

SIMULACIÓN DE LA ETAPA DE REFORMACIÓN DE METANO PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂ UTILIZANDO EL SOFTWARE HYSYS

Yoel A. Calderón, Mercedes Hernández, Amaidy González ⁽¹⁾, Yenisleidys Rodríguez ⁽¹⁾, Dayana Martínez ⁽¹⁾, Luis E. Arteaga Pérez⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería Química. Universidad Central de Las Villas. Carretera a Camajuaní km 5.5. Santa Clara, Villa Clara. c/p 54830 Universidad Central de Las Villas

Resumen

El trabajo muestra los detalles de la implementación en el simulador de procesos Hysys de dos modelos para la reformación autotérmica del metano para la producción de hidrógeno, y la utilización de dichos modelos para analizar la influencia de parámetros de operación sobre eficiencia del proceso.

Abstract

The work shows the details of the implementation in the Hysys process simulator of two models for the autothermal reforming of the methane to take place hydrogenate, and the use of this models to analyze the influence of operation parameters has more than enough efficiency of the process.

Introducción

El hidrógeno es una de las más importantes corrientes materiales en las industrias petroleras, farmacéuticas, metalúrgica, electrónica y de los alimentos, o sea, en la gran mayoría de las ramas de la industria química moderna. Actualmente en el mundo los mayores consumidores de H₂ son las industrias de síntesis de amoníaco 62.4%, en las refinerías de petróleo el 24.3 % y en plantas de metanol un 8.7%.

Existen varios métodos de categorizar las tecnologías de producción de H₂, por ejemplo a partir del punto de vista termodinámico en endotérmicas y exotérmicas, por el uso de catalizadores en catalíticos y no catalíticos y por la oxidación en oxidativas o no oxidativas, cuya clasificación general se muestra en la figura 1. Esta última es utilizada en esta revisión porque revela mejor las diferencias en la química del proceso, el tipo de entrada de energía, el papel de catalizadores, y las implicaciones medioambientales de las tecnologías.

Los procesos oxidativos ocurren a elevadas temperaturas, generalmente cerca de los 700 °C, en presencia de oxidantes como el oxígeno del aire, vapor, CO₂ o una combinación de ellas.

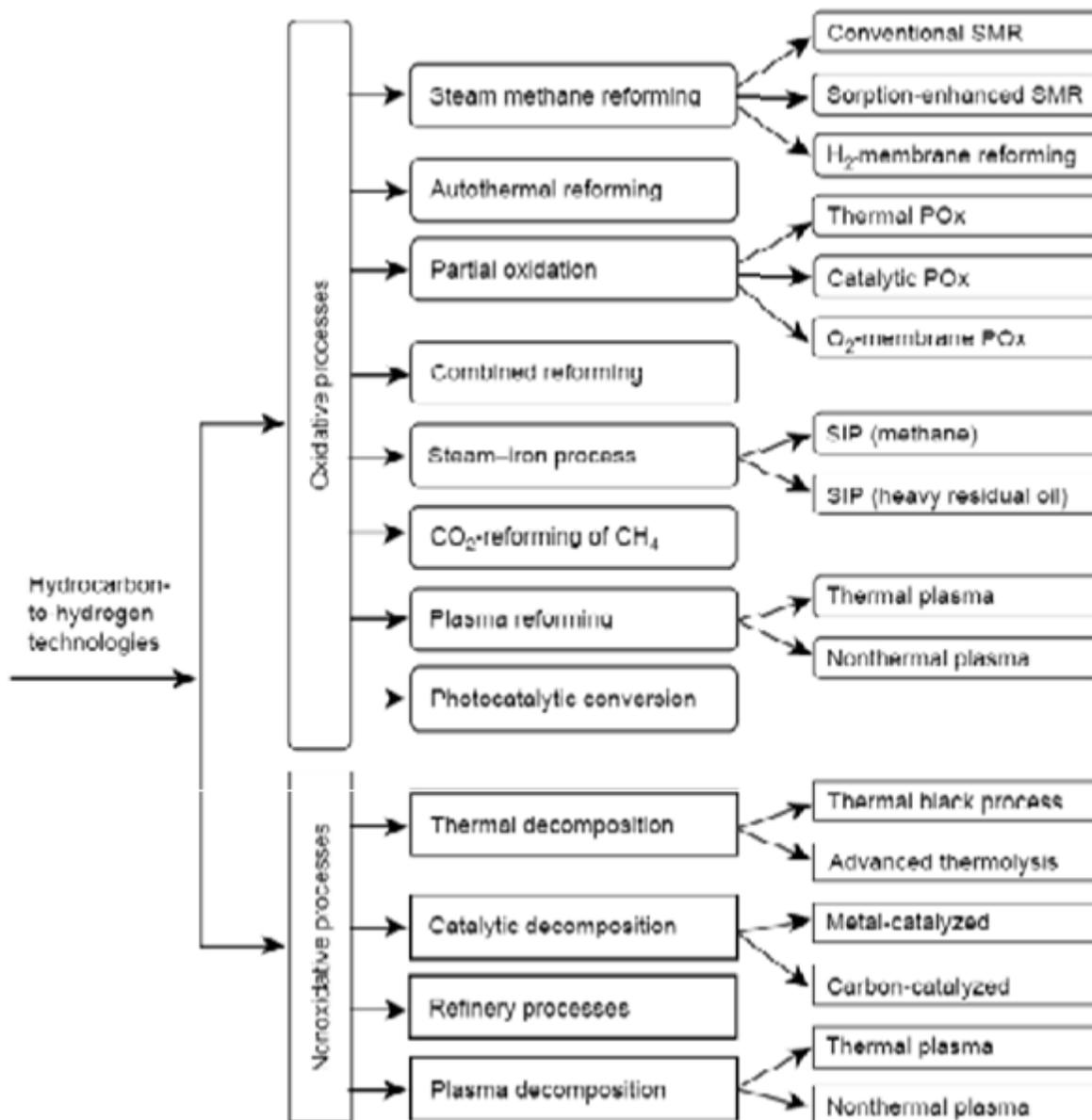
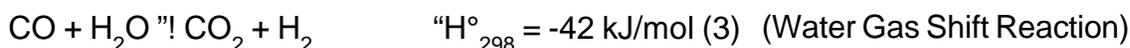


Figura 1: Clasificación general de tecnologías para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos. Existen tres principales técnicas de reformación termoquímica utilizadas en la producción de hidrógeno; reformación con vapor, oxidación parcial y la reformación autotérmica. La reformación por vapor es un proceso catalítico endotérmico de hidrocarburos ligeros con vapor utilizando catalizadores. Las reacciones de reformación por vapor para gas natural asumiendo metano puro son:



La oxidación parcial es un proceso exotérmico a elevadas temperaturas, en cuyo proceso se verifican las siguientes reacciones:



Tabla 1: Composición del gas natural tomado de *Nunticha*, (2009).

Componentes	Mol (%)	Componentes	Mol (%)
CH ₄	67.39	n-C ₅ H ₁₂	0.19
C ₂ H ₆	9.33	C ₆ H ₁₄	0.18
C ₃ H ₈	5.15	CO ₂	14.26
i-C ₄ H ₁₀	1.16	N ₂	0.94
n-C ₄ H ₁₀	1.06	H ₂ S	>10-20 ppm
i-C ₅ H ₁₂	0.34	H ₂ O	-

La reformación autotérmica es una combinación de reformación por vapor con reacciones de oxidación parcial alimentando agua e hidrógeno al reactor. Estos sistemas pueden ser muy productivos, de un rápido inicio y compacto, a partir de la oxidación parcial exotérmica se propicia el calor directo de la reformación por vapor.

Descripción del proceso

El proceso de reformación de metano se lleva a cabo en un horno dividido en dos secciones: la sección de combustión y la sección de reformación catalítica autotérmica. Por el tope del horno se alimentan una corriente de aire y una de gas de proceso que contiene una mezcla de monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e hidrógeno, así como mezclas de hidrocarburos aunque en menor proporción, cuyas composiciones molares se muestran en la tabla 1, tomándose como base para el análisis del presente trabajo. En la sección de combustión ocurren las reacciones representadas por las ecuaciones 4, 5 y 6, cuya temperatura de la corriente de salida no debe sobrepasar los 780 °C. El flujo máximo de metano alimentado en la sección de combustión es de 100 kmol/h estableciendo una relación de alimentación de Vapor: Carbono de 3:1. Los productos de esta sección pasan a ser los reactivos en la sección de reformación catalítica, donde se desarrollan las reacciones representadas por las ecuaciones 1, 2 y 3, cuya temperatura de

los productos de salida no debe exceder los 1200 °C. Todo lo anteriormente expuesto se representa mediante la siguiente figura:

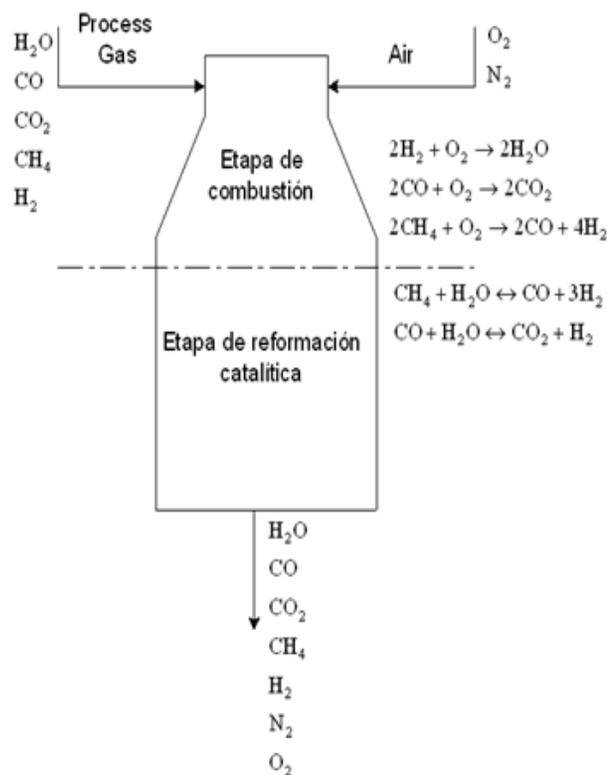


Figura 2: Esquema empleado en la reformación de metano para la producción de hidrógeno tomado de *Lihou*, (1965).

Modelos de simulación

Reactor Gibbs

Este módulo fue el seleccionado para simular en ambos modelos la reformación primaria y en el primero, además, se utiliza para la reformación secundaria. En este reactor se calculan las composiciones de salida para lograr el equilibrio de fase y químico en la corriente de salida, sin necesidad de una estequiometría de reacción específica, pues utiliza la condición de que la energía libre de Gibbs del sistema en reacción está a un mínimo del estado de equilibrio para determinar la composición de la mezcla producto. Para seleccionar el método con que *Hysys* solucionará el Reactor Gibbs, se escoge sólo Reacciones Gibbs, dado que este modo no necesita conocer el paquete de reacción para solucionar el sistema por minimización de la energía libre de Gibbs.

Mezcladores

La operación de mezclado combina dos o más corrientes de entrada para producir una simple corriente de salida. Se realiza un completo balance de materia y energía en el mezclador. Si se conocen las propiedades de las corrientes de entrada (temperatura, presión, flujo y composición), las propiedades de la corriente de salida serán calculadas automáticamente de forma rigurosa.

Reactor Flujo en Pistón (RFP)

Este módulo fue seleccionado en el segundo modelo para simular la reformación secundaria. Para resolver las corrientes de salida del equipo se divide el reactor en diferentes volúmenes con composiciones iguales en cada uno de estos volúmenes; para alcanzar la convergencia del modelo es preciso añadir el set de reacción al reactor de flujo en pistón debiéndose destacar que este solamente admite reacciones cinéticas, catálisis heterogéneas y reacciones simples. Además se deben añadir las conexiones necesarias de las corrientes de alimentación y salidas en el equipo, especificar parámetros tecnológicos como la caída de presión, corrientes de energía así como parámetros de transferencia de calor.

Función de Ajuste

En muchas ocasiones se necesita proveer especificaciones de parámetros o variables las cuales no son permitidas por las subrutinas de cálculo de las unidades (bloque o modelo). Para resolver este problema todos los simuladores poseen la facilidad de ajuste iterativo, la cual permite obtener este

resultado a través de una subrutina de control donde son cambiados los valores de las variables especificadas (manipuladas) hasta que se obtenga el valor deseado en la especificación. En *Hysys* la operación Ajuste es empleada solo para ajustar los parámetros del equipamiento con el objetivo de garantizar las especificaciones de las variables en las corrientes (conversión, rendimiento, temperatura, presión, etc.).

Caso de estudio.

La herramienta Caso de estudio de *Hysys* permite monitorear la respuesta en estado estacionario de variables del proceso, claves ante cambios en otras variables involucradas en el mismo. Se seleccionan las variables independientes a cambiar y las variables dependientes a monitorear. *Hysys* varía las variables independientes al mismo tiempo y con cada cambio calcula los valores de las variables dependientes.

Simulación

Para realizar el análisis de las condiciones de operación y factibilidad técnica del proceso de producción de hidrógeno mediante la reformación autotérmica de metano, una de las herramientas más eficientes es la simulación de procesos mediante simuladores modulares secuenciales (SMS) donde se pueden evaluar diferentes alternativas de operación así como predecir el comportamiento de variables involucradas en el sistema a partir de cambios operacionales. Los simuladores de procesos se han extendido en la práctica industrial de los procesos petroquímicos y de refinación. En la actualidad existen varios simuladores de procesos, dentro de los que se pueden destacar el ASPEN PLUS 11.1, PROII, HYSYS, CHEMCAD y DINAPLUS. Estos simuladores tienen como características esenciales el presentar amplios paquetes de programas compuestos por bancos de datos, modelos de propiedades físicas, modelos de dimensionamiento y operación que pueden ser utilizadas en cálculos de balances de masa y energía. Entre los SMS más difundidos se encuentra el *Hysys* 3.2 por su amplia base de datos y su fácil operabilidad.

Modelos propuestos

Para realizar la simulación del proceso de reformación de metano para la producción de hidrógeno se plantean dos variantes tecnológicas (Modelo 1 y Modelo 2). En ambos modelos la sección de combustión puede ser descrita mediante

un reactor Gibbs, conociendo las condiciones de operación (composición del reactante y condiciones de entrada, temperatura y presión de reacción) ya que mediante el criterio de minimización de la energía libre de Gibbs se calculan las composiciones de equilibrio de los compuestos involucrados en el sistema reaccionante. Para la etapa de reformación catalítica se pueden utilizar indistintamente un reactor Gibbs o un reactor de flujo pistón (RFP), cuya www.Plug Flow A continuación se ilustran los diagramas obtenidos mediante la simulación utilizando el SMS *Hysys 3.2*

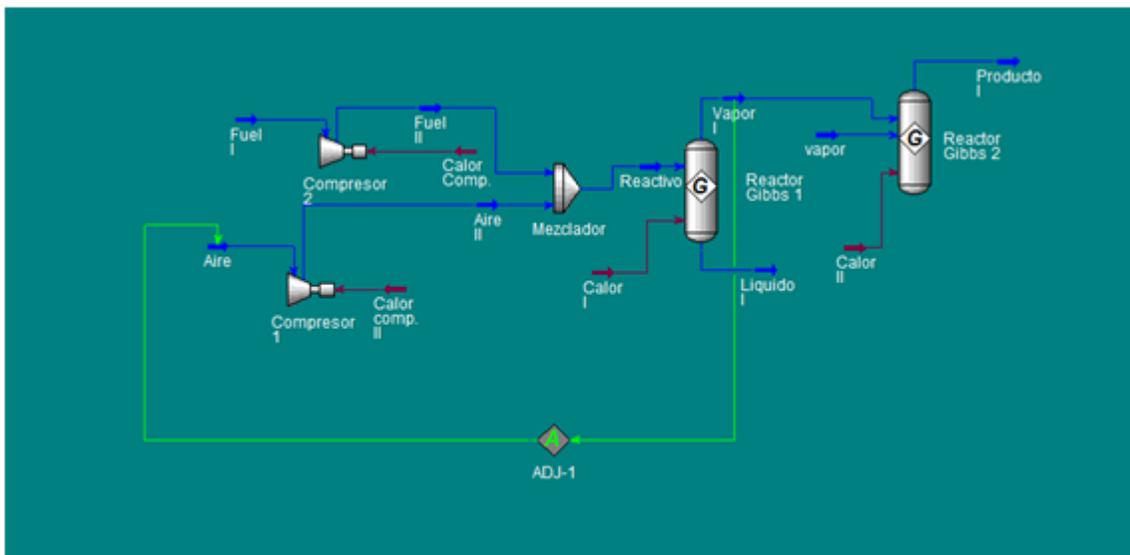


Figura 3: Diagrama de flujo del Modelo 1 obtenido a partir de la simulación en *Hysys 3.2*

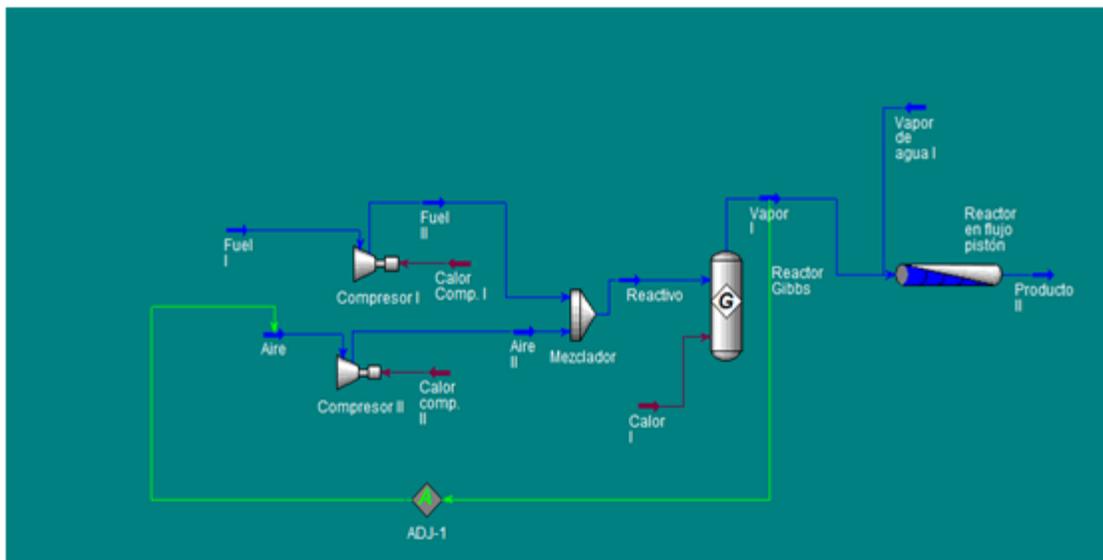


Figura 4: Diagrama de flujo del Modelo 2 obtenido a partir de la simulación en *Hysys 3.2*

Resultados y discusión de la simulación

Mediante la simulación del proceso de reformación catalítica autotérmica de metano para la producción de hidrógeno, se obtuvieron los siguientes resultados:

Resultados del Modelo 1

Tabla 2: Condiciones de operación del reactor Gibbs 1, según *Hysys 3.2*

Name	Reactivo	Líquido I	Vapor I
Vapour	1.0000	0.0000	1.0000
Temperature [C]	383.0	780.0	780.0
Pressure [kPa]	2000	2000	2000
Molar Flow [kgmole/h]	242.2	0.0000	317.3
Mass Flow [kg/h]	6528	0.0000	6528
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	10.69	0.0000	11.84
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-3.687e+004	-4531	-2.813e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	181.3	165.4	184.1
Heat Flow [kJ/h]	-8.930e+006	0.0000	-8.923e+006

Tabla 3: Condiciones de operación del reactor Gibbs 2, según *Hysys 3.2*

Name	Vapor I	vapor	Líquido II
Vapour	1.0000	1.0000	0.0000
Temperature [C]	780.0	780.0	723.5
Pressure [kPa]	2000	9000	2000
Molar Flow [kgmole/h]	350.1	170.0	0.0000
Mass Flow [kg/h]	7324	3063	0.0000
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	12.82	3.069	0.0000
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2.853e+004	-2.128e+005	-4.558e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	181.8	133.7	153.7
Heat Flow [kJ/h]	-9.988e+006	-3.618e+007	0.0000

Tabla 4: Composición de la corriente de salida del proceso (Producto I), según *Hysys 3.2*

Producto I	
Compuesto	Fracción molar
Metano	0.0882072
Etano	0.0000049
Propano	0.0000000
i-Butano	0.0000000
n-Butano	0.0000000
i-Pentano	0.0000000
n-Pentano	0.0000000
n-Hexano	0.0000000
CO ₂	0.0926127
Nitrógeno	0.2073572
H ₂ S	0.0000000
H ₂ O	0.2922112
CO	0.0541319
Hidrógeno	0.2654750
Oxígeno	0.0000000

Resultados del Modelo 2

Tabla 5: Condiciones de operación del reactor

..... *Hysys 3.2*

Name	Reactivo	Líquido I	Vapor I
Vapour	1.0000	0.0000	1.0000
Temperature [C]	383.0	780.0	780.0
Pressure [kPa]	2000	2000	2000
Molar Flow [kgmole/h]	242.2	0.0000	317.3
Mass Flow [kg/h]	6528	0.0000	6528
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	10.69	0.0000	11.84
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-3.687e+004	-4531	-2.813e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	181.3	165.4	184.1
Heat Flow [kJ/h]	-8.930e+006	0.0000	-8.923e+006

Tabla 6: Condiciones de operación para el reactor de Flujo Pistón, según *Hysys 3.2*

Name	Vapor I	Vapor de agua	Producto II
Vapour	1.0000	1.0000	1.0000
Temperature [C]	780.0	780.0	431.3
Pressure [kPa]	2000	2000	1999
Molar Flow [kgmole/h]	317.3	170.0	585.9
Mass Flow [kg/h]	6528	3063	9591
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	11.84	3.069	20.44
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2.813e+004	-2.128e+005	-7.697e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	184.1	146.4	151.8
Heat Flow [kJ/h]	-8.923e+006	-3.618e+007	-4.510e+007

Tabla 7: Composición de la corriente de salida del proceso (Producto II), según *Hysys 3.2*

Productoll	
Compuesto	Fracción molar
Metano	0.02099211
Etano	0.00002663
Propano	0.00000002
i-Butano	0.00000000
n-Butano	0.00000000
i-Pentano	0.00000000
n-Pentano	0.00000000
n-Hexano	0.00000000
CO ₂	0.19805071
Nitrógeno	0.19335571
H ₂ S	0.00000000
H ₂ O	0.04466734
CO	0.00000000
Hidrógeno	0.54290747
Oxígeno	0.00000000

Aplicación del modelo

Para realizar el análisis de la influencia de variables operacionales, se hace necesaria la aplicación de diversos casos de estudios donde se lleva a cabo el análisis de cómo influye la temperatura y la presión del vapor de agua en la formación de hidrógeno, ya que se debe tener en cuenta que para reacciones endotérmicas un aumento de la temperatura provoca un aumento en el valor de la constante de equilibrio, donde se observa que existirá un aumento en el grado de avance de la reacción por lo que aumentará la fracción molar de los productos; por su parte en este sistema reaccionante cualquier variación en la presión del sistema no tendrá influencia significativa sobre la conversión y con ello la formación de productos. En ambos modelos el análisis de la temperatura del vapor de agua se realizó en un rango de 780 a 900°C, reportándose, según la literatura, los mejores rendimientos de producto en este rango de operación, usándose para ello un paso de 50°C. El análisis de la influencia de la presión del vapor en la formación de producto se realizó en un rango de 2000 a 9000 kPa, con un paso de 1000 kPa. En todos los casos, la temperatura y la presión del vapor se manejaron como variables independientes del proceso. A continuación se muestran los resultados obtenidos a partir de la realización de los casos de estudio anteriormente mencionados.

Modelo 1

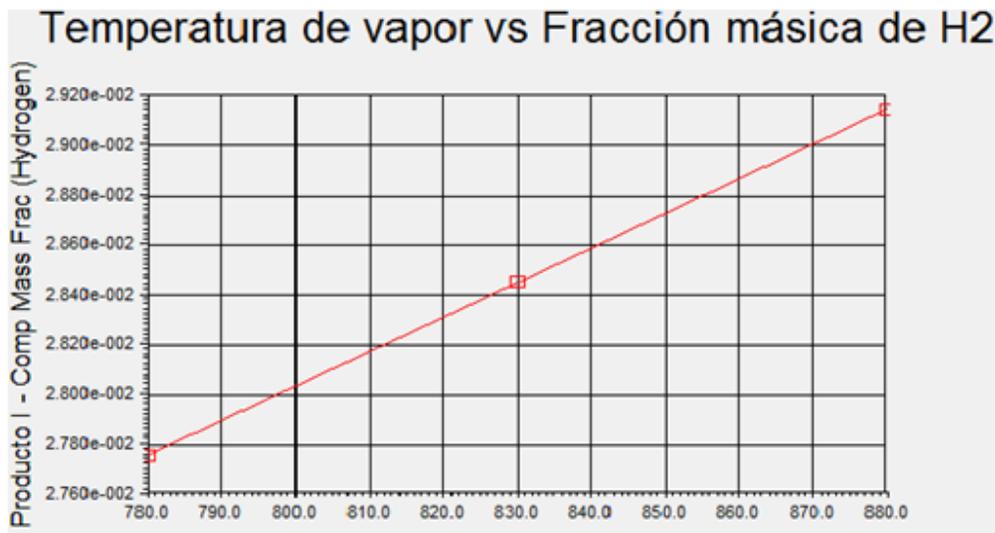


Figura 5: Análisis de la influencia de la temperatura del vapor en la formación de H₂, según Hysys 3.2

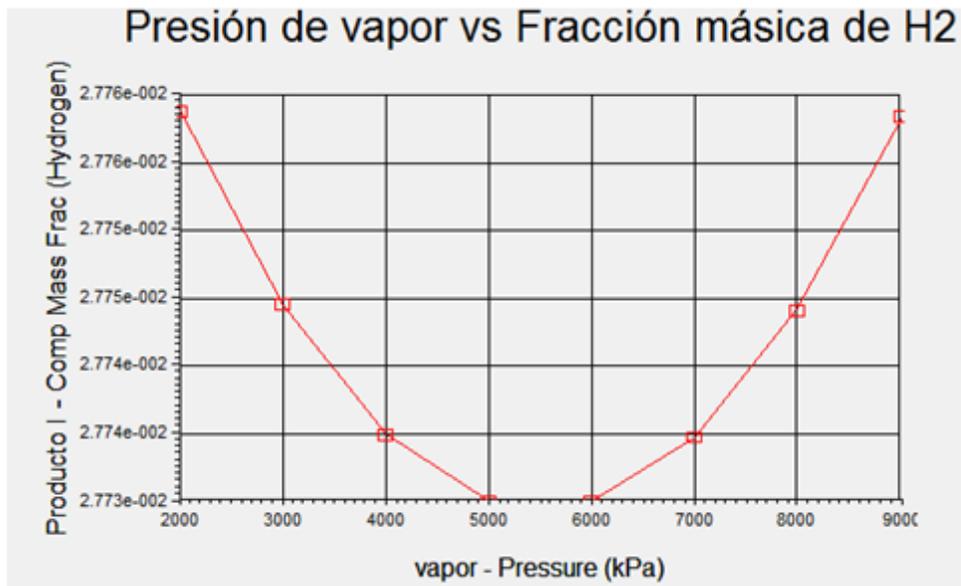


Figura 6: Análisis de la influencia de la presión de vapor en la formación de H₂, según Hysys 3.2

Modelo 2

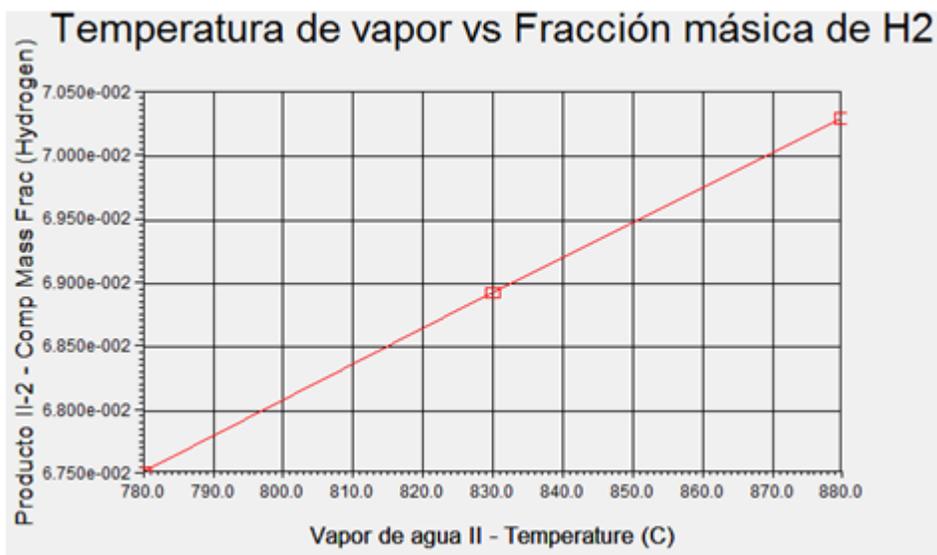


Figura 7: Análisis de la influencia de la temperatura del vapor en la formación de H₂ según Hysys 3.2

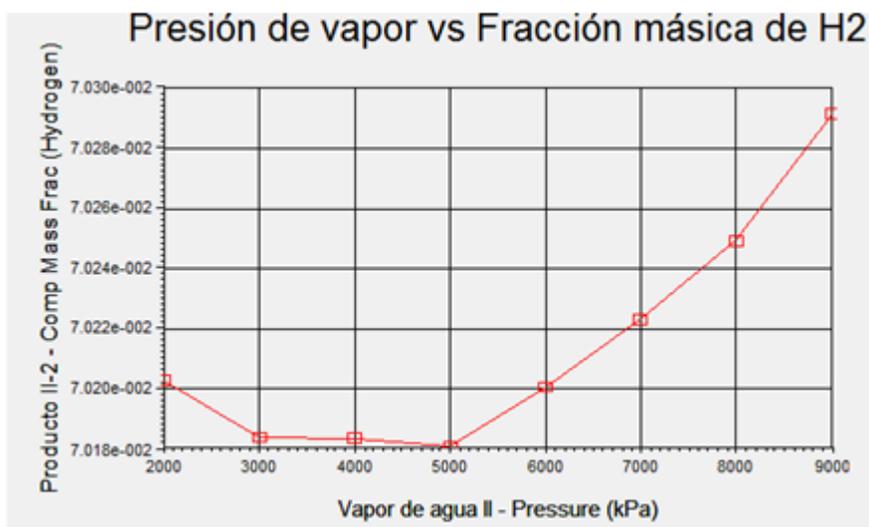


Figura 8: Análisis de la influencia de la presión de vapor en la formación de H₂, según Hysys 3.2

Perfiles en el RFP.

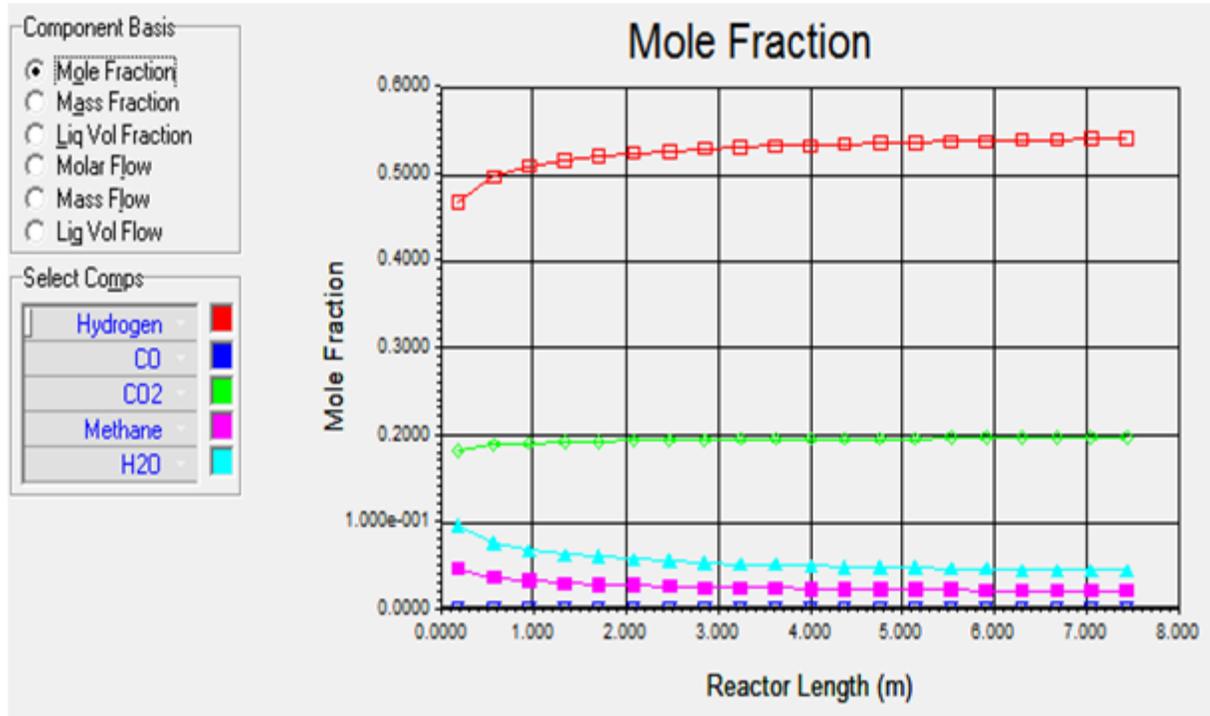


Figura 9: Variación de la fracción molar de productos involucrados en el proceso a través de la longitud del RFP, según Hysys 3.2

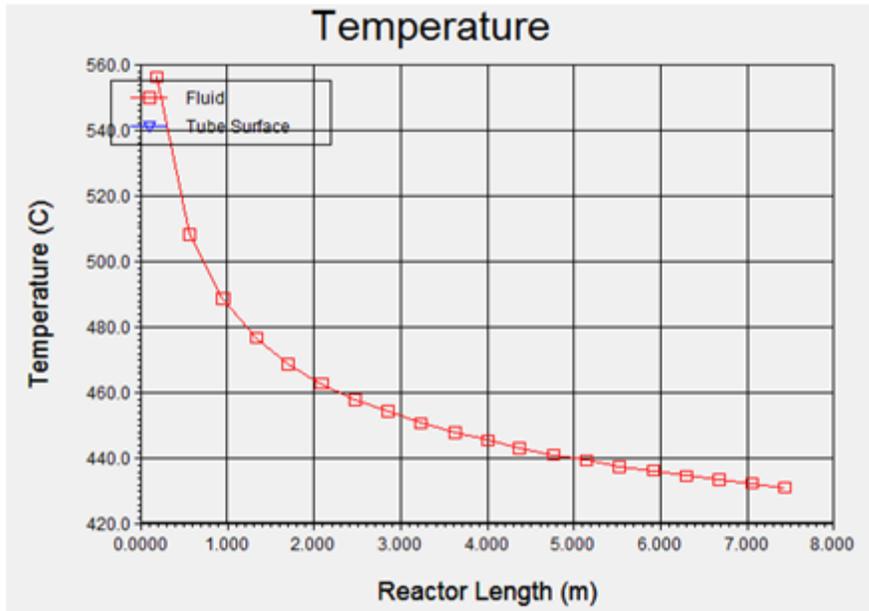


Figura 10: Perfil de temperatura a lo largo del RFP, según Hysys 3.2

Conclusiones

Mediante el SMS *Hysys* 3.2 se puede alcanzar la descripción detallada del proceso operacional objeto de estudio con alto grado de eficiencia. A través del análisis de la producción de hidrógeno mediante la reformación catalítica autotérmica de metano contenido en un gas de síntesis se puede apreciar que mediante la combinación de un reactor Gibbs seguido de un reactor de flujo en pistón (RFP) es la alternativa de producción más eficiente en cuanto a la mayor producción de hidrógeno se refiere. Mediante los casos de estudios realizados se pudo comprobar que en ambos modelos existen una dependencia lineal entre la temperatura del vapor alimentado y la generación de hidrógeno; tanto así como que las variaciones en la presión del sistema no tendrán influencia significativa sobre la producción de hidrógeno, corroborando los conocimientos de la termodinámica del proceso.

Bibliografía

- Chan, S.H. and Wang, H.M., (2000). *Effect of natural gas composition on autothermal fuel reforming products, Fuel Processing Technology.*
- Spath, P. and Mann M. (2001). *Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming.*
- Konchan, N. Therdthianwong, S. and Therdthianwong, A. (2000). *Study of Hydrogen Production from Natural Gas by Autothermal Reforming.*
- Molburg, J. and Doctor, R. (2003). *Hydrogen from Steam-Methane Reforming with CO₂ Capture.*
- Nunticha, K., Apichai, T. and N. Laosiripojana, (2009) *Study of Hydrogen Production from Natural Gas by Autothermal Reforming*
- www.Plug Flow Reactor Example.mht*