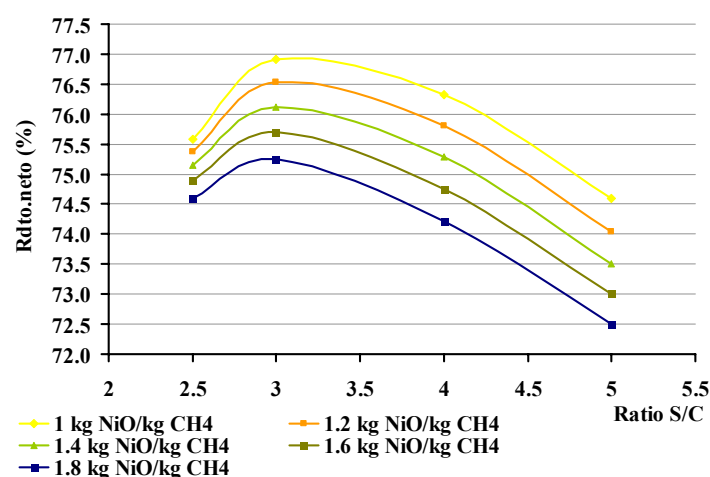


Figura 7. Rendimiento térmico neto de la planta para un ratio CaO/CH₄ de 4 fijo, en función de los ratios S/C y kg NiO/kg CH₄

A la vista de la figura se observa que, existe un valor máximo de rendimiento térmico neto para un valor S/C de 3 independientemente del valor que tome el cociente kg NiO/kg CH₄. Para ratios S/C inferiores a 3, el rendimiento térmico neto de la planta disminuye ya que, a pesar de contar con bajos consumos de CH₄ y O₂ en el calcinador y una menor necesidad de aporte externo de energía, disminuye de forma importante la producción de H₂ en el reformador. Por contra, para valores del ratio S/C por encima de 3 también se produce una disminución del rendimiento térmico neto ya que, a pesar de

² Red Eléctrica Española (www.ree.es)

tener una elevada producción de H_2 , existe un alto consumo de energía asociada a la ASU y al CH_4 adicional, y, sobretodo, una gran necesidad externa de energía al tener que evaporar una gran cantidad de H_2O .

Si nos fijamos en los valores de rendimiento térmico neto que se obtienen para un valor del ratio S/C de 3 (representados en la Figura 8), se puede comprobar que los mayores valores de rendimiento térmico neto se obtienen con los menores valores de los ratios CaO/CH_4 y $kg\ NiO/kg\ CH_4$, debido a que la producción de H_2 es máxima y el consumo de CH_4 adicional mínimo. Sin embargo, teniendo en cuenta que las pérdidas de calor por radiación y convección en el reformador obligan a que la energía a retirar en el reformador se encuentre en torno a 2 MW, los valores de los ratios CaO/CH_4 y $kg\ NiO/kg\ CH_4$ marcados con la línea de puntos en la Figura 8, deben despreciarse ya que la energía a retirar está por debajo a ese valor. Sin tener en cuenta estos puntos, las condiciones de operación que mejor rendimiento térmico neto presentan son: (1) $CaO/CH_4=4$ y $1.6\ kg\ NiO/kg\ CH_4$ y (2) $CaO/CH_4=5$ y $1\ kg\ NiO/kg\ CH_4$. Para ambas opciones, el rendimiento térmico neto de la planta es el mismo, sin embargo, la opción (1) requiere un 60 % más de catalizador a la entrada del reformador y cuenta con una menor producción de H_2 . Por ello, se consideró que los valores: CaO/CH_4 de 5, $1\ kg\ NiO/kg\ CH_4$ y un valor S/C de 3, eran los que se correspondían con las condiciones de operación óptimas ya que maximizaban el rendimiento térmico neto de la planta, cumpliendo las restricciones impuestas por las pérdidas de calor por radiación y convección en el reactor de reformado, permitían trabajar con un menor consumo de catalizador y maximizaban la producción de H_2 en el reformador. Para estas condiciones óptimas, el rendimiento térmico neto de la planta de reformado es de 75.6 %.

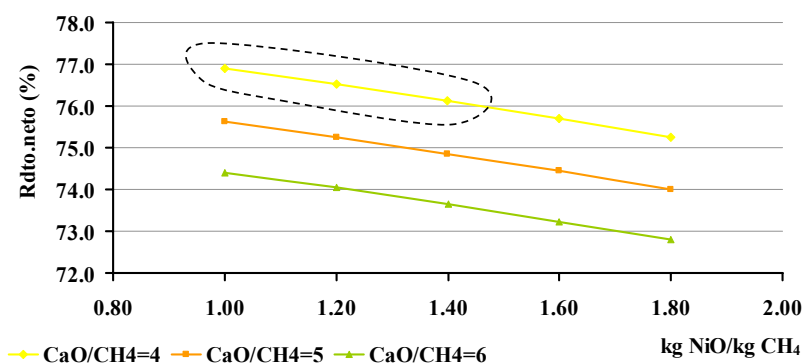


Figura 8. Rendimiento térmico neto de la planta para un valor S/C de 3 fijo, en función de los ratios CaO/CH_4 y $kg\ NiO/kg\ CH_4$. La línea de puntos señala las condiciones de operación para las que la energía a retirar del reformador está por debajo de 2 MW

4.3. Red de intercambio de calor para las condiciones óptimas

Para las condiciones óptimas de la planta, se diseñó la red de intercambiadores de calor que se puede ver en la Figura 9. Aunque el procedimiento y las consideraciones adicionales que se tuvieron en cuenta para su diseño se explican con detalle en el Anexo 5, cabe citar aquí que el objetivo que se persiguió con el diseño de esta red fue localizar el aporte externo de energía en un solo equipo. En concreto, en evaporar una parte del H_2O que entra al reformador junto con el CH_4 . Mediante la disposición de corrientes indicada en dicha figura y tras realizar los cálculos necesarios, se determinó que era posible evaporar hasta un 68.4 % del H_2O que entra al reformador, aprovechando al máximo el enfriamiento de las corrientes gaseosas del reformador y del calcinador y de la purga de sólidos. De esta forma, las corrientes de salida de la planta se encontrarían a 80°C , mientras que la alimentación de CH_4 y O_2 en el calcinador, así como el aporte de CaCO_3 y de catalizador, se realizarían a 25°C . En el caso de que la planta necesitase implementar una unidad PSA (*Pressure Swing Adsorption*) para la purificación de la corriente de H_2 obtenida, una de las opciones que podrían plantearse sería quemar una parte del rechazo para aportar la energía necesaria en la red de intercambiadores de calor.

Desde el punto de vista teórico, la red de intercambiadores de calor propuesta es válida, ya que la necesidad externa de energía de la red coincide con el valor calculado por la tabla problema según la metodología Pinch. Sin embargo, será el análisis económico el que determine la validez del diseño propuesto teniendo en cuenta el número de intercambiadores de calor necesarios, así como la superficie de intercambio y los materiales necesarios en dichos equipos.

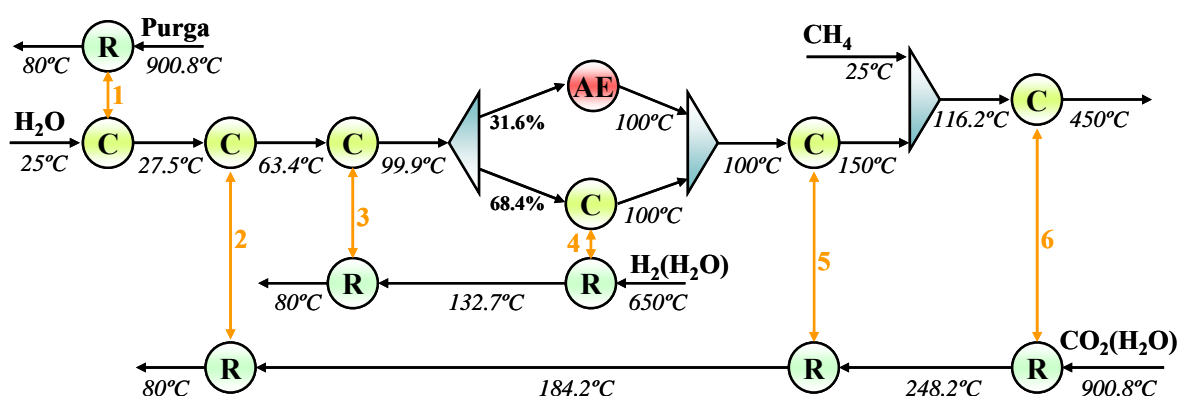


Figura 9. Red de intercambiadores de calor para las condiciones de operación óptimas. AE: Aporte Externo; R: Refrigeración, C: Calentamiento

4.4. Comparación con el reformado de metano tradicional

Una vez seleccionadas las condiciones óptimas de operación para la planta de reformado de CH_4 con captura in situ de CO_2 , y diseñada su red de intercambiadores de calor, se realizó una comparación con el proceso de reformado de CH_4 tradicional, en términos de eficiencia neta, rendimiento térmico a H_2 , CO_2 capturado y pureza de H_2 obtenida. Para el cálculo de estos parámetros en el reformado tradicional se tomaron como referencia los datos publicados en [12] sobre una simulación realizada en Aspen HYSYS de este proceso. En esta planta de referencia se considera un reactor de reformado en el que se quema CH_4 adicional y el rechazo de la unidad PSA para proporcionar la energía del reformado, así como para precalentar las corrientes de entrada. El reformador opera con un ratio S/C de 2.3 a 920°C y 25 bar, que son las condiciones de operación típicas del reformado tradicional [16]. Se considera un 80 % de captura del CO_2 de los gases de combustión del reformador mediante una torre de absorción con aminas, de forma que, a la salida de la torre de desorción la corriente de CO_2 tiene un 97.99 % de pureza. A la unidad PSA se alimenta una corriente con un 76.87 % de H_2 , a 30°C y 25 bar, en donde se recupera un 90 % del H_2 alimentado con un 99.9 % de pureza. No se considera pérdida de carga en ninguno de los equipos. Bajo estas condiciones de operación, a partir de los datos publicados en [12], se calculó un rendimiento térmico a H_2 y un rendimiento térmico neto análogos a los calculados mediante las ecuaciones 4-1 y 4-2, teniendo en cuenta un rendimiento eléctrico medio del 40 % para calcular el consumo térmico equivalente de los consumos eléctricos de la planta (al igual que se hizo para el consumo de la ASU en apartados anteriores). El valor obtenido para estos rendimientos junto con el resto de parámetros finales que se van a comparar para la planta de reformado tradicional, se recogen en la Tabla 5.

Para el modelo de simulación desarrollado en este trabajo, las condiciones óptimas de operación del reformador eran: 650°C , 1 atm, un ratio S/C de 3, un ratio CaO/CH_4 de 5 y 1 kg $\text{NiO}/\text{kg CH}_4$. El reformador opera de forma adiabática, sin necesidad de quemar CH_4 adicional, al aportar la energía para el reformado la reacción del CO_2 con el CaO . Con el fin de llevar a cabo la comparación con el reformado tradicional en igualdad de condiciones, se implementaron en el modelo de simulación los siguientes equipos (la corriente enriquecida en H_2 a 80°C va pasando por ellos en el mismo orden en el que se citan):

① Dos **condensadores de H₂O** que eliminan el H₂O de las corrientes gaseosas enriquecidas en H₂ y CO₂ obtenidas en el reformador y el calcinador, respectivamente. La operación de estos condensadores es a 1 bar y 30°C, y se elimina todo el H₂O presente en los gases. A la salida del condensador, la corriente de CO₂ tenía un 95.4 % de pureza y la corriente de H₂ un 95.3 %, siendo las principales impurezas de esta corriente CO y CO₂.

② **Compresor de H₂** para llevar a la corriente de H₂ que abandona el condensador a 30°C hasta la presión de 25 bar. Este compresor se diseñó en 4 etapas con enfriamiento intermedio a 30°C y una relación de compresión intermedia de 2.24 [19]. La explicación más detallada del diseño de este compresor se recoge en el Anexo 6. El consumo eléctrico obtenido para el compresor de la corriente de H₂ fue 5312.4 kW. El consumo térmico equivalente (suponiendo un 40 % de rendimiento eléctrico medio) penaliza el rendimiento térmico neto obtenido anteriormente (75.6 %) al incluir un consumo de energía adicional en el denominador de la ecuación 4-2.

③ **Unidad de purificación PSA** de la que se obtiene un producto con un 99.9 % de pureza. La relación entre la presión de entrada y la presión del rechazo es 25:1, lo que significa que el rechazo sale a presión atmosférica. Bajo estas condiciones, el porcentaje de recuperación de H₂ es del 90 % [20]. Al perder un 10 % del H₂ de la corriente, la energía térmica asociada al producto disminuye (E_{H_2} en la ecuación 4-2). Al tener un mayor porcentaje de H₂ a la entrada de la unidad PSA, el número de unidades de adsorción o su tamaño se reducen con respecto de la unidad PSA que se necesita en el reformado tradicional, y el consiguiente coste de inversión también se ve reducido. No obstante, para estar en igualdad de condiciones con respecto del caso de reformado tradicional tomado como referencia, se consideró que en el calcinador se quemaba el rechazo de la unidad PSA lo que supuso una disminución en el consumo de CH₄ adicional en dicho equipo. La energía térmica contenida en el rechazo de la unidad PSA era de 17 MW (basada en el poder calorífico inferior de dicha corriente), y se descontó del consumo de energía en el calcinador en las expresiones de cálculo de ambos rendimientos.

Finalmente, el CO₂ capturado en el proceso es el que sale con el gas del calcinador, y se calculó aplicando la siguiente expresión:

$$\text{CO}_2 \text{ Capturado} = \frac{\text{Moles de CO}_2 \text{ que salen del calcinador}}{\text{Moles de C que entran a la planta}} \quad \text{Ec. 4- 3}$$

Teniendo en cuenta el consumo de energía térmica asociado al compresor, y la reducción en la energía térmica de la corriente de H_2 obtenida y en el consumo de CH_4 adicional en el calcinador al implementar la unidad de purificación PSA, se obtuvo un rendimiento térmico neto de 69.9 %. Tal y como se comprueba en los resultados de la Tabla 5, este valor de rendimiento térmico neto se encuentra ligeramente por encima del rendimiento obtenido para el reformado tradicional, con la gran diferencia de que se tiene un 100 % de CO_2 capturado frente al 80 % en el caso de referencia.

Para el rendimiento térmico a H_2 en la planta de reformado catalítico tradicional, se obtuvo un valor de 71.7 % aplicando la correspondiente expresión (Ec. 4-1), en función de los datos publicados en [12]. Este valor es bastante inferior al obtenido para la planta de reformado con captura in situ de CO_2 (84.8 %) lo que pone de manifiesto que, a pesar de la energía necesaria en la etapa de regeneración del sorbente, el consumo de energía que se necesita en este proceso de reformado con captura de CO_2 es casi un 20 % inferior a la necesaria en el proceso de reformado tradicional [4, 5, 8, 11].

| | Reformado CH_4 tradicional [12] | Resultados de la simulación (incluyendo compresor de H_2 y PSA) |
|---|---|---|
| Pureza de H_2 | 99.9 % | 99.9 % |
| CO_2 capturado | 80.0 % | 100.0 % |
| Rdto. térmico a H_2 | 71.7 % | 84.8 % |
| Rdto. neto | 69.3 % | 69.9 % |

Tabla 5. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo y los publicados en bibliografía para el reformado de CH_4 tradicional [12]

Finalmente resaltar que, aun en el caso de no incluir una unidad de purificación PSA en el proceso de reformado con captura in situ de CO_2 , existen aplicaciones en las que la pureza de H_2 que se obtiene (95.3 %) es adecuada (por ejemplo, para producción de calor o de electricidad en turbinas de gas) [2].

5. CONCLUSIONES. TRABAJO FUTURO

En este trabajo se ha estudiado el proceso de reformado de CH_4 con captura in situ de CO_2 con CaO para producción de H_2 , mediante el desarrollo de un modelo de simulación en Aspen HYSYS de una planta de estas características. Llevando a cabo un estudio energético del modelo en función de los ratios S/C, CaO/CH_4 y $\text{kg NiO}/\text{kg CH}_4$, se determinó que las mejores condiciones de operación del modelo se correspondían con un ratio S/C de 3, un ratio CaO/CH_4 de 5 y 1 $\text{kg NiO}/\text{kg CH}_4$. Estas condiciones son las que permiten maximizar el rendimiento térmico neto de la planta, cumpliendo las restricciones impuestas por las pérdidas de calor por radiación y convección en el reformador, al mismo tiempo que permiten trabajar con un menor consumo de catalizador y maximizar la producción de H_2 . Bajo estas condiciones óptimas, el rendimiento térmico neto de la planta de reformado ha sido de 75.6 %, obteniéndose una corriente de H_2 con una pureza del 95.3 % (base seca) y con un 86.8 % de CO_2 capturado.

A lo largo de los resultados expuestos en este trabajo, se ha podido demostrar que en el proceso de reformado de CH_4 con captura in situ de CO_2 , es posible obtener una corriente de H_2 con una pureza muy elevada mediante un proceso más simplificado, con menos unidades de operación y un menor número de catalizadores, que en el proceso de reformado de CH_4 tradicional. No obstante, estos resultados han sido obtenidos al considerar que el reactor de reformado opera en condiciones de equilibrio. A escala comercial, la conversión real que se alcance dependerá de factores como el tamaño de reactor, las cinéticas de captura de CO_2 o la capacidad de retención del sorbente que se emplee. También es importante resaltar que, al integrar el proceso de captura de CO_2 con CaO en la unidad de reformado, se reduce de forma drástica la necesidad de energía externa en dicho reactor, que se convierte prácticamente en adiabático.

Se ha podido comprobar que el consumo de vapor en el reformador es uno de los principales factores que penalizan el rendimiento neto. Por ello, pensando en la implantación de este proceso a escala comercial, se podría pensar en el acoplamiento de este proceso a una planta de cogeneración que suministre el vapor necesario en el reformador y la electricidad necesaria para la ASU y el compresor de H_2 . El diseño de la planta de cogeneración que sería necesaria es uno de los trabajos futuros que podrían emprenderse a partir de los resultados aquí expuestos. También sería interesante estudiar el efecto de introducir vapor en el calcinador para disminuir la presión parcial

de CO₂, y así poder reducir la temperatura o aumentar la presión en la etapa de regeneración, desde el punto de vista de los consumos adicionales de energía, y por tanto en el rendimiento térmico neto del proceso. La reducción de la temperatura de calcinación sería ventajosa desde el punto de vista del sorbente, al disminuir la sinterización con los ciclos, mientras que el aumento de la presión implicaría poder trabajar a presión en el reformador y se reduciría el trabajo posterior de compresión de H₂.

6. REFERENCIAS

- [1] Elvers, B.; Hawkins, S.; Ravenscroft, M.; Schulz, G. 1989. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Quinta Edición. Weinheim (Alemania), VCH Verlagsgesellschaft mbH. Volumen A13 (ISBN 3-527-20113-0)
- [2] Metz, B.; Davidson, O.; de Coninck, H.; Loos, M.; Meyer, L. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press. 2005
- [3] Rostrup-Nielsen, T. Manufacture of hydrogen. Catalysis Today. 2005, 106: 293-296
- [4] Harrison, D.P. Sorption-Enhanced Hydrogen Production: A Review. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2008, 47: 6486-6501
- [5] Balasubramanian, B.; López-Ortiz, A.; Kaytakoglu, S.; Harrison, D.P. Hydrogen from methane in a single-step process. Chemical Engineering Science. 1999, 54: 3543-3552
- [6] Williams, R. Hydrogen Production. U.S. Patent 1, 938, 202. 1933
- [7] Han, C.; Harrison, D.P. Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen. Chemical Engineering Science. 1994, 49 (24B): 5875-5883
- [8] López-Ortiz, A.; Harrison, D.P. Hydrogen Production Using Sorption-Enhanced Reaction. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2001, 40: 5102-5109
- [9] Yi, K.B.; Harrison, D.P. Low-Pressure Sorption Enhanced Hydrogen Production. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2005, 44: 1665-1669
- [10] Johnsen, K.; Ryu, H.J.; Grace, J.R.; Lim, C.J. Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as CO₂-acceptor. Chemical Engineering Science. 2006, 61: 1195-1202
- [11] Harrison, D.P. Calcium enhanced hydrogen production with CO₂ capture. Energy Procedia. 2009, 1: 675-681
- [12] Ochoa-Fernández, E.; Haugen, G.; Zhao, T.; Rønning, M.; Aartun, I.; Børresen, B.; Rytter, E.; Rønnekleiv, M.; Chen, D. Process design simulation of H₂ production by

sorption enhanced reforming: evaluation of potential CO₂ acceptors. Green Chemistry. 2007, 9: 654-662

[13] Reijers, H.T.J.; Van Beurden, P.; Elzinga, G.D.; Kluiters, S.C.A.; Dijkstra, J.W.; Van den Brick, R.W. A New Route for Hydrogen Production with Simultaneous CO₂ Capture, presentado en 16th World Hydrogen Energy Conference, Lyon (Francia), Junio de 2006

[14] Mastin, J.; Meyer, J. Novel Calcium-based regenerative sorbents for high-temperature CO₂ capture, presentado en High Temperature Solid Looping Cycles Network, Oviedo (España), 15-17 Septiembre 2009

[15] Perry, R.H.; Green, D.W.; Maloney, J.O. 1992. Perry; Manual del Ingeniero Químico. Sexta Edición (Tercera Edición en español). México, McGraw-Hill. Tomo 1 (ISBN 970-10-0012-9)

[16] Rostrup-Nielsen, J.R.; Sehested, J.; Nørskov, J.K. Hydrogen and Synthesis Gas by Steam and CO₂ Reforming. Advanced Catalysis. 2002, 47: 65-139

[17] Nsakala, N.; Liljedahl, G.N.; Turek D.G. Commercialization development of oxygen fired CFB for greenhouse gas control (PPL Report No. PPL-07-CT-20), U.S. Department of Energy, Pittsburgh 2007

[18] Barker, R. Reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 1973, 23: 733-74

[19] Coulson, J.M.; Richardson, J.F. 1977. Chemical Engineering. Tercera Edición. Pergamon Press Ltd. Volumen 1 (ISBN: 0-08-020614-X)

[20] Stöcker, J.; Whysall, M.; Miller, G.Q. 30 Years of PSA Technology for Hydrogen Purification, www.uop.com/objects/30YrsPSATechHydPurif.pdf