



**Trabajo Fin de Máster**

**Curso 2009/10**

# **OPTIMIZACIÓN ENERGÉTICA DEL PROCESO DE REFORMADO DE METANO CON CAPTURA IN SITU DE CO<sub>2</sub>**

**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**



## TABLA DE CONTENIDOS

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

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

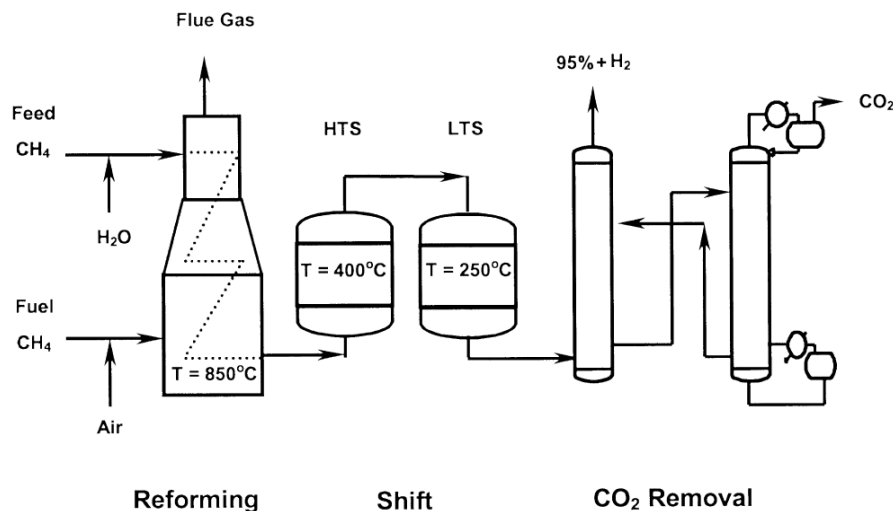
# ANEXO 1.

## Producción de H<sub>2</sub>

Este anexo se describen, con más detalle que en la memoria, las tecnologías de producción de H<sub>2</sub> a las que se hace mención: el reformado catalítico de CH<sub>4</sub> con vapor y el reformado de CH<sub>4</sub> con captura in situ de CO<sub>2</sub> mediante CaO, que es la tecnología en la que se centra éste trabajo. Al final del anexo, se comparan ambas tecnologías destacando las ventajas e inconvenientes de cada una.

### A1.1. Reformado catalítico de CH<sub>4</sub> con vapor

El reformado catalítico de CH<sub>4</sub> con vapor de agua (conocido como *Steam Methane Reforming*, SMR) es el proceso de producción de H<sub>2</sub> más extendido en todo el mundo, y permite obtener una corriente con una pureza superior al 95 % de H<sub>2</sub> tras las correspondientes etapas de purificación [5]. En la Figura A1.1 puede verse un esquema simplificado de este proceso.



**Figura A1.1.** Diagrama simplificado del proceso convencional de reformado de metano con vapor [5]

La primera de las etapas es el reformado (*Reforming* en la Figura A1.1). En esta etapa, el CH<sub>4</sub> y el vapor de agua reaccionan para formar H<sub>2</sub> y CO mediante la siguiente reacción de reformado:



Esta reacción se lleva a cabo a temperaturas muy elevadas (entre 800-900°C) y a una presión entre 15 y 30 bar. La mezcla CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O entra al reformado ligeramente precalentada (aproximadamente a 500°C), y termina de calentarse en el interior del

reactor hasta la temperatura de reacción. El reformado es una etapa muy endotérmica que va a requerir de una gran cantidad de energía externa. Por ello, la reacción se lleva a cabo en el interior de un reactor tubular que se encuentra localizado en el interior de un combustor que suministra la energía necesaria para el proceso. Habitualmente, la energía procede de la combustión de parte del gas producto que se obtiene en la etapa de purificación o bien de CH<sub>4</sub> adicional. El reformado ocurre en el interior de los tubos del reactor sobre un catalizador de níquel (suele contener un 15-25 % (en peso) de NiO sobre alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)), que se encuentra depositado en la pared del tubo. A la salida de este reactor se tiene H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> sin reaccionar [1- 4].

En una segunda etapa (*Shift* en la Figura A1.1), el CO reacciona con el H<sub>2</sub>O presente en el gas para formar H<sub>2</sub> adicional, de acuerdo con la siguiente reacción de desplazamiento o reacción *shift*:



Esta reacción exotérmica ocurre en el reactor de reformado en pequeña proporción, lo que explica la presencia de CO<sub>2</sub> a la salida del reformado. Tradicionalmente se han usado dos reactores *shift* a distinta temperatura con el fin de reducir la concentración de CO en el gas por debajo de un 0.2-0.3 % (base húmeda) [1, 2]. La primera etapa ocurre a alta temperatura (350-400°C) en presencia de un catalizador de óxidos de hierro y cromo, y le sigue una segunda etapa de menor temperatura (200°C) sobre un catalizador de cobre-zinc, que sirve para aumentar la conversión del CO. A la salida de la segunda etapa *shift* se tiene una composición típica de 76 % H<sub>2</sub>, 17 % CO<sub>2</sub>, 4 % CH<sub>4</sub> y 3 % CO (en base seca) [4].

A pesar de ser exotérmica, la reacción *shift* no produce energía que sea posible integrar en el reformado puesto que es un proceso que ocurre a menor temperatura. Habitualmente los dos reactores *shift* son adiabáticos, y la mezcla reactiva experimenta un calentamiento a su paso. Por ello, suelen existir etapas intermedias de enfriamiento entre las etapas *shift*, que sirven para precalentar la alimentación de CH<sub>4</sub> al reformado. El gas que sale del reformado a temperaturas en torno a los 850°C, y que tiene que enfriarse hasta aproximadamente 350°C antes de la siguiente etapa, se introduce en una caldera de recuperación para producir parte del vapor que se introduce con el CH<sub>4</sub> como alimentación [1].

Del equilibrio de las reacciones de reformado y de ajuste (Ec. A1-1 y Ec.A1-2) depende la producción de H<sub>2</sub>, que se va a conseguir maximizar con bajas presiones, altas temperaturas en el reformado y elevado exceso de vapor de agua. La cantidad de

vapor a añadir a la alimentación se cuantifica mediante el ratio S/C, que representa los moles de vapor introducidos por cada mol de carbono contenido en la corriente de hidrocarburos. Este ratio toma valores entre 2.5-6 dependiendo de la alimentación y de las condiciones de optimización del proceso. Valores altos del ratio S/C favorecen la formación de  $H_2$ , al mismo tiempo que evitan la desactivación del catalizador por deposición de carbono, que se encuentra favorecida a valores bajos del ratio S/C. Sin embargo, existe una limitación en cuanto a la máxima cantidad de vapor que se puede introducir, tanto desde el punto de vista de penalización energética, puesto que se trata de vapor que no va a producir potencia, como económica, puesto que el coste de inversión se dispara. Cuando la alimentación es gas natural, suele ser habitual trabajar con ratios S/C en torno a 2.5-5 [1, 4, 16].

Es importante destacar la desactivación del catalizador de reformado por la presencia de determinados agentes contaminantes en los gases que entran al reformador (arsénico, cobre, vanadio, plomo,...). En particular, el azufre afecta de forma drástica a la actividad del catalizador, aunque sea en muy baja concentración, por lo que suele ser habitual emplear sistemas de desulfuración previos basados en carbones activados como adsorbentes a temperatura ambiente. Sin embargo, estos sistemas suelen tener distinta eficiencia según el compuesto de azufre a separar y, por eso, hoy en día se emplean óxidos de zinc a 350-400°C como sistemas de desulfuración [1, 16].

#### *Purificación de la corriente de $H_2$*

Con el fin de poder emplear la corriente enriquecida en  $H_2$  como combustible libre de carbono en la cámara de combustión de una turbina de gas o en una pila de combustible, es necesario un proceso de purificación que elimine, fundamentalmente,  $CO_2$ . Existen diferentes métodos de limpieza en función de la pureza de  $H_2$  deseada para su aplicación posterior.

Cuando se busca una corriente de  $H_2$  de muy elevada pureza (> 99.9 %) se acude a un sistema de adsorción PSA (*Pressure Swing Adsorption*), en el que múltiples lechos empaquetados, que contienen alúmina, zeolitas o carbón activado, adsorben las distintas impurezas que contiene la corriente gaseosa. Suele ser muy común prescindir de la segunda etapa *shift* cuando se trabaja con esta tecnología PSA como purificación. Sin embargo, esta tecnología tiene el inconveniente de retener hasta un 20 % del  $H_2$ , que se pierde durante la limpieza de los lechos [4, 5].

Otra posibilidad de limpieza consiste en emplear una disolución de monoetanolamina (MEA) en un absorbedor húmedo o *scrubber*. El CO<sub>2</sub> reacciona con la MEA formando un complejo MEA-CO<sub>2</sub>, que se descompone en una etapa posterior (*stripper*) añadiendo vapor de agua para producir una corriente rica en CO<sub>2</sub> y regenerar la amina. Cuando se emplea este método de limpieza de gases, suele ser habitual una etapa posterior de metanación (reacción de CO con H<sub>2</sub>, inversa Reacción A1- 1) o de oxidación preferencial (PROX) para reducir el contenido de CO de los gases. Finalmente se consigue obtener una corriente con una pureza del 95 % en H<sub>2</sub>, que contiene trazas de CO. Este ha sido el método tradicional de purificación de la corriente de H<sub>2</sub> obtenida en el reformado catalítico con vapor, y es el que se corresponde con la representación de la Figura A1.1. No obstante, en la actualidad el sistema de purificación mediante una unidad PSA está más extendido, ya que simplifica mucho más el proceso al necesitar un menor número de equipos y está mejor optimizado con las condiciones del reformado catalítico [20].

Durante los últimos años, han surgido muchos procesos para mejorar la producción y la pureza del H<sub>2</sub> obtenido mediante reformado, como por ejemplo los reactores de membrana, que separan el H<sub>2</sub> conforme se forma para favorecer los equilibrios hacia la conversión del CH<sub>4</sub>. Entre estas tecnologías emergentes se encuentra el reformado con vapor en presencia de sorbentes cálcicos (*Sorption Enhanced Reforming* o SER), que es la tecnologías en la que se centra este trabajo y que se explica a continuación.

## A1.2. Reformado con captura in situ de CO<sub>2</sub>

Este proceso de reformado propone introducir un sorbente cálcico en el reactor de reformado junto con el catalizador de níquel, de tal forma que la reacción de reformado (Ec. A1- 1), la reacción *shift* (Ec. A1- 2) y la separación del CO<sub>2</sub> ocurren en una sola etapa. Al eliminar el CO<sub>2</sub> de la fase gas, los límites del equilibrio de las reacciones de reformado y *shift* se desplazan, y es posible obtener un producto gaseoso con más de un 97 % de H<sub>2</sub> (en base seca) en una sola etapa [4, 5, 8- 11].

Conjuntamente a las reacciones de reformado y *shift* anteriores, ocurre la de eliminación del CO<sub>2</sub> por reacción con el CaO:

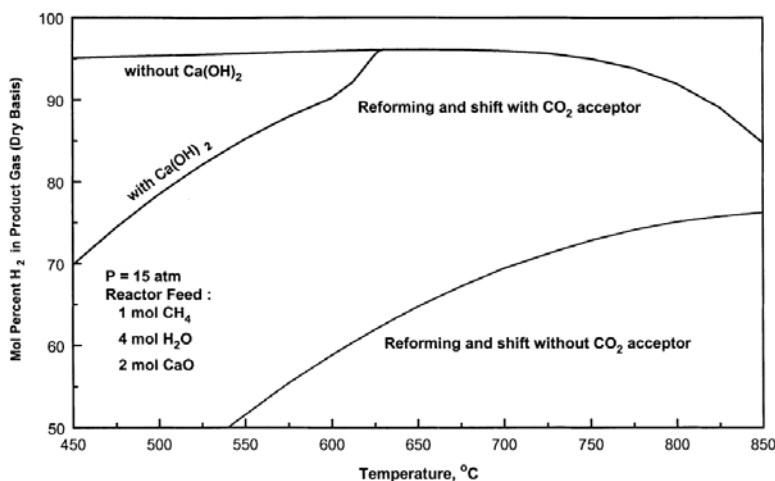


Tal y como se comprueba si se combinan las tres reacciones, la energía liberada en la retención del CO<sub>2</sub> reduce drásticamente el aporte de energía externa en el reactor



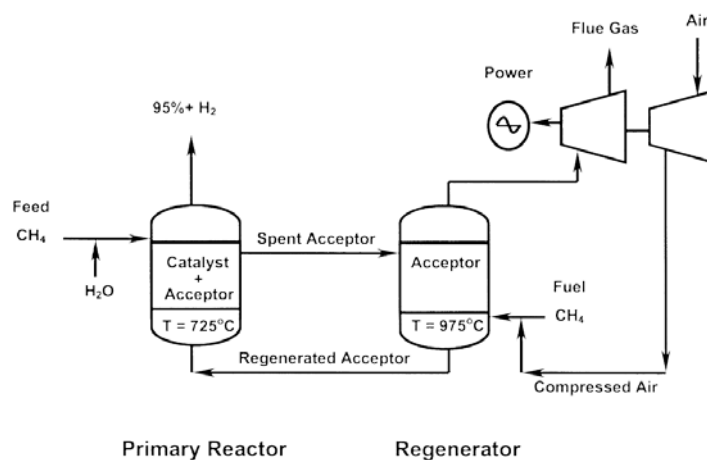
de reformado, consiguiéndose un reactor prácticamente adiabático. Además, al retener el  $CO_2$  formado, los equilibrios de las diversas reacciones químicas implicadas se desplazan hacia la formación de productos y la temperatura necesaria va a ser menor que en el proceso tradicional de reformado (en torno a los 600-650°C). Al mismo tiempo, al llevar a cabo el reformado y la absorción del  $CO_2$  en el mismo reactor, se reduce el número de etapas necesarias y no se necesitan catalizadores para la reacción *shift*.

La Figura A1.2 muestra una gráfica que compara el porcentaje de  $H_2$  en fase gas en las etapas de reformado y *shift* en ausencia de un sorbente cálcico y cuando se introduce dicho sorbente en la misma etapa, para una presión de 15 atm y un ratio S/C de 4. Se comprueba como en el reformado tradicional (*Reforming and shift without  $CO_2$  acceptor* en la Figura A1.2), el porcentaje de  $H_2$  en el gas aumenta con la temperatura, hasta alcanzar un máximo del 76 % (base seca) a 850°C. Sin embargo, en presencia de un sorbente cálcico, existen 2 comportamientos diferenciados en función de si se permite la formación de hidróxido de calcio ( $Ca(OH)_2$ ) o no. La línea inferior (*with  $Ca(OH)_2$*  en la Figura A1.2) representa las condiciones de operación en las que tanto el  $CaCO_3$  como el  $Ca(OH)_2$  se forman, mientras que en la línea superior, el hidróxido no se forma. Tal y como puede verse, a partir de 600-630°C, ambas líneas convergen debido a que por encima de esa temperatura el  $Ca(OH)_2$  se descompone. Este hecho es muy importante a la hora de seleccionar la temperatura adecuada del reformado, puesto que la formación de  $Ca(OH)_2$  va a suponer un consumo de vapor de agua y perjudica a la formación de  $H_2$ . El máximo de  $H_2$  se encuentra en torno a un 97 % (base seca), que se alcanza a 650°C. No obstante, se comprueba que existe un rango de temperaturas por debajo de 750°C, para las cuales la pureza del  $H_2$  es igual o superior al 95 % (base seca).



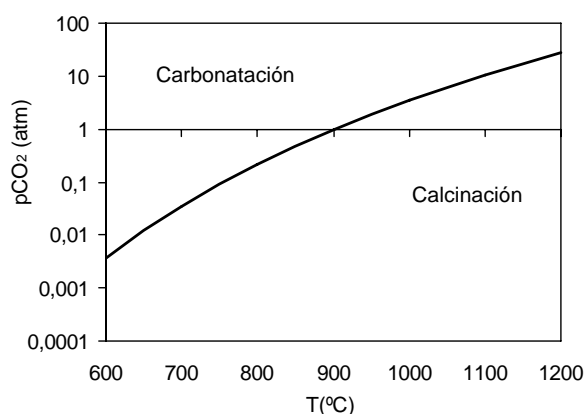
**Figura A1.2.** Fracción molar de  $H_2$  en el equilibrio en función de la temperatura con y sin sorbente de  $CO_2$  [5]

En un proceso comercial, el sorbente cálcico debe ser regenerado a la salida del reformado con el fin de que pueda emplearse a lo largo de múltiples ciclos de carbonatación-regeneración. Esta etapa de regeneración (inversa de la Ec. A1- 3) se lleva a cabo en un reactor adiabático en el cual se realiza un aporte de energía mediante la combustión de combustible adicional. Con el fin de que a la salida de la etapa de regeneración la corriente esté lo más concentrada posible en  $CO_2$ , se plantea que dicho combustible adicional se queme con  $O_2$  [4]. Esto obligaría a introducir una Unidad de Separación de Aire (ASU), cuyo consumo eléctrico se estima en 220 kWh/t  $O_2$  producido [2]. De forma que, una vez regenerado, el sorbente es recirculado de nuevo al reactor de reformado (ver Figura A1.3).



**Figura A1.3.** Representación esquemática del proceso de reformado con captura in situ de  $CO_2$  [5]

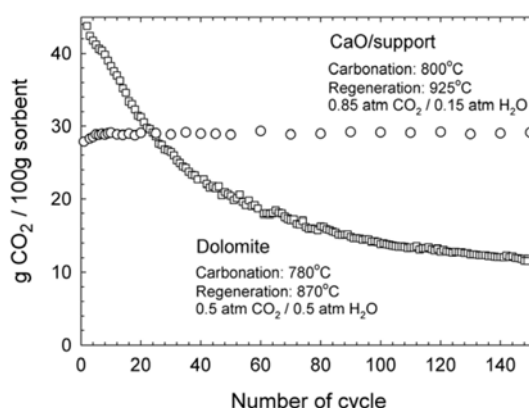
Con el fin de tener una corriente de  $CO_2$  lo más concentrada posible para su posterior compresión y almacenamiento, las condiciones necesarias en la etapa de regeneración son muy exigentes. Tal y como se puede ver en la Figura A1.4, a presiones parciales de  $CO_2$  de 1 atm se necesitan al menos  $900^{\circ}C$  en la calcinación del  $CaCO_3$ , mientras que a presiones de 15 atm la temperatura necesaria asciende a  $1100^{\circ}C$ .



**Figura A1.4.** Presión parcial de  $CO_2$  en el equilibrio (Ec. A1-3) en función de la temperatura (1 atm) [18]

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 sinteriza y pierde actividad con los ciclos. No obstante, y a pesar de la energía adicional necesaria para la regeneración del sorbente, estudios han demostrado que al integrar la etapa de eliminación del  $CO_2$  en el reactor de reformado, se tienen ahorros de hasta un 20-25 % de energía con respecto del proceso tradicional de reformado [4, 5, 8, 11].

Se ha demostrado recientemente que, en el proceso de reformado con captura in situ de  $CO_2$ , la pureza de  $H_2$  en la corriente que abandona el reformador así como la cantidad de vapor necesaria depende fuertemente del sorbente que se introduzca en el reformador. Entre las propiedades deseables que debe cumplir el sorbente destacan su gran capacidad de reacción con el  $CO_2$  y una cinética apropiada, así como una alta estabilidad con los ciclos. En función de si la regeneración del sorbente se realiza como efecto a un cambio de temperatura o a un cambio de presión, el sorbente más adecuado a introducir es diferente. En procesos en los que la regeneración se realiza aumentando la temperatura de los sólidos, los óxidos metálicos, como por ejemplo  $Li_2ZrO_3$ ,  $Na_2ZrO_3$  o  $CaO$ , resultan los más adecuados por su rápida cinética. Para procesos en los que la regeneración se realiza por cambio en la presión, se prefieren materiales tipo hidrotalcita [12]. La capacidad del  $CaO$  para reaccionar con el  $CO_2$  incluso a bajas presiones parciales lo convierte en uno de los sorbentes más adecuados para este proceso, ya que permite trabajar con valores bajos del ratio S/C, lo que significa un bajo aporte de vapor al reformador y, como consecuencia, una mejor eficiencia térmica del proceso, así como menores tamaños del reformador. Sin embargo, el principal inconveniente del  $CaO$  es que se desactiva con los ciclos debido a las altas temperaturas a las que tiene lugar la etapa de regeneración. Sin embargo, estudios recientes llevados a cabo en el IFE (*Institute for Energy Technology*, Kjeller, Noruega), han demostrado que 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 apenas pérdida en la capacidad de captura, tal y como muestra la Figura A1.5 [14].



**Figura A1.5.** Actividad del CaO soportado con los ciclos de carbonatación/calcinación

### A1.3. Comparación de ambos procesos

Las ventajas principales de introducir un sorbente en el reformador para eliminar el  $CO_2$  formado, y así desplazar las reacciones hacia la producción de  $H_2$ , son:

- ⇒ La temperatura a la que trabaja el reformador está unos 200°C por debajo de la necesaria en el reformado catalítico de  $CH_4$  tradicional. Esto permite trabajar con materiales más baratos en este reactor, no tan resistentes a las condiciones tan severas del reformado tradicional.
- ⇒ Los reactores de ajuste o *shift* ya no son necesarios ya que se consiguen bajas concentraciones de CO en una sola etapa. Esto supone una simplificación del proceso, un menor número de equipos, y se prescinde de los catalizadores necesarios en estas etapas, con el consiguiente ahorro que esto supone.
- ⇒ Para determinadas aplicaciones posteriores de la corriente de  $H_2$ , como por ejemplo su uso como combustible en turbinas de gas, las purezas obtenidas en el reformador son lo suficientemente elevadas como para poder prescindir de la unidad de purificación PSA. No obstante, en el caso de necesitar purezas de  $H_2$  superiores a 99.9 %, se necesitaría una unidad PSA pero ésta sería de menor tamaño que las necesarias en el reformado catalítico convencional debido al menor contenido en impurezas de la alimentación [20]. En cualquier caso, los costes de inversión se ven reducidos con respecto del reformado tradicional.
- ⇒ La unidad de purificación PSA necesaria (sólo en el caso en el que se necesiten purezas de  $H_2$  elevadas en aplicaciones posteriores) va a ser más pequeña puesto que la corriente enriquecida en  $H_2$  que entra tiene un mayor contenido en  $H_2$  que en el reformado catalítico [4, 5, 12].

- ⇒ Se reduce e incluso se puede eliminar la deposición de carbono en el reactor de reformado [4].
- ⇒ A pesar de la energía necesaria en la etapa de regeneración, se ha demostrado que la energía consumida por este proceso es 20-25 % inferior que la necesaria en el reformado catalítico [4, 5, 8, 11]. Hay que tener en cuenta que, mientras que en el reformado tradicional en torno al 50 % de la energía que se introduce en el proceso se usa en el reformador, cuando se introduce CaO en el reformador, éste es adiabático.

El principal inconveniente que presenta este proceso de reformado con captura in situ de  $CO_2$  es la sinterización y pérdida de actividad del sorbente con los ciclos debido a las altas temperaturas necesarias en la etapa de regeneración del sorbente. Se ha comprobado experimentalmente que determinados sorbentes naturales, como la dolomita, mantienen mejor su actividad con los ciclos. No obstante, mediante la reactivación del sorbente con vapor de agua o soportándolo sobre un material inerte, se puede mantener gran parte de la actividad inicial. A pesar de ello, va a ser necesario añadir sorbente fresco al sistema, y realizar la correspondiente purga de sólidos, para mantener la actividad del sorbente que circula por el sistema y la pureza de producto deseada.



## ANEXO 2.

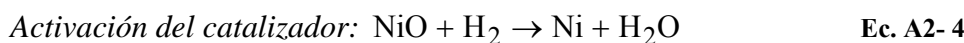
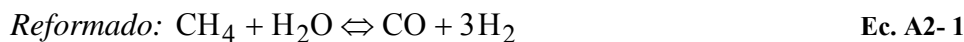
# Modelo del reactor de reformado

---

En este anexo se van a explicar con detalle las ecuaciones que resultan de plantear los balances de materia y de energía en el reformador, así como los métodos numéricos empleados para resolverlas. Además, al final de este anexo, se incluye el código en Visual Basic que se implementó en Aspen HYSYS a partir de las ecuaciones explicadas. Para que sea más fácil seguir el código, la nomenclatura que se emplea al explicar la resolución de los balances de materia y energía es la misma que la que aparece en dicho código.

### A2. 1. Resolución de balances de materia en el reactor de reformado

El reactor de reformado se consideró como un reactor de equilibrio en el cual, una vez fijada la presión y la temperatura de operación, se alcanzaban las concentraciones correspondientes al equilibrio que resulta de las siguientes reacciones:



Todas estas reacciones tienen lugar simultáneamente en el reactor de reformado, y en función de la temperatura y presión fijadas, y de las cantidades introducidas de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{NiO}$ , la cantidad obtenida de cada producto será diferente. Los balances de materia se plantearon en términos de flujos molares, siendo las variables empleadas las siguientes:

- $\Rightarrow F_{0i}$ : Flujo molar del compuesto  $i$  a la entrada del reactor (kmol/s)
- $\Rightarrow n_i$ : Flujo molar del compuesto  $i$  a la salida del reactor (kmol/s)
- $\Rightarrow n_T$ : Flujo molar total de gas a la salida del reactor (kmol/s)

Los datos de entrada del modelo son la presión y la temperatura, y los flujos molares a la entrada de cada compuesto ( $F_{0i}$ ). Existen 10 compuestos ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), y por tanto, 10 flujos molares a la salida para calcular. Sin embargo, los balances de materia se plantearon en función de 4 incógnitas:

$n_{CH_4}$ ,  $n_{H_2O}$ ,  $n_{H_2}$ ,  $n_{CO_2}$ . El resto de flujos molares a la salida se calculan a partir de los flujos molares de entrada y de las 4 incógnitas.

Se comenzó planteando los balances de materia individuales (al C, O,  $H_2$  y Ca) y el balance de materia global a la fase gaseosa:

$$\text{Balance al C: } F_{0CH_4} = n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CaCO_3} \quad \text{Ec. A2- 5}$$

$$\text{Balance al O: } F_{0H_2O} + F_{0CaO} + F_{0NiO} = n_{H_2O} + n_{CO} + 2 \cdot n_{CO_2} + n_{CaO} + 3 \cdot n_{CaCO_3} \quad \text{Ec. A2- 6}$$

$$\text{Balance al } H_2: F_{0H_2O} + 2 \cdot F_{0CH_4} = n_{H_2} + 2 \cdot n_{CH_4} + n_{H_2O} \quad \text{Ec. A2- 7}$$

$$\text{Balance al Ca: } F_{0CaO} = n_{CaO} + n_{CaCO_3} \quad \text{Ec. A2- 8}$$

$$\text{Balance global a la fase gas: } n_T = n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{H_2} \quad \text{Ec. A2- 9}$$

Las constantes de equilibrio de las reacciones de reformado, reacción *shift* y reacción de carbonatación, en función de las variables definidas y de la presión ( $P_T$ ), son:

$$\text{Reformado: } K_1 = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} = \frac{P_T^2}{n_T^2} \cdot \frac{n_{CO} \cdot n_{H_2}^3}{n_{CH_4} \cdot n_{H_2O}} \quad \text{Ec. A2- 10}$$

$$\text{Shift: } K_2 = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}}{n_{CO} \cdot n_{H_2O}} \quad \text{Ec. A2- 11}$$

$$\text{Carbonatación: } K_3 = \frac{1}{P_{CO_2}} = \frac{n_T}{P_T} \cdot \frac{1}{n_{CO_2}} \quad \text{Ec. A2- 12}$$

A partir de las expresiones planteadas, el siguiente paso es combinarlas para conseguir un sistema de 4 ecuaciones con 4 incógnitas, que serán los flujos molares que se han indicado anteriormente.

La primera ecuación del sistema es el balance de materia al  $H_2$ , que ya se encuentra en función de las incógnitas y no es necesario eliminar ninguna variable. Si se iguala a 0, queda:

$$F_1 = n_{H_2} + 2 \cdot n_{CH_4} + n_{H_2O} - F_{0H_2O} - 2 \cdot F_{0CH_4} = 0 \quad \text{Ec. A2- 13}$$

Despejando  $n_{CaO}$  del balance de materia al Ca y sustituyéndolo en el balance al O se obtiene:

$$F_{0H_2O} + F_{0NiO} = n_{H_2O} + n_{CO} + 2 \cdot n_{CO_2} + 2 \cdot n_{CaCO_3} \quad \text{Ec. A2- 14}$$

Con el fin de eliminar  $n_{CaCO_3}$  de esta ecuación (Ec. A2-13), se despeja del balance de materia al C el término  $n_{CaCO_3}$  y se sustituye en esta expresión, y queda:

$$F_{0H_2O} + F_{0NiO} - 2 \cdot F_{0CH_4} = n_{H_2O} - n_{CO} - 2 \cdot n_{CH_4} \quad \text{Ec. A2- 15}$$



Por otro lado, se despeja el flujo molar total de la fase gaseosa de la expresión para la constante de equilibrio de la reacción de carbonatación (Ec. A2-12) y se sustituye en el balance global de materia a la fase gas:

$$n_{CH_4} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{H_2} + (1 - K_3 \cdot P_T) \cdot n_{CO_2} = 0 \quad \text{Ec. A2- 16}$$

Para eliminar el término  $n_{CO}$  de esta ecuación, se despeja  $n_{CO}$  de la constante de equilibrio de la reacción *shift* (Ec. A2-11) y se sustituye, obteniéndose así la segunda de las ecuaciones del sistema:

$$F_2 = K_2 \cdot n_{H_2O} \cdot n_{CH_4} + K_2 \cdot n_{H_2O}^2 + n_{CO_2} \cdot n_{H_2} + K_2 \cdot n_{H_2O} \cdot n_{H_2} + (1 - K_3 \cdot P_T) \cdot K_2 \cdot n_{CO_2} \cdot n_{H_2O} = 0 \quad \text{Ec. A2- 17}$$

También se sustituye  $n_{CO}$  de la constante de equilibrio de la reacción *shift* en la Ec. A2-15 y se obtiene la tercera de las ecuaciones del sistema a resolver:

$$F_3 = K_2 \cdot (F_{0H_2O} + F_{0NiO} - 2 \cdot F_{0CH_4}) \cdot n_{H_2O} - K_2 \cdot n_{H_2O}^2 + n_{CO_2} \cdot n_{H_2} + 2 \cdot K_2 \cdot n_{H_2O} \cdot n_{CH_4} = 0 \quad \text{Ec. A2- 18}$$

Hasta aquí se tienen 3 ecuaciones y 4 incógnitas. La última de las ecuaciones viene de multiplicar las tres constantes de equilibrio y de igualar la expresión obtenida a 0:

$$F_4 = n_{CH_4} \cdot n_{H_2O}^2 \cdot n_{CO_2} - \frac{n_{H_2}^4}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3^2} = 0 \quad \text{Ec. A2- 19}$$

Una vez se tiene un sistema de 4 ecuaciones ( $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  y  $F_4$ ) y 4 incógnitas ( $n_{CH_4}$ ,  $n_{H_2O}$ ,  $n_{H_2}$ ,  $n_{CO_2}$ ), se aplica el *Método de Newton para Resolución de Ecuaciones no Lineales*<sup>3</sup>, cuyo algoritmo de cálculo es el siguiente:

Para aproximar la solución del sistema no lineal  $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$  dada una aproximación inicial  $\mathbf{x}$ :

ENTRADA: número  $n$  de ecuaciones e incógnitas; aproximación inicial  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)^t$ , tolerancia  $TOL$ ; número máximo de iteraciones  $N$ .

SALIDA: solución aproximada o un mensaje de que se rebasó el número máximo de iteraciones

Paso 1 Tome  $k = 1$

Paso 2 Mientras  $k \leq N$  haga los pasos 3-7

Paso 3 Calcule  $\mathbf{F}(\mathbf{x})$  y  $\mathbf{J}(\mathbf{x})$  donde  $\mathbf{J}(\mathbf{x})_{i,j} = (\partial f_i(\mathbf{x}) / \partial x_j)$  para  $1 \leq i, j \leq n$ .

Paso 4 Resuelva el  $n \times n$  sistema lineal  $\mathbf{J}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{y} = -\mathbf{F}(\mathbf{x})$

Paso 5 Tome  $\mathbf{x} = \mathbf{x} + \mathbf{y}$

Paso 6 Si  $\|\mathbf{y}\| < TOL$  entonces SALIDA ( $\mathbf{x}$ ); ('Procedimiento terminado con éxito')

Paso 7  $k = k + 1$

Paso 8 SALIDA ('Número máximo de iteraciones excedido, procedimiento terminado sin éxito')

<sup>3</sup> Burden, R.L.; Faires, J.D. 1998. Análisis Numérico. Sexta Edición. International Thomson Editores (ISBN 968-7529-46-6)

El cálculo de cada una de las constantes de equilibrio a la temperatura de reacción se realizó empleando las expresiones de la Tabla A2.1.

Reacción	$K_i$ (T en °K)
Reformado	$K_1 = \exp(-26830 / T + 30.114)$ [atm <sup>2</sup> ]
Shift	$K_2 = \exp(4400 / T - 4.036)$ [-]
Carbonatación	$K_3 = \exp(19136.7 / T - 16.31685)$ [atm <sup>-1</sup> ]

**Tabla A2.1.** Constantes de equilibrio de las reacciones de reformado, *shift* y carbonatación

Una vez resuelto el sistema de ecuaciones ya se conoce el valor de las incógnitas  $n_{CH_4}$ ,  $n_{H_2O}$ ,  $n_{H_2}$ ,  $n_{CO_2}$ , y se calculan los restantes flujos molares. El flujo molar de CO a la salida se calcula a partir de la expresión de la constante de equilibrio para la reacción *shift*, el flujo de CaCO<sub>3</sub> se conoce a partir del balance de materia al C (Ec. A2-5) y el flujo molar de CaO como la diferencia entre el flujo molar de CaO a la entrada y el flujo molar de CaCO<sub>3</sub> formado. El NiO a la salida es cero ya que todo se ha convertido en Ni. De esta forma, ya se conocen todos los flujos molares a la salida y se procede a resolver el balance de energía.

## A2. 2. Resolución del balance de energía en el reactor de reformado

El balance de energía que se realizó para el reactor de reformado se basó en determinar la energía que era necesario retirar para mantener constante la temperatura establecida como temperatura de operación. Tomando como referencia dicha temperatura, se consideró que las corrientes de entrada se enfrían/calientan hasta alcanzar dicho valor (en este caso se fijó 650°C como temperatura de operación) y, entonces, tienen lugar las reacciones químicas detalladas en el apartado anterior.

La energía asociada al enfriamiento o al calentamiento de las corrientes al entrar al reactor hasta la temperatura de operación (kW), se calculó para cada componente  $i$  de la corriente como:

$$E_i = F_{0i} \cdot \int_{T_{inicial}}^{T_{final}} C_{pi} \cdot dT \quad \text{Ec. A2- 20}$$

Siendo  $C_p$  la capacidad calorífica específica del componente  $i$  (kJ/kmol°K) y  $T$  la temperatura (°K). Teniendo en cuenta la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura, la integral anterior se resolvió aplicando la *Regla Compuesta de Simpson*<sup>3</sup>, cuyo algoritmo de cálculo es el siguiente:

Para aproximar la integral  $I = \int_a^b f(x) \cdot dx$  :

ENTRADA: extremos  $a, b$ ; entero positivo par  $n$ .

SALIDA: aproximación  $XI$  a  $I$ .

Paso 1 Tome  $h = (b-a)/n$

Paso 2 Tome  $XI0 = f(a) + f(b)$ ;

$XI1=0$ ; (Suma de  $f(x_{2i-1})$ )

$XI2=0$ . (Suma de  $f(x_{2i})$ )

Paso 3 Para  $i=1, \dots, n-1$  haga los pasos 4 y 5

Paso 4 Tome  $X = a + i \cdot h$

Paso 5 Si  $i$  es par entonces tome  $XI2=XI2 + f(x)$

Si no tome  $XI1=XI1 + f(x)$

Paso 6 Tome  $XI = h \cdot (XI0 + 2 \cdot XI2 + 4 \cdot XI1) / 3$

Paso 7 SALIDA ( $XI$ )

Las expresiones de cálculo de la capacidad calorífica en función de la temperatura para cada uno de los compuestos fueron tomadas de [15] y son las que se recogen en la Tabla A2.2.

Compuesto	Expresión
$\text{CH}_4$	$C_p = 22.3532 + 0.0481 \cdot T$
$\text{CO}$	$C_p = 27.6276 + 0.0050 \cdot T$
$\text{CO}_2$	$C_p = 43.2832 + 0.0115 \cdot T - 818363 / T^2$
$\text{H}_2$	$C_p = 27.7113 + 0.0034 \cdot T$
$\text{H}_2\text{O (v)}$	$C_p = 34.4089 + 0.0006 \cdot T + 0.0000056 \cdot T^2$
$\text{CaCO}_3$	$C_p = 82.3805 + 0.0498 \cdot T - 1287613.6 / T^2$
$\text{CaO}$	$C_p = 41.8600 + 0.0203 \cdot T - 452088 / T^2$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$C_p = 92.4269 + 0.0376 \cdot T - 2187185 / T^2$
$\text{NiO}$	$C_p = 47.3018 + 0.0090 \cdot T$
$\text{Ni}$	$C_p = 29.2601 + 0.0038 \cdot T$

**Tabla A2.2.** Capacidades caloríficas de cada compuesto ( $C_p$ , en kJ/kmol $^\circ\text{K}$ ) en función de la temperatura ( $T$ , en  $^\circ\text{K}$ ) [15]

Una vez se conocía la energía asociada al enfriamiento o calentamiento de cada uno de los componentes que entran al reactor hasta la temperatura de operación, el siguiente paso fue calcular la entalpía de cada una de las reacciones a dicha temperatura. Para ello se aplicó la siguiente expresión:

$$\Delta H_{T,\text{reacción}} = \Delta H_{\text{reacción}}^0 + \int_{298}^T (\sum v_i \cdot C_{p,\text{producto } i} - \sum v_i \cdot C_{p,\text{reactivo } i}) dT \quad \text{Ec. A2- 21}$$

Siendo  $T$  la temperatura de la reacción ( $^\circ\text{K}$ ),  $v_i$  el coeficiente estequiométrico del compuesto  $i$  en la reacción y  $\Delta H_{\text{reacción}}^0$  la entalpía de la reacción en condiciones ambientales de 1 atm y 298 $^\circ\text{K}$ . El valor de  $\Delta H_{\text{reacción}}^0$  de cada una de las reacciones

citadas en el apartado anterior se calculó a partir de las entalpías de las entalpías de formación de la Tabla A2.3.

Compuesto	$\Delta H_f^0$ (kJ/kmol)
CH <sub>4</sub>	-74848
CO	-110577
CO <sub>2</sub>	-393702
H <sub>2</sub>	0
H <sub>2</sub> O (v)	-241942
CaCO <sub>3</sub>	-1211847
CaO	-635016
NiO	-244462
Ni	0

**Tabla A2.3.** Entalpías de formación estándar de cada compuesto [15]

A partir de las entalpías de reacción a la temperatura T deseada, se calcula la energía liberada en cada reacción a partir de los resultados obtenidos al resolver las ecuaciones de los balances de materia. Finalmente, el calor que hay que retirar en el reactor de reformado (Q) se calcula como la suma de la energía asociada al enfriamiento/calentamiento de las corrientes que entran al reactor ( $E_i$ ) y la energía liberada/consumida en cada reacción. En el caso en el que Q saliera negativo, eso significa que hay que aportar energía al reactor, ya que Q se ha definido como calor a retirar del reactor.

### A2. 3. Código fuente desarrollado para el reactor de reformado

Teniendo en cuenta el procedimiento de cálculo explicado en los apartados anteriores para resolver los balances de materia y energía, se desarrolló un programa para resolver numéricamente el modelo del reactor de reformado con captura in situ de CO<sub>2</sub>, que fue codificado en lenguaje Visual Basic. El código fuente de este programa es el que se recoge a continuación.

```

Sub Initialize()
'Renombramos las nozzels de entrada y salida y activamos la
corriente de energía
    ActiveObject.Feeds1Name = "alimentacion"
    ActiveObject.Products1Name = "producto"
    ActiveObject.EnergyProductsName = "energia"
    ActiveObject.EnergyProductsActive = True
'Desactivamos objetos
    ActiveObject.Feeds2Name= "alimentacion secundaria"
    ActiveObject.Feeds2Active= False
    ActiveObject.Products2Name= "producto secundario"
    ActiveObject.Products2Active= False
    ActiveObject.EnergyFeedsName = "aporte de energia"
    ActiveObject.EnergyFeedsActive = False
End Sub
'Definimos las funciones Cp(T) para los distintos compuestos
presentes en el sistema; tomamos las expresiones de cálculo que
aparecen en la referencia: Robert H. Perry. 1992. 'Perry Manual
del Ingeniero Químico' Sexta Edición (Tercera Edición en
español). Ed. McGraw-Hill, Tomo 1 (ISBN 970-10-0012-9)

'Cp del CH4 en función de la temperatura (Cp en kJ/kmol·K, T en
°K)
Function CpCH4(ByVal T As Double) As Double
    Dim Cp As Double
    Cp = 22.35324 + 0.048139 * T
    CpCH4 = Cp
End Function
'Cp del CO en función de la temperatura (Cp en kJ/kmol·K, T en
°K)
Function CpCO(ByVal T As Double) As Double
    Dim Cp As Double
    Cp = 27.6276 + 0.0050232 * T
    CpCO = Cp
End Function
'Cp del CO2 en función de la temperatura (Cp en kJ/kmol·K, T en
°K)
Function CpCO2(ByVal T As Double) As Double
    Dim Cp As Double
    Cp = 43.28324 + 0.01146964 * T - 818363 / T ^ 2
    CpCO2 = Cp
End Function
'Cp del H2 en función de la temperatura (Cp en kJ/kmol·K, T en
°K)
Function CpH2(ByVal T As Double) As Double
    Dim Cp As Double
    Cp = 27.71132 + 0.00339066 * T
    CpH2 = Cp
End Function
'Cp del H2O en función de la temperatura (Cp en kJ/kmol·K, T en
°K)
Function CpH2O(ByVal T As Double) As Double
    Dim Cp As Double
    Cp = 34.40892 + 0.0006279 * T + 0.00000560924 * T ^ 2
    CpH2O = Cp
End Function
'Cp del CaCO3 en función de la temperatura (Cp en kJ/kmol·K, T
en °K)
Function CpCaCO3(ByVal T As Double) As Double
    Dim Cp As Double
    Cp = 82.38048 + 0.04977154 * T - 1287613.6 / T ^ 2
    CpCaCO3 = Cp
End Function

```

```

'Cp del CaO en función de la temperatura (Cp en kJ/kmol·K, T en °K)
Function CpCaO(ByVal T As Double) As Double
    Dim Cp As Double
    Cp = 41.86 + 0.02026024 * T - 452088 / T ^ 2
    CpCaO = Cp
End Function
'Cp del Al2O3 en función de la temperatura (Cp en kJ/kmol·K, T en °K)
Function CpAl2O3(ByVal T As Double) As Double
    Dim Cp As Double
    Cp = 92.42688 + 0.037552606 * T - 2187185 / T ^ 2
    CpAl2O3 = Cp
End Function
'Cp del NiO en función de la temperatura (Cp en kJ/kmol·K, T en °K)
Function CpNiO(ByVal T As Double) As Double
    Dim Cp As Double
    Cp = 47.3018 + 0.0089999 * T
    CpNiO = Cp
End Function
'Cp del Ni en función de la temperatura (Cp en kJ/kmol·K, T en °K)
Function CpNi(ByVal T As Double) As Double
    Dim Cp As Double
    Cp = 29.26014 + 0.00378833 * T
    CpNi = Cp
End Function
'Cálculo de la diferencia de Cp para la reacción de reformado
Function Cpref(ByVal T As Double) As Double
    Dim Cp As Double
    Cp = CpCO(T) + 3 * CpH2(T) - CpCH4(T) - CpH2O(T)
    Cpref = Cp
End Function
'Cálculo de la diferencia de Cp para la reacción shift
Function Cpshift(ByVal T As Double) As Double
    Dim Cp As Double
    Cp = CpCO2(T) + CpH2(T) - CpCO(T) - CpH2O(T)
    Cpshift = Cp
End Function
'Cálculo de la diferencia de Cp para la reacción de carbonatación
Function Cpcarb(ByVal T As Double) As Double
    Dim Cp As Double
    Cp = CpCaCO3(T) - CpCO2(T) - CpCaO(T)
    Cpcarb = Cp
End Function
'Cálculo de la diferencia de Cp para la reacción de reducción de NiO
Function CpredNiO(ByVal T As Double) As Double
    Dim Cp As Double
    Cp = CpNi(T) + CpH2O(T) - CpNiO(T) - CpH2(T)
    CpredNiO = Cp
End Function

Sub Execute()
    Dim alim As ProcessStream, solido As ProcessStream, prodgas As ProcessStream,
    prodsol As ProcessStream, energia As ProcessStream
    Set alim = ActiveObject.Feeds1.Item(0)
    Set solido = ActiveObject.Feeds1.Item(1)
    Set prodgas = ActiveObject.Products1.Item(0)
    Set prodsol = ActiveObject.Products1.Item(1)

```

```

Set energia=ActiveObject.EnergyProducts.Item(0)

Dim componentes As Object
Set componentes=ActiveObject.Flowsheet.FluidPackage.Components

Dim Tgas As Double, Tsol As Double, Pgas As Double, Psol As Double
'Tgas: temperatura de la corriente de gas entrante, °K
'Tsol: temperatura de la corriente de sólido entrante, °K
'Pgas: presión de la corriente de gas entrante, atm
'Psol: presión de la corriente de sólido entrante, atm

'Capturamos las condiciones de entrada de presión y temperatura
(HYSYS importa los valores de temperatura en °C y los de presión
en kPa, por eso, hay que hacer una conversión a las unidades
adecuadas)
Tgas=alim.TemperatureValue+273.15
Tsol=solido.TemperatureValue+273.15
Pgas=alim.PressureValue/101.325
Psol=solido.PressureValue/101.325

Dim CH4posn As Integer, H2Oposn As Integer, COposn As Integer
Dim H2posn As Integer, CO2posn As Integer, CaOposn As Integer
Dim CaCO3posn As Integer, NiOposn As Integer, NiOposn As Integer
Dim CuOposn As Integer, Cuposn As Integer, Al2O3posn As Integer
'CH4posn: posición del CH4 en la lista de componentes de HYSYS
'H2Oposn: posición del H2O en la lista de componentes de HYSYS
'COposn: posición del CO en la lista de componentes de HYSYS
'H2posn: posición del H2 en la lista de componentes de HYSYS
'CO2posn: posición del CO2 en la lista de componentes de HYSYS
'CaOposn: posición del CaO en la lista de componentes de HYSYS
'CaCO3posn: posición del CaCO3 en la lista de componentes de
HYSYS
'NiOposn: posición del NiO en la lista de componentes de HYSYS
'NiOposn: posición del Ni en la lista de componentes de HYSYS
'CuOposn: posición del CuO en la lista de componentes de HYSYS
'Cuposn: posición del Cu en la lista de componentes de HYSYS
'Al2O3posn: posición del Al2O3 en la lista de componentes de
HYSYS

'Se almacena la posición de cada componente en la variable
correspondiente
CH4posn=componentes.index("methane")
H2Oposn=componentes.index("H2O")
COposn=componentes.index("CO")
H2posn=componentes.index("Hydrogen")
CO2posn=componentes.index("CO2")
CaOposn=componentes.index("CaO*")
CaCO3posn=componentes.index("CaCO3*")
NiOposn=componentes.index("NiO*")
NiOposn=componentes.index("Ni*")
CuOposn=componentes.index("CuO*")
Cuposn=componentes.index("Cu*")
Al2O3posn=componentes.index("Al2O3*")

'Definimos las variables que contienen los flujos molares de los
componentes de las corrientes gaseosas y sólidas
Dim CMFgas As Variant, CMFsol As Variant
'CMFgas: variable donde se almacenan los flujos molares de la
corriente gaseosa
'CMFsol: variable donde se almacenan los flujos molares de la
corriente sólida

```

```

'Capturamos lo flujos molares de cada componente en las
variables CMF creadas
    CMFgas=alim.ComponentMolarFlowValue
    CMFsol=solido.ComponentMolarFlowValue

'Definimos las variables Fo que contienen los flujos molares de
cada uno de los componentes a la entrada del reactor
Dim FoCH4 As Double, FoH2O As Double, FoCO As Double, FoH2 As
Double, FoCO2 As Double
Dim FoCaO As Double, FoCaCO3 As Double, FoAl2O3 As Double, FoNiO
As Double, FoNi As Double
'FoCH4: flujo molar de CH4, kmol/s
'FoH2O: flujo molar de H2O, kmol/s
'FoCO: flujo molar de CO, kmol/s
'FoH2: flujo molar de H2, kmol/s
'FoCO2: flujo molar de CO2, kmol/s
'FoCaO: flujo molar de CaO, kmol/s
'FoCaCO3: flujo molar de CaCO3, kmol/s
'FoAl2O3: flujo molar de Al2O3, kmol/s
'FoNiO: flujo molar de NiO, kmol/s
'FoNi: flujo molar de Ni, kmol/s

'Asignamos los CMF capturados a las variables internas Fo
creadas
    FoCH4=CMFgas(CH4posn)           'kmol/s
    FoH2O=CMFgas(H2Oposn)          'kmol/s
    FoCO=CMFgas(COposn)            'kmol/s
    FoH2=CMFgas(H2posn)            'kmol/s
    FoCO2=CMFgas(CO2posn)          'kmol/s
    FoCaO=CMFsol(CaOposn)          'kmol/s
    FoCaCO3=CMFsol(CaCO3posn)      'kmol/s
    FoAl2O3=CMFsol(Al2O3posn)      'kmol/s
    FoNiO=CMFsol(NiOposn)          'kmol/s
    FoNi=CMFsol(Niposn)            'kmol/s

'Declaración de las condiciones de operación del reactor
Dim Pres As Double, T As Double
'Pres: presión de trabajo
'T: temperatura de trabajo

'Definición de las variables de operación
    Pres=Pgas                      'atm
    T=650+273.15                  '°K

'Declaración de las constantes de equilibrio de las reacciones
químicas
Dim K1 As Double, K2 As Double, K3 As Double
'K1: constante de equilibrio de la reacción de reformado de CH4
con vapor (atm^2)
'K2: constante de equilibrio de la reacción shift (adimensional)
'K3: constante de equilibrio de la reacción de carbonatación
(atm-1)

'Expresiones de cálculo de las constantes de equilibrio a la
temperatura T de operación
K1 = Exp(-26830 / T + 30.114)      'Keq para el reformado (atm^2)
K2 = Exp(4400 / T - 4.036)        'Keq para la WGS (adimensional)
K3 = Exp(19136.7 / T - 16.31685)  'Keq para la carbonatación(atm-
1)

```



```

'RESOLUCIÓN DE LOS BALANCES DE MATERIA

'Aplicamos el MÉTODO DE NEWTON PARA SISTEMAS DE ECUACIONES NO
LINEALES con el fin de resolver las ecuaciones resultantes de
los balances de materia al reactor

'Declaración de los parámetros empleados en este método numérico
Dim itermaxNewton As Long, tolNewton As Double, norma As Double
'itermaxNewton: número máximo de iteraciones en el Método de
Newton
'tolNewton: tolerancia para el Método de Newton
'norma: norma para el Método de Newton

'Definimos los parámetros para este método numérico
itermaxNewton = 10000
tolNewton = 0.000000001
norma = tolNewton * 2

'Declaración de contadores
Dim i As Long, j As Long, k As Long
'Declaración del sistema de ecuaciones lineales
Dim jac(1 To 4, 1 To 5) As Double, x(0 To 8) As Double, N As
Integer
'jac(): matriz jacobiana ampliada
'N: número de ecuaciones
'x(): solución aproximada del sistema de ecuaciones lineales
'y(): solución mejorada del sistema de ecuaciones lineales

'ALGORITMO para aproximar la solución del sistema no lineal
F(x)=0 dada una aproximación inicial x

'PASO 0:
'Definimos el número de ecuaciones del sistema (N)
    N = 4

'Creamos el vector solución aproximado para arrancar el método
de Newton
    x(1) = FoCH4 * 0.1           'nCH4 (kmol/s)
    x(2) = FoH2O - FoCH4        'nH2O (kmol/s)
    x(3) = FoCH4 * 3.9           'nH2 (kmol/s)
    x(4) = FoCH4 * 0.1           'nCO2 (kmol/s)
    x(5) = 0                     'nCO (kmol/s)
    x(6) = 0                     'nCaCO3 (kmol/s)
    x(7) = 0                     'ntotal (kmol/s)
    x(8) = 0                     'nCaO (kmol/s)

'PASO 1: Iniciamos el contador de iteraciones del método de
Newton
    k = 1

'PASO 2: Iniciamos el bucle del método de Newton
While ((norma > tolNewton) And (k < itermaxNewton))

    'PASO 3: Creamos la matriz jacobiana con las derivadas
    parciales de las funciones F
    jac(1, 1) = x(2) ^ 2 * x(4)
    jac(1, 2) = 2 * x(1) * x(2) * x(4)
    jac(1, 3) = -4 * x(3) ^ 3 / (K1 * K2 * K3 ^ 2)
    jac(1, 4) = x(2) ^ 2 * x(1)
    jac(2, 1) = K2 * x(2)
    jac(2, 2) = K2 * x(1) + 2 * K2 * x(2) + K2 * x(3) + K2 * (1 -
    K3 * Pres) * x(4)
    jac(2, 3) = K2 * x(2) + x(4)

```

```

jac(2, 4) = x(3) + K2 * (1 - K3 * Pres) * x(2)
jac(3, 1) = 2
jac(3, 2) = 1
jac(3, 3) = 1
jac(3, 4) = 0
jac(4, 1) = 2 * K2 * x(2)
jac(4, 2) = K2 * (FoH2O - 2 * FoCH4 + FoNiO) - 2 * K2 * x(2)
+ 2 * K2 * x(1)
jac(4, 3) = x(4)
jac(4, 4) = x(3)

'Ampliamos la matriz con los términos independientes
corresponderían a los valores de -F en el método de Newton
jac(1, 5) = -x(1) * x(4) * x(2) ^ 2 + x(3) ^ 4 / (K1 * K2 *
K3 ^ 2)
jac(2, 5) = -K2 * x(1) * x(2) - K2 * x(2) ^ 2 - K2 * x(2) *
x(3) - x(3) * x(4) - K2 * (1 - K3 * Pres) * x(2) * x(4)
jac(3, 5) = FoH2O + 2 * FoCH4 - (x(3) + 2 * x(1) + x(2))
jac(4, 5) = -K2 * (FoH2O - 2 * FoCH4 + FoNiO) * x(2) + K2 *
x(2) ^ 2 - 2 * K2 * x(1) * x(2) - x(3) * x(4)

'PASO 4: RESOLUCIÓN DE UN SISTEMA DE ECUACIONES SEGÚN EL
MÉTODO DE GAUSS (Resolución del sistema lineal jac(x)*y=-F)

'Declaración de las variables que son necesarias para
resolver el sistema lineal por el método de Gauss
Dim Tem As Double, Sum As Double
Dim ii As Integer, ll As Integer, jj As Integer, kk As
Integer, mm As Integer
Dim y(100) As Double

'ALGORITMO de resolución de un sistema lineal de ecuaciones
mm = N + 1
  For ll = 1 To N - 1
    jj = ll
    For kk = ll + 1 To N
      If (Abs(jac(jj, ll)) >= Abs(jac(kk, ll))) Then jj =
kk
    Next
    If Not (jj = ll) Then
      For ii = 1 To mm
        Tem = jac(ll, ii)
        jac(ll, ii) = jac(jj, ii)
        jac(jj, ii) = Tem
      Next
    End If
    For jj = ll + 1 To N
      'Con este bucle, se consigue tener ceros por debajo
de la diagonal
      Tem = jac(jj, ll) / jac(ll, ll)
      For ii = 1 To mm
        jac(jj, ii) = jac(jj, ii) - Tem * jac(ll, ii)
      Next
    Next
  Next
y(N) = jac(N, mm) / jac(N, N)
For ii = 1 To N - 1
  'Con este bucle, se calcula la solución de las variables
x(1),... x(N-1)
  jj = N - ii
  Sum = 0
  For ll = 1 To ii

```

```

        kk = jj + 11
        Sum = Sum + jac(jj, kk) * y(kk)
    Next
    y(jj) = (jac(jj, mm) - Sum) / jac(jj, jj)
Next

'Calculamos el nuevo vector solución mejorado
For j = 1 To N
    x(j) = x(j) + y(j)
Next j

'Inicializamos el valor de la norma
norma = 0

'Calculamos el valor de la norma (Sumatorio de las
diferencias de 2 soluciones consecutivas elevadas al
cuadrado)
For j = 1 To N
    norma = norma + y(j) ^ 2
Next j

norma = norma ^ 0.5
k = k + 1

Wend

'Cálculo de nCO
    x(5) = x(4) * x(3) / (K2 * x(2))
'Cálculo de nCaCO3
    x(6) = FoCH4 - x(1) - x(5) - x(4)
    If x(6) < 0 Then x(6) = 0
'Cálculo de ntotal
    x(7) = K3 * Pres * x(4)
'Cálculo de nCaO
    x(8) = FoCaO - x(6)

'RESOLUCIÓN DE LOS BALANCES DE ENERGÍA
'Para resolver el balance de energía se toma como referencia la
temperatura de reacción T
'La energía que entra al reactor es la asociada al
enfriamiento/calentamiento de los reactivos entrantes hasta la
temperatura de reacción T. Se calcula realizando las integrales
de las Cp de cada compuesto entre la temperatura de entrada y la
de reacción

'Declaración de las temperaturas iniciales de cada componente
Dim TCH4 As Double, TH2O As Double, TCO As Double, TCO2 As
Double
Dim TH2 As Double, TCaO As Double, TCaCO3 As Double
Dim TAL2O3 As Double, TNiO As Double, TNi As Double
'TCH4: temperatura inicial del CH4, °K
'TH2O: temperatura inicial del H2O, °K
'TCO: temperatura inicial del CO, °K
'TCO2: temperatura inicial del CO2, °K
'TH2: temperatura inicial del H2, °K
'TCaO: temperatura inicial del CaO, °K
'TCaCO3: temperatura inicial del CaCO3, °K
'TAL2O3: temperatura inicial del Al2O3, °K
'TNiO: temperatura inicial del NiO, °K
'TNi: temperatura inicial del Ni, °K

```

```
'Asignación de las temperaturas iniciales (1er límite del
intervalo de integración)
TCH4 = Tgas
TH2O = Tgas
TCO = Tgas
TCO2 = Tgas
TH2 = Tgas
TCaO = Tsol
TCaCO3 = Tsol
TA12O3 = Tsol
TNiO = Tsol
TNi = Tsol

'Declaración de los parámetros de la Regla de Simpson
Dim nsimp As Double, xsimp As Double, h As Double
Dim X0ref As Double, X1ref As Double, X2ref As Double
Dim X0shift As Double, X1shift As Double, X2shift As Double
Dim X0carb As Double, X1carb As Double, X2carb As Double
Dim X0redNiO As Double, X1redNiO As Double, X2redNiO As Double
'nsimp: número de sub-intervalos en los que se divide el
intervalo de integración
'xsimp: variable muda para la integración
'h: longitud del sub-intervalo
'X0ref: variable para la regla de Simpson en la reacción de
reformado de CH4
'X1ref: variable para la regla de Simpson en la reacción de
reformado de CH4
'X2ref: variable para la regla de Simpson en la reacción de
reformado de CH4
'X0shift: variable para la regla de Simpson en la reacción shift
'X1shift: variable para la regla de Simpson en la reacción shift
'X2shift: variable para la regla de Simpson en la reacción shift
'X0carb: variable para la regla de Simpson en la reacción de
carbonatación
'X1carb: variable para la regla de Simpson en la reacción de
carbonatación
'X2carb: variable para la regla de Simpson en la reacción de
carbonatación
'X0redNiO: variable para la regla de Simpson en la reacción de
reducción de NiO
'X1redNiO: variable para la regla de Simpson en la reacción de
reducción de NiO
'X2redNiO: variable para la regla de Simpson en la reacción de
reducción de NiO

'Definimos los parámetros para la regla de Simpson
nsimp = 1000

'Declaración de las variables para la regla de Simpson para el
balance de energía
Dim hCH4 As Double, hH2O As Double, hCO As Double, hCO2 As
Double, hH2 As Double, hCaO As Double, hCaCO3 As Double, hAl2O3
As Double, hNiO As Double, hNi As Double
'hCH4: longitud del sub-intervalo para el CH4
'hH2O: longitud del sub-intervalo para el H2O
'hCO: longitud del sub-intervalo para el CO
'hCO2: longitud del sub-intervalo para el CO2
'hH2: longitud del sub-intervalo para el H2
'hCaO: longitud del sub-intervalo para el CaO
'hCaCO3: longitud del sub-intervalo para el CaCO3
'hAl2O3: longitud del sub-intervalo para el Al2O3
'hNiO: longitud del sub-intervalo para el NiO
'hNi: longitud del sub-intervalo para el Ni
```

```

'Calculamos la longitud de la mitad de cada sub-intervalo
hCH4 = (T - TCH4) / (2 * nsimp)
hH2O = (T - TH2O) / (2 * nsimp)
hCO = (T - TCO) / (2 * nsimp)
hCO2 = (T - TCO2) / (2 * nsimp)
hH2 = (T - TH2) / (2 * nsimp)
hCaO = (T - TCaO) / (2 * nsimp)
hCaCO3 = (T - TCaCO3) / (2 * nsimp)
hAl2O3 = (T - TAl2O3) / (2 * nsimp)
hNiO = (T - TNiO) / (2 * nsimp)
hNi = (T - TNi) / (2 * nsimp)

Dim X0CH4 As Double, X1CH4 As Double, X2CH4 As Double, entCH4 As Double
Dim X0H2O As Double, X1H2O As Double, X2H2O As Double, entH2O As Double
Dim X0CO As Double, X1CO As Double, X2CO As Double, entCO As Double
Dim X0CO2 As Double, X1CO2 As Double, X2CO2 As Double, entCO2 As Double
Dim X0H2 As Double, X1H2 As Double, X2H2 As Double, entH2 As Double
Dim X0CaO As Double, X1CaO As Double, X2CaO As Double, entCaO As Double
Dim X0CaCO3 As Double, X1CaCO3 As Double, X2CaCO3 As Double, entCaCO3 As Double
Dim X0Al2O3 As Double, X1Al2O3 As Double, X2Al2O3 As Double, entAl2O3 As Double
Dim X0NiO As Double, X1NiO As Double, X2NiO As Double, entNiO As Double
Dim X0Ni As Double, X1Ni As Double, X2Ni As Double, entNi As Double

'entCH4: energía necesaria para calentar/enfriar el CH4 inicial, kJ/kmol
'entH2O: energía necesaria para calentar/enfriar el H2O inicial, kJ/kmol
'entCO: energía necesaria para calentar/enfriar el CO inicial, kJ/kmol
'entCO2: energía necesaria para calentar/enfriar el CO2 inicial, kJ/kmol
'entCaO: energía necesaria para calentar/enfriar el CaO inicial, kJ/kmol
'entCaCO3: energía necesaria para calentar/enfriar el CaCO3 inicial, kJ/kmol
'entAl2O3: energía necesaria para calentar/enfriar el Al2O3 inicial, kJ/kmol
'entNiO: energía necesaria para calentar/enfriar el NiO inicial, kJ/kmol
'entNi: energía necesaria para calentar/enfriar el Ni inicial, kJ/kmol

'Se aplica la Regla de Simpson para resolver la integral de Cp entre la temperatura de entrada y la temperatura de reacción T para cada compuesto

'CH4
X0CH4 = CpCH4(TCH4) + CpCH4(T)
X1CH4 = 0
X2CH4 = 0
For i = 1 To (2 * nsimp - 1)
    xsimp = TCH4 + i * hCH4
    If i Mod 2 = 0 Then
        X2CH4 = X2CH4 + CpCH4(xsimp)
    
```

```

        Else
            X1CH4 = X1CH4 + CpCH4(xsimp)
        End If
    Next i

entCH4 = hCH4 * (X0CH4 + 2 * X2CH4 + 4 * X1CH4) / 3

'H2O
X0H2O = CpH2O(TH2O) + CpH2O(T)
X1H2O = 0
X2H2O = 0
    For i = 1 To (2 * nsimp - 1)
        xsimp = TH2O + i * hH2O
        If i Mod 2 = 0 Then
            X2H2O = X2H2O + CpH2O(xsimp)
        Else
            X1H2O = X1H2O + CpH2O(xsimp)
        End If
    Next i
entH2O = hH2O * (X0H2O + 2 * X2H2O + 4 * X1H2O) / 3

'CO
X0CO = CpCO(TCO) + CpCO(T)
X1CO = 0
X2CO = 0
    For i = 1 To (2 * nsimp - 1)
        xsimp = TCO + i * hCO
        If i Mod 2 = 0 Then
            X2CO = X2CO + CpCO(xsimp)
        Else
            X1CO = X1CO + CpCO(xsimp)
        End If
    Next i
entCO = hCO * (X0CO + 2 * X2CO + 4 * X1CO) / 3

'CO2
X0CO2 = CpCO2(TCO2) + CpCO2(T)
X1CO2 = 0
X2CO2 = 0
    For i = 1 To (2 * nsimp - 1)
        xsimp = TCO2 + i * hCO2
        If i Mod 2 = 0 Then
            X2CO2 = X2CO2 + CpCO2(xsimp)
        Else
            X1CO2 = X1CO2 + CpCO2(xsimp)
        End If
    Next i
entCO2 = hCO2 * (X0CO2 + 2 * X2CO2 + 4 * X1CO2) / 3

'H2
X0H2 = CpH2(TH2) + CpH2(T)
X1H2 = 0
X2H2 = 0
    For i = 1 To (2 * nsimp - 1)
        xsimp = TH2 + i * hH2
        If i Mod 2 = 0 Then
            X2H2 = X2H2 + CpH2(xsimp)
        Else
            X1H2 = X1H2 + CpH2(xsimp)
        End If
    Next i
entH2 = hH2 * (X0H2 + 2 * X2H2 + 4 * X1H2) / 3

```

```

'CaO
X0CaO = CpCaO(TCaO) + CpCaO(T)
X1CaO = 0
X2CaO = 0
  For i = 1 To (2 * nsimp - 1)
    xsimp = TCaO + i * hCaO
    If i Mod 2 = 0 Then
      X2CaO = X2CaO + CpCaO(xsimp)
    Else
      X1CaO = X1CaO + CpCaO(xsimp)
    End If
  Next i
entCaO = hCaO * (X0CaO + 2 * X2CaO + 4 * X1CaO) / 3

'CaCO3
X0CaCO3 = CpCaCO3(TCaCO3) + CpCaCO3(T)
X1CaCO3 = 0
X2CaCO3 = 0
  For i = 1 To (2 * nsimp - 1)
    xsimp = TCaCO3 + i * hCaCO3
    If i Mod 2 = 0 Then
      X2CaCO3 = X2CaCO3 + CpCaCO3(xsimp)
    Else
      X1CaCO3 = X1CaCO3 + CpCaCO3(xsimp)
    End If
  Next i
entCaCO3 = hCaCO3 * (X0CaCO3 + 2 * X2CaCO3 + 4 * X1CaCO3) / 3

'Al2O3
X0Al2O3 = CpAl2O3(TAl2O3) + CpAl2O3(T)
X1Al2O3 = 0
X2Al2O3 = 0
  For i = 1 To (2 * nsimp - 1)
    xsimp = TAl2O3 + i * hAl2O3
    If i Mod 2 = 0 Then
      X2Al2O3 = X2Al2O3 + CpAl2O3(xsimp)
    Else
      X1Al2O3 = X1Al2O3 + CpAl2O3(xsimp)
    End If
  Next i
entAl2O3 = hAl2O3 * (X0Al2O3 + 2 * X2Al2O3 + 4 * X1Al2O3) / 3

'NiO
X0NiO = CpNiO(TNiO) + CpNiO(T)
X1NiO = 0
X2NiO = 0
  For i = 1 To (2 * nsimp - 1)
    xsimp = TNiO + i * hNiO
    If i Mod 2 = 0 Then
      X2NiO = X2NiO + CpNiO(xsimp)
    Else
      X1NiO = X1NiO + CpNiO(xsimp)
    End If
  Next i
entNiO = hNiO * (X0NiO + 2 * X2NiO + 4 * X1NiO) / 3

'Ni
X0Ni = CpNi(TNi) + CpNi(T)
X1Ni = 0
X2Ni = 0
  For i = 1 To (2 * nsimp - 1)
    xsimp = TNi + i * hNi
    If i Mod 2 = 0 Then

```

```

        X2Ni = X2Ni + CpNi(xsimp)
    Else
        X1Ni = X1Ni + CpNi(xsimp)
    End If
Next i
entNi = hNi * (X0Ni + 2 * X2Ni + 4 * X1Ni) / 3

'Cálculo de la entalpía de cada reacción a la temperatura T de
reacción
'Declaración de las entalpías de formación y de reacción
Dim entoCH4 As Double, entoCO As Double, entoCO2 As Double,
entoH2 As Double, entoH2O As Double, entoCaCO3 As Double,
entoCaO As Double, entoNiO As Double, entoNi As Double
Dim entoref As Double, entoshift As Double, entocarb As Double,
entoredNiO As Double
Dim entref As Double, entshift As Double, entcarb As Double,
entredNiO As Double
'entoCH4: entalpía estándar de formación del CH4, kJ/kmol
'entoCO: entalpía estándar de formación del CO, kJ/kmol
'entoCO2: entalpía estándar de formación del CO2, kJ/kmol
'entoH2: entalpía estándar de formación del H2, kJ/kmol
'entoH2O: entalpía estándar de formación del H2O, kJ/kmol
'entoCaCO3: entalpía estándar de formación del CaCO3, kJ/kmol
'entoCaO: entalpía estándar de formación del CaO, kJ/kmol
'entoNiO: entalpía estándar de formación del NiO, kJ/kmol
'entoNi: entalpía estándar de formación del Ni, kJ/kmol
'entoref: entalpía estándar de la reacción de reformado de CH4
con vapor, kJ/kmol
'entoshift: entalpía estándar de la reacción shift, kJ/kmol
'entocarb: entalpía estándar de la reacción de carbonatación,
kJ/kmol
'entoredNiO: entalpía estándar de la reacción de reducción de
NiO, kJ/kmol
'entref: entalpía de la reacción de reformado de CH4 con vapor a
la temperatura T, kJ/kmol
'entshift: entalpía de la reacción shift a la temperatura T,
kJ/kmol
'entcarb: entalpía de la reacción de carbonatación a la
temperatura T, kJ/kmol
'entredNiO: entalpía de la reacción de reducción de NiO a la
temperatura T, kJ/kmol

'Fijamos las entalpías estándar de formación a 298.15°K (Tomadas
del Perry)
entoCH4 = -74848           'kJ/kmol
entoCO = -110577          'kJ/kmol
entoCO2 = -393702         'kJ/kmol
entoH2 = 0                 'kJ/kmol
entoH2O = -241942         'kJ/kmol
entoCaCO3 = -1211847      'kJ/kmol
entoCaO = -635016         'kJ/kmol
entoNiO = -244462         'kJ/kmol
entoNi = 0                'kJ/kmol

'Calculamos las entalpías estándar de cada una de las reacciones
entoref = (entoCO + 3 * entoH2) - (entoCH4 + entoH2O) 'kJ/kmol
entoshift = (entoCO2 + entoH2) - (entoCO + entoH2O) 'kJ/kmol
entocarb = entoCaCO3 - (entoCaO + entoCO2) 'kJ/kmol
entoredNiO = entoNi + entoH2O - (entoNiO + entoH2) 'kJ/kmol

'Aplicamos la Regla de Simpson
h = (T - 298.15) / (2 * nsimp)

```



```

'Variables para las entalpías
X0ref = Cpref(298.15) + Cpref(T)
X1ref = 0
X2ref = 0

X0shift = Cpshift(298.15) + Cpshift(T)
X1shift = 0
X2shift = 0

X0carb = Cpcarb(298.15) + Cpcarb(T)
X1carb = 0
X2carb = 0

X0redNiO = CpredNiO(298.15) + CpredNiO(T)
X1redNiO = 0
X2redNiO = 0

For i = 1 To (2 * nsimp - 1)
    xsimp = 298.15 + i * h
    If i Mod 2 = 0 Then
        'Para las entalpías
        X2ref = X2ref + Cpref(xsimp)
        X2shift = X2shift + Cpshift(xsimp)
        X2carb = X2carb + Cpcarb(xsimp)
        X2redNiO = X2redNiO + CpredNiO(xsimp)
    Else
        'Para las entalpías
        X1ref = X1ref + Cpref(xsimp)
        X1shift = X1shift + Cpshift(xsimp)
        X1carb = X1carb + Cpcarb(xsimp)
        X1redNiO = X1redNiO + CpredNiO(xsimp)
    End If
Next i

'Cálculo de las entalpías de reacción      'kJ/kmol
entref = entoref + h * (X0ref + 2 * X2ref + 4 * X1ref) / 3
entshift = entoshift + h * (X0shift + 2 * X2shift + 4 * X1shift) / 3
entcarb = entocarb + h * (X0carb + 2 * X2carb + 4 * X1carb) / 3
entredNiO = entoredNiO + h * (X0redNiO + 2 * X2redNiO + 4 * X1redNiO) / 3

'Declaración de los calores de reacción
Dim href As Double, hshift As Double, hcarb As Double, hredNiO As Double, Q As Double
'href: calor producido por la reacción de reformado, kW
'hshift: calor producido por la reacción shift, kW
'hcarb: calor producido por la reacción de carbonatación, kW
'hredNiO: calor producido por la reacción de reducción del NiO, kW
'Q: calor total a retirar/aportar para mantener el reactor isoterma a T, kW

'Cálculo de los calores de reacción
href = (FoCH4 - x(1)) * entref      'kW
hshift = ((FoH2O - x(2)) - (FoCH4 - x(1))) * entshift 'kW
hcarb = entcarb * x(6)              'kW
hredNiO = entredNiO * FoNiO         'kW

Q = href + hshift + hcarb + hredNiO + FoCH4 * entCH4 + FoH2O * entH2O + FoCO * entCO + FoCO2 * entCO2 + FoH2 * entH2 + FoCaO * entCaO + FoCaCO3 * entCaCO3 + FoNiO * entNiO + FoNi * entNi + FoAl2O3 * entAl2O3      'kW

```

Q=-Q

```
'fijamos presión y temperatura a la salida del reactor
prodgas.Pressure.Calculate(Pres*101.325)    'kPa
prodgas.Temperature.Calculate(T-273.15)    '°C
prodsol.Pressure.Calculate(Pres*101.325)    'kPa
prodsol.Temperature.Calculate(T-273.15)    '°C

CMFgas(CH4posn)=x(1)                        'kmol/s
CMFgas(H2Oposn)=x(2)                        'kmol/s
CMFgas(H2posn)=x(3)                         'kmol/s
CMFgas(CO2posn)=x(4)                        'kmol/s
CMFgas(COposn)=x(5)                         'kmol/s
CMFsol(CaCO3posn)=x(6)                      'kmol/s
CMFsol(CaOposn)=x(8)                        'kmol/s
CMFsol(Niposn)=FoNiO                        'kmol/s
CMFsol(NiOposn)=0                           'kmol/s
CMFsol(Al2O3posn)=FoAl2O3                   'kmol/s

prodgas.ComponentMolarFlow.Calculate(CMFgas)
prodsol.ComponentMolarFlow.Calculate(CMFsol)

energia.HeatFlow.Calculate(Q)               'kW

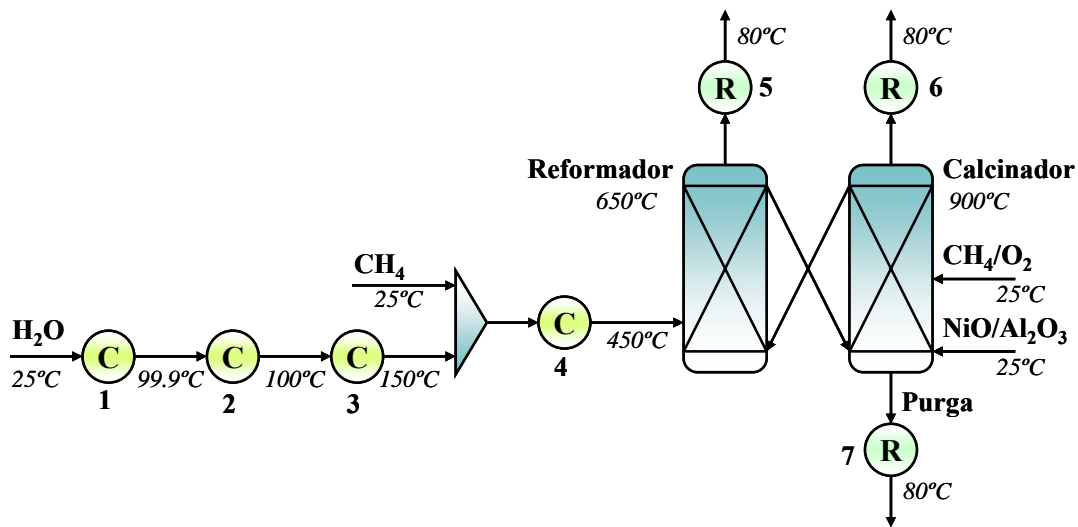
End Sub
```

## ANEXO 3.

# Metodología Pinch para el cálculo de redes de intercambiadores de calor

En este anexo se explica el procedimiento de cálculo de una red de intercambiadores de calor mediante la metodología Pinch.

A partir de las consideraciones generales explicadas en el apartado 3.3.1., se tienen los intercambios de calor y los rangos de temperatura que aparecen en la Figura A3.1.



**Figura A3.1.** Representación esquemática de los puntos de calentamiento (*letra C*)/refrigeración (*letra R*) y de las temperaturas consideradas para el análisis energético del modelo

Esta figura representa la disposición de corrientes menos eficiente para la planta de reformado, ya que no contempla ningún intercambio de calor entre las corrientes. En esta opción, las necesidades de calentamiento y de refrigeración de las corrientes son máximas. El método Pinch permite diseñar una red de intercambiadores de calor en el cual, las corrientes que se necesitan enfriar calienten, en la medida de lo posible, a las corrientes que se necesitan calentar y viceversa. De esta forma, las necesidades de calentamiento y de refrigeración se reducen con respecto de la opción menos eficiente. Aunque no se llegue a diseñar la red de intercambio de calor, esta metodología permite conocer cual es la necesidad de calentamiento/refrigeración de una red de intercambiadores de calor sin más que fijar el Pinch, que es la mínima diferencia de temperatura entre las corrientes.

### A3.1. Cálculo de la necesidad de calentamiento/refrigeración en la red

Como la mejor forma de entender el método es mediante el desarrollo de un ejemplo, se toman las condiciones de operación de la planta correspondientes a los parámetros:  $S/C=4$ ;  $CaO/CH_4=6$ ;  $1.6 \text{ kg NiO/kg CH}_4$ .

El primer paso es recopilar la información necesaria para cada intercambio de calor: la temperatura de entrada y de salida, el flujo másico y la capacidad calorífica de la corriente. Para el caso elegido, esta información es la que aparece en la Tabla A3.1.

Nº	Nombre	T entrada (°C)	T salida (°C)	$C_p$ (kJ/kg·°C)	m (kg/s)	CP (kW/°C)	Calores (kW)	Necesidades (kW)
1	H <sub>2</sub> O	25.0	99.9	4.4	9.0	39.1	2928.6	
2	Evaporación	99.9	100.0	-	9.0	204392.3	20439.2	
3	Vapor	100.0	150.0	1.9	9.0	17.2	860.8	
4	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	122.8	450.0	2.2	11.0	24.3	7951.6	32180.1
5	H <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	650.0	80.0	3.6	6.9	25.0	14232.5	
6	CO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	900.0	80.0	1.3	8.2	10.5	8630.0	
7	Purga	900.0	80.0	0.997	0.098	0.098	80.5	22942.9

**Tabla A3.1.** Datos del caso con los parámetros:  $S/C=4$ ,  $CaO/CH_4=6$ ,  $1.6 \text{ kg NiO/kg CH}_4$

La capacidad calorífica CP (en kW/°C) es el producto de la capacidad calorífica específica ( $C_p$ , en kJ/kg·°C) y el flujo másico de la corriente (m, en kg/s). Para el caso de la corriente 2, correspondiente a la evaporación del H<sub>2</sub>O, la  $C_p$  tomaría un valor infinito ya que se trata de un cambio de fase y la temperatura permanece constante. Sin embargo, si se tomara ese valor no se podría calcular la necesidad de energía de la red de intercambiadores de calor. Por ello, lo que se hace es suponer un salto de temperatura ficticio de 0.1°C en la evaporación (por eso la temperatura de entrada del H<sub>2</sub>O en la corriente 2 es 99.9°C). De esta forma, CP se calcula como el cociente entre el calor de la evaporación (20439.2 kW) y el salto de temperatura de 0.1°C. Para el cálculo del calor que se necesita aportar/retirar en cada intercambio de calor se hace el producto entre CP y la diferencia de temperaturas.

Las corrientes situadas en la parte superior de la Tabla A3.1. son las corrientes frías que se tienen que calentar, de forma que, el calor total que se necesita para calentar todas las corrientes frías es 32180.1 kW, marcado en color rosáceo. Las corrientes de la parte inferior de la tabla son las corrientes calientes que se tienen que enfriar, de forma que 22942.9 kW (marcado en verde) es toda la energía disponible en la planta procedente de esos enfriamientos. Estos dos valores son las máximas necesidades de calentamiento y de refrigeración de la planta, y se van a reducir cuando se establezcan los intercambios de calor entre las corrientes.

El segundo paso es elegir la mínima diferencia de temperaturas con la que se diseña la red (también conocida con el nombre de Pinch). Lo normal es que este valor se encuentre entre 10°C y 30°C como un compromiso entre maximizar la eficiencia (valores bajos) y minimizar el coste (valores altos). Para este caso se elige un valor de 10°C. Una vez elegido el Pinch, se realiza otra tabla (Tabla A3.2.) en donde a las temperaturas de entrada y salida de las corrientes frías se les suma la mitad del Pinch ( $10^{\circ}\text{C}/2=5^{\circ}\text{C}$ ), mientras que a las corrientes calientes se les resta la misma cantidad. Los valores de temperatura obtenidos se ordenan de mayor a menor, eliminando aquellos valores que se repitan. La lista de temperaturas resultante son los intervalos de temperatura que se consideran en la tabla problema que se calcula a continuación.

Nº	Nombre	T entrada (°C)	T salida (°C)	T entrada +/- pinch/2 (°C)	T salida +/- pinch/2 (°C)
1	H <sub>2</sub> O	25.0	99.9	30.0	104.9
2	Evaporación	99.9	100.0	104.9	105.0
3	Vapor	100.0	150.0	105.0	155.0
4	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	122.8	450.0	127.8	455.0
5	H <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	650.0	80.0	645.0	75.0
6	CO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	900.0	80.0	895.0	75.0
7	Purga	900.0	80.0	895.0	75.0

**Tabla A3.2.** Cálculo de los intervalos de temperatura a considerar

La tabla problema da información de la necesidad externa de energía en la red de intercambiadores de calor para el valor escogido del Pinch, y para el ejemplo de estudio, es la Tabla A3.3. Para calcularla se comienza colocando el intervalo de temperaturas que se acaba de calcular y las corrientes de la planta, clasificadas en función de si son calientes o frías e indicando su valor de CP. A continuación se añade un 1 en las celdas que incluyan el intervalo de temperaturas calculado en la Tabla A3.2. Por ejemplo, la corriente 3 se calienta desde 105°C hasta 155°C (incluyendo el Pinch) según los intervalos calculados en la Tabla A3.2, por eso se pone un 1 en las celdas correspondientes a 105-127.8°C y 127.8-155°C. La siguiente columna de la tabla problema ( $\Delta T_{\text{int}}$ ) recoge la diferencia de temperaturas del intervalo (dos primeras columnas de la tabla). En la siguiente columna ( $\Sigma CP_{\text{f}} - \Sigma CP_{\text{c}}$ ) se calcula la diferencia entre los valores de CP de las corrientes frías y los de las corrientes calientes. La siguiente columna ( $\Delta H_{\text{int}}$ ) recoge el producto de las dos anteriores. La siguiente columna (Suma calores) comienza en el valor 0 y se le van restando de forma acumulativa los valores de la columna anterior. El valor más pequeño de esta columna representa la necesidad de calentamiento externa de la red de intercambiadores y se traslada a la primera celda de la columna siguiente con valor positivo. A este valor se le

van añadiendo los valores de la columna anterior, de forma que el último valor de la columna representa la necesidad de refrigeración externa de la red.

Tal y como puede verse en la tabla problema (Tabla A3.3.), cuando se diseñe la red de intercambiadores de calor se necesitará un aporte externo de energía de 9237.2 kW, que es un valor menor al aporte de energía necesario al principio, cuando no existían intercambiadores de calor (32180.1 kW). Por el contrario, esta red no necesitará de una refrigeración externa, al hacerse nulo el último valor de la última columna de la tabla problema. Esto significa que la energía liberada por las corrientes 5, 6 y 7 (según la Figura A3.1.) al enfriarse hasta 80°C, se va a aprovechar completamente para calentar las corrientes frías de la planta, y, como la necesidad máxima de energía que había al principio era mayor que la energía disponible del enfriamiento de las corrientes, va a existir una necesidad externa que es igual a la diferencia entre ambos valores máximos.

La aplicación de este método al resto de los casos de estudio permitió comprobar dos cosas. Primero, en todos los casos de estudio se observó que existe una necesidad de energía externa en la red que coincide con la diferencia entre las necesidades máximas de calentamiento y de refrigeración que hay al principio, lo que significa que siempre va a ser necesario introducir energía a la planta, tal y como se ha planteado el diseño del modelo de simulación. En segundo lugar, se pudo comprobar que, independientemente del Pinch escogido, la necesidad externa de energía de la red no cambia. El motivo es que las temperaturas máximas desde las que se enfrían las corrientes calientes (650°C y 900°) son muy grandes si se compara con la máxima temperatura que alcanzan las corrientes frías (450°C).

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								$\Delta T_{int}$ (°C)	$\Sigma CP_f - \Sigma CP_c$ (kW/°C)	$\Delta H_{int}$ (kW)	Suma Calores	Suma corregida
Calefacción	0											0	9237.2
645.0	895.0	1					1	1	250.0	-10.6	-2656.0	2656.0	11893.2
455.0	645.0	2				1	1	1	190.0	-35.6	-6762.3	9418.3	18655.5
155.0	455.0	3			1	1	1	1	300.0	-11.3	-3387.3	12805.6	22042.8
127.8	155.0	4		1	1	1	1	1	27.2	5.9	161.3	12644.3	21881.5
105.0	127.8	5		1	1	1	1	1	22.8	-18.4	-418.5	13062.9	22300.1
104.9	105.0	6	1			1	1	1	0.1	204356.7	20435.7	-7372.8	1864.4
75.0	104.9	7	1			1	1	1	29.9	3.5	104.9	-7477.7	1759.5
30.0	75.0	8	1						45.0	39.1	1759.5	-9237.2	0.0

**Tabla A3.3.** Tabla problema para el caso con los parámetros: S/C=4, CaO/CH<sub>4</sub>=6, 1.6 kg NiO/kg CH<sub>4</sub>

### A3.2. Diseño de la red de intercambiadores de calor

Una vez calculado el aporte externo de energía que se necesita en la red de intercambiadores de calor, el siguiente paso es diseñar los intercambios de calor de la red, es decir, determinar qué corrientes intercambian calor entre sí. Suelen existir dos redes de intercambio de calor: una por encima del Pinch y otra por debajo, separadas por encima y por debajo, respectivamente, del valor nulo de la última columna de la tabla problema. Sin embargo, se ha podido ver que no existe ningún valor por debajo del valor nulo de la última columna ya que no existe necesidad externa de refrigeración. Por tanto, toda la red de intercambiadores de calor que se diseñe va a estar por encima del Pinch. Esto implica que la condición que se debe cumplir es  $CP_c \leq CP_f$ , lo que restringe las corrientes que pueden intercambiar calor.

No se va a proceder a diseñar la red de intercambiadores de calor para este caso tomado como ejemplo, ya que cada diseño es muy particular de las condiciones escogidas, y no va a resultar útil de cara al diseño de la red para el caso óptimo escogido. Cuando se diseñe la red de intercambiadores habrá que asegurarse de que la necesidad de energía de dicha red coincide con la que se calcula mediante la tabla problema. En ese caso, la red propuesta será válida desde el punto de vista teórico, y será el análisis económico el que determine si se puede implantar a escala real o no, en función del número de intercambiadores propuestos, la superficie de intercambio necesaria, etc... En el Anexo 5 se explica con detalle el diseño de la red de intercambiadores de calor para las condiciones óptimas escogidas.



## ANEXO 4.

### Resultados

En este anexo se recogen los resultados que se han obtenido al realizar el estudio paramétrico modificando el ratio S/C, el ratio CaO/CH<sub>4</sub> y los kg NiO/kg CH<sub>4</sub>. Se estudian en más detalle la producción de H<sub>2</sub>, el combustible adicional consumido en el calcinador, el O<sub>2</sub> introducido al calcinador (consumo de la Unidad de Separación de Aire (ASU) correspondiente), la energía a retirar/aportar en el reformador y energía externa a aportar en la red de intercambiadores de calor. No obstante, en las tablas con los resultados que se incluyen al final de este anexo, se pueden ver otros parámetros como el flujo másico y la composición de la purga de sólidos o el porcentaje de CO<sub>2</sub> (base seca) a la salida del calcinador.

La definición de las variables que se modificaron en el estudio paramétrico y los valores que se asignaron a cada una son los que aparecen en la Tabla A4.1. De acuerdo con los valores de cada una de las variables, existen un total de 60 casos de estudio distintos.

Variables	Definición	Valores
<b>Ratio S/C</b>	Moles de vapor de agua que entran al reformador por cada mol de CH <sub>4</sub> alimentado a este reactor	2.5, 3, 4, 5
<b>Ratio CaO/CH<sub>4</sub></b>	Moles de CaO que entran al reactor de reformado en relación al CH <sub>4</sub> alimentado a este reactor	4, 5, 6
<b>Kg NiO/kg CH<sub>4</sub></b>	Kilogramos de NiO que entran al reactor de reformado acompañando al CaO en la corriente sólida, por cada kilogramo de CH <sub>4</sub> alimentado	1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8

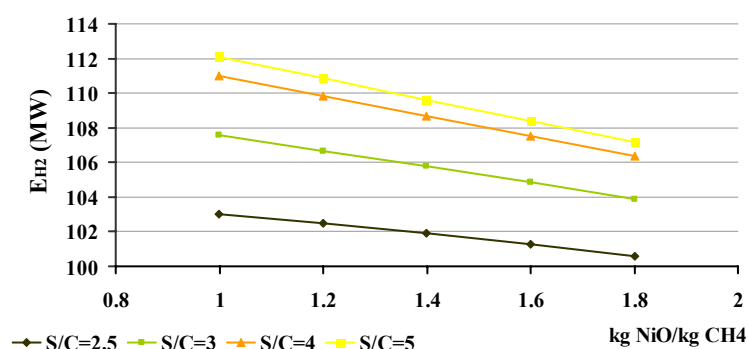
**Tabla A4.1.** Variables que se modificaron en el estudio y valores asignados a cada una de ellas

#### A4.1. Producción de H<sub>2</sub>

La producción de H<sub>2</sub> en el modelo de la planta de reformado con captura in situ de CO<sub>2</sub> se puede definir como el flujo de H<sub>2</sub> obtenido en el reactor de reformado o como la energía asociada a ese H<sub>2</sub>, basada en el poder calorífico inferior de ese compuesto (es decir, la entalpía de formación del agua vapor, 242000 kJ/kmol de H<sub>2</sub>O formada [15]), que se calcula como el producto del flujo de H<sub>2</sub> y del poder calorífico inferior del H<sub>2</sub>. Como ambas definiciones son prácticamente la misma, se ha escogido la segunda de ellas, y se va a indicar de aquí en adelante con el símbolo E<sub>H<sub>2</sub></sub>.

De todos los casos de estudio se pudo comprobar que, la producción de  $H_2$  sólo cambiaba con la cantidad de vapor introducida en el reactor de reformado (relacionada con el ratio S/C) y con la cantidad de catalizador (NiO) que entraba en dicho reactor (ratio kg NiO/kg  $CH_4$ ). Es decir, la cantidad de CaO circulado entre los reactores (ratio CaO/ $CH_4$ ) no afectaba a la producción de  $H_2$  del modelo. El motivo de ello es que los valores escogidos para el ratio CaO/ $CH_4$  (4, 5 y 6) implican trabajar con una cantidad de CaO en exceso, que no va a limitar los equilibrios de las reacciones de reformado, *shift* y carbonatación. De esta forma, la concentración de  $CO_2$  a la salida del reformador siempre es la correspondiente al equilibrio de la reacción de carbonatación a 650°C.

Para poder analizar la influencia de los ratios S/C y kg NiO/kg  $CH_4$  en la producción de  $H_2$ , se representa en la Figura A4.1. la producción de  $H_2$  que se obtuvo en el modelo de simulación para un valor del ratio CaO/ $CH_4$  de 4, al cambiar el valor de kg NiO/kg  $CH_4$  para los distintos valores del ratio S/C.



**Figura A4.1.** Producción de  $H_2$  obtenida para un ratio CaO/ $CH_4$ =4 al modificar el ratio S/C y kg NiO/kg  $CH_4$

Para una cantidad determinada de vapor introducida al reactor de reformado, la producción de  $H_2$  disminuye al aumentar la cantidad de catalizador que se introduce en dicho reactor. A pesar de que un aumento en la cantidad de catalizador supone una mayor conversión de  $CH_4$  (ver en las tablas de resultados al final del anexo), aumenta en mayor medida la cantidad de  $H_2$  que se consume en la reacción de activación del NiO y, así, disminuye la producción de  $H_2$ . Por tanto, para maximizar la producción de  $H_2$  en el reactor de reformado, conviene trabajar con los menores valores del ratio kg NiO/kg  $CH_4$  escogidos para este estudio, lo que, además, permite reducir el consumo de catalizador en la planta. Trabajando con el menor de los valores del ratio kg NiO/kg  $CH_4$ , se pueden alcanzar producciones de  $H_2$  que van desde 103 MW (cuando S/C es 2.5) hasta 112 MW (cuando S/C es 5).

Si se analiza el efecto del vapor introducido, se comprueba en la Figura A4.1. que la producción de  $H_2$  aumenta al aumentar la cantidad de vapor en el reactor de reformado, ya que, la conversión de  $CH_4$  aumenta con el ratio S/C. Las diferencias de producción de  $H_2$  entre los ratios S/C de 4 y 5 son escasas ya que apenas se producen mejoras en la conversión de  $CH_4$  al pasar de S/C de 4 a un valor de 5, que prácticamente se mantiene en el 98-99 % de conversión. Sin embargo, sí que se observa una diferencia más importante en la producción de  $H_2$  al bajar hasta un ratio S/C de 2.5, al disminuir en mayor medida la conversión del  $CH_4$  (93-95 %). Los valores de conversión de  $CH_4$  se pueden ver en las tablas incluidas al final de este anexo. No hay que olvidar que los valores de conversión de  $CH_4$  obtenidos son muy elevados ya que se corresponden con las condiciones de equilibrio. A mayor escala, este parámetro disminuirá ya que le afectan aspectos como el tamaño del reactor, cinéticas de reacción, capacidad del sorbente de eliminar el  $CO_2$ , etc...

A la hora de seleccionar las condiciones óptimas del proceso, va a interesar maximizar en la medida de lo posible la producción de  $H_2$ . Sin embargo, no es el único parámetro a tener en cuenta ya que la energía térmica consumida para alcanzar dicha producción (por ejemplo en el calcinador o en la red de intercambiadores de calor), va a determinar la eficiencia neta del proceso y, en definitiva, su rentabilidad económica.

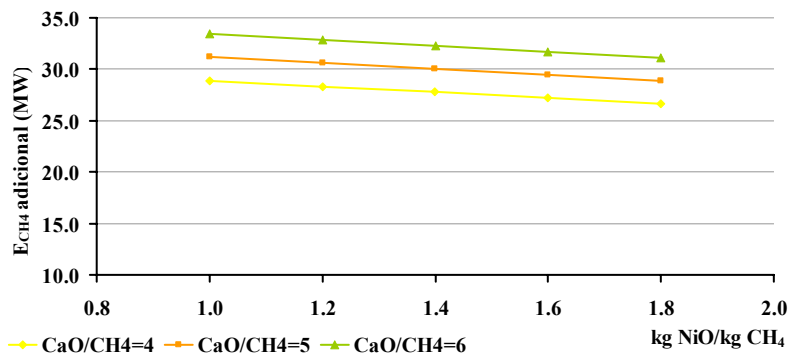
## **A4.2. Consumo de energía en el calcinador**

El calcinador se diseñó en el modelo de simulación como un reactor adiabático en el que se quema  $CH_4$  con  $O_2$  para proporcionar la energía necesaria para: calentar la corriente de sólidos que se alimenta desde el reactor de reformado a  $650^\circ C$  y para calcinar el  $CaCO_3$  de dicha corriente. Estos dos compuestos representan un consumo de energía adicional al sistema, que también va a cambiar en función de las condiciones de operación de la planta.

### **A4.2.1. Consumo de $CH_4$**

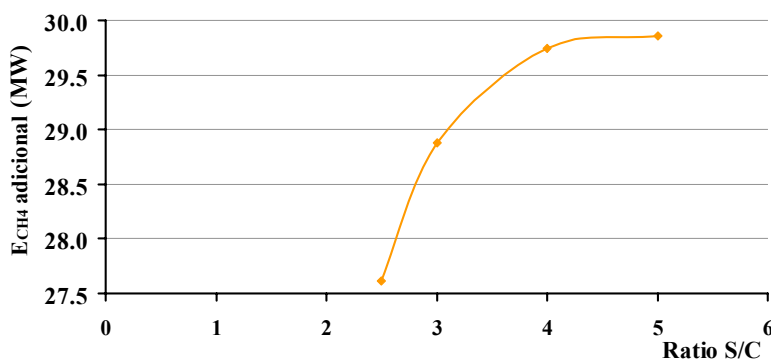
El consumo adicional de  $CH_4$  en el calcinador se evaluó en términos de energía empleando el poder calorífico inferior de este compuesto (50.17 MJ/kg [15]), y constituyó un aspecto importante a tener en cuenta en la elección de las condiciones óptimas, ya que representa un consumo de energía adicional en el sistema y, por tanto, una penalización en el rendimiento térmico del proceso.

A la vista de los resultados que se representan en la Figura A4.2., se comprueba que este consumo de  $\text{CH}_4$  aumenta con el ratio  $\text{CaO}/\text{CH}_4$  ya que aumenta la cantidad de sólidos circulando entre los reactores que hay que calentar desde la temperatura de  $650^\circ\text{C}$  en el reformador hasta la temperatura de  $900^\circ\text{C}$  en el calcinador. Sin embargo, se puede ver que al aumentar la cantidad de catalizador con el ratio  $\text{kg NiO}/\text{kg CH}_4$  se produce una ligera disminución en dicho consumo de  $\text{CH}_4$  en el calcinador. Existen 2 efectos contrarios sobre el consumo de  $\text{CH}_4$  adicional cuando aumenta la cantidad de catalizador. Por un lado, al aumentar el ratio  $\text{kg NiO}/\text{kg CH}_4$ , aumenta la conversión de  $\text{CH}_4$  en el reformador y también la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  a calcinar. Esto, sumado al hecho de que también aumenta la cantidad de sólidos que entran al calcinador y que tienen que calentarse hasta  $900^\circ\text{C}$ , supondría un aumento del  $\text{CH}_4$  que hay que introducir en el calcinador. Sin embargo, por otro lado, la reacción de oxidación del Ni que tiene lugar en dicho equipo es fuertemente exotérmica ( $\Delta H^0_{\text{reacción}} = -244462 \text{ kJ/kmol de Ni}$ ), y la energía liberada reduce la energía que se necesita tanto para calentar los sólidos como para calcinar el  $\text{CaCO}_3$ . El resultado de ambos efectos es que el consumo de  $\text{CH}_4$  se reduce cuando aumenta el ratio  $\text{kg NiO}/\text{kg CH}_4$ , porque se libera más energía en la reacción de oxidación que la que se consume en el calentamiento de los sólidos y en la calcinación.



**Figura A4.2.** Consumo de  $\text{CH}_4$  en el calcinador para un ratio S/C de 3 en función de los ratios  $\text{CaO}/\text{CH}_4$  y  $\text{kg NiO}/\text{kg CH}_4$

En cuanto a la cantidad de vapor introducida, se puede ver en la Figura A4.3. que al aumentar el valor del ratio S/C para un valor fijo de catalizador y de circulación de sólidos, el consumo de  $\text{CH}_4$  en el calcinador aumenta. El motivo es que aumenta la conversión de  $\text{CH}_4$  en el reformador y, así, la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  a calcinar. Al pasar de un ratio S/C de 4 a 5, este aumento no es muy grande ya que, como se ha comentado en el apartado anterior, la conversión del  $\text{CH}_4$  apenas aumenta en un punto porcentual y el aumento en la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  que llega al calcinador es casi inapreciable.



**Figura A4.3.** Consumo de  $CH_4$  en el calcinador en función del ratio S/C para 1 kg NiO/kg  $CH_4$  y CaO/ $CH_4$  de 4

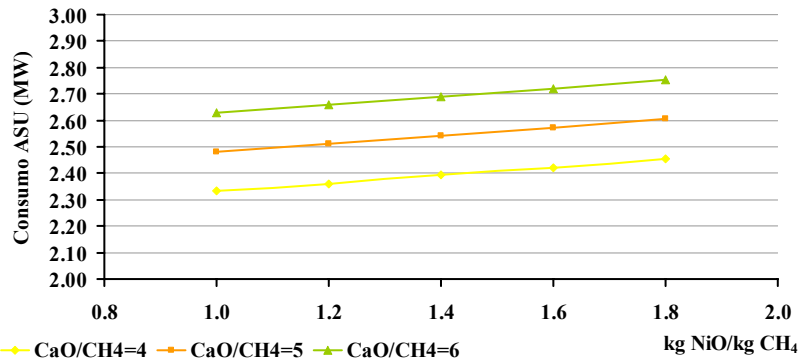
Con el fin de minimizar el consumo de  $CH_4$  adicional en el sistema, y mejorar así el rendimiento térmico neto, se ha visto que las mejores condiciones de operación del modelo son: bajos valores del ratio S/C y del ratio CaO/ $CH_4$ , y valores altos del ratio kg NiO/kg  $CH_4$ . Sin embargo, también se ha comprobado en el apartado anterior que, precisamente valores bajos del ratio S/C y valores altos de kg NiO/kg  $CH_4$ , reducen la producción de  $H_2$ . Por tanto, se puede intuir que conforme se vayan teniendo en cuenta un mayor número de aspectos, más complicado va a ser determinar cuales son las condiciones de operación óptimas de la planta, y va a ser necesario establecer un compromiso entre todos esos aspectos.

#### A4.2.2. Consumo de $O_2$

El  $O_2$  se introduce en el calcinador para llevar a cabo la combustión del  $CH_4$  y para oxidar el Ni que viene con los sólidos desde el reactor de reformado. Se genera en una Unidad de Separación de Aire (ASU) cuyo consumo específico de electricidad se ha estimado en 220 kWh/t  $O_2$  producido [2]. Se puede suponer un rendimiento eléctrico medio para calcular la energía térmica correspondiente a ese consumo eléctrico, tal y como se hace en el apartado de *Resultados* de la memoria. Sin embargo, se va a analizar directamente el consumo eléctrico de la ASU.

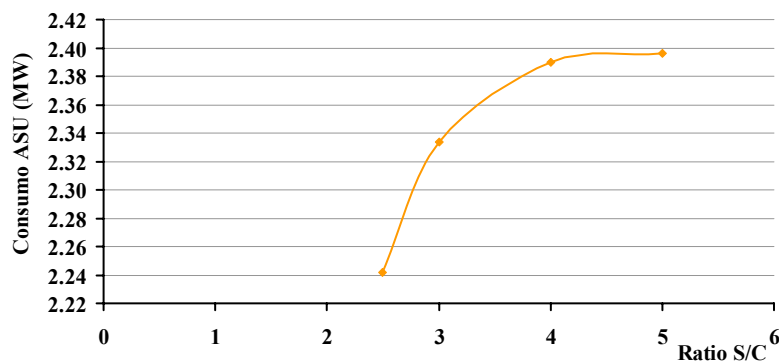
En la Figura A4.4. se representa el consumo eléctrico de la ASU en función de los ratios CaO/ $CH_4$  y kg NiO/kg  $CH_4$  para un valor fijo S/C igual a 3. Se comprueba que, al igual que lo que ocurría con el consumo de  $CH_4$ , un aumento en la circulación de sólidos entre reactores supone un aumento en el  $O_2$  que se consume en el calcinador ya que se necesita más energía para calentarlos hasta 900°C. Por el contrario a lo que ocurría con dicho consumo de  $CH_4$ , al aumentar la cantidad de catalizador en el sistema,

el consumo de  $O_2$  aumenta porque se necesita  $O_2$  para oxidar el catalizador que entra como Ni en el calcinador.



**Figura A4.4.** Consumo eléctrico de la ASU para un ratio S/C de 3 en función de los ratios  $CaO/CH_4$  y  $kg\ NiO/kg\ CH_4$

Con respecto del consumo de vapor, el comportamiento del consumo de  $O_2$  es idéntico que para el  $CH_4$  adicional (ver Figura A4.5.). Si se mantienen fijos los ratios  $CaO/CH_4$  y  $kg\ NiO/kg\ CH_4$  y se aumenta el ratio S/C, la conversión de  $CH_4$  en el reactor de reformado aumenta y aumenta la cantidad de  $CaCO_3$  que entra al calcinador. De esta forma, se necesita quemar más  $CH_4$  para producir la energía necesaria y, por tanto, hay que introducir una mayor cantidad de  $O_2$  en el calcinador. El escaso incremento en el consumo de  $O_2$  que se observa en la Figura A4.5. al pasar de un ratio S/C de 4 a 5, se debe al mismo motivo explicado para el consumo de  $CH_4$  porque ambos consumos van ligados.



**Figura A4.5.** Consumo eléctrico de ASU en función del ratio S/C para 1  $kg\ NiO/kg\ CH_4$  y  $CaO/CH_4$  de 4

### A4.3. Energía en el reactor de reformado

Como ya se ha comentado en varias ocasiones a lo largo del trabajo, una de las principales ventajas que tiene introducir  $CaO$  en el reformador junto con el catalizador, es que la energía liberada en la reacción de carbonatación reduce drásticamente el

aporte de energía en el reactor de reformado, consiguiéndose así un reactor prácticamente adiabático.

El modelo desarrollado en este trabajo para el reactor de reformado calcula la energía que hay que eliminar de este reactor para mantener la temperatura constante en 650°C. Por tanto, se consideró interesante estudiar bajo qué condiciones de operación el reformador era prácticamente adiabático y no era necesario retirar energía. Sin embargo, en vez de considerar el reactor adiabático cuando la energía a retirar era prácticamente cero, se consideró que el flujo de energía retirado tenía que tener un valor en torno a 2 MW. Este valor representa las pérdidas de calor por radiación y convección con el aire ambiente, que se consideraron en un 2 % de la energía térmica de entrada al reformador con el combustible (se había tomado 100 MW de energía con el CH<sub>4</sub> alimentado como base de cálculo). Aquellos casos en los que la energía a retirar en el reformador superaba el valor de 2 MW tampoco resultaban adecuados, ya que este flujo de energía no se integró en el proceso para calentar otras corrientes y se dejó como pérdida de energía.

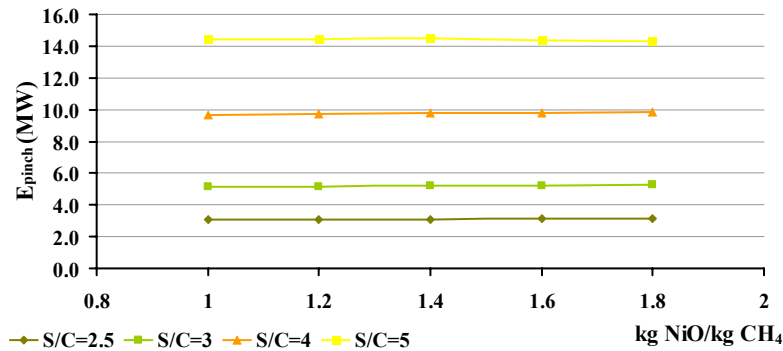
Esta condición resultó decisiva a la hora de despreciar determinadas condiciones de operación que, aunque cumplían el resto de aspectos de estudio, como por ejemplo alta producción de H<sub>2</sub> o bajo consumo de energía en el calcinador, no cumplían la condición de tener una energía a retirar en el reformador en torno a 2 MW.

#### **A4.4. Energía necesaria en la red de intercambiadores de calor**

A partir de la metodología Pinch explicada en el Anexo 3, se calculó la energía externa que había que aportar a la red de intercambiadores de calor que optimiza el intercambio de energía entre las corrientes frías y calientes de la planta (denominada  $E_{\text{pinch}}$ ), para las temperaturas consideradas en el diseño de dicha red (ver apartado 3.3.1. *Consideraciones generales*).

Para reducir la energía térmica total a introducir en el proceso, interesa disminuir, en la medida de lo posible, esta necesidad externa de energía. De todas las variables de operación del modelo, la que más influye en la necesidad de energía externa es la cantidad de vapor introducida en el reactor de reformado. En la Figura A4.6. se representa esta energía externa necesaria ( $E_{\text{pinch}}$ ) en función del ratio kg NiO/kg CH<sub>4</sub> para distintos valores del ratio S/C. Como se puede comprobar,  $E_{\text{pinch}}$  prácticamente permanece constante con el ratio kg NiO/kg CH<sub>4</sub> mientras que al pasar de un ratio S/C

de 2.5 a un ratio S/C de 5, se pasa de tener una necesidad de energía en torno a 3 MW a tener que aportar más de 14 MW, respectivamente.



**Figura A4.6.** Energía externa necesaria en el proceso ( $E_{pinch}$ ) para un ratio CaO/CH<sub>4</sub> de 4 en función de los ratios S/C y kg NiO/kg CH<sub>4</sub>

Desde el punto de vista de este consumo de energía externo, las mejores condiciones de operación del modelo van a ser aquellas que tengan el menor de los ratios S/C estudiados, ya que así se reduce al mínimo el aporte externo de energía en la red de intercambiadores de calor. Se ha visto a lo largo de los apartados anteriores que valores bajos del ratio S/C reducen el consumo adicional de energía en el calcinador, además de reducir la producción de H<sub>2</sub>. Por tanto, como a priori resultó difícil determinar qué valores de las variables de operación optimizaban el funcionamiento del modelo desde el punto de vista de minimizar el consumo de energía y de obtener alta producción de H<sub>2</sub>, se definió el rendimiento térmico neto de la planta:

$$\eta_{neto} = \frac{E_{H_2}}{E_{CH_4 \text{ reformador}} + E_{CH_4 \text{ calcinador}} + E_{ASU} + E_{pinch}} \quad \text{Ec. A4- 1}$$

A partir de este rendimiento, que engloba todos los aspectos que se consideraron más importantes desde el punto de vista energético, y que han sido estudiados a lo largo de este anexo, se determinaron unas condiciones de operación óptimas, tal y como se explica en el apartado de *Resultados* de la memoria.

#### A4.5. Tablas de resultados

Todos los resultados que se obtuvieron al realizar el estudio paramétrico, y que han sido representados gráficamente en este anexo y a lo largo de la memoria, se recogen en las tablas que siguen a continuación. La información que aparece en las distintas columnas es:

⇒ Conversión CH<sub>4</sub> (%): Conversión de CH<sub>4</sub> en el reactor de reformado



- ⇒ Rich  $H_2$  (kmol/h): Flujo molar de la corriente enriquecida en  $H_2$  que sale del reactor de reformado (descontando el  $H_2O$ )
- ⇒ %  $H_2$  (vol): Fracción molar de  $H_2$  (en volumen, base seca) de la corriente enriquecida que sale del reactor de reformado
- ⇒  $E_{H_2}$  (MW): Energía del  $H_2$  contenido en la corriente que sale del reactor de reformado (calculada en función de la entalpía de formación del  $H_2O$  vapor, 242000 kJ/kmol de  $H_2O$  formada [15])
- ⇒ Rich  $CO_2$  (kmol/h): Flujo molar de la corriente enriquecida en  $CO_2$  que sale del calcinador (descontando el  $H_2O$ )
- ⇒ %  $CO_2$  (vol): Fracción molar de  $CO_2$  (en volumen, base seca) del gas que sale del calcinador
- ⇒  $E_{CH_4}$  (MW): Energía del  $CH_4$  que se introduce en el calcinador (calculada en función del poder calorífico inferior, 50.17 MJ/kg [15])
- ⇒  $O_2$  calciner (kmol/h): Flujo molar de  $O_2$  que se introduce en el calcinador
- ⇒ Purga (kg/s): Flujo másico de la purga de sólidos que se realiza en el calcinador
- ⇒ % NiO (masa): Fracción másica de NiO en la purga de sólidos
- ⇒ % CaO (masa): Fracción másica de CaO en la purga de sólidos
- ⇒  $Q_{reformer}$  (MW): Energía que hay que retirar en el reactor de reformado
- ⇒  $Q_{rich\ H_2}$  (MW): Energía liberada al enfriar la corriente enriquecida en  $H_2$  que sale del reactor de reformado desde 650°C hasta 80°C
- ⇒  $Q_{rich\ CO_2}$  (MW): Energía liberada al enfriar la corriente enriquecida en  $CO_2$  que sale del calcinador desde 900°C hasta 80°C
- ⇒  $Q_{purga}$  (MW): Energía liberada al enfriar la purga de sólidos desde 900°C hasta 80°C
- ⇒ Aporte externo (MW): Energía externa que se necesita aportar a la red de intercambiadores de calor (se calcula mediante el método Pinch, de acuerdo con el procedimiento explicado en el Anexo 3)
- ⇒  $E^a$  térmica ASU (MW): Energía térmica asociada a la ASU. Se calcula considerando un consumo eléctrico de 220 kWh/t  $O_2$  producida [2] y un rendimiento eléctrico medio del 40 %<sup>2</sup>
- ⇒ Rdto. térmico a  $H_2$  (%): Rendimiento térmico a  $H_2$ , para calcularlo se emplea la expresión que se vio en el apartado de *Resultados* de la memoria
- ⇒ Rdto. térmico neto (%): Rendimiento térmico neto de la planta, para calcularlo se emplea la expresión que se vio en el apartado de *Resultados* de la memoria

## Anexo 4. Resultados

CaO/CH <sub>4</sub>	kg NiO/kg CH <sub>4</sub>	Conversión CH <sub>4</sub> (%)	Rich H <sub>2</sub> (kmol/h)	% H <sub>2</sub> (vol)	E H <sub>2</sub> (MW)	Rich CO <sub>2</sub> (kmol/h)	% CO <sub>2</sub> (vol)	E CH <sub>4</sub> (MW)	O <sub>2</sub> calciner (kmol/h)	Purga (kg/s)	% NiO (masa)	% CaO (masa)	Q reformer (MW)	Q rich H <sub>2</sub> (MW)	Q rich CO <sub>2</sub> (MW)	Qpurga (MW)	Aporte externo (MW)	E <sup>termica</sup> ASU (MW)	Rdto térmico a H <sub>2</sub> (%)	Rdto térmico neto (%)
4	1	93.22	1631.4	93.95	103	500.8	95.49	27.6	318.4	0.097	5.167	72.1521751	0.908	10.274	7.720	0.081	3.097	5.605	80.74	75.58
4	1.2	93.76	1619.3	94.15	102	502.4	95.55	27.2	323.7	0.102	5.873	68.3479456	1.469	10.284	7.703	0.085	3.099	5.698	80.59	75.38
4	1.4	94.26	1606.8	94.33	102	503.8	95.59	26.7	329.1	0.107	6.508	64.9212944	2.025	10.295	7.683	0.090	3.104	5.791	80.42	75.15
4	1.6	94.73	1593.8	94.51	101	505.2	95.60	26.2	334.4	0.113	7.083	61.8243309	2.579	10.307	7.660	0.095	3.110	5.885	80.23	74.89
4	1.8	95.16	1580.4	94.67	101	506.2	95.64	25.7	339.5	0.118	7.606	59.0064601	3.130	10.318	7.633	0.099	3.121	5.975	80.00	74.60
5	1	93.22	1631.4	93.95	103	511.7	95.43	29.9	339.6	0.091	4.377	76.4046484	2.862	10.274	8.018	0.076	2.806	5.976	79.33	74.31
5	1.2	93.76	1619.3	94.15	102	513.6	95.44	29.4	345.1	0.096	5.016	72.962979	3.419	10.284	8.003	0.080	2.807	6.074	79.18	74.10
5	1.4	94.26	1606.8	94.33	102	515.0	95.48	29.0	350.5	0.100	5.599	69.8206151	3.982	10.295	7.985	0.084	2.810	6.168	79.01	73.86
5	1.6	94.73	1593.8	94.51	101	516.2	95.53	28.5	355.5	0.104	6.135	66.9333797	4.531	10.307	7.959	0.087	2.822	6.257	78.81	73.61
5	1.8	95.16	1580.4	94.67	101	517.4	95.53	28.0	360.8	0.109	6.628	64.2812676	5.085	10.318	7.934	0.091	2.831	6.350	78.59	73.33
6	1	93.22	1631.4	93.95	103	522.8	95.34	32.1	360.8	0.088	3.797	79.5323915	4.812	10.274	8.317	0.073	2.512	6.350	77.97	73.07
6	1.2	93.76	1619.3	94.15	102	524.7	95.36	31.7	366.4	0.091	4.377	76.40463	5.376	10.284	8.304	0.076	2.512	6.449	77.82	72.86
6	1.4	94.26	1606.8	94.33	102	526.2	95.39	31.2	371.7	0.095	4.913	73.5151525	5.926	10.295	8.282	0.079	2.520	6.542	77.65	72.63
6	1.6	94.72	1593.8	94.51	101	527.4	95.42	30.7	376.9	0.098	5.410	70.839927	6.490	10.307	8.260	0.082	2.528	6.633	77.45	72.38
6	1.8	95.16	1580.4	94.67	101	528.5	95.45	30.3	382.1	0.102	5.873	68.3479387	7.043	10.318	8.235	0.085	2.538	6.726	77.21	72.09

**Tabla A4.2.** Resultados obtenidos en el estudio paramétrico para un ratio S/C=2.5

CaO/CH <sub>4</sub>	kg NiO/kg CH <sub>4</sub>	Conversión CH <sub>4</sub> (%)	Rich H <sub>2</sub> (kmol/h)	% H <sub>2</sub> (vol)	E H <sub>2</sub> (MW)	Rich CO <sub>2</sub> (kmol/h)	% CO <sub>2</sub> (vol)	E CH <sub>4</sub> (MW)	O <sub>2</sub> calciner (kmol/h)	Purga (kg/s)	% NiO (masa)	% CaO (masa)	Q reformer (MW)	Q rich H <sub>2</sub> (MW)	Q rich CO <sub>2</sub> (MW)	Qpurga (MW)	Aporte externo (MW)	E <sup>termica</sup> ASU (MW)	Rdto térmico a H <sub>2</sub> (%)	Rdto térmico neto (%)
4	1	96.51	1678.4	95.33	108	528.4	95.39	28.9	331.5	0.097	5.17	72.15	0.726	11.535	8.124	0.081	5.141	5.835	83.46	76.91
4	1.2	96.79	1662.9	95.43	107	527.5	95.54	28.3	335.4	0.102	5.87	68.35	1.270	11.550	8.074	0.085	5.171	5.902	83.13	76.53
4	1.4	97.05	1647.1	95.52	106	527.2	95.57	27.8	339.9	0.107	6.51	64.92	1.813	11.564	8.027	0.090	5.198	5.982	82.78	76.12
4	1.6	97.29	1631.1	95.61	105	526.4	95.62	27.2	344.0	0.113	7.08	61.82	2.340	11.580	7.972	0.095	5.233	6.055	82.42	75.70
4	1.8	97.51	1614.8	95.69	104	526.0	95.62	26.6	348.7	0.118	7.61	59.01	2.895	11.595	7.928	0.099	5.257	6.137	82.02	75.25
5	1	96.51	1678.4	95.33	108	539.1	95.44	31.2	352.5	0.091	4.38	76.41	2.721	11.535	8.434	0.076	4.837	6.205	81.98	75.62
5	1.2	96.79	1662.9	95.43	107	538.8	95.42	30.6	356.9	0.096	5.02	72.97	3.224	11.550	8.376	0.080	4.877	6.281	81.69	75.26
5	1.4	97.05	1647.1	95.52	106	538.2	95.49	30.0	361.1	0.100	5.60	69.83	3.764	11.564	8.326	0.084	4.908	6.355	81.34	74.86
5	1.6	97.29	1631.1	95.61	105	537.6	95.53	29.5	365.4	0.104	6.14	66.94	4.297	11.580	8.274	0.087	4.941	6.430	80.98	74.44
5	1.8	97.51	1614.8	95.69	104	537.2	95.51	28.9	370.0	0.109	6.63	64.29	4.838	11.595	8.226	0.091	4.970	6.512	80.59	74.00
6	1	96.51	1678.4	95.33	108	550.1	95.37	33.4	373.7	0.088	3.80	79.54	4.664	11.535	8.729	0.073	4.548	6.576	80.60	74.40
6	1.2	96.79	1662.9	95.43	107	549.7	95.37	32.8	377.8	0.091	4.38	76.41	5.171	11.550	8.671	0.076	4.588	6.649	80.30	74.04
6	1.4	97.05	1647.1	95.52	106	549.3	95.40	32.3	382.3	0.095	4.91	73.53	5.706	11.564	8.623	0.079	4.618	6.728	79.95	73.64
6	1.6	97.29	1631.1	95.61	105	548.6	95.45	31.7	386.5	0.098	5.41	70.85	6.246	11.580	8.572	0.082	4.650	6.802	79.59	73.22
6	1.8	97.51	1614.8	95.69	104	548.2	95.43	31.1	391.2	0.102	5.87	68.36	6.782	11.595	8.522	0.085	4.681	6.884	79.21	72.79

**Tabla A4.3.** Resultados obtenidos en el estudio paramétrico para un ratio S/C=3

CaO/CH <sub>4</sub>	kg NiO/kg CH <sub>4</sub>	Conversión CH <sub>4</sub> (%)	Rich H <sub>2</sub> (kmol/h)	% H <sub>2</sub> (vol)	E H <sub>2</sub> (MW)	Rich CO <sub>2</sub> (kmol/h)	% CO <sub>2</sub> (vol)	E CH <sub>4</sub> (MW)	O <sub>2</sub> calciner (kmol/h)	Purga (kg/s)	% NiO (masa)	% CaO (masa)	Q reformer (MW)	Q rich H <sub>2</sub> (MW)	Q rich CO <sub>2</sub> (MW)	Qpurga (MW)	Aporte externo (MW)	E <sup>termica</sup> ASU (MW)	Rdto térmico a H <sub>2</sub> (%)	Rdto térmico neto (%)
4	1	98.84	1715.2	96.26	111	546.7	95.52	29.7	339.4	0.097	5.167	72.152	-0.012	14.135	8.396	0.081	9.677	5.974	85.54	76.33
4	1.2	98.92	1697.1	96.28	110	544.7	95.55	29.1	343.2	0.102	5.873	68.348	0.509	14.154	8.326	0.085	9.723	6.041	85.07	75.81
4	1.4	99.00	1678.9	96.30	109	542.7	95.59	28.5	347.0	0.107	6.508	64.921	1.031	14.173	8.256	0.090	9.769	6.107	84.58	75.28
4	1.6	99.07	1660.6	96.32	108	540.5	95.61	27.8	350.6	0.113	7.083	61.824	1.541	14.192	8.181	0.095	9.819	6.170	84.10	74.75
4	1.8	99.14	1642.3	96.34	106	538.4	95.63	27.2	354.3	0.118	7.606	59.006	2.060	14.211	8.109	0.099	9.867	6.236	83.60	74.21
5	1	98.84	1715.2	96.26	111	557.8	95.45	32.0	360.7	0.091	4.377	76.405	1.949	14.135	8.698	0.076	9.382	6.349	84.07	75.12
5	1.2	98.92	1697.1	96.28	110	555.8	95.48	31.4	364.5	0.096	5.016	72.963	2.470	14.154	8.629	0.080	9.428	6.416	83.60	74.60
5	1.4	99.00	1678.9	96.30	109	553.8	95.49	30.7	368.2	0.100	5.599	69.821	2.977	14.173	8.554	0.084	9.480	6.480	83.13	74.08
5	1.6	99.07	1660.6	96.32	108	551.6	95.52	30.1	371.8	0.104	6.135	66.933	3.490	14.192	8.479	0.087	9.531	6.544	82.65	73.56
5	1.8	99.14	1642.3	96.34	106	549.6	95.54	29.5	375.6	0.109	6.628	64.281	4.010	14.211	8.408	0.091	9.578	6.610	82.14	73.01
6	1	98.84	1715.2	96.26	111	568.9	95.36	34.3	381.9	0.088	3.797	79.542	3.894	14.135	8.996	0.073	9.090	6.722	82.66	73.95
6	1.2	98.92	1697.1	96.28	110	566.8	95.41	33.6	385.6	0.091	4.378	76.414	4.415	14.154	8.925	0.076	9.138	6.787	82.19	73.44
6	1.4	99.00	1678.9	96.30	109	565.0	95.39	33.0	389.7	0.095	4.914	73.524	4.934	14.173	8.857	0.079	9.184	6.858	81.71	72.91
6	1.6	99.07	1660.6	96.32	108	562.7	95.45	32.4	393.1	0.098	5.411	70.849	5.446	14.192	8.780	0.082	9.237	6.918	81.23	72.39
6	1.8	99.14	1642.3	96.34	106	560.6	95.46	31.7	396.7	0.102	5.874	68.357	5.959	14.211	8.706	0.085	9.288	6.982	80.74	71.86

Tabla A4.4. Resultados obtenidos en el estudio paramétrico para un ratio S/C=4

CaO/CH <sub>4</sub>	kg NiO/kg CH <sub>4</sub>	Conversión CH <sub>4</sub> (%)	Rich H <sub>2</sub> (kmol/h)	% H <sub>2</sub> (vol)	E H <sub>2</sub> (MW)	Rich CO <sub>2</sub> (kmol/h)	% CO <sub>2</sub> (vol)	E CH <sub>4</sub> (MW)	O <sub>2</sub> calciner (kmol/h)	Purga (kg/s)	% NiO (masa)	% CaO (masa)	Q reformer (MW)	Q rich H <sub>2</sub> (MW)	Q rich CO <sub>2</sub> (MW)	Qpurga (MW)	Aporte externo (MW)	E <sup>termica</sup> ASU (MW)	Rdto térmico a H <sub>2</sub> (%)	Rdto térmico neto (%)
4	1	99.49	1729.5	96.40	112	549.0	95.55	29.9	340.4	0.097	5.167	72.152	-1005	16.778	8.432	0.081	14.403	5.991	86.31	74.59
4	1.2	99.52	1710.7	96.40	111	546.6	95.57	29.2	344.0	0.102	5.873	68.348	-497	16.799	8.354	0.085	14.455	6.055	85.80	74.04
4	1.4	99.55	1691.9	96.40	110	544.1	95.59	28.6	347.5	0.107	6.508	64.921	10	16.949	8.275	0.090	14.469	6.116	85.28	73.51
4	1.6	99.58	1673.0	96.39	108	541.5	95.61	27.9	351.0	0.113	7.083	61.824	516	17.379	8.195	0.095	14.399	6.178	84.76	73.01
4	1.8	99.61	1654.1	96.39	107	538.9	95.64	27.2	354.5	0.118	7.606	59.006	1025	17.809	8.115	0.099	14.329	6.239	84.23	72.51
5	1	99.49	1729.5	96.40	112	560.2	95.48	32.1	361.7	0.091	4.377	76.412	951	16.778	8.733	0.076	14.108	6.366	84.82	73.44
5	1.2	99.52	1710.7	96.40	111	557.7	95.48	31.5	365.3	0.096	5.016	72.973	1462	16.799	8.656	0.080	14.161	6.429	84.32	72.90
5	1.4	99.55	1691.9	96.40	110	555.2	95.50	30.8	368.8	0.100	5.600	69.830	1962	16.949	8.575	0.084	14.178	6.491	83.81	72.37
5	1.6	99.58	1673.0	96.39	108	552.5	95.53	30.1	372.1	0.104	6.136	66.943	2466	17.379	8.493	0.087	14.111	6.550	83.29	71.88
5	1.8	99.61	1654.1	96.39	107	550.0	95.55	29.5	375.7	0.109	6.629	64.291	2982	17.809	8.416	0.091	14.039	6.613	82.76	71.38
6	1	99.49	1729.5	96.40	112	571.4	95.38	34.4	383.1	0.088	3.797	79.542	2908	16.778	9.036	0.073	13.811	6.743	83.39	72.33
6	1.2	99.52	1710.7	96.40	111	568.9	95.40	33.7	386.6	0.091	4.378	76.414	3408	16.799	8.954	0.076	13.869	6.804	82.89	71.79
6	1.4	99.55	1691.8	96.40	110	566.3	95.41	33.1	390.0	0.095	4.914	73.524	3910	16.949	8.873	0.079	13.886	6.865	82.39	71.27
6	1.6	99.58	1673.0	96.39	108	563.6	95.46	32.4	393.5	0.098	5.411	70.849	4421	17.378	8.794	0.082	13.817	6.925	81.86	70.78
6	1.8	99.61	1654.1	96.39	107	561.0	95.47	31.8	396.9	0.102	5.874	68.357	4924	17.809	8.712	0.085	13.751	6.985	81.35	70.28

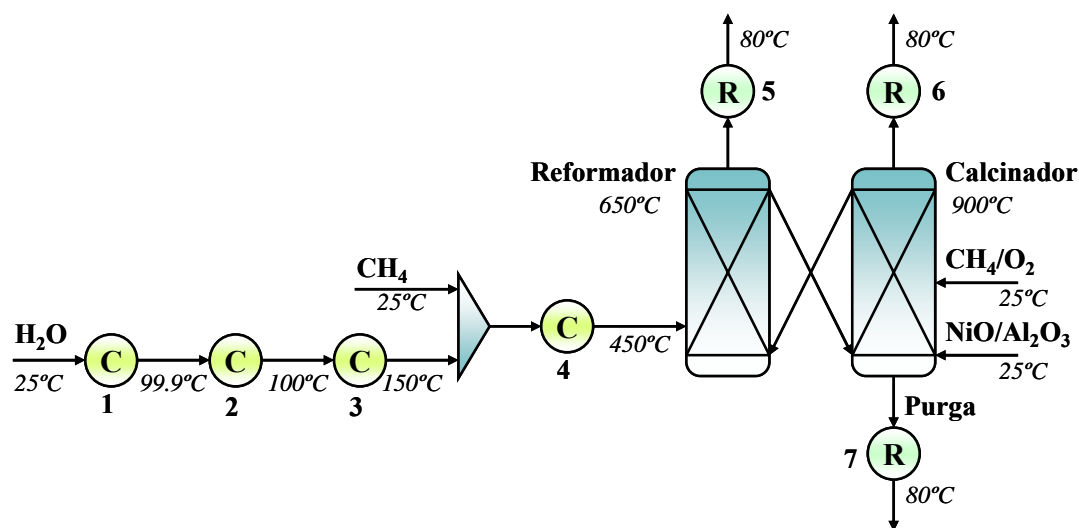
Tabla A4.5. Resultados obtenidos en el estudio paramétrico para un ratio S/C=5



## ANEXO 5.

### A5. 1. Análisis energético del modelo en las condiciones de operación óptimas

Para realizar el análisis energético del modelo de simulación de la planta de reformado con captura in situ de  $\text{CO}_2$ , se tuvieron en cuenta las consideraciones generales indicadas en el apartado 3.3.1. A partir de esas hipótesis, los distintos puntos de intercambio de calor así como los rangos de temperatura considerados quedaron tal y como se muestra en la Figura A5.1.



**Figura A5.1.** Representación esquemática de los puntos de calentamiento (*letra C*)/refrigeración (*letra R*) y de las temperaturas consideradas para el análisis energético del modelo

La información de los puntos de intercambio de calor indicados en la Figura A5.1 para las condiciones de operación óptimas ( $S/C=3$ ,  $CaO/CH_4=5$ , 1 kg NiO/kg  $CH_4$ ), se recoge en la Tabla A5.1. En esta tabla se detallan: las temperaturas de entrada y salida para cada uno de los intercambios de calor, la capacidad calorífica (CP, en kW/°C, calculada como el producto entre el flujo másico de la corriente en kg/s, y la capacidad calorífica en kJ/kg·°C) y el calor puesto en juego en cada intercambio de energía. Como ya se explicó anteriormente, para el intercambio de calor correspondiente con la evaporación del agua (punto 2 en la Figura A5.1), el valor de CP que aparece en la tabla es un valor ficticio que se calcula suponiendo un salto de temperatura de 0.1°C, con el fin de poder calcular las necesidades externas de energía en la red de intercambiadores de calor. La numeración de las corrientes que aparece en la tabla se corresponde con la de la Figura A5.1, y es la que se emplea a lo largo de toda la explicación que sigue.

Nº	Nombre	T entrada (°C)	T salida (°C)	CP (kW/°C)	Calores (kW)	Necesidades (kW)
1	H <sub>2</sub> O	25.0	99.9	29.3	2196.4	
2	Evaporación	99.9	100.0	153294.2	15329.4	
3	Vapor	100.0	150.0	12.9	645.6	
4	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	116.2	450.0	19.8	6591.6	24763.0
5	H <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	650.0	80.0	20.3	11561.0	
6	CO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	900.8	80.0	10.1	8289.9	
7	Purga	900.8	80.0	0.091	74.6	19925.5

**Tabla A5.1.** Datos de las condiciones de operación óptimas:  $S/C=3$ ,  $CaO/CH_4=5$ , 1 kg NiO/kg  $CH_4$

Se puede ver que la necesidad externa de calentamiento es de 24763.0 kW (marcado en color rosáceo en la tabla), superior a la energía asociada al enfriamiento de las corrientes, que toma un valor de 19925.5 kW (marcado en color verde en la tabla). Estas necesidades externas de calentamiento y enfriamiento se corresponden con la opción menos eficiente, que sería la planta de reformado sin intercambiadores de calor, tal y como se representa en la Figura A5.1. Como ya se ha comentado, al aplicar la metodología Pinch, estas necesidades externas se reducen mediante el diseño de una red de intercambiadores de calor en la cual, las corrientes que se necesitan enfriar calientan a las que se necesita calentar y viceversa.

Para el diseño de la red de intercambiadores de calor se eligió como mínima diferencia de temperaturas (Pinch) un valor de 10°C, de tal forma que, siguiendo los pasos explicados en el Anexo 3, se calculó la tabla problema (Tabla A5.2), que informa de las necesidades de calentamiento y refrigeración externas de la red. A la vista de los resultados de la tabla problema, se comprueba que no existe necesidad de enfriamiento externo, y que el aporte externo de energía que se necesita es 4837.5 kW, diferente e

inferior al que había al principio, antes de plantear ninguna red de intercambiadores de calor. Además, se puede ver que este aporte externo coincide con la diferencia entre la necesidad de calentamiento y refrigeración que había al principio (Tabla A5.1). Este hecho resulta evidente 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. 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.

Corriente		1	2	3	4	5	6	7	
Tipo		Fría	Cambio de fase	Fría	Fría	Caliente	Caliente	Caliente	
CP(kW/°C)		29.3	153294.2	12.9	19.8	20.3	10.1	0.091	
Temperatura	Número intervalo								Suma corregida
Calefacción	0								4837.5
645.0	895.8	1					1	1	7393.6
455.0	645.0	2				1	1	1	13183.4
155.0	455.0	3			1	1	1	1	16400.5
121.2	155.0	4		1	1	1	1	1	16326.6
105.0	121.2	5		1	1	1	1	1	16611.7
104.9	105.0	6	1		1	1	1	1	1285.3
75.0	104.9	7	1		1	1	1	1	1319.6
30.0	75.0	8	1						0.0

**Tabla A5.2.** Tabla problema para las condiciones de operación óptimas: S/C=3, CaO/CH<sub>4</sub>=5, 1 kg NiO/kg CH<sub>4</sub>

Al existir una necesidad externa de energía en la red de intercambiadores de calor para terminar de calentar las corrientes frías, no va a ser posible calentar las corrientes de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> por encima de 450°C y 25°C, respectivamente.

En general, cuanto mayor es el Pinch, mayor diferencia de temperatura entre las corrientes y menos equipos o con menor superficie se necesita para calcular la red de intercambiadores de calor. Este aumento suele traducirse en una disminución del rendimiento de la red ya que aumenta el calentamiento-enfriamiento adicional, y los equipos de intercambio serán mayores. Sin embargo, se comprobó que al modificar el Pinch, la necesidad externa de calentamiento se mantenía constante, lo que significa que se puede aprovechar completamente la energía que aportan las corrientes gaseosas que abandonan el reformador y el calcinador así como la purga, al enfriarse hasta 80°C.

## A5. 2. Diseño de la red óptima de intercambio de calor

Una vez se conoce la energía externa que necesita la red de intercambiadores de calor hay que tener en cuenta que, al estar por encima del Pinch, las corrientes que

intercambien calor deben de cumplir la condición  $CP_c \leq CP_f$ . Es decir, la corriente caliente que se enfríe sólo podrá intercambiar calor con aquella corriente fría que tenga mayor CP. A la vista de los valores de CP de cada uno de los intercambios de calor de la Tabla A5.1., se elaboró la Tabla A5.3. en la que se indican los intercambios de calor que son posibles entre sí. Como se puede comprobar, los únicos intercambios de calor que se encuentran restringidos son los de la corriente de  $H_2$  con un alto contenido en  $H_2O$  (corriente 5) con el calentamiento del vapor desde 100°C hasta 150°C (intercambio de calor 3 en la Figura A5.1) y con el calentamiento de la corriente de  $CH_4/H_2O$  desde 116.2°C hasta 450°C (intercambio de calor 4 en la Figura A5.1). Las restantes corrientes calientes que se enfrían pueden aportar energía a cualquiera de las corrientes frías a calentar. Es importante resaltar que, a pesar de que los intercambios de calor 1, 2, y 3 hagan referencia a la misma corriente de  $H_2O$  que va pasando por distintas fases, de cara al diseño de la red de intercambiadores de calor se trata como si fueran corrientes distintas. De esta forma, se facilita el diseño de la red.

<i>Calientes</i>	<i>Frías</i>			
	<b>1</b> (CP <sub>1</sub> : 29.3 kW/°C)	<b>2</b> (CP <sub>2</sub> : 153294.2 kW/°C)	<b>3</b> (CP <sub>2</sub> : 12.9 kW/°C)	<b>4</b> (CP <sub>4</sub> : 19.8 kW/°C)
<b>5</b> (CP <sub>5</sub> : 20.3 kW/°C)	✓	✓		
<b>6</b> (CP <sub>6</sub> : 10.1 kW/°C)	✓	✓	✓	✓
<b>7</b> (CP <sub>7</sub> : 0.091 kW/°C)	✓	✓	✓	✓

**Tabla A5.3.** Posibles intercambios de calor en el modelo de la planta de reformado. *El símbolo ✓ indica que sí es posible el intercambio de calor entre la corriente fría y caliente correspondientes*

Al tratarse de una red de intercambiadores de calor por encima del Pinch, la energía disponible por cada corriente es la que se indica en la Tabla A5.1 en la columna denominada *Calores*. A la vista de las disponibilidades/necesidades de energía en cada intercambio de calor, se trató de realizar el aporte externo de energía necesario (4837.5 kW) en un solo equipo, y conseguir calentar completamente el resto de corrientes. En concreto, el objetivo fue conseguir los calentamientos 1, 3 y 4 completamente, que computan una energía de 9433.6 kW, y evaporar la mayor cantidad posible de  $H_2O$  con la energía restante disponible (19925.5 kW – 9433.6 kW). El resto del  $H_2O$  se evapora con el aporte de energía externo de la red (4837.5 kW).

De acuerdo con el objetivo expuesto, los intercambios de calor propuestos fueron los siguientes:

- ⇒ Calentamiento de la corriente de  $CH_4/H_2O$  desde 116.2°C hasta 450°C (intercambio de calor número 4) mediante el enfriamiento de la corriente de  $CO_2$  con  $H_2O$  (corriente 6) que sale del calcinador a 900.8°C. De esta forma, la corriente de  $CO_2$  se enfría hasta una temperatura de 248.2°C que se calcula como:



$$\Delta T_6 = \frac{Q_4}{CP_6} = \frac{6591.6 \text{ kW}}{10.1 \text{ kW/}^\circ\text{C}} = 652.6^\circ\text{C} \Rightarrow T_6 = 900.8^\circ\text{C} - 652.6^\circ\text{C} = 248.2^\circ\text{C}$$

Esta corriente de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O todavía se puede enfriar hasta 80°C, y la energía disponible es:

$$Q_{disponible,6} = CP_6 \cdot (248.2^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}) = 1698.3 \text{ kW}$$

- ⇒ Calentamiento del vapor desde 100°C hasta 150°C (intercambio de calor número 3) mediante el enfriamiento de la corriente de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O que se encuentra a 248.2°C. La energía de esta corriente es suficiente para calentar completamente el vapor hasta 150°C, por tanto, se enfría hasta una temperatura de 184.2°C:

$$\Delta T_6 = \frac{Q_3}{CP_6} = \frac{645.6 \text{ kW}}{10.1 \text{ kW/}^\circ\text{C}} = 63.9^\circ\text{C} \Rightarrow T_6 = 248.2^\circ\text{C} - 63.9^\circ\text{C} = 184.2^\circ\text{C}$$

La energía que todavía queda disponible en esta corriente de CO<sub>2</sub> es:

$$Q_{disponible,6} = CP_6 \cdot (184.2^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}) = 1052.4 \text{ kW}$$

- ⇒ Calentamiento de la corriente de H<sub>2</sub>O que se encuentra a 25°C (corriente 1) con la purga de sólidos del calcinador (corriente 7), que se encuentra a 900.8°C y se enfría hasta 80°C. De este intercambio, el H<sub>2</sub>O se calienta hasta 27.5°C de acuerdo con el balance de energía:

$$\Delta T_1 = \frac{Q_7}{CP_1} = \frac{74.6 \text{ kW}}{29.3 \text{ kW/}^\circ\text{C}} = 2.5^\circ\text{C} \Rightarrow T_1 = 25.0^\circ\text{C} + 2.5^\circ\text{C} = 27.5^\circ\text{C}$$

- ⇒ Calentamiento de la corriente de H<sub>2</sub>O desde 27.5°C hasta 63.4°C mediante el enfriamiento de la corriente de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O desde 184.2°C hasta 80°C:

$$\Delta T_1 = \frac{Q_{disponible,6}}{CP_1} = \frac{1052.4 \text{ kW}}{29.3 \text{ kW/}^\circ\text{C}} = 35.9^\circ\text{C} \Rightarrow T_1 = 27.5^\circ\text{C} + 35.9^\circ\text{C} = 63.4^\circ\text{C}$$

La energía necesaria para terminar de calentar el H<sub>2</sub>O hasta 99.9°C antes de evaporar es:

$$Q_{necesaria,1} = CP_1 \cdot (99.9^\circ\text{C} - 63.4^\circ\text{C}) = 1068.9 \text{ kW}$$

- ⇒ La temperatura desde la cual la corriente de H<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O (corriente 5) se enfría hasta 80°C para terminar de calentar el H<sub>2</sub>O hasta 99.9°C se calcula como:

$$\Delta T_5 = \frac{Q_{necesaria,1}}{CP_5} = \frac{1068.9 \text{ kW}}{20.3 \text{ kW/}^\circ\text{C}} = 52.7^\circ\text{C} \Rightarrow T_5 = 80.0^\circ\text{C} + 52.7^\circ\text{C} = 132.7^\circ\text{C}$$

- ⇒ Cálculo de la fracción de H<sub>2</sub>O que se puede evaporar con la energía que queda disponible en la corriente de H<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O (que se enfría desde 650°C hasta

132.7°C), teniendo en cuenta la energía necesaria para terminar de calentar el H<sub>2</sub>O hasta 99.9°C:

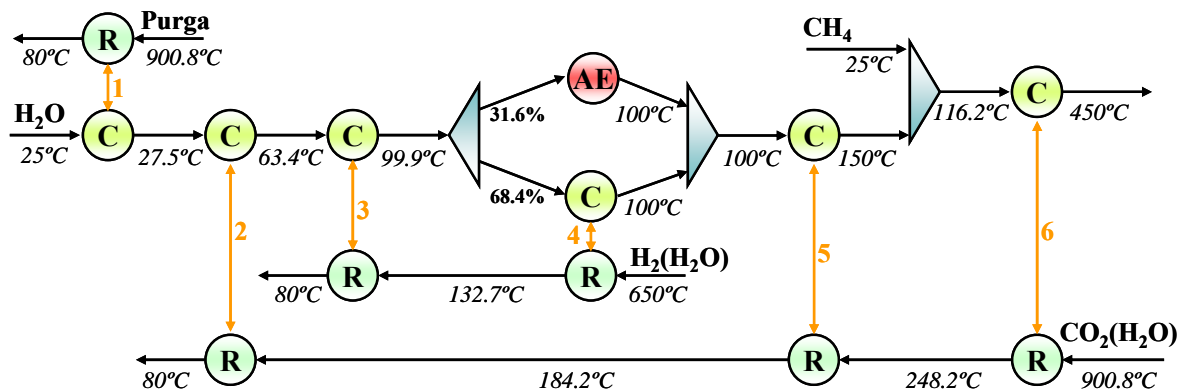
$$Q_{disponible,5} = Q_5 - Q_{necesaria,1} = 11561.0 \text{ kW} - 1068.9 \text{ kW} = 10492.1 \text{ kW}$$

$$m_{evaporada} = \frac{Q_{disponible,5}}{\Delta H_{evap}} = \frac{10492.1 \text{ kW}}{2276.7 \text{ kJ/kg}} = 4.6 \text{ kg/s} \Rightarrow \frac{4.6 \text{ kg/s}}{6.7 \text{ kg/s}} \cdot 100 = 68.44 \%$$

La entalpía de evaporación ( $\Delta H_{evap}$ ) se calculó como el cociente entre el calor intercambiado en la evaporación (15329.4 kW) y el flujo másico de H<sub>2</sub>O en estas condiciones de operación (6.7 kg/s). Por tanto, con la energía que queda disponible en la corriente de H<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O, se puede evaporar el 68.4 % del H<sub>2</sub>O que entra con el CH<sub>4</sub> al reformador. El restante 31.56 % se evapora gracias al aporte externo de energía. Este aporte externo será:

$$Q_{externo\ necesario} = (0.3156 \cdot 6.7 \text{ kg/s}) \cdot \Delta H_{evap} = 4837.5 \text{ kW}$$

Este aporte externo necesario para evaporar el H<sub>2</sub>O que no es posible evaporar con la energía disponible al enfriar las corrientes de la planta, coincide con el valor calculado en la Tabla A5.2. Esto significa que, desde el punto de vista teórico, la red de intercambiadores de calor propuesta es válida y será el aspecto económico el que determinará la validez o no de esta red de intercambiadores de calor. De acuerdo con lo explicado, la red de intercambiadores de calor diseñada para las condiciones de operación óptimas, queda tal y como se puede ver en la Figura A5.2.



**Figura A5.2.** Red de intercambiadores de calor diseñada para las condiciones de operación óptimas. AE: Aporte Externo; R: Refrigeración; C: Calentamiento

A pesar de haber tomado un pinch de 10°C para el cálculo de la red de intercambiadores, se puede ver en la Figura A5.2., que la mínima diferencia de temperatura entre las corrientes es de 32.7°C, correspondiente al intercambio de calor número 4. Esto permite que los intercambiadores de calor sean más pequeños y con menor área de intercambio de calor.

## ANEXO 6.

### Compresor de H<sub>2</sub>

---

Con el fin de comprimir la corriente enriquecida en H<sub>2</sub> que abandona la unidad de condensación a 30°C y 1 bar hasta 25 bar, se implementó en el modelo desarrollado en Aspen HYSYS un compresor de H<sub>2</sub>. En este anexo se explica el procedimiento y las consideraciones que se tuvieron en cuenta en el diseño de dicho compresor así como los resultados obtenidos.

#### A6.1. Diseño del compresor multietapa

La relación de compresión total ( $r_{PT}$ ) del proceso es demasiado grande como para llevar a cabo la compresión de la corriente en una sola etapa, ya que las temperaturas que se alcanzarían serían muy elevadas y el diseño mecánico del compresor debería de ser muy robusto para soportar el fuerte cambio de presión y de volumen del gas. En un compresor multietapa, el gas se comprime en varios cuerpos situados en serie a lo largo de los cuales reduce su volumen de una forma gradual. Además, entre las distintas etapas de compresión se introducen etapas de enfriamiento del gas que reducen su volumen específico, y reducen así el consumo del compresor [19].

En un compresor multietapa, la relación de compresión en la etapa  $i$ -ésima ( $r_{pi}$ ) se define como:

$$r_{pi} = \frac{P_{salida,i}}{P_{entrada,i}} \quad \text{Ec. A6- 1}$$

Si se tiene en cuenta que esta relación de compresión intermedia debe de mantenerse constante en las distintas etapas del compresor ( $n$ ), la relación entre la relación de compresión total ( $r_{PT}$ ) y la relación de compresión por etapa viene dada por la siguiente expresión:

$$r_{pi}^n = r_{PT} \quad \text{Ec. A6- 2}$$

Teniendo en cuenta que un compresor de H<sub>2</sub> típico suele tener unas 4 etapas y que se busca que el gas a la salida tenga una presión de 25 bar, la relación de compresión por etapa debe de ser de 2.24. No suele ser habitual trabajar con relaciones de compresión por encima de 6, por lo que este valor de  $r_{pi}$  obtenido resulta adecuado. Para el diseño de las etapas de compresión se asume un rendimiento adiabático del 80 % para

cada una de las etapas. Además, se considera que el gas se enfría hasta la temperatura inicial (30°C) en cada uno de los enfriamientos intermedios propuestos [19].

## A6.2. Resultados obtenidos

Las temperaturas y presiones intermedias de cada una de las etapas, así como los consumos de compresión asociados y el consumo de compresión total, se recogen en la siguiente tabla (Tabla A6-1). Tal y como se puede ver, el consumo eléctrico total del compresor de H<sub>2</sub> es 5312.4 kW.

	<b>Presión salida etapa i (bar)</b>	<b>Temperatura salida etapa i (°C)</b>	<b>Consumo eléctrico etapa i (kW)</b>
<i>Etapa 1</i>	2.24	127.17	1307.10
<i>Etapa 2</i>	5.00	129.00	1332.42
<i>Etapa 3</i>	11.18	129.04	1334.22
<i>Etapa 4</i>	25.00	129.156	1338.66
			5312.40

**Tabla A6.1.** Resultados obtenidos en las distintas etapas de compresor de H<sub>2</sub> implementado en el modelo

