



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

**TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

# **DISEÑO DE UN PROCESO DE OXICOMBUSTIÓN BASADO EN MEMBRANAS CERÁMICAS**

AUTOR: YOLANDA RODENAS OLAYA

TUTOR: JOSE M. GOZÁLVEZ ZAFRILLA

COTUTOR: JOSE M. SERRA ALFARO

**Curso Académico: 2013-14**



## **ÍNDICE GENERAL**

DOCUMENTO 1: MEMORIA.....	<b>1</b>
DOCUMENTO 2: PLANOS.....	<b>163</b>
DOCUMENTO 3: PLIEGO DE CONDICIONES .....	<b>167</b>
DOCUMENTO 4: PRESUPUESTO .....	<b>173</b>





UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

# DOCUMENTO 1: MEMORIA



**ÍNDICE**

<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>6</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>10</b>
<b>ABREVIACIONES .....</b>	<b>12</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>14</b>
<b>1. OBJETO, ANTECEDENTES, Y JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>17</b>
1.1. Objeto.....	17
1.2. Antecedentes y justificación. ....	18
<b>2. ALCANCE, METODOLOGÍA Y ESTRUCTURA.....</b>	<b>19</b>
2.1. Alcance del Trabajo Final de Grado.....	19
2.2. Metodología general del TFG.....	19
2.3. Estructura del TFG.....	22
<b>3. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS.....</b>	<b>23</b>
3.1. La gasificación .....	24
3.1.1. Descripción general del proceso.....	24
3.2. Análisis de la materia prima utilizada: gas natural.....	24
3.2.1. Beneficios medioambientales del gas natural.....	25
3.3. Aplicaciones industriales del gas de síntesis.....	28
3.4. Producción de hidrocarburos líquidos mediante Fischer-Tropsch .....	29
3.4.1. Descripción general del proceso.....	29
3.4.2. Beneficios medioambientales de los productos Fischer-Tropsch. ....	31
<b>4. LEGISLACIÓN .....</b>	<b>33</b>
4.1. Protocolo de Kioto.....	33
4.1.1. Objetivos del Protocolo de Kioto .....	33
4.1.2. Cumbre de Doha (26 de noviembre – 6 de diciembre de 2012) .....	34
<b>5. DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS EXISTENTES PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE GAS NATURAL .....</b>	<b>35</b>
5.1. Obtención de gas de síntesis a partir de gas natural .....	36
5.1.1. Reformado del metano con vapor de agua (SMR).....	37
5.1.2. Reformado del metano con dióxido de carbono (DRM) .....	38
5.1.3. Oxidación parcial del metano (POX).....	38

5.1.4.	<i>Combinación del SMR y DMR</i> .....	39
5.1.5.	<i>Reformado autotérmico (ATR)</i> .....	40
5.1.6.	<i>Tri-reformado del metano</i> .....	41
5.2.	Comparación entre los procesos de producción de gas de síntesis.....	45
5.3.	Conclusiones.....	46
<b>6.</b>	<b>MÉTODOS DE SEPARACIÓN DE OXÍGENO DEL AIRE.....</b>	<b>47</b>
6.1.	Destilación criogénica del aire .....	47
6.2.	Adsorción .....	49
6.3.	Membranas para la separación de oxígeno .....	50
6.3.1.	<i>Membranas cerámicas</i> .....	50
6.3.2.	<i>Integración de la membrana cerámica en el proceso de oxi-combustión</i> .....	55
6.4.	Comparación entre los principales métodos de producción de oxígeno.....	59
6.5.	Conclusiones.....	59
<b>7.</b>	<b>DESARROLLO DEL MODELO DE LA MEMBRANA EN CHEMCAD.....</b>	<b>61</b>
7.1.	Mecanismos de transporte en una membrana MIEC .....	61
7.1.1.	<i>Validación de la ecuación de Wagner</i> .....	63
7.2.	Datos característicos del modelo de la membrana.....	64
7.3.	Parámetros de funcionamiento de la membrana .....	64
7.4.	Implementación del código de membrana .....	68
<b>8.</b>	<b>OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE FUNCIONAMIENTO .....</b>	<b>69</b>
8.1.	Estudio del comportamiento del reactor de gasificación. ....	69
8.1.1.	<i>Efecto de la temperatura y presión de operación del gasificador</i> .....	71
8.1.2.	<i>Determinación temperatura y presión</i> .....	81
8.1.3.	<i>Efecto de la relación <math>O_2/CH_4</math>, <math>H_2O/CH_4</math> y <math>CO_2/CH_4</math></i> .....	83
8.1.4.	Estudio del área de membrana .....	96
8.1.4.1.	<i>Validación del modelo de membrana</i> .....	96
8.1.4.2.	<i>Determinación del área de membrana en MATHCAD</i> .....	97
<b>9.</b>	<b>DISEÑO DEL PROCESO .....</b>	<b>99</b>
9.1.	Diseño del área de membrana .....	101
9.2.	Simulación del proceso base .....	102
9.3.	Mejoras del proceso.....	105
9.3.1.	<i>Precalentamiento del gas natural</i> .....	105
9.3.2.	<i>Precalentamiento de la corriente de aire</i> .....	107



9.3.3.	<i>Recirculación del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O necesarios en la corriente de gas de arrastre y del CH<sub>4</sub> no convertido.....</i>	107
9.3.4.	<i>Recuperación de la energía contenida en las corrientes de emisión.....</i>	109
9.3.5.	<i>Acondicionamiento del gas de síntesis.....</i>	109
9.4.	Consideraciones de los equipos utilizados.....	110
9.4.1.	<i>Equipos de compresión y expansión.....</i>	110
9.4.2.	<i>Equipos de separación.....</i>	110
9.4.3.	<i>Reactor.....</i>	111
9.5.	Simulación proceso mejorado.....	112
<b>10.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>117</b>
<b>11.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>121</b>
<b>ANEXO A:</b>	<b>CÁLCULOS EN MATHCAD.....</b>	<b>127</b>
<b>ANEXO B:</b>	<b>CÓDIGO DE LA MEMBRANA EN VISUAL BASIC .....</b>	<b>129</b>
<b>ANEXO C:</b>	<b>DESARROLLO DEL MODELO DE LA MEMBRANA.....</b>	<b>131</b>
<b>ANEXO D:</b>	<b>INFORME DE RESULTADOS DE CHEMCAD.....</b>	<b>139</b>
<b>ANEXO E:</b>	<b>CÁLCULO DE LA ENTALPÍA DE LAS CORRIENTES DE LA MEMBRANA.....</b>	<b>161</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Representación de las tareas para el grafo CPM. Obtenido con Visio.....	20
Figura 2.2. Representación de un grafo CPM con las duraciones, relaciones de precedencia de las actividades del TFG. Obtenido con Visio.....	21
Figura 3.1. Esquema del proceso de producción de hidrocarburos líquidos. Fuente: [1] .....	23
Figura 3.2. Emisiones de CO <sub>2</sub> correspondientes a distintos combustibles. Fuente: [8]. Elaboración: Propia. ....	26
Figura 3.3. Conversión del metano en gas de síntesis y sus posibles aplicaciones. Fuente:[13]. ....	28
Figura 3.4. Distribución de productos en función del parámetro $\alpha$ . Fuente: [5]. ....	30
Figura 3.5. Esquema del funcionamiento de una planta de producción Fischer-Tropsch. Fuente: [18]. ....	31
Figura 5.1. Esquema de los procesos existentes para la producción de oxígeno y gas de síntesis y su relación entre sí. Elaborado con Visio. ....	35
Figura 5.2. Diagrama del reformado con vapor del metano. Fuente: [27]. ....	37
Figura 5.3. Esquema del proceso de reformado autotérmico del metano (ATR). Fuente: [27]. ....	40
Figura 5.4. Constantes de equilibrio de las reacciones involucradas en el reformado seco de metano, a diferentes temperaturas y a presión atmosférica. Fuente: [26]. ....	43
Figura 6.1. Esquema simplificado del proceso de destilación criogénica. Fuente: [37]. ....	48
Figura 6.2. Proceso de separación de aire basado en la adsorción. Fuente: [35]. ....	49
Figura 6.3. Tipos de membranas cerámicas basadas en diferentes mecanismos de conducción: (a) electrolito sólido, (b) conducción iónica-electrónica, (c) membrana de doble fase. Fuente: [48]. ..	51
Figura 6.4. Representación esquemática del transporte de oxígeno a través de una membrana cerámica densa (MIEC). Fuente: [52]. ....	51
Figura 6.5. Esquema del funcionamiento de una membrana MIEC. [51]. ....	53
Figura 6.6. Estructura ideal de una fluorita. Fuente: [48]. ....	54
Figura 6.7. Estructura ideal de una fluorita. Fuente: [48]. ....	55
Figura 6.8. Membrana en modo de operación 3-end. Fuente: [41]. ....	56
Figura 6.9. Integración de una membrana 3-end mode en el proceso de gasificación. Fuente: [58]. ....	56
Figura 6.10. Membrana en modo de operación 4-end. Fuente: [41]. ....	57
Figura 6.11. Integración de una membrana 4-end mode en el proceso de gasificación. Fuente: [58]. ....	58

<b>Figura 7.1.</b> Secciones involucradas en el transporte de oxígeno durante la permeación de oxígeno. Fuente: [61].	61
Figura 7.2. Variación del régimen de difusión al régimen de control cinético en función del espesor de membrana. Fuente: [61].	62
<b>Figura 7.3.</b> Logartimo del flux de permeación de oxígeno frente a la relación de presiones parciales del oxígeno y comparación con la ecuación de Wagner. Fuente: [57].	63
Figura 7.4. Representación del flux de oxígeno difundido en la membrana frente a la temperatura. Obtenido con el programa MATHCAD®.	65
Figura 7.5. Representación del flux de oxígeno difundido en la membrana frente a la presión de aire. Obtenido con el programa MATHCAD.	66
Figura 7.6. Representación del flux de oxígeno difundido en la membrana frente a la presión del gas de arrastre. Obtenido con el programa MATHCAD.	67
Figura 8.1. Diagrama de flujo del gasificador generado por CHEMCAD.	70
Figura 8.2. Variación de la cantidad de metano en función de la temperatura y presión del reactor generada con el programa CHEMCAD.	72
Figura 8.3. Variación de la cantidad de coque en función de la temperatura y presión del reactor generada con el programa CHEMCAD.	73
Figura 8.4. Variación de la cantidad de agua en función de la temperatura y presión del reactor generada con el programa CHEMCAD.	74
Figura 8.5. Variación de la cantidad de dióxido de carbono en función de la temperatura y presión del reactor generada con el programa CHEMCAD.	75
Figura 8.6. Variación de la cantidad de hidrógeno en función de la temperatura y presión del reactor generada con el programa CHEMCAD.	76
Figura 8.7. Variación de la cantidad de CO en función de la temperatura y presión del reactor generada con el programa CHEMCAD.	77
Figura 8.8. Variación del calor desprendido respecto a la temperatura y presión de operación del reactor generada con el programa CHEMCAD.	78
Figura 8.9. Representación de los moles de gas de síntesis a la salida del gasificador frente a la temperatura y presión de operación.	79
Figura 8.10. Representación de la relación H <sub>2</sub> /CO en función de la temperatura de operación y para diferentes presiones.	80
Figura 8.11. Representación del caudal molar de cada producto a la salida del gasificador respecto a la relación O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> a 800 °C y 1 bar generada con el programa CHEMCAD.	84

Figura 8.12. Producción de calor en el reactor en función de la relación $O_2/CH_4$ para la temperatura de 800 °C y 1 bar de presión generada con el programa CHEMCAD. ....	85
Figura 8.13. Linealización del tramo de producción de calor para el cálculo de la relación $O_2/CH_4$ mínima. ....	85
Figura 8.14. Variación de la relación $H_2/CO$ con la relación $O_2/CH_4$ . ....	86
Figura 8.15. Variación del caudal molar de $H_2$ y $CO$ en función de la relación $O_2/CH_4$ . ....	87
Figura 8.16. Representación de los productos a la salida del reactor en función de la relación $CO_2/CH_4$ a la temperatura de 800 °C y 1 bar de presión generada con el programa CHEMCAD. ...	88
Figura 8.17. Producción de calor generada con el programa CHEMCAD. ....	89
Figura 8.18. Variación de la relación $H_2/CO$ en función de la relación $CO_2/CH_4$ . ....	90
Figura 8.19. Variación del caudal molar de gas de síntesis en función de la relación $CO_2/CH_4$ . ....	90
Figura 8.20. Representación de los productos obtenidos a la salida del reactor para 800 °C y 1 bar en función de la relación de $H_2O/CH_4$ generada con el programa CHEMCAD. ....	91
Figura 8.21. Producción de calor en el reactor en función de la relación $H_2O/CH_4$ para la temperatura de 800 °C y 1 bar de presión generada con el programa CHEMCAD. ....	92
Figura 8.22. Variación de la relación $H_2/CO$ en función de la relación $H_2O/CH_4$ . ....	93
Figura 8.23. Variación del caudal molar de gas de síntesis con respecto a la relación $H_2O/CH_4$ . ....	93
Figura 8.24. Representación del logaritmo decimal del caudal molar de $CH_4$ alimentado en el reactor frente al logaritmo decimal del área de membrana. ....	98
Figura 9.1. Diagrama de bloques de las etapas principales del proceso a simular. Obtenido con Visio. ....	99
Figura 9.2. Simulación del esquema base en CHEMCAD. ....	102
Figura 9.3. Representación del calor producido en el gasificador frente a la temperatura de la corriente de entrada al gasificador. Obtenida con CHEMCAD. ....	105
Figura 9.4. Simplificación del intercambio de calor entre la corriente de gas natural y la corriente residual de $CO_2$ y $H_2O$ . ....	106
Figura 9.5. Mejora precalentando la corriente de aire con la corriente de gas de síntesis a 800 °C. Obtenido con CHEMCAD. ....	107
Figura 9.6. Esquema del proceso mejorado. Obtenido con CHEMCAD. ....	112
Figura 9.7. Simulación del subproceso de obtención del gas de síntesis. Obtenido con CHEMCAD. ....	113
Figura 9.8. Simulación del subproceso de obtención del oxígeno en la membrana. Obtenido con CHEMCAD. ....	114
Figura 9.9. Acondicionamiento del gas de síntesis para Fischer-Tropsch. Obtenido con CHEMCAD. ....	115

Figura 0.1. Distribuciones de temperatura para un intercambiador de calor en contracorriente.

Fuente: [65]. ..... 134

Figura 0.2. Esquema de las corrientes de entrada y salida a la membrana cerámica. .... 137

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Descripción de las tareas del TFG, su duración y precedencia.....	20
Tabla 3.1. Características gas natural comercial. Fuente:(9) .....	25
Tabla 3.2. Emisiones de la combustión del gas natural. Fuente: (10). Elaboración: Propia. ....	27
Tabla 3.3. Resumen de la distribución de productos obtenidos en la síntesis Fischer-Tropsch y sus aplicaciones. Fuente: (18). ....	30
Tabla 5.1. Tecnologías actuales para la producción de gas de síntesis. Fuente: (24). ....	36
Tabla 5.2. Resumen de las reacciones involucradas en los procesos de reformado del metano. Adaptado de (23), (26). ....	42
Tabla 5.3. Reacciones involucradas en el reformado seco. Fuente: (26). ....	43
Tabla 5.4. Etapas de reacción del proceso tri-reformado del metano. Fuente: (34). ....	44
Tabla 5.5. Resumen y comparación de los procesos actualmente disponibles para la producción de gas de síntesis. Fuente: (3). Elaboración: Propia.....	45
Tabla 6.1. Comparación de ventajas e inconvenientes entre la destilación criogénica y las membranas de transporte de oxígeno. Fuente: (60). ....	59
Tabla 7.1. Parámetros utilizados para el cálculo del flux de oxígeno. ....	67
Tabla 8.1. Resumen de los parámetros más importantes de las corrientes utilizadas en la simulación generada con el programa CHEMCAD. ....	70
Tabla 8.2. Comparación entre los valores de temperatura y presión propuestos con la bibliografía. ....	82
Tabla 8.3. Resumen del análisis efectuado en el apartado 8.1.3.3. ....	94
Tabla 8.4. Resumen de las dos opciones existentes. ....	94
Tabla 8.5. Resumen de las condiciones de entrada para la validación del modelo.....	96
Tabla 8.6. Resumen de los valores de oxígeno difundido en la membrana en función del área de ésta.....	96
Tabla 8.7. Valores utilizados para la construcción de la Gráfica 8.23.....	98
Tabla 9.1. Resumen de los parámetros de funcionamiento obtenidos. ....	99
Tabla 9.2. Resumen de los caudales molares de los componentes del proceso. ....	100
Tabla 9.3. Características de las corrientes que intervienen en la simulación. Obtenido en CHEMCAD.....	104
Tabla 9.4. Resultado del calor desprendido en el gasificador tras la simulación. Obtenido en CHEMCAD.....	104

Tabla 9.5. Resumen de las características de las corrientes mostradas en la <i>Figura 9.4</i> . Simplificación del intercambio de calor entre la corriente de gas natural y la corriente residual de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O. ....	106
Tabla 9.6. Características de la unidad 11 correspondiente al intercambio de calor entre las corrientes de gas natural y la residual de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O. ....	106
Tabla 9.7. Resultados de la simulación de la corriente de salida de gas de síntesis sin CO <sub>2</sub> y con CO <sub>2</sub> a la entrada. ....	108
Tabla 1.1. Resumen de la dedicación al TFG en cada fase de desarrollo.....	177

## ABREVIACIONES

$\Delta G_R$	Incremento de energía libre de Gibbs
$\Delta H_{298}$	Entalpía estándar a 298K
A	Área de membrana
ASU	Unidad de Separación de Aire
ATR	Reformado Autotérmico
BTL	Biomasa a líquidos
C	Coque
CAC	Columna de Argón Crudo
CH <sub>4</sub>	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CTL	Carbón a líquidos
DMR	Reformado por CO <sub>2</sub>
GEI	Gases de Efecto Invernadero
GTL	Gas a líquidos
H <sub>2</sub>	Hidrógeno
H <sub>2</sub> O	Agua
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfhídrico
HFC	Hidrofluorocarbono
HPC	Columna de alta presión
K	Constante de equilibrio
LPC	Columna de baja presión
MIEC	Membranas cerámicas de conducción mixta iónica-electrónica
N <sub>2</sub> O	Óxido de nitrógeno
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
O <sub>2</sub>	Oxígeno
PFC	Perfluorocarbono
PK	Protocolo de Kioto
POX	Oxidación parcial
RLIC	Ciudad Industrial de Ras Laffan
SF <sub>6</sub>	Hexafluoruro de azufre
SMR	Reformado por vapor



SO <sub>2</sub>	Dióxido de azufre
TFG	Trabajo Final de Grado
TRM	Tri-reformado del metano
UE	Unión Europea
UNFCCC	Convención Marco de las Naciones Unidas Sobre el Cambio Climático
WGS	Water-Gas-Shift (Reacción Gas-Agua)

## NOMENCLATURA

$C_w$	Coeficiente Ecuación de Wagner
$d$	Espesor de la membrana
$F$	Constante de Faraday
$j_{O_2}$	Flux de oxígeno difundido
$KA$	Producto de la constante $K$ por el área de membrana
$K_w$	Coeficiente Ecuación de Wagner
$L$	Espesor de la membrana
$m_{12}$	Caudal molar de oxígeno difundido
$n$	Número de átomos de carbono
$n$	Carga del portador de carga
$n_{O_2}$	Flujo molar de oxígeno difundido
$p_A$	Presión parcial componente A
$p_{A1e}$	Presión parcial de A a la entrada de la cámara 1
$p_{A1s}$	Presión parcial de A a la salida de la cámara 1
$p_{A2e}$	Presión parcial de A a la entrada de la cámara 2
$p_{A2s}$	Presión parcial de A a la salida de la cámara 2
$P'_{O_2}$	Presión parcial de oxígeno en la alimentación
$P''_{O_2}$	Presión parcial de oxígeno en el permeado
$p_{O_2f/r}$	Presión parcial de oxígeno en la alimentación y rechazo
$p_{O_2s/p}$	Presión parcial de oxígeno en el gas de arrastre y permeado
$p_T$	Presión total
$p_{T1}$	Presión total en la cámara 1
$p_{T2}$	Presión total en la cámara 2
$R$	Constante universal de los gases perfectos
$W_n$	Fracción de peso de la cadena de hidrocarburo
$x_A$	Fracción molar del componente A
$x_{A1e}$	Fracción molar del componente A a la entrada de 1
$x_{A1s}$	Fracción molar del componente A a la salida de 1
$x_{A2e}$	Fracción molar del componente A a la entrada de 2
$x_{A2s}$	Fracción molar del componente A a la salida de 2
$\alpha$	Probabilidad de crecimiento de la cadena de hidrocarburo
$\sigma_{amb}$	Conductividad ambipolar

$\sigma_e$  Conductividad electrónica  
 $\sigma_i$  Conductividad iónica



## 1. OBJETO, ANTECEDENTES, Y JUSTIFICACIÓN

### 1.1. Objeto

El objeto del presente Trabajo Final de Grado es diseñar y simular un proceso de oxidación para la producción de gas de síntesis a partir de gas natural que, en última instancia, será utilizado para la producción de combustibles líquidos vía Fischer-Tropsch. El aporte de oxígeno necesario para llevar a cabo el proceso de oxidación será producido mediante membranas cerámicas.

El Trabajo Final de Grado se focaliza en la etapa de obtención del gas de síntesis a partir del gas natural, por lo que no se incluye la producción de combustibles líquidos mediante el proceso de Fischer-Tropsch.

El Trabajo comprende cuatro fases claramente diferenciadas:

- Revisión bibliográfica de los procesos de reformado del metano y de los procesos para la separación del oxígeno del aire.
- Desarrollo de una unidad de membrana MIEC para la separación de oxígeno del aire en el simulador comercial CHEMCAD.
- La caracterización del comportamiento del reactor y de los productos obtenidos frente a variables termodinámicas como la presión o temperatura y frente a la relación entre los diferentes reactivos implicados.
- El diseño industrial del proceso utilizando un caudal de alimentación de una instalación real, así como las correspondientes mejoras y la determinación de la viabilidad técnica tanto del proceso en su conjunto, como de la producción de oxígeno a partir de membranas.

## 1.2. Antecedentes y justificación.

El presente trabajo está escrito como Trabajo Final de Grado, de modo que la autora sea capaz de obtener el título de Graduada en Ingeniería Química.

La necesidad de producir combustibles líquidos a partir de otras fuentes diferentes al petróleo surge durante la Segunda Guerra Mundial en Alemania, tras experimentar dificultades en el acceso a fuentes exteriores de petróleo mientras producía una gran cantidad de carbón, convertible en gas de síntesis mediante el proceso de gasificación.

Actualmente, la necesidad ha cambiado debido al alto y volátil precio del petróleo y a la necesidad de abastecimiento de combustibles líquidos, que se han vuelto imprescindibles en el desarrollo de cualquier sociedad.

Debido a la disponibilidad de gas natural en todo el mundo, al descubrimiento de nuevas reservas cada año y a que a veces resulte mucho más económico transformar el gas natural en combustibles líquidos en el mismo lugar cuando las reservas se encuentran en lugares remotos, se selecciona esta materia prima para el proceso.

Por otra parte, la existencia de una legislación ambiental cada vez más exigente conlleva a la investigación de nuevos procesos para la producción de combustibles más limpios y respetuosos con el medio ambiente.

El proceso propuesto en este TFG es un proceso de oxidación, lo que significa que se utiliza oxígeno puro en lugar de aire.

Este proceso tiene dos ventajas fundamentales: la no aparición de óxidos de nitrógeno como producto de la combustión al no introducir nitrógeno en el reactor, y la obtención de una corriente de CO<sub>2</sub> prácticamente puro, lo que facilita enormemente su almacenamiento geológico o marino.

La necesidad de aportar oxígeno ultra puro al proceso implica que ha de seleccionarse una tecnología para la separación de este componente del aire.

La destilación criogénica del aire es el método más utilizado actualmente. Este proceso tiene como principal inconveniente el alto consumo energético. Dicho consumo podría ser reducido utilizando la tecnología de membranas para la separación del oxígeno, por lo que es el método elegido en este TFG.

Existen diferentes procesos para la obtención de gas de síntesis a partir de gas natural, según sean los reactivos utilizados en el proceso. En este TFG se propone el diseño del proceso de tri-reformado, en el cual se produce la reacción del metano del gas natural con O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> y que unifica todos los procesos actuales de reformado en un único proceso, al utilizar todos los reactivos al mismo tiempo. Esto conlleva que, variando la relación con la que se introducen estos componentes, se puedan obtener algunas de las ventajas que cada proceso ofrece por separado.

## 2. ALCANCE, METODOLOGÍA Y ESTRUCTURA

### 2.1. Alcance del Trabajo Final de Grado

El alcance del proyecto incluye varios objetivos como conseguir la mejor relación entre los reactivos introducidos en el reactor, la temperatura y presión de operación, basándose en un análisis paramétrico. Además, se realizará el diseño de una unidad de membrana para la separación de oxígeno en el simulador utilizando las ecuaciones de difusión y una simplificación del modelo basada en la similitud con la ecuación de transmisión de calor. Finalmente, se realizará la simulación y mejora del proceso utilizando datos de alimentación de un proceso existente.

Las unidades necesarias para la separación de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> o el gas de síntesis compuesto por CO y H<sub>2</sub>, serán simplificadas utilizando una unidad de separación de CHEMCAD®, que se considera como una caja negra.

El capítulo de legislación se centrará en el Protocolo de Kioto, que es un tratado internacional para la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. España ratificó este tratado, por lo que le afecta a la legislación que deberá establecer. Por otra parte, la legislación no incluirá las regulaciones para la construcción o uso de la planta diseñada.

### 2.2. Metodología general del TFG

La metodología seguida para la realización del presente TFG se muestra en la *Tabla 2.1*, *Figura 2.1* y *Figura 2.2*. El primer paso incluye el aprendizaje del simulador de procesos empleado (CHEMCAD) así como la revisión de la literatura existente sobre los procesos de reformado de metano y de producción de oxígeno, principalmente basados en membranas cerámicas.

Una vez conocidos los aspectos más importantes de los procesos existentes, se llevará a cabo el diseño de la unidad de membrana en el simulador puesto que es necesaria para el proceso a simular. Al mismo tiempo, se realizará un análisis paramétrico del reactor para obtener las condiciones óptimas de funcionamiento a través de una optimización empírica.

Conocidos los parámetros de funcionamiento y habiendo diseñado la unidad de membrana, se puede diseñar el proceso de obtención de gas de síntesis utilizando una alimentación de una planta industrial real. Una vez simulado el proceso, se mejorará mediante las recirculaciones de componente oportunas y los pertinentes intercambios de calor.

A continuación se resumen en la *Tabla 2.1* las tareas a llevar a cabo en la realización del TFG, así como una breve descripción de las mismas, su duración y precedencia.

**Tabla 2.1.** Descripción de las tareas del TFG, su duración y precedencia.

Tareas	Descripción de la tarea	Duración (h)	Precedencia
A	Aprendizaje de CHEMCAD	15	-
B	Revisión de la literatura	50	-
C	Diseño unidad de membrana	25	A, B
D	Análisis paramétrico	30	A, B
E	Diseño y simulación del proceso	25	C, D
F	Optimización del proceso	30	E
G	Análisis de los resultados	25	F
H	Elaboración del documento	100	G

Para la elaboración del grafo CPM las tareas se presentarán según la siguiente figura.

$T_i$	$T_{ij}$	$T_j$
Tarea		
$T_i^*$	$H_t$	$T_j^*$

**Figura 2.1.** Representación de las tareas para el grafo CPM. Obtenido con Visio.

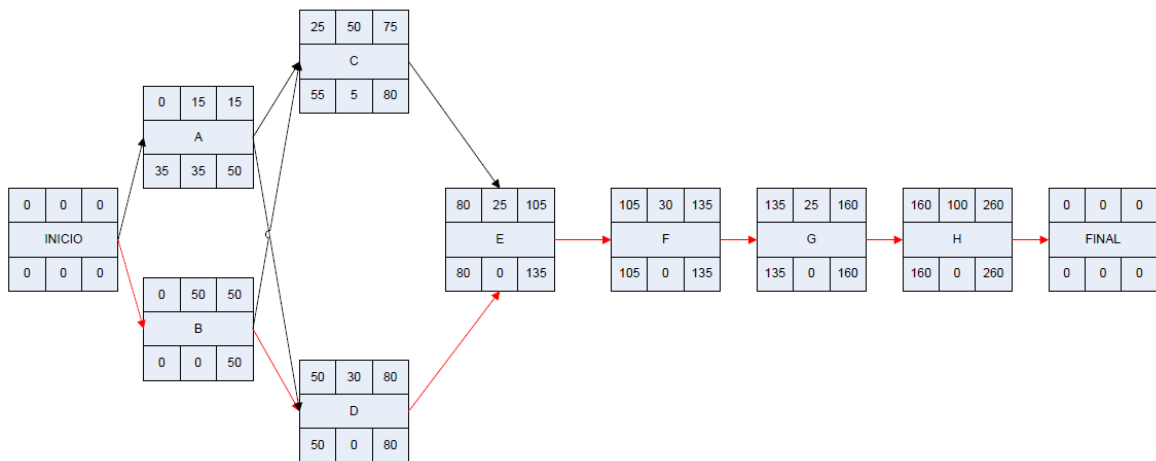
La notación utilizada en la *Figura 2.1* se explica a continuación.

- $T_i$ : comienzo más temprano de la actividad. Se calcula seleccionando el máximo fin más temprano de las actividades anteriores.
- $T_{ij}$ : duración de la actividad.
- $T_j$ : fin más temprano. Se calcula como la suma del comienzo más temprano y la duración.
- $T_j^*$ : fin más tardío. Se define como el mínimo de los comienzos más tempranos de las actividades que tienen lugar después de la actividad.
- $H_t$ : holgura total de la actividad. Se calcula como la diferencia entre el fin más tardío y el fin más temprano, y representa el tiempo que puede retrasarse la actividad sin retrasar el proyecto.



- $T_i^*$ : comienzo más tardío. Se calcula como el fin más tardío menos la duración de la actividad.

En la *Figura 2.2* se muestra el grafo CPM con las actividades implicadas en el desarrollo del TFG. Las flechas marcadas en color rojo indican la ruta crítica del trabajo, es decir, las actividades que si se retrasan retrasarán todo el trabajo.



**Figura 2.2.** Representación de un grafo CPM con las duraciones, relaciones de precedencia de las actividades del TFG. Obtenido con Visio.

### **2.3. Estructura del TFG**

El TFG está compuesto de cuatro documentos: Memoria, Planos, Pliego de condiciones y Presupuesto.

La Memoria se ha dividido en 10 capítulos. Los capítulos 1 y 2 consisten en recoger los objetivos y alcance del TFG, así como la motivación, metodología y estructura del presente trabajo.

El Capítulo 3 incluye una breve introducción al proceso, donde se explica de manera general el proceso de gasificación y se justifica la elección del gas natural como materia prima basándose en criterios económicos y medioambientales. Además, contiene un apartado sobre el proceso Fischer-Tropsch así como los beneficios de los productos producidos por este proceso. En adición, el Capítulo 4 consiste en la legislación existente para procesos de oxi-combustión, como es el Protocolo de Kioto.

Los Capítulos 5 y 6 recogen la descripción de los procesos existentes para la producción de gas de síntesis a partir de metano y para la producción de oxígeno a través de su separación del aire.

El Capítulo 7 consiste en el desarrollo e implementación del modelo de una membrana cerámica para la producción de oxígeno en el simulador de procesos CHEMCAD.

El Capítulo 8 incluye un análisis paramétrico para obtener los mejores parámetros de funcionamiento del proceso.

Por último, los Capítulos 9 y 10 tratan sobre la simulación del proceso y las conclusiones extraídas tras la elaboración del TFG.

### 3. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS

En este apartado se va a describir brevemente en qué consiste el proceso de gasificación y cuál es la situación de este proceso a nivel mundial actualmente, además de la importancia que tiene en el proceso de obtención de hidrocarburos líquidos mediante el método Fischer-Tropsch.

Por otra parte, se justificará la elección del gas natural como materia prima en lugar del carbón, petróleo o biomasa atendiendo a criterios medioambientales y económicos que se explicarán en los siguientes apartados.

Además, se explicará en qué consiste el proceso Fischer-Tropsch y su importancia industrialmente.

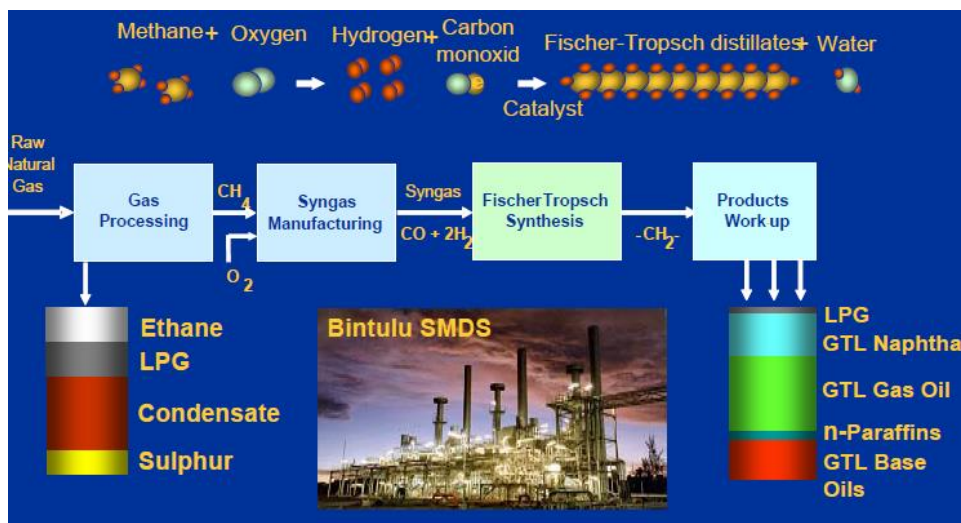
En la *Figura 3.1* se muestra un esquema donde se han representado las etapas principales en el proceso de obtención de hidrocarburos líquidos.

El proceso comienza con la purificación del gas natural para obtener una corriente de metano puro.

Una vez realizada la purificación, se pasa a la etapa de producción de gas de síntesis utilizándose oxígeno en este caso para la producción de la mezcla de CO y H<sub>2</sub>. Sin embargo, en los siguientes apartados se mostrarán algunos procesos más para la producción del gas de síntesis.

El gas de síntesis producido, formado por CO y H<sub>2</sub> se conduce a un reactor donde se producirá la síntesis Fischer-Tropsch. En esta etapa, el gas de síntesis reacciona catalíticamente formando una gran variedad de hidrocarburos de cadena larga.

Finalmente, los productos Fischer-Tropsch obtenidos se separan y se almacenan.



**Figura 3.1.** Esquema del proceso de producción de hidrocarburos líquidos. Fuente: [1]

### **3.1. La gasificación**

La gasificación es un proceso que convierte materiales que contienen carbono, como por ejemplo el carbón, petróleo, gas natural, biomasa o varios residuos, en gas de síntesis que puede ser utilizado para producir energía eléctrica, productos como hidrógeno [2], combustibles líquidos mediante Fischer-Tropsch, o metanol [3].

Este proceso incluye una serie de reacciones que convierten la materia prima en gas de síntesis y otros productos gaseosos. Esta conversión se consigue utilizando un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua) en un reactor donde la temperatura, presión y el tipo de reactor están controlados [4].

Los productos gaseosos, principalmente CO y H<sub>2</sub>, y la cantidad del resto de productos como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) dependen de: el tipo de alimentación, la composición química de la alimentación, el agente gasificante, además de la química y termodinámica de las reacciones de gasificación [4].

#### *3.1.1. Descripción general del proceso*

La materia prima es inyectada en el gasificador, reduciendo su tamaño de partícula si se trata de un sólido o introduciéndola directamente si es gas, junto con una determinada cantidad de aire u oxígeno. En este proceso, se suele utilizar oxígeno de alta pureza (95-99%) en lugar de aire, para facilitar la reacción en el reactor [2].

El gas de síntesis consiste en una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono mayoritariamente, pudiendo contener pequeñas cantidades de metano, dióxido de carbono o vapor de agua según la tecnología de gasificación utilizada. La relación de monóxido de carbono e hidrógeno depende en parte del contenido en hidrógeno y carbono de la materia prima y del tipo de gasificador utilizado [2]. Para la producción de combustibles líquidos por Fischer-Tropsch se quiere una relación de CO:H<sub>2</sub> cercana a 1:2 [5]. La composición del gas de síntesis puede ser corregida mediante separación de gas, la reacción gas-agua (Water-Gas Shift Reaction) o la adición de hidrógeno obtenido de otro proceso [6].

### **3.2. Análisis de la materia prima utilizada: gas natural**

El gas natural recibe este nombre porque se extrae directamente de la naturaleza y llega a su punto de consumo sin haber experimentado prácticamente ninguna transformación química [7].

Se trata de un compuesto no tóxico, incoloro e inodoro constituido por una mezcla de hidrocarburos cuyo principal componente es el metano (CH<sub>4</sub>), constituyendo más del 70% [7, 8].

Su composición química varía sensiblemente según su procedencia, ya que suele ir asociado a otras moléculas como ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) [7].

La *Tabla 3.1* recoge las características fundamentales del gas natural comercial.

**Tabla 3.1.** Características gas natural comercial. Fuente:[9]

Propiedad	Unidad	Mínimo	Máximo
<b>Metano (<math>CH_4</math>)</b>	mol %	95	-
<b>CO</b>	mol %	-	2
<b><math>H_2</math></b>	mol %	-	5
<b>Flúor</b>	$mg/m^3$	-	101
<b>Cloro</b>	$mg/m^3$	-	3
<b>Amoníaco</b>	$mg/m^3$	-	1
<b>Mercurio</b>	$\mu g/m^3$	-	10
<b>Siloxanos</b>	$mg/m^3$	-	500
<b>Benceno, tolueno, Xileno (BTX)</b>	$mg/m^3$	-	
<b>Microorganismos</b>	-	Técnicamente puro	
<b>Polvo/Partículas</b>	-	Técnicamente puro	

Una propiedad destacada del gas natural es la limpieza en su combustión ya que, en una proporción adecuada de aire, se quema sin desprendimiento de cenizas por ejemplo. Es la energía fósil menos contaminante y su rendimiento energético es superior al de cualquier otra fuente combustible, esto conlleva a que su utilización esté aumentando en todo el mundo [7].

El gas natural puede utilizarse tal como sale del yacimiento (aunque pueden ser necesarias operaciones de filtrado y secado). El problema principal que lleva asociado es su transporte, que puede hacerse a través de gaseoductos o licuando primero el gas, cargando el líquido en un buque metanero y volviendo a regasificar el gas en el punto de destino. Su uso principal es el de combustible, aunque también puede emplearse como materia prima para fabricar, por ejemplo abonos nitrogenados [8].

En el diseño del proceso se asumirá que el gas natural está compuesto únicamente por metano, y observando la *Tabla 3.1* no se comete un gran error.

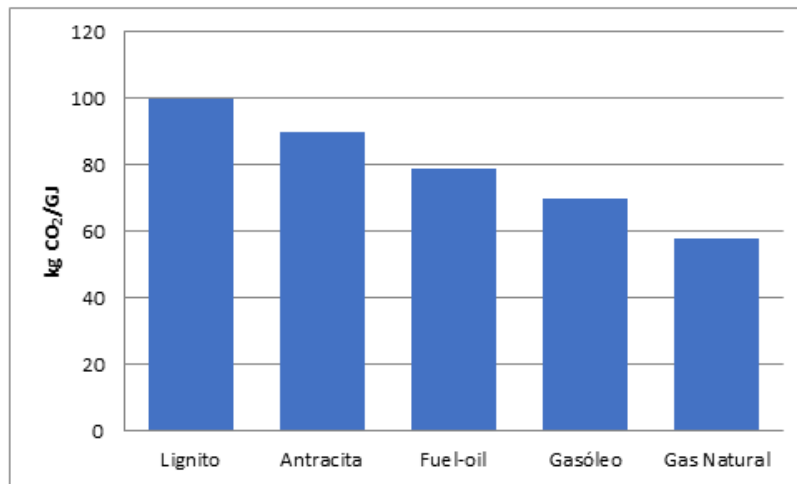
### 3.2.1. Beneficios medioambientales del gas natural

El gas natural es el combustible fósil con menor contenido en carbono en su molécula y, en consecuencia, con menor factor de emisión de dióxido de carbono cuando se oxida. Además, sus emisiones de óxidos de nitrógeno son muy inferiores a las de otros combustibles y las de óxidos de azufre y partículas, prácticamente inexistentes [10].

A continuación se presentan las emisiones de la combustión del gas natural y su comparación con la combustión del carbón, fuel-oil y gas-oil para explicar los beneficios desde el punto de vista medioambiental de utilizar gas natural.

3.2.1.1. *Emisiones de CO<sub>2</sub>*

El gas natural como cualquier otro combustible produce CO<sub>2</sub> aunque, debido a la alta proporción de hidrógeno-carbono de sus moléculas, sus emisiones son un 40-50% menores a las del carbón y un 25-30% menores de las del fuel-oil como se muestra en la *Figura 3.2*.



**Figura 3.2.** Emisiones de CO<sub>2</sub> correspondientes a distintos combustibles. Fuente: [8]. Elaboración: Propia.

3.2.1.2. *Emisiones de NO<sub>x</sub>*

Los óxidos de nitrógeno se producen en la combustión al combinarse radicales de nitrógeno, procedentes del propio combustible o bien, del propio aire, con el oxígeno de la combustión. Este fenómeno tiene lugar en reacciones de elevada temperatura. Dichos óxidos, por su carácter ácido contribuyen, junto con el SO<sub>2</sub> a la lluvia ácida y a la formación del "smog" (término anglosajón que se refiere a la mezcla de humedad y humo que se produce en invierno sobre las grandes ciudades).

La propia composición del gas natural genera dos veces menos emisiones de NO<sub>x</sub> que el carbón y 2.5 veces menos que el fuel-oil, como se muestra en la *Tabla 3.2*.

3.2.1.3. Emisiones de  $SO_2$ 

El  $SO_2$  es el principal causante de la lluvia ácida, que a su vez es la responsable de la destrucción de los bosques y la acidificación de los lagos. El gas natural tiene un contenido en azufre inferior a las 10 ppm (partes por millón), por lo que la emisión de  $SO_2$  en su combustión es 150 veces menor a la del gas-oil, entre 70 y 1500 veces menor que la del carbón y 2500 veces menor que la que emite el fuel-oil.

## 3.2.1.4. Partículas sólidas

El gas natural se caracteriza por la ausencia de cualquier tipo de impurezas y residuos, lo que descarta cualquier emisión de partículas sólidas.

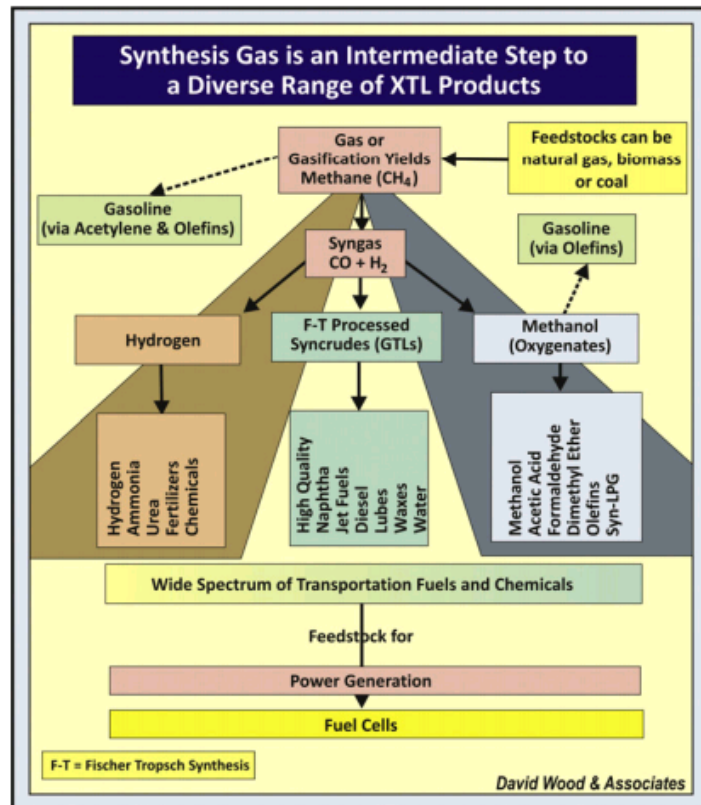
**Tabla 3.2.** Emisiones de la combustión del gas natural. Fuente: [10]. Elaboración: Propia.

	<b>Carbón</b>	<b>Fuel-oil</b>	<b>Gas-oil</b>
<b>Emisiones <math>NO_x</math></b>	$NO_{x,carbón} = 2 \cdot NO_{x,GN}$	$NO_{x,fuel} = 2.5 \cdot NO_{x,GN}$	-
<b>Emisiones <math>SO_2</math></b>	$SO_{2,carbón} = 1500 \cdot SO_{2,GN}$	$SO_{2,fuel} = 2500 \cdot SO_{2,GN}$	$SO_{2,gas-oil} = 150 \cdot SO_{2,GN}$
<b>Partículas</b>	El gas natural no contiene impurezas ni residuos → sin emisión partículas sólidas		

### 3.3. Aplicaciones industriales del gas de síntesis

El gas de síntesis obtenido de gas natural, biomasa o carbón puede ser utilizado para sintetizar una gran variedad de combustibles y productos químicos [11, 12].

En la *Figura 3.3* se muestra un esquema de los diferentes productos que pueden ser obtenidos a partir de la gasificación de las materias primas mencionadas anteriormente. Se destacan la producción de hidrógeno, hidrocarburos líquidos, metanol o generación de energía.



**Figura 3.3.** Conversión del metano en gas de síntesis y sus posibles aplicaciones. Fuente:[13].



### 3.4. Producción de hidrocarburos líquidos mediante Fischer-Tropsch

La conversión del gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) en combustibles limpios y productos químicos vía Fischer-Tropsch está ganando interés. Los principales incentivos para la conversión del gas natural en hidrocarburos líquidos son la creciente disponibilidad del gas natural en localizaciones remotas donde no existen mercados próximos, la creciente demanda de los combustibles utilizados en el transporte como el diésel y el queroseno, las mejoras en los costes de la tecnología GTL, el alto precio del petróleo y la inseguridad que existe acerca de la demanda de éste [14, 15].

#### 3.4.1. Descripción general del proceso

La producción de hidrocarburos empezó en 1935 por F. Fischer y H. Tropsch en la empresa Ruhrchemie. Las plantas que se construyeron fueron *carbon-to-liquids* (CTL) utilizando carbón del Sur de África para reducir la dependencia de Alemania del petróleo [6, 15].

En su conjunto, el proceso de síntesis de hidrocarburos engloba dos etapas. La primera de ellas es la obtención del llamado *gas de síntesis*, una mezcla de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  cuya concentración relativa dependerá del precursor de carbono utilizado. Para la síntesis Fischer-Tropsch se necesita una relación de  $\text{H}_2:\text{CO}$  de 2:1 [5, 16, 17]. Estas fuentes son el carbón, el gas natural y la biomasa y según sea la fuente de carbono utilizada, el proceso toma diferentes nombres como *carbon-to-liquids* (CTL), *gas-to-liquids* (GTL) y *biomass-to-liquids* (BTL).

Los catalizadores más activos en la síntesis Fischer-Tropsch son  $\text{Ru} \gg \text{Co} > \text{Fe}$ . Debido al alto precio del Ru, a nivel industrial únicamente se utilizan catalizadores de Fe y Co [5].

La reacción es llevada a cabo en reactores a una temperatura de 180-360 °C y presiones superiores a 45 atm. Los productos obtenidos son  $\alpha$ -olefinas y parafinas, sobre todo lineales, de una amplia composición fraccional, desde  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{100}$  y superior [6]:

- **$\alpha$ -olefinas:**  $n\text{CO} + (2n + 1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$
- **Parafinas:**  $n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$

El rango de pesos moleculares de los hidrocarburos obtenidos incluye productos en fase gas ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ), hidrocarburos líquidos ( $\text{C}_5$ - $\text{C}_{18}$ ) y ceras ( $\text{C}_{19+}$ ). La fracción de hidrocarburos  $\text{C}_{13}$ - $\text{C}_{18}$  es de especial relevancia en el sector energético ya que es la fracción correspondiente al combustible diésel [5].

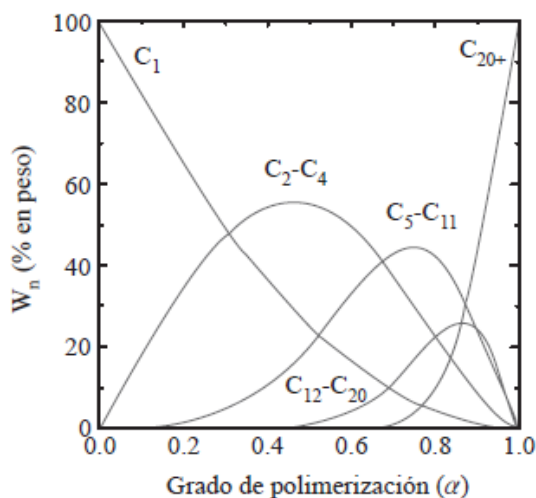
**Tabla 3.3.** Resumen de la distribución de productos obtenidos en la síntesis Fischer-Tropsch y sus aplicaciones. Fuente: [18].

Fracción	%w	Mercado final
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	5-10	Combustibles y materia prima petroquímica
C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub> (nafta)	15-20	Materia prima para las plantas de olefinas o reformado catalítico para producir gasolinas
C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub> (queroseno)	20-30	Combustible para aviones y parafinas
C <sub>17</sub> -C <sub>22</sub> (diésel)	10-15	Combustible diésel
C <sub>22+</sub> (ceras)	30-45	Ceras y lubricantes sintéticos

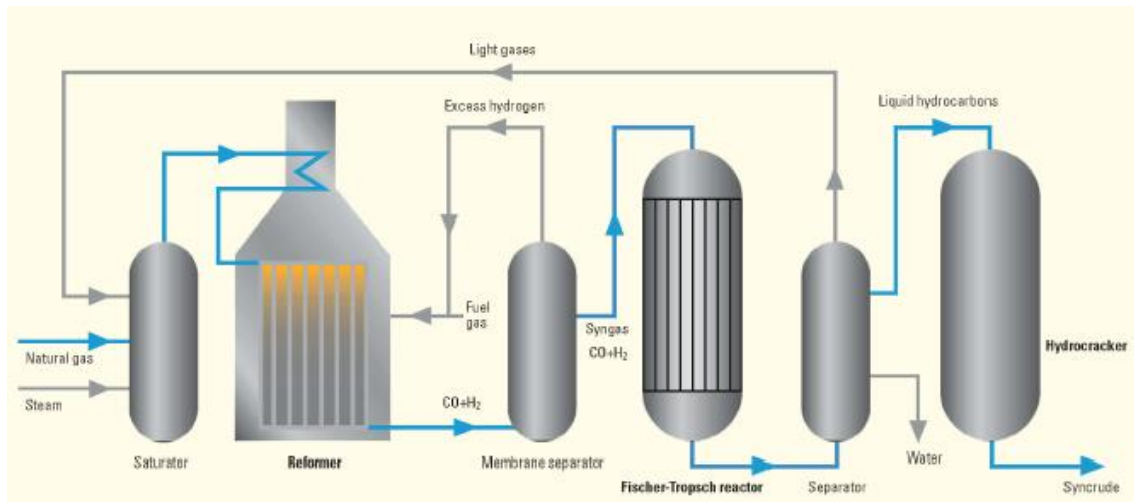
La distribución de productos obtenida en la síntesis Fischer-Tropsch se ajusta al modelo conocido como Anderson-Schulz-Flory (ASF):

$$W_n = n \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1}$$

donde  $W_n$  es la fracción de peso de la cadena con  $n$ -átomos de carbono y  $\alpha$  es la probabilidad de crecimiento de cadena o grado de polimerización, de tal forma que éste es independiente de la longitud de cadena. En la *Figura 3.4* se muestra la selectividad hacia diversos grupos de productos en función de la probabilidad de crecimiento de cadena  $\alpha$ .



**Figura 3.4.** Distribución de productos en función del parámetro  $\alpha$ . Fuente: [5].



**Figura 3.5.** Esquema del funcionamiento de una planta de producción Fischer-Tropsch. Fuente: [18].

En la *Figura 3.5* se muestra el proceso de síntesis Fischer-Tropsch donde la producción del gas de síntesis se lleva a cabo mediante el reformado del metano por vapor. Debido a que este proceso produce una relación  $H_2:CO$  de 3:1, significa que hay hidrógeno en exceso por lo que es necesario separar ese exceso de hidrógeno antes de introducir el gas de síntesis al reactor Fischer-Tropsch.

Una vez producida la síntesis, los componentes gaseosos generados se reciclan al reformador para transformarlos en gas de síntesis, y los productos restantes se conducen a una unidad de hidrocrqueo donde los elementos más pesados se hacen reaccionar con hidrógeno para producir compuestos como gasolina, queroseno o diésel.

### 3.4.2. Beneficios medioambientales de los productos Fischer-Tropsch.

Como se ha mencionado anteriormente, el diésel producido mediante el proceso Fischer-Tropsch tiene considerables ventajas como las que se enumeran a continuación [5, 19]:

- No contiene azufre ni nitrógeno, por lo que no se liberan  $SO_x$  ni  $NO_x$  en la combustión.
- Baja aromaticidad al no poseer compuestos aromáticos en su formulación.
- Posee un número de cetano superior al del diésel tradicional (>75 frente a 45-50).



## 4. LEGISLACIÓN

### 4.1. Protocolo de Kioto

La mitigación del calentamiento global hasta una temperatura relativamente baja de 2-3 °C, comparado con la era pre-industrial requiere fuertes reducciones en las emisiones de gases de efecto invernadero. La Unión Europea ha propuesto que el crecimiento de la temperatura global se limite a 2 °C comparado con los niveles pre-industriales. En relación a este requerimiento, la UE quiere limitar las emisiones de los países industrializados entre un 60-80% de las emisiones en 1990 en el año 2050. Como objetivo intermedio, reducirá sus emisiones un 20% en el año 2020 comparado con nivel del año 1990 [19].

#### 4.1.1. Objetivos del Protocolo de Kioto

El Protocolo de Kioto tiene su origen en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático que fue aprobado en la Sede de las Naciones Unidas, en Nueva York, el 9 de mayo de 1992. [20]

Un objetivo importante de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC) es la estabilización de las concentraciones de los gases de efecto invernadero en la atmósfera, a un nivel que no implique una interferencia peligrosa con el sistema climático y permita un desarrollo sostenible.

Las actividades relacionadas con la energía suponen un 80% de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera a escala mundial, por lo que dicho sector es clave en el cambio climático. Dentro de la Convención Marco UNFCCC se ha desarrollado el Protocolo de Kioto.

El objetivo del Protocolo de Kioto, en su primera etapa, era reducir en un 5.2% las emisiones de gases de efecto invernadero en el mundo, con relación a los niveles de 1990 durante el periodo de 2008-2012. Con ese fin, el Protocolo contiene objetivos para que los países industrializados reduzcan las emisiones de los seis gases de efecto invernadero originados por las actividades humanas: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>).

Entre las actividades a las que se exige que reduzcan sus emisiones, se encuentran la generación de electricidad, el refinado de hidrocarburos, las coquerías, la calcinación o sinterización de minerales mecánicos, la fabricación de cemento y cal, la fabricación de productos cerámicos y la fabricación de papel y cartón. Sin embargo, no se encuentran reguladas por el Protocolo las emisiones procedentes del sector del transporte y del sector residencial, al ser considerados como sectores difusos [21].

Cabe destacar que el Protocolo de Kioto marca objetivos obligatorios únicamente para los países que lo han aceptado. Los objetivos individuales de cada país van desde una reducción del 8%

hasta un crecimiento máximo del 10% respecto a las emisiones del año base, que ha sido fijado en 1990 [20].

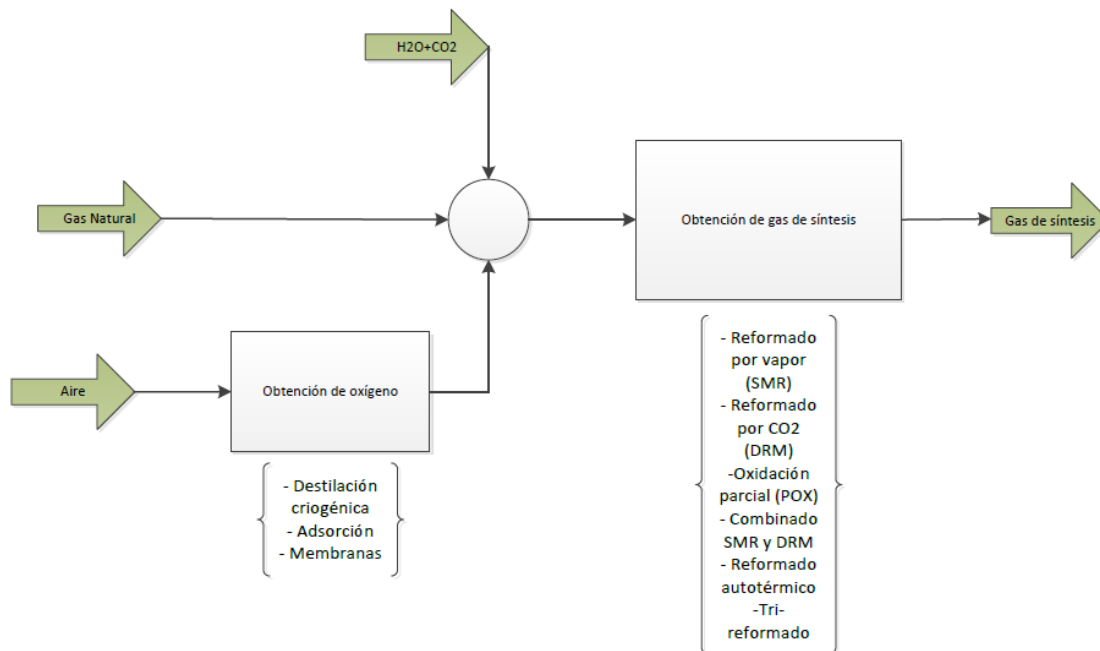
#### **4.1.2. Cumbre de Doha (26 de noviembre – 6 de diciembre de 2012)**

En la cumbre de Doha, se ha dado continuidad al marco jurídico del Protocolo de Kioto al adoptar las enmiendas necesarias para hacer posible un segundo periodo de compromiso a partir del 1 de enero de 2013. Entre otras cosas se ha conseguido sentar las bases de una acción contra el cambio climático más fuerte y ambiciosa en corto plazo, se ha acordado un calendario para adoptar un nuevo acuerdo global para el año 2015 y se cumple con el objetivo de hacer efectivo el segundo periodo de compromiso a partir del 1 de enero de 2013.

Por otra parte, la Unión Europea se ha comprometido en Doha a un objetivo de reducción de emisiones en línea con su legislación doméstica, de un 20% en 2020 respecto a los niveles de 1990, que podrían aumentarse hasta el 30% si las condiciones son las adecuadas, esto es que se adquieran compromisos de reducción equiparables el resto de países desarrollados y las grandes economías emergentes [21].

## 5. DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS EXISTENTES PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE GAS NATURAL

En la *Figura 5.1* se muestra un esquema simplificado de los distintos procesos tanto para la producción de oxígeno como para la producción de gas de síntesis y la relación que tienen en la elaboración del presente TFG.



**Figura 5.1.** Esquema de los procesos existentes para la producción de oxígeno y gas de síntesis y su relación entre sí. Elaborado con Visio.

### 5.1. Obtención de gas de síntesis a partir de gas natural

Las principales reacciones a partir de las cuales se produce gas de síntesis a partir del gas natural son el reformado con vapor, el reformado con CO<sub>2</sub>, el reformado autotérmico, la oxidación parcial y el tri-reformado del metano [22].

En la siguiente tabla se recogen las principales características y desarrolladores de algunas de estas tecnologías.

**Tabla 5.1.** Tecnologías actuales para la producción de gas de síntesis. Fuente: [23].

<b>Tecnología</b>	<b>Descripción</b>	<b>Desarrolladores</b>
<b>Reformado por vapor (SMR)</b>	El vapor y el gas natural reaccionan a 800-900 °C y a presión moderada (20-30 bar) en presencia de un catalizador de níquel.	-Haldor Topsoe AS -Lurgi AG -Foster Wheeler Corp -International BV -Kinetics Technology -Uhde GmbH
<b>Oxidación parcial (POX)</b>	Puede ser utilizada también para la producción de gas de síntesis a partir de carbón. El gas natural es quemado a alta temperatura (1200-1500 °C) y presión superior a 140 bar. No se utiliza catalizador. Produce la relación ideal de H <sub>2</sub> /CO.	-Texaco Inc. -Royal Dutch/Shell
<b>Reformado autotérmico (ATR)</b>	Es un proceso híbrido, donde reacciona al mismo tiempo el gas natural con el vapor de agua y el oxígeno en presencia opcional de CO <sub>2</sub> .	-Lurgi -Haldor Topsoe



### 5.1.1. Reformado del metano con vapor de agua (SMR)

El reformado con vapor es un proceso bien establecido, siendo la tecnología predominante comercialmente, para la producción de gas de síntesis e hidrógeno [3, 24].

El reformado de metano con vapor (SMR) [25] es la reacción donde el vapor de agua e hidrocarburos, como por ejemplo gas natural, reaccionan en un reformador en presencia de un catalizador metálico, como puede ser el níquel dispersado en alúmina en condiciones de operación de 850-940 °C y 30 bar [13, 22]. El reformado por vapor en catalizadores de níquel-alúmina es el principal proceso para la producción de gas de síntesis [3].



Esta reacción es fuertemente endotérmica, por lo que es necesario suministrar el calor de manera externa [3]. Por otra parte, la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  es de 3:1, lo que es una ventaja para la producción de hidrógeno pero una desventaja para la producción de hidrocarburos líquidos por Fisher-Tropsch [24, 26].

Esta reacción suele venir acompañada de la reacción gas-agua (Water-Gas Shift-WGS) [25], de manera que el CO producido en esta primera reacción reacciona con el vapor de agua sobre el catalizador para producir más hidrógeno y dióxido de carbono [3].



En la *Figura 5.2* se muestra un esquema del proceso de reformado del metano con vapor de agua.

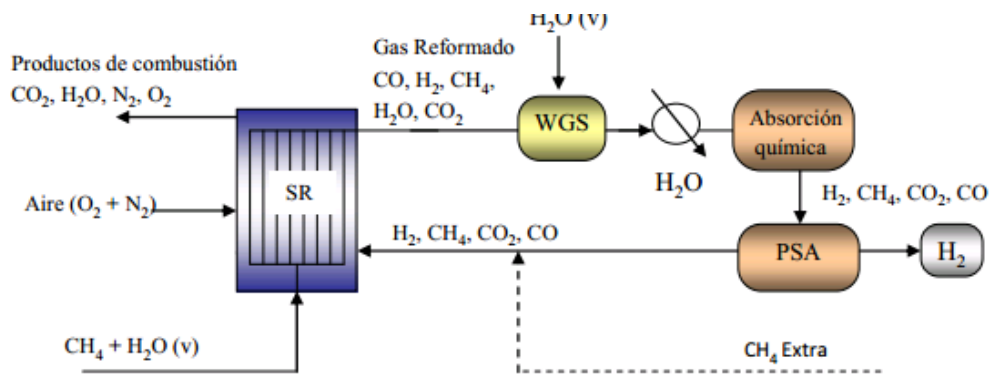


Figura 5.2. Diagrama del reformado con vapor del metano. Fuente: [27].

### 5.1.2. Reformado del metano con dióxido de carbono (DRM)

El incremento de las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEIs) en la atmósfera está fuertemente relacionado con el calentamiento global. De los GEIs atmosféricos, el gas de efecto invernadero más importante es el dióxido de carbono y las emisiones proceden de la combustión de combustibles fósiles, que es la principal fuente [28]. En el reformado seco se consume el CO<sub>2</sub>, por lo que existe un gran interés medioambiental por este proceso.

En comparación con el reformado por vapor y la oxidación parcial del metano, el reformado por CO<sub>2</sub> produce relaciones H<sub>2</sub>/CO inferiores (1:1), que son favorables para la síntesis de compuestos oxigenados [29].

La reacción de reformado seco [29] se muestra a continuación:

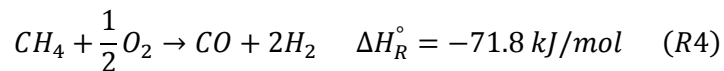


En el apartado 5.1.1, se mencionó que los catalizadores basados en níquel son ampliamente utilizados para el reformado del metano. Sin embargo, la rápida deposición de coque sobre el catalizador es un importante problema, particularmente si se utilizan catalizadores de níquel [3].

### 5.1.3. Oxidación parcial del metano (POX)

Una alternativa interesante al reformado convencional de metano por vapor de agua es la oxidación parcial con oxígeno, ya que en este proceso la reacción que tiene lugar es exotérmica y no es necesario un aporte externo de energía [27].

La oxidación parcial [25] tiene lugar cuando una mezcla sub-estequiométrica de aire y combustible es parcialmente quemada en un reactor a alta temperatura, produciendo una corriente rica en hidrógeno, con una relación H<sub>2</sub>/CO de 2:1, apta para la síntesis de Fisher-Tropsch [30].



La oxidación parcial puede ser catalítica o no catalítica. No obstante, si se opera sin catalizador, son necesarias altas presiones y temperaturas, por lo que se suelen utilizar catalizadores de Ni [30].

En la oxidación parcial no catalítica, la producción de gas de síntesis depende de la relación aire-combustible a la temperatura de operación (1200-1500 °C). Para reducir la temperatura requerida para llevar a cabo la reacción hasta 800-900 °C, se necesita utilizar catalizadores [31]. Sin embargo, se desactivan fácilmente debido a la deposición de coque particularmente a temperaturas superiores a 700 °C [11].

Catalizadores de metales nobles como el Rh (rodio) muestran actividades catalíticas excelentes y buena estabilidad térmica con alta resistencia a la deposición de coque, sin embargo su alto precio limita su aplicación industrial [11].

La elección entre ambas técnicas viene determinada por el contenido en azufre que contenga el combustible, puesto que para la oxidación catalítica el contenido en azufre ha de ser inferior a 50 ppm al producirse envenenamiento del catalizador. Por tanto, para valores superiores la oxidación parcial no catalítica será utilizada [3].

#### 5.1.4. Combinación del SMR y DMR

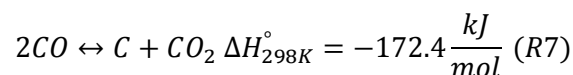
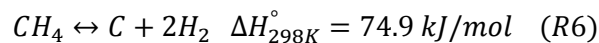
En procesos de reformado de metano, se suele utilizar el níquel como catalizador debido a la abundancia en la que se encuentra disponible y al bajo coste, comparado con otros metales nobles. Sin embargo, uno de los problemas que se presenta al utilizar catalizadores de níquel es la deposición del coque formado en el proceso [3].

La tendencia a la deposición de coque se puede esperar por las relaciones atómicas de O/C y H/C en el gas de alimentación. Bajas relaciones de O/C y H/C corresponden a altas tendencias de deposición de coque [32].

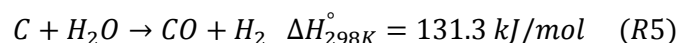
En el reformado por vapor, para la relación estequiométrica entre reactivos ( $H_2O/CH_4=1/1$ ), las relaciones O/C y H/C son 1 y 6 respectivamente. De hecho, para aplicaciones industriales del reformado con vapor se necesitan relaciones superiores, por ejemplo  $H_2O/CH_4=2/1$  (O/C =2, H/C=8) para evitar la deposición de coque [32].

En el reformado seco, para la relación estequiométrica ( $CO_2/CH_4=1/1$ ), las relaciones O/C y H/C son 1 y 2 respectivamente, lo que significa que la tendencia a la deposición de coque en el reformado seco es mucho mayor que en el caso del reformado con vapor [32].

La aparición de coque en el reactor se produce como consecuencia de la descomposición del metano (R6) a altas temperaturas [26] o la reacción de Boudouard (R7) [26].



Para evitar la formación de coque es conveniente añadir vapor de agua [17], debido a que se produce la siguiente reacción [26].



Por tanto, en el reformado seco se producirá una mayor deposición de coque al no haber presencia de agua. La reducción considerable de la deposición se consigue llevando a cabo simultáneamente el reformado seco y húmedo [3].

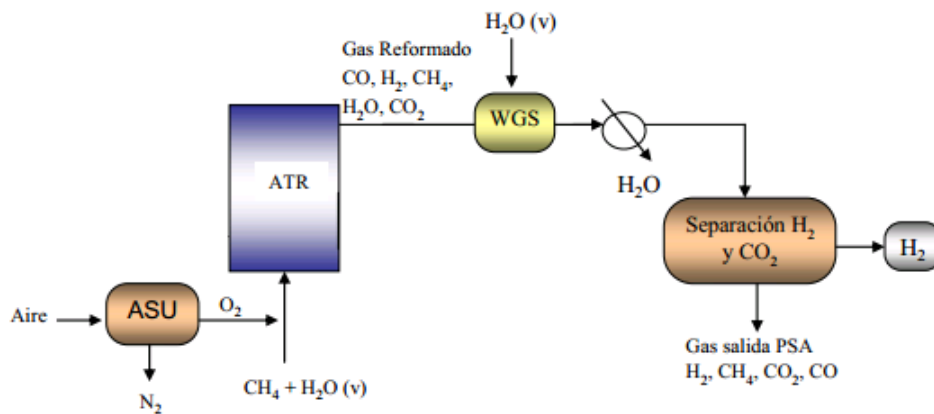
La combinación del reformado seco con el reformado húmedo del metano puede conseguir dos importantes misiones [22]:

- Producir gas de síntesis con una relación  $H_2/CO$  deseada.
- Mitigar el problema de la formación de coque, que es un problema importante en el proceso de reformado seco.

### 5.1.5. Reformado autotérmico (ATR)

El reformado autotérmico del metano (ATR) es la combinación de la oxidación parcial y el reformado por vapor. Se trata de un proceso híbrido donde el gas natural reacciona al mismo tiempo con el vapor de agua y el oxígeno [3].

En este proceso, la reacción exotérmica de oxidación parcial de metano se utiliza como fuente de calor para la reacción de reformado de metano. El  $CH_4$ ,  $H_2O$  y  $O_2$  o aire se alimentan juntos a un reactor adiabático donde tienen lugar tanto la reacción de reformado como la oxidación parcial de metano. El vapor de agua permite una alta conversión del combustible a hidrógeno a menor temperatura. Las temperaturas del proceso ATR son típicamente 950-1050 °C, aunque esto depende del diseño del proceso. Las ventajas de este proceso, en comparación con el reformado convencional, son que el coste de inversión para el reactor es más bajo y la ausencia de emisiones de  $CO_2$  procedentes del aporte externo de energía, aunque estas ventajas son contrarrestadas por la alta inversión y costes de operación de la planta de producción de oxígeno [27].



**Figura 5.3.** Esquema del proceso de reformado autotérmico del metano (ATR). Fuente: [27].

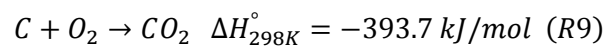
### 5.1.6. Tri-reformado del metano

El proceso de tri-reformado es una combinación del reformado del metano con  $\text{CO}_2$ , del reformado con  $\text{H}_2\text{O}$  y la oxidación parcial y completa en un único reactor.

Las reacciones que tienen lugar en el tri-reformado son la R1 ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ), la R3 ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ), la R4 ( $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ ), y la reacción de combustión completa del metano con el oxígeno (R8) [22].



Además de las reacciones anteriores, también se producirán las reacciones R2, R5, R6, R7 y la R9 que se muestra a continuación [22].



Integrando el reformado con vapor y la oxidación parcial con el reformado seco se podría reducir significativamente o eliminar completamente la formación de coque, aumentando la vida del catalizador y la eficiencia del proceso [22].

Por lo tanto, el proceso de tri-reformado puede solucionar dos importantes problemas que tienen lugar en los procesos individuales:

- La incorporación de  $\text{O}_2$  en la reacción genera calor in situ, el cual puede ser utilizado para aumentar la eficiencia energética del proceso.
- Fijar la calidad del gas de síntesis, es decir, la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  fijando la relación de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  a la entrada.
- Reducir o eliminar además, la formación de coque sobre el catalizador [22].

A continuación se presenta una tabla resumen con el total de las reacciones que tienen lugar en el proceso de tri-reformado y en los procesos descritos anteriormente.

**Tabla 5.2.** Resumen de las reacciones involucradas en los procesos de reformado del metano. Adaptado de [22, 26].

Nº	Reacción	$\Delta H_{298}$ (kJ/mol)
R1	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	+206
R2	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41
R3	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	+247
R4	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + H_2$	-71.8
R5	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	131.3
R6	$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$	74.9
R7	$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	-172.4
R8	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-880
R9	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393.7

5.1.6.1. Estudio del equilibrio termodinámico de las reacciones implicadas

Las reacciones químicas están gobernadas por la termodinámica de sus reacciones de equilibrio. En un sistema donde hay más de una reacción de equilibrio, puede haber varias rutas para conseguir los productos deseados. Conocer el equilibrio es esencial para analizar los resultados obtenidos [33].

En el artículo mostrado en la bibliografía como referencia [26], se representó la variación de las constantes de equilibrio de las reacciones del reformado por CO<sub>2</sub> mostradas en la *Tabla 5.3* en función de la temperatura.

La constante de equilibrio (K), obtenida de la *ecuación (1)* determina el rango donde las reacciones son espontáneas, basándose en el cambio de energía libre de reacción de Gibbs ( $\Delta G_r^\circ$ ) [26].

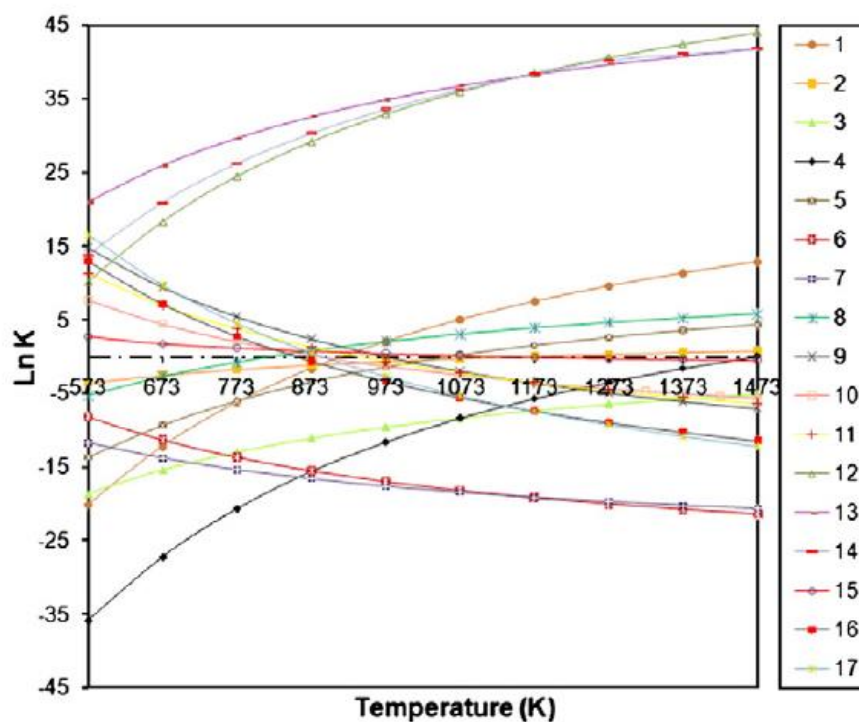
$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}\right) \quad (1)$$

**Tabla 5.3.** Reacciones involucradas en el reformado seco. Fuente: [26].

Reaction number	Reaction	$\Delta H_{298}$ (kJ/mol)
1	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247
2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41
3	$2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	106
4	$2\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	284
5	$\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	136
6	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-90.6
7	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49.1
8	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	74.9
9	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172.4
10	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90
11	$\text{H}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	-131.3
12	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 3\text{CO} + 3\text{H}_2$	258.4
13	$3\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	136
14	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	204.8
15	$2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-37
16	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165
17	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206.2

De acuerdo con los principios termodinámicos, cuando el cambio de la energía libre de reacción de Gibbs es negativo, la reacción está termodinámicamente favorecida.

Cuando  $\Delta G_r$  es negativo, un valor alto de  $\text{Ln}(K)$  indica que la reacción espontánea es más factible de ocurrir [26].



**Figura 5.4.** Constantes de equilibrio de las reacciones involucradas en el reformado seco de metano, a diferentes temperaturas y a presión atmosférica. Fuente: [26].

Las reacciones consideradas en este TFG son las recogidas en la *Tabla 5.2*, por lo que se analizará el equilibrio de las reacciones que estén recogidas en la *Tabla 5.3*.

Las reacciones de la *Tabla 5.3* que se estudiarán son las reacciones 1, 2, 8, 9, 11 y 17.

Como se muestra en la *Figura 5.4*, la reacción 1 de reformado seco ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) es una reacción favorable, particularmente a temperaturas superiores a 1000 K. La reacción 2 (WGS) ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) se ve muy afectada por el equilibrio en todo el rango de temperaturas mostrado.

Las reacciones de formación de coque 8, 9 y 10, se ven afectadas por el cambio en la relación molar de los reactivos debido a su bajo valor de  $\ln(K)$  en todo el rango de temperaturas analizado, aunque las tres reacciones tienden a formar coque a bajas temperaturas (<800 K) y pueden ser influenciadas por las limitaciones del equilibrio a altas temperaturas.

Por último, la reacción 17 de reformado por vapor, ocurrirá a altas temperaturas (>800 K) debido a la magnitud negativa de  $\ln(K)$  debido a que es endotérmica [26].

Por lo tanto, el reformado por  $\text{CO}_2$  y por  $\text{H}_2\text{O}$  tiende a producirse a temperaturas altas por lo que será necesario trabajar a una alta temperatura en el reactor. Por otra parte, el coque tiende a formarse a temperaturas inferiores a 527 °C por lo que nuevamente se requieren altas temperaturas para evitar la formación de coque.

#### 5.1.6.2. Estudio de la cinética

En el artículo [34] se propone un modelo cinético para el proceso de tri-reformado del metano.

En la *Tabla 5.4* se resumen las reacciones tenidas en cuenta en el proceso y las reacciones principales que se observan experimentalmente.

Según la experiencia llevada a cabo por [34], se determinaron las condiciones para la evaluación de la cinética son 1123K (850 °C), 1 bar de presión, un caudal de entrada de 8.33-11.67 cm<sup>3</sup>/s con la relación de gases ( $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2/1:0.49:0.30:0.04$  v/v).

**Tabla 5.4.** Etapas de reacción del proceso tri-reformado del metano. Fuente: [34].

1. Reaction steps	2. Observed reaction steps
a. $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	I. $\text{CH}_4(\text{g}) + 5/8\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 7/4\text{H}_2(\text{g}) + 1/4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
b. $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	II. $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ (Methane cracking)
c. $\text{CH}_4(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	III. $2\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (Boudouard reaction)
d. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	IV. $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (Reverse water gas-shift reaction)
e. $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	
f. $2\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	
g. $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	
h. $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	
m. $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	
n. $5\text{CH}_4(\text{g}) + 7/2\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 9\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{CO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	

Las etapas I y II indican las interacciones del metano con el dióxido de carbono, agua y oxígeno (a, b, c y d), y el craqueo del metano (e). La etapa III (reacción de Boudouard) muestra el consumo de coque con el dióxido de carbono. Por último, la etapa IV se corresponde a la reacción WGS [34].



Esto significa que, a pesar del elevado número de reacciones presentes en el tri-reformado del metano, experimentalmente se observan principalmente cuatro etapas de reacción: reacciones de reformado, reacción de craqueo, reacción de Boudouard y reacción WGS.

## 5.2. Comparación entre los procesos de producción de gas de síntesis

**Tabla 5.5.** Resumen y comparación de los procesos actualmente disponibles para la producción de gas de síntesis. Fuente: [3]. Elaboración: Propia.

Tecnología	Ventajas	Desventajas
<b>Reformado por vapor (SMR)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se obtiene la mejor relación H<sub>2</sub>/CO para la producción de H<sub>2</sub>.</li> <li>- Tecnología madura.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Más caro que POX y ATR debido a la necesidad de aportar calor.</li> </ul>
<b>Oxidación parcial (POX)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No se requiere desulfuración de la materia prima.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se necesita muy alta temperatura para el proceso.</li> <li>- Requiere de una planta de producción de oxígeno.</li> </ul>
<b>Reformado autotérmico (ATR)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No es necesario aportar calor externamente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Requiere de una planta de producción de oxígeno.</li> </ul>
<b>Reformado por CO<sub>2</sub> (DRM)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- CO<sub>2</sub> es consumido en vez de ser liberado a la atmósfera.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formación de coque en el catalizador.</li> <li>- Es necesario aportar calor.</li> </ul>
<b>SMR+DRM</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se reduce la formación de coque.</li> <li>- Se consume el CO<sub>2</sub>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Es necesario proporcionar calor adicional para que la reacción tenga lugar a 873K.</li> </ul>
<b>Tri-reformado (TRM)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No es necesario aportar calor.</li> <li>- Se puede fijar la calidad del gas de síntesis.</li> <li>- No se forma coque.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se necesita una planta de producción de oxígeno.</li> </ul>

### 5.3. Conclusiones

En este TFG, se propone utilizar el proceso del tri-reformado del metano para la producción del gas de síntesis principalmente por cuatro motivos:

- La utilización de  $\text{CO}_2$  como reactivo, con la consiguiente reducción de parte de las posibles emisiones de este componente.
- La posibilidad de eliminar la formación de coque en el reactor al utilizar agua y oxígeno en el proceso.
- Al utilizar oxígeno en el proceso se puede obtener un proceso autotérmico y se elimina la necesidad del aporte de calor del externo.
- Al introducir  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  en una determinada relación se puede fijar la calidad del gas de síntesis producido, esto es, la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Esto significa que no será necesario ajustar la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  en un equipo posterior.

## 6. MÉTODOS DE SEPARACIÓN DE OXÍGENO DEL AIRE

La producción de oxígeno a partir de la separación del aire es utilizada en muchas aplicaciones a nivel mundial como para aparatos médicos, para la fabricación de acero o productos químicos y, más recientemente, para la captura de dióxido de carbono [35].

El concepto de oxicomcombustión se refiere básicamente al uso de oxígeno de alta pureza, en lugar de aire directamente, para el proceso de combustión, de manera que los productos de la combustión estén altamente concentrados en CO<sub>2</sub> y así simplificar el proceso de captura de este último [36].

Las tres tecnologías principales que existen actualmente para la separación del oxígeno del aire son: la destilación, la adsorción y la tecnología de membranas [37].

La destilación es la tecnología más madura y permite obtener oxígeno en grandes cantidades y a alta pureza (>99%) [38]. La adsorción es capaz de alcanzar puridades por encima del 95% pero el requerimiento de disolventes limita su capacidad de tamaño debido principalmente a los costes de capital [39]. La tecnología de membranas es la más reciente de las tres e incluye membranas cerámicas de transporte de iones a alta temperatura. Las membranas de transporte iónico pueden producir oxígeno de pureza cercana al 100% [35]. A pesar de esto, las membranas cerámicas no están comercialmente disponibles todavía para grandes producciones de oxígeno [36].

### 6.1. Destilación criogénica del aire

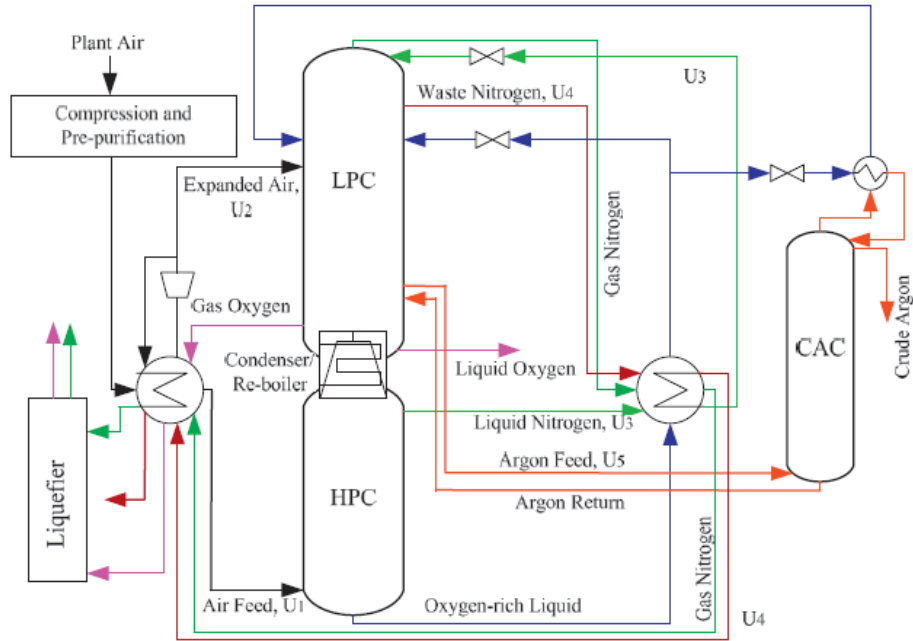
El método de destilación criogénica se inició en 1902 y es utilizado para la producción de grandes cantidades de oxígeno, nitrógeno, argón y helio para industrias como la industria química, la industria del petróleo y la aeronáutica [37, 40].

El mayor coste de operación del proceso de separación criogénica es la electricidad. La demanda de energía para la producción de oxígeno en un sistema autónomo es aproximadamente 240 kWh/tO<sub>2</sub>. Si se optimiza el proceso pueden conseguirse reducir ese valor hasta los 160 kWh/tO<sub>2</sub> [37, 41].

Una unidad de separación de aire (ASU) criogénica normalmente consiste en procesos principales: una sección de compresión y de purificación de la alimentación, un intercambiador principal de calor, una sección de destilación, y una sección de compresión y bombeo de productos [35, 42].

Un sistema típico de separación criogénica del aire incluye una columna de destilación de doble efecto con calor integrado y una columna lateral de argón crudo. La columna de doble destilación es la parte común de todos los sistemas de separación criogénica del aire, mientras que la columna de argón crudo (CAC) se incluye en algunos sistemas para la coproducción de argón [37].

En la *Figura 6.1* se muestra dicho proceso.



**Figura 6.1.** Esquema simplificado del proceso de destilación criogénica. Fuente: [37].

La corriente de aire de entrada se comprime y se eliminan de ella las principales impurezas como son el agua y el dióxido de carbono. Después del enfriamiento de la corriente, una parte del aire de entrada es expandido e introducido en una columna de destilación a baja presión (LPC). El resto de la corriente de aire se introduce por la parte baja de la columna de destilación de alta presión (HPC).

En la combinación del condensador/calderín, la corriente parcialmente licuada en la parte baja de la LPC es vaporizada, mientras que la corriente de nitrógeno vapor de la parte alta de la HPC se introduce en la parte alta de la LPC como una corriente de reflujo. Una parte del líquido rico en oxígeno proveniente de la parte baja de la HPC se introduce dentro de la LPC por la parte media de la columna, para producir oxígeno de alta pureza como producto final. El resto de oxígeno enriquecido líquido es utilizado por el condensador en la parte alta de la CAC para condensar la corriente rica en argón y producir el reflujo para la CAC.

Una parte de la corriente vapor compuesta principalmente por oxígeno y argón es retirada de la LPC y separada en la CAC. El producto final de oxígeno líquido es directamente tomado de la parte baja de la LPC. El nitrógeno líquido producto se toma de la parte alta de la HPC mientras que el nitrógeno producto en forma gaseosa se obtiene de la parte alta de la LPC [37].

## 6.2. Adsorción

El proceso de adsorción está basado en la habilidad de algunos materiales para adsorber nitrógeno preferentemente.

En la separación de aire, las moléculas de nitrógeno se adsorben en mayor medida que las moléculas de oxígeno o de argón. Mientras que el aire pasa a través de un lecho de zeolitas, el nitrógeno es retenido y se obtiene una corriente rica en oxígeno a la salida del lecho.

Los tamices de moléculas de carbono tienen un tamaño de poro del mismo orden de magnitud que las moléculas de aire. Como las moléculas de oxígeno son de menor tamaño que las moléculas de nitrógeno, difunden más rápidamente a las cavidades del adsorbente. Por ello, los tamices de carbono son más selectivos para el oxígeno y las zeolitas son más selectivas para el nitrógeno.

Para la producción de oxígeno se utilizan zeolitas normalmente.

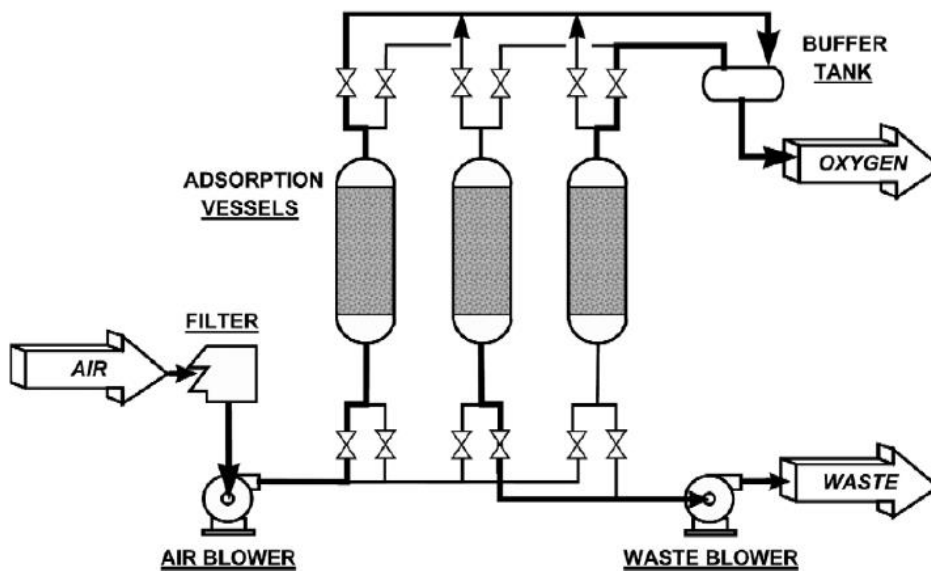


Figura 6.2. Proceso de separación de aire basado en la adsorción. Fuente: [35].

El aire a presión es introducido en una columna que contiene el adsorbente. En ella, el nitrógeno es adsorbido y se obtiene, como consecuencia, una corriente enriquecida de oxígeno hasta que el lecho se sature de nitrógeno. En este momento, la alimentación de aire se introduce en una columna con adsorbente fresco y se comienza la regeneración de la primera columna. La regeneración puede producirse calentando el lecho o reduciendo la presión en el lecho, lo cual reduce la capacidad de retención del adsorbente. Lo más común es reducir la presión del lecho, ya que es una operación más simple y más rápida.

Utilizando este método se obtiene oxígeno con una pureza de 93-95 vol. % [35].

### 6.3. Membranas para la separación de oxígeno

La tecnología de membranas para la separación de gases ha sido desarrollada rápidamente en los últimos años, utilizándose las membranas poliméricas orgánicas comercialmente para la separación de oxígeno [40].

La energía necesaria para la producción de oxígeno puede reducirse considerablemente en comparación con la destilación criogénica. En [44] se compara un valor de 147 kWh/t<sub>O<sub>2</sub></sub> para las membranas, con el valor de 235-250 kWh/t<sub>O<sub>2</sub></sub> para la separación criogénica del aire.

#### 6.3.1. Membranas cerámicas

En los últimos años, las membranas cerámicas de conducción mixta iónica-electrónica (MIEC) han ido generando un constante interés debido a su habilidad para separar oxígeno del aire con una selectividad del 100%. Prometedoras aplicaciones para las membranas MIEC incluyen la oxidación parcial del gas natural para producir gas sintético y, procesos donde se requiera aire con oxígeno enriquecido u oxígeno puro como en las plantas de oxidación [43, 44].

Para ese tipo de aplicaciones se necesita una alta permeabilidad del oxígeno y una adecuada estabilidad química bajo las condiciones de operación. Por ejemplo, en las plantas de oxidación la membrana se integra con parte de la corriente de gas de combustión, el cual está formado por 25-30 vol.% de vapor de agua, 70-75 vol.% CO<sub>2</sub>, 1-3 vol.% O<sub>2</sub> y un contenido en SO<sub>2</sub> de aproximadamente 400 ppm [45, 46]. Por tanto, esta membrana tiene que ser estable por lo menos a los principales componentes de la corriente [47].

##### 6.3.1.1. Mecanismo de separación

Existen dos tipos principales de sistemas basados en membranas cerámicas para la separación de oxígeno: membranas de conducción iónica pura y membranas de conducción iónico-electrónica (MIEC) [48]. En este TFG las membranas consideradas son del tipo MIEC.

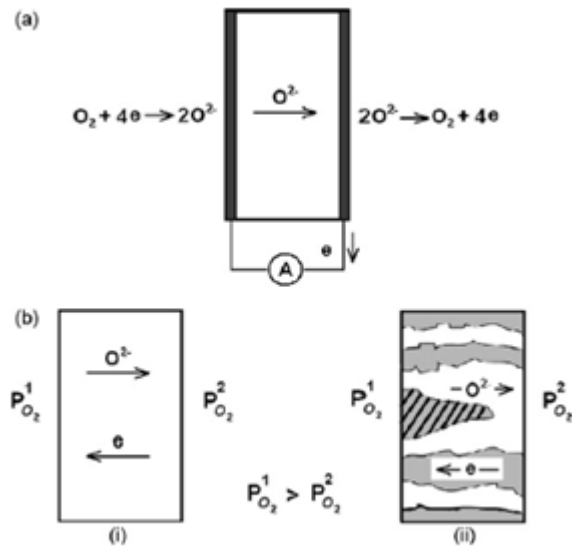
Para que se produzca la separación se ha de aplicar una fuerza impulsora que consiga que el oxígeno permee a través de la membrana. La fuerza impulsora puede ser un gradiente de potencial eléctrico o un gradiente de potencial químico, como por ejemplo la diferencia de presiones parciales del gas que se quiere separar [48].

Como el oxígeno difunde en su forma iónica, debe de haber un flujo electrónico en sentido contrario para mantener la neutralidad de cargas [49, 50].

En algunos materiales que únicamente proporcionan conductividad iónica, se suministran electrodos para que los electrones puedan pasar al otro lado de la membrana mediante un

circuito cerrado, como es un cable unido a dos electrodos. En la *Figura 6.3 (a)* se muestra este caso, es decir membranas de conducción iónica pura [48].

Por otra parte, las membranas MIEC no necesitan electrodos para operar puesto que permiten la difusión electrónica, pero necesitan que se produzca una diferencia de presiones parciales de oxígeno en cada lado de la membrana, como se muestran en la *Figura 6.3 (b) (i)* [48].

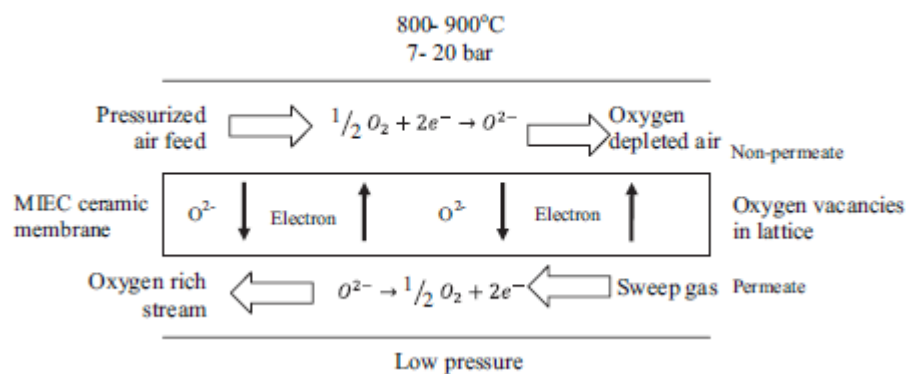


**Figura 6.3.** Tipos de membranas cerámicas basadas en diferentes mecanismos de conducción: (a) electrolito sólido, (b) conducción iónica-electrónica, (c) membrana de doble fase. Fuente: [48].

A continuación se explicará más en detalle el mecanismo de separación para las membranas MIEC.

Las membranas MIEC son unos óxidos metálicos desarrollados en la década de 1970 para la separación de oxígeno a elevada temperatura, normalmente entre 500-1000 °C [51].

El mecanismo de transporte del oxígeno a través de la membrana se basa en la difusión de aniones  $O^{2-}$  mediante las vacantes de oxígeno presentes en la estructura cristalina [51].



**Figura 6.4.** Representación esquemática del transporte de oxígeno a través de una membrana cerámica densa (MIEC). Fuente: [52].

Como se puede observar en la *Figura 6.4*, la conductividad electrónica actúa como un circuito interno que involucra al gradiente de presión parcial de oxígeno entre ambos lados de la membrana [52].

El aire se introduce en la membrana en contracorriente con el gas de arrastre para mejorar la difusión de oxígeno entre ambas cámaras.

El oxígeno, por diferencia de presiones parciales, difunde a través de la membrana para acabar formando parte de la corriente de gas de arrastre, la cual es pobre en oxígeno.

Para mantener la neutralidad de cargas, se produce un flujo de electrones en sentido contrario al flujo de oxígeno pasando éstos hacia la corriente de aire, la cual se empobrece en oxígeno [52].

De esta manera, se obtiene la corriente rica en oxígeno formada por el gas de arrastre y el oxígeno permeado, y la corriente empobrecida formada por el resto de componentes del aire y el oxígeno no permeado.

En la *Figura 6.5* se muestra un esquema del funcionamiento de una membrana MIEC.

El transporte de oxígeno a través de las membranas puede dividirse en las siguientes etapas:

- 1) Difusión del  $O_2$  a la superficie de la membrana en el lado de la alimentación
- 2) Adsorción de  $O_2$  en la superficie
- 3) Reacción de intercambio superficial en la superficie de la membrana densa:  $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O_2^-$
- 4) Incorporación del  $O_2^-$  en la red cristalina
- 5) Difusión de los aniones y de los electrones en la estructura
- 6) Adsorción del  $O_2^-$  en la superficie del lado del permeado
- 7) Reacción de intercambio superficial en superficie de membrana densa:  $2O_2^- \rightarrow O_2 + 4e^-$
- 8) Desorción de la molécula de oxígeno
- 9) Difusión de la molécula de  $O_2$  a la corriente de permeado



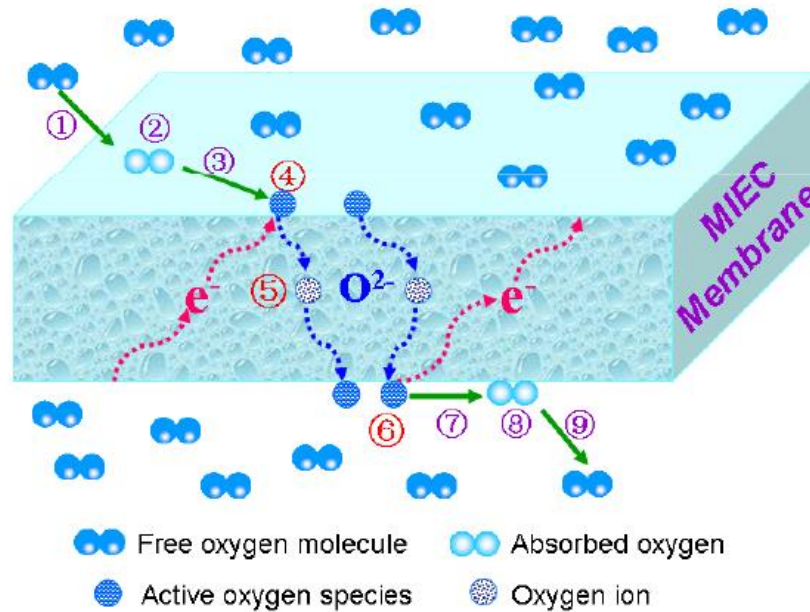


Figura 6.5. Esquema del funcionamiento de una membrana MIEC. [51].

El flux de oxígeno difundido puede expresarse de forma simple utilizando la aproximación de Wagner, la cual asume la conductividad iónica constante por ser mucho menor que la conductividad electrónica [53].

$$j_{O_2} = \frac{\sigma_i RT}{4Ln^2 F^2} \ln \left( \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \right) \quad (2)$$

Donde  $j_{O_2}$  es el flujo de oxígeno,  $F$  es la constante de Faraday,  $L$  es el espesor de la membrana,  $n$  es la carga del portador de carga,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  es la temperatura absoluta,  $P'_{O_2}$  es la presión parcial de oxígeno en la superficie de alimentación a la membrana y  $P''_{O_2}$  es la presión parcial de oxígeno en la superficie del permeado de la membrana,  $\sigma_i$  es la conductividad iónica y es la única propiedad del material en la ecuación 2.

Atendiendo a la ecuación 2, se pueden plantear diferentes estrategias para aumentar el flux de oxígeno a través de la membrana [51]:

- **Operación a altas temperaturas**, puesto que el flux es directamente proporcional a la temperatura de funcionamiento de la membrana.
- **Aumento del gradiente de presión parcial de oxígeno** entre los dos lados de la membrana:
  - **Aumentar la presión parcial de oxígeno en la alimentación:** puede conseguirse aumentando la presión de trabajo.
  - **Disminuir la presión parcial de oxígeno en el permeado:** aumentando el caudal de barrido y utilizando gases con baja presión parcial de oxígeno.

- **Utilización de materiales con alta conductividad ambipolar:**

$$\sigma_{amb} = \frac{\sigma_{ion} \cdot \sigma_{elec}}{\sigma_{ion} + \sigma_{elec}} \quad (3)$$

- **Disminución del espesor de la membrana (L).**

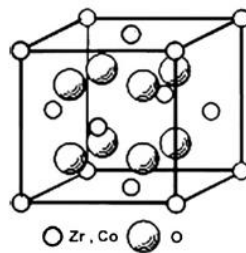
Obsérvese que la temperatura de funcionamiento, el gradiente de presiones parciales y la conductividad ambipolar son directamente proporcionales a la variación del flux de oxígeno, mientras que una disminución del espesor de la membrana favorece la difusión de oxígeno a través de la membrana.

#### 6.3.1.2. Materiales utilizados para las membranas

A pesar de que existen muchas estructuras disponibles, muchos de los mejores compuestos en términos de la permeabilidad de oxígeno poseen una estructura cristalina de perovskita o fluorita [48].

- **Fluoritas**

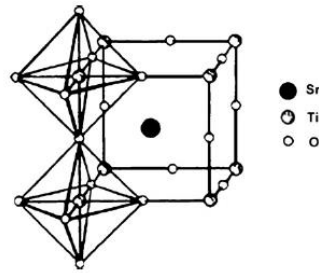
La estructura ideal de la fluorita, mostrada en la *Figura 6.6*, consiste en aniones en una estructura cúbica sencilla con la mitad de los huecos ocupados por cationes. Esta estructura posee una estructura centrada en las caras (FCC)



**Figura 6.6.** Estructura ideal de una fluorita. Fuente: [48].

- **Perovskitas**

La perovskita, en términos generales define una cierta familia estructural además de dar nombre a un mineral particular con la fórmula  $\text{CaTiO}_3$  [54]. La perovskita ideal se muestra en la *Figura 6.7* donde se observa que aparece como  $\text{SrTiO}_3$  en lugar de  $\text{CaTiO}_3$ , donde los átomos Ti se localizan en las esquinas y los átomos Sr en el centro del cubo, mientras que los átomos de oxígeno están situados en el centro de las aristas del cubo que conducen a la formación del octaedro  $\text{TiO}_6$  [54], [55].



**Figura 6.7.** Estructura ideal de una fluorita. Fuente: [48].

Los materiales que componen las membranas MIEC son en su mayoría perovskitas. En la literatura, el material  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  es uno de los mejores componentes basados en perovskitas en términos de permeabilidad de oxígeno. Este es actualmente, el material que proporciona mayor flux de oxígeno [56].

### 6.3.2. Integración de la membrana cerámica en el proceso de oxi-combustión

Las membranas para la separación de oxígeno en procesos de oxi-combustión pueden trabajar en diseño 3-end o 4-end [41].

#### 6.3.2.1. Diseño 3-end

En este tipo de membranas el permeado se extrae aplicando vacío en dicha corriente, de manera que se obtiene directamente una corriente de oxígeno puro. Mediante la aplicación de vacío a la corriente de permeado, se crea la diferencia de presiones parciales necesaria para que se produzca la difusión de oxígeno a través de la membrana. El calor necesario para el funcionamiento de la membrana se proporciona precalentando la corriente de aire. Como la membrana únicamente entra en contacto con el aire, ha de ser estable contra el aire [57].



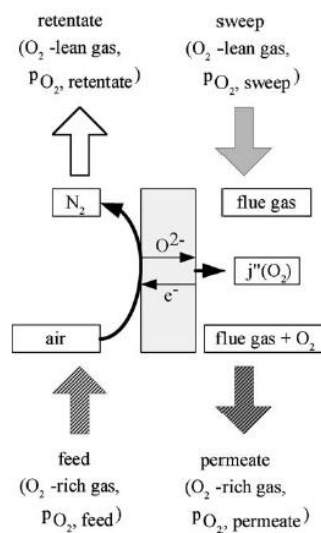
El oxígeno producido abandona la membrana a muy baja presión (80 mbar-1bar [59]) debido a la bomba de vacío (unidad 5), se enfría (en la unidad 4) y comprime (unidad 6) para luego mezclarse con parte de la corriente de H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> que no ha sido purgada.

De esta manera, la corriente anterior se introduce en el gasificador donde se produce la combustión completa del carbón produciendo calor, que se extrae con un intercambiador de calor dentro del gasificador, y como productos de combustión H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. El gas de salida se limpia (unidad 7) y se purga, de manera que una parte se mezclará con el oxígeno producido y en la otra se separarán sus componentes y se almacenarán (unidad 8).

### 6.3.2.2. Diseño 4-end

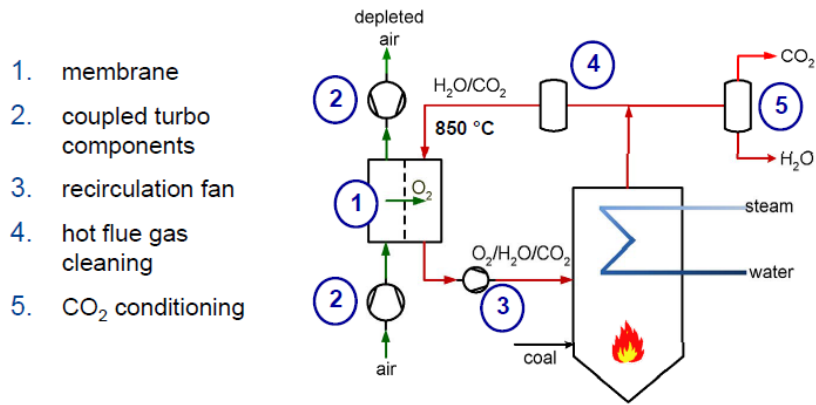
En el modo de operación 4-end (*Figura 6.10*) una parte del gas de combustión es recirculado como gas de arrastre en la membrana para incrementar la fuerza de difusión de oxígeno, debido a que esta corriente no contiene oxígeno y por tanto se crea una diferencia de presiones parciales en ambos lados de la membrana. Además, el gas de arrastre proporciona el calor necesario para la operación de la membrana [56].

En este tipo de membranas no se obtiene una corriente de oxígeno puro, ya que éste pasa al otro lado de la membrana formando parte de la corriente de gas de arrastre. Al entrar en contacto con el gas de arrastre, que contiene CO<sub>2</sub> y puede contener SO<sub>2</sub>, la membrana ha de ser estable contra estos componentes [58].



**Figura 6.10.** Membrana en modo de operación 4-end. Fuente: [41].

A continuación se muestra la integración de la membrana en un proceso de gasificación (*Figura 6.11*).



**Figura 6.11.** Integración de una membrana 4-end mode en el proceso de gasificación. Fuente: [58].

En la configuración 4-end, el calor suministrado a la membrana (unidad 1) lo realiza la corriente de gas de arrastre. El aire es introducido en la membrana, y suele ser precalentado hasta 750 °C [41]. La separación de oxígeno está entre el 80-95% [59].

El oxígeno producido abandona la membrana mezclado con el gas de arrastre, y se introduce en el gasificador.

De esta manera, en el gasificador se produce la combustión completa del carbón produciendo calor, que se extrae con un intercambiador de calor dentro del gasificador, y como productos de combustión H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. El gas de salida se limpia (unidad 4) y se purga, de manera que una parte se introducirá en la membrana como gas de arrastre y en la otra se separarán sus componentes y se almacenarán (unidad 5).

#### 6.4. Comparación entre los principales métodos de producción de oxígeno

**Tabla 6.1.** Comparación de ventajas e inconvenientes entre la destilación criogénica y las membranas de transporte de oxígeno. Fuente: [60].

	<b>Ventajas</b>	<b>Inconvenientes</b>
<b>Destilación Criogénica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pureza superior a 99%.</li> <li>- Tecnología madura.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto consumo energético y altos costes de inversión.</li> <li>- Producción de oxígeno a gran escala para que sea rentable.</li> </ul>
<b>Membranas de transporte de oxígeno</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 100% selectivo al transporte de oxígeno.</li> <li>- Producción de oxígeno a pequeña escala.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No se produce una corriente de rechazo pura en N<sub>2</sub>, aún con un área infinita quedaría O<sub>2</sub> en el rechazo.</li> <li>- Tecnología en desarrollo.</li> </ul>

Las membranas de transporte de oxígeno tienen un futuro prometedor puesto que requiere una menor cantidad de energía y un menor coste de capital que la destilación criogénica, lo que supone una indudable ventaja para la producción del oxígeno a un menor coste. Sin embargo, las membranas aún se encuentran en desarrollo por lo que no es una tecnología aplicable para la producción industrial actualmente.

#### 6.5. Conclusiones

En este TFG se van a utilizar las membranas de transporte de oxígeno MIEC, en concreto con una configuración *4-end-mode*, para la producción de este componente debido a que es una tecnología prometedora en el campo de la producción de oxígeno.





## 7. DESARROLLO DEL MODELO DE LA MEMBRANA EN CHEMCAD

El simulador de procesos mediante el cual se ha desarrollado este TFG no tiene incluida una unidad de membrana entre las muchas unidades disponibles.

Es por este motivo por el que se necesita definir e implementar una nueva unidad que permita el cálculo y la simulación de una membrana para la separación de oxígeno.

En primer lugar, se desarrollará a nivel teórico las ecuaciones existentes que definen el comportamiento de una membrana MIEC.

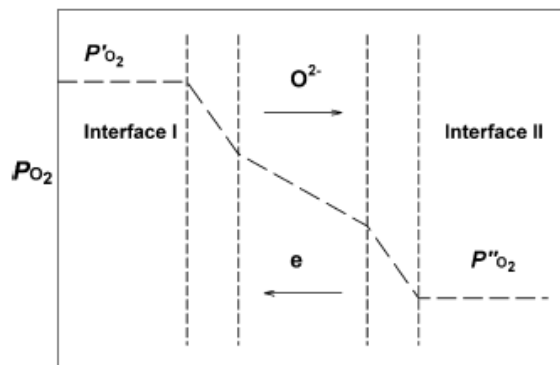
Una vez definidas las ecuaciones necesarias, se llevará a cabo la implementación del modelo en el simulador CHEMCAD.

El código implementado en Visual Basic se muestra en el *Anexo B* y el desarrollo del modelo matemático de la membrana se recoge en el *Anexo C*.

### 7.1. Mecanismos de transporte en una membrana MIEC

El transporte de oxígeno a través de una membrana MIEC densa implica tres etapas consecutivas, mostradas en la *Figura 7.1*: (i) la reacción de intercambio en la interfase I: (ii) la difusión de iones oxígeno y electrones; (iii) la reacción de intercambio en la interfase II.

El proceso más lento o el movimiento de especies más lento limitará la difusión de oxígeno [61].



**Figura 7.1.** Secciones involucradas en el transporte de oxígeno durante la permeación de oxígeno. Fuente: [61].

Generalmente, el flux de oxígeno a través de una membrana MIEC está controlado por dos factores: la difusión en estado sólido en el interior del material de la membrana y la cinética de superficie a ambos lados de la membrana [57].

En la *Figura 7.2* se muestran las dos etapas limitantes en la permeación de oxígeno en función del espesor de membrana.

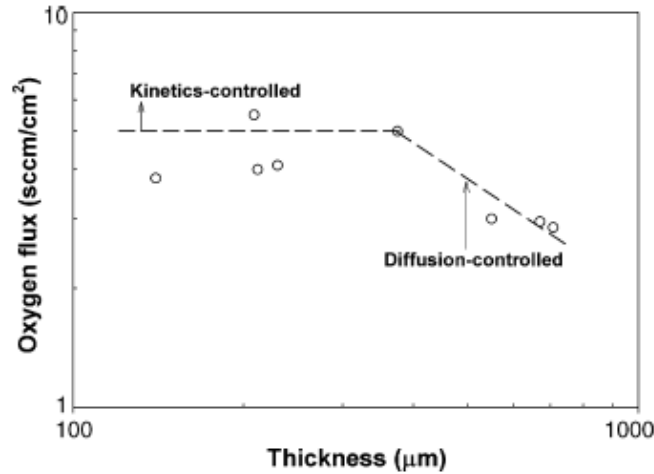


Figura 7.2. Variación del régimen de difusión al régimen de control cinético en función del espesor de membrana. Fuente: [61].

Para espesores relativamente grandes de membrana, el proceso de la difusión es normalmente la etapa más lenta. La teoría de Wagner puede ser utilizada para describir el flux de oxígeno en este caso [61].

$$j_{O_2} = \frac{RT_{mem}}{16F^2 d_{mem}} \int_{p_{O_2,s,p}}^{p_{O_2,f,r}} \frac{\sigma_{el} \cdot \sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} d \ln p_{O_2} \quad (4)$$

La ecuación de Wagner puede simplificarse asumiendo que la conductividad electrónica  $\sigma_{el}$  es mucho mayor que la conductividad iónica  $\sigma_{ion}$  y por tanto su función de temperatura puede ser descrita por la ecuación de Arrhenius [57].

El flux de oxígeno a través de una membrana iónica-electrónica viene definido por la ecuación de Wagner:

$$J_{O_2} = \frac{C_w \cdot T}{d} \cdot e^{-\frac{K_w}{T}} \cdot \ln \left( \frac{p_{O_2,f,r}}{p_{O_2,s,p}} \right) \quad (5)$$

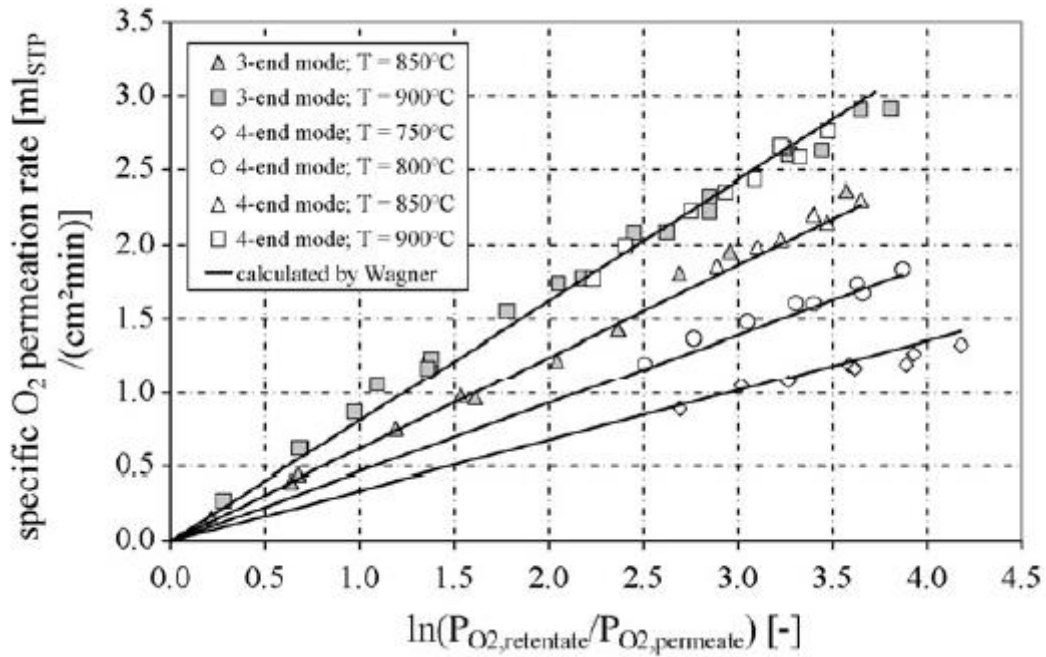
Donde  $C_w$  y  $K_w$  caracterizan el material utilizado en la membrana, y  $d$  es el espesor.  $T$  es la temperatura de funcionamiento de la membrana. Y  $p_{O_2}$  es la presión parcial de la alimentación (feed) y rechazo (retentate) o del arrastre (sweep) y permeado (permeate).

La ecuación de Wagner se usa para espesores de membrana relativamente grandes (entre 400-600  $\mu m$ ), donde limita la difusión [62].

El espesor de membrana utilizado en el presente trabajo será de 500  $\mu m$  puesto que se trabajará con la ecuación de Wagner, y éste valor sí está incluido en el intervalo que determina la utilización de la ecuación 5.

### 7.1.1. Validación de la ecuación de Wagner

Para comprobar la aplicabilidad de la ecuación de Wagner a la configuración 3-end de membrana, S. Engels et al. [57] compararon los datos obtenidos experimentalmente con los cálculos obtenidos a partir de la ecuación de Wagner.



**Figura 7.3.** Logaritmo del flux de permeación de oxígeno frente a la relación de presiones parciales del oxígeno y comparación con la ecuación de Wagner. Fuente: [57].

En la *Figura 7.3* se comprueba que la ecuación de Wagner describe correctamente el comportamiento estudiado, y que es válida e independiente de las presiones absolutas en la alimentación y en el permeado en las presiones estudiadas [57].

Por lo tanto, la ecuación de Wagner puede ser utilizada tanto para la configuración de membrana 3-end como para la configuración 4-end.

## 7.2. Datos característicos del modelo de la membrana

La ecuación 5 puede reescribirse de la siguiente manera agrupando el término dependiente de la temperatura en una constante K.

$$J_{O_2} = K(T) \cdot \ln \left( \frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}} \right) \quad (6)$$

Donde K es:

$$K(T) = \frac{c_w \cdot T}{d} \cdot e^{-\frac{K_w}{T}} \quad (7)$$

La constante definida únicamente depende de los parámetros de la membrana utilizada así como de la temperatura.  $P'_{O_2}$  es la presión parcial de oxígeno en la superficie de alimentación a la membrana y  $P''_{O_2}$  es la presión parcial de oxígeno en la superficie del permeado de la membrana.

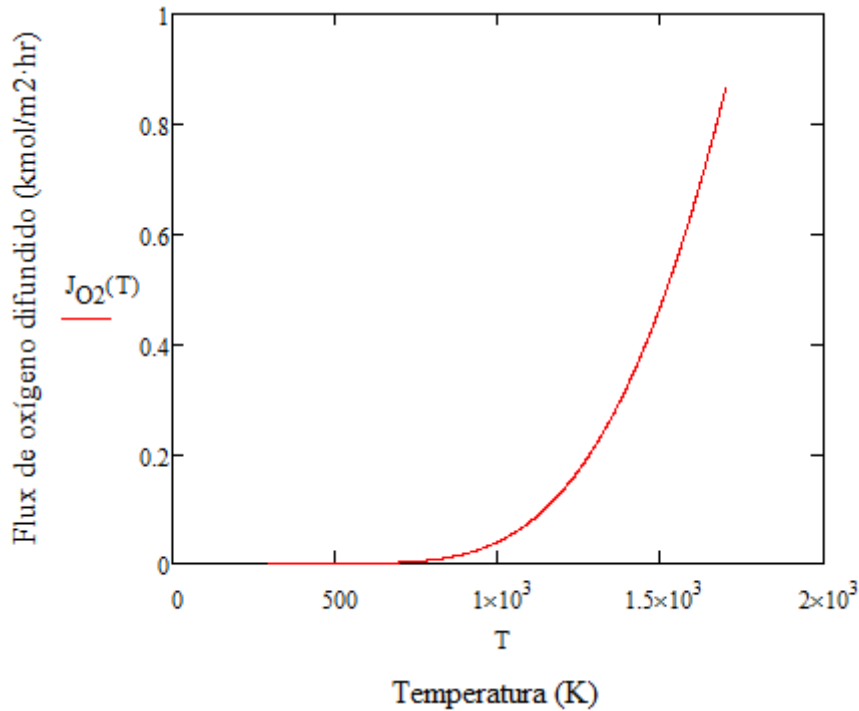
S. Engels et al. [57] han estudiado experimentalmente el material  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3.6}$  (perovskita) para determinar los coeficientes  $C_w$  y  $K_w$  de la ecuación de Wagner. Los resultados obtenidos fueron  $C_w=1.004 \cdot 10^{-8}$  ( $\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) y  $K_w=6201$  K, valores que se utilizarán en el desarrollo del modelo de la membrana de este TFG.

## 7.3. Parámetros de funcionamiento de la membrana

En este apartado se van a fijar los parámetros de operación de una membrana MIEC como la temperatura, la presión de la corriente de aire o la presión del gas de arrastre.

Para ello, se utilizarán referencias bibliográficas además de mostrar el efecto de dichos parámetros utilizando el programa MATHCAD mostrando diferentes gráficas variando el flux de oxígeno con los parámetros mencionados anteriormente.

Los resultados se muestran en el *Anexo A*.



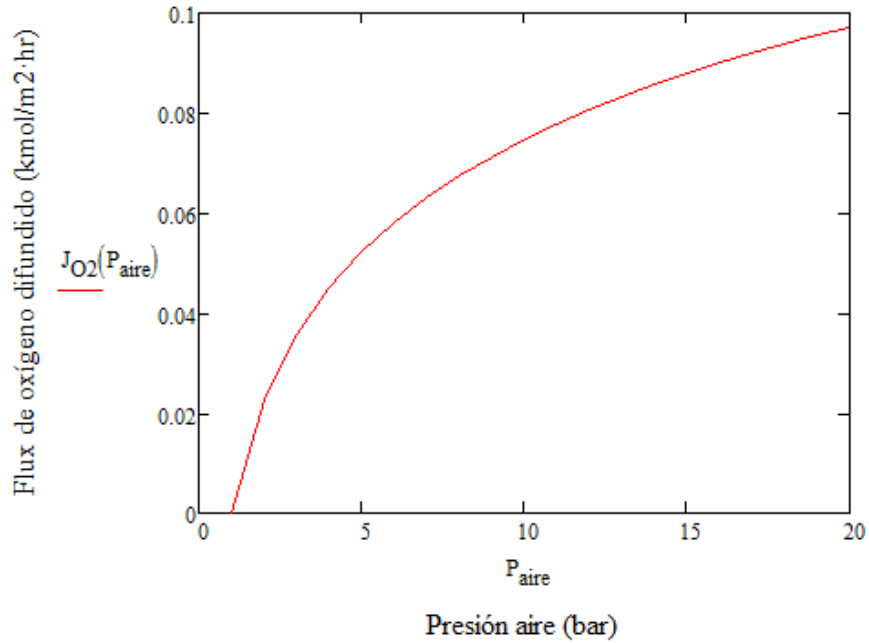
**Figura 7.4.** Representación del flux de oxígeno difundido en la membrana frente a la temperatura. Obtenido con el programa MATHCAD®.

En la *Figura 7.4* se muestra la variación de  $J_{O_2}$  según la ecuación de Wagner frente a la variación de la temperatura de funcionamiento de la membrana, fijando los valores de la presión de aire y gas de arrastre en 15 y 1 bar respectivamente. Se observa, que para temperaturas inferiores a los 700 K el flux de oxígeno es cero.

Esto es debido a las características del material de membrana utilizado, ya que reduciendo el espesor de membrana o aumentando  $K_w$  por ejemplo, se aumentaría el flux y se necesitaría una temperatura inferior probablemente.

Se observa, que un aumento de la temperatura de funcionamiento lleva asociado un mayor flux de oxígeno. Sin embargo, la temperatura de funcionamiento de la membrana será de 850 °C puesto que se encuentra dentro del rango típico que proponen diferentes autores [47, 63][47, 63].

Para analizar el efecto de la presión del aire y del gas de arrastre en la difusión del oxígeno, se muestran la *Figura 7.5* y *Figura 7.6*.

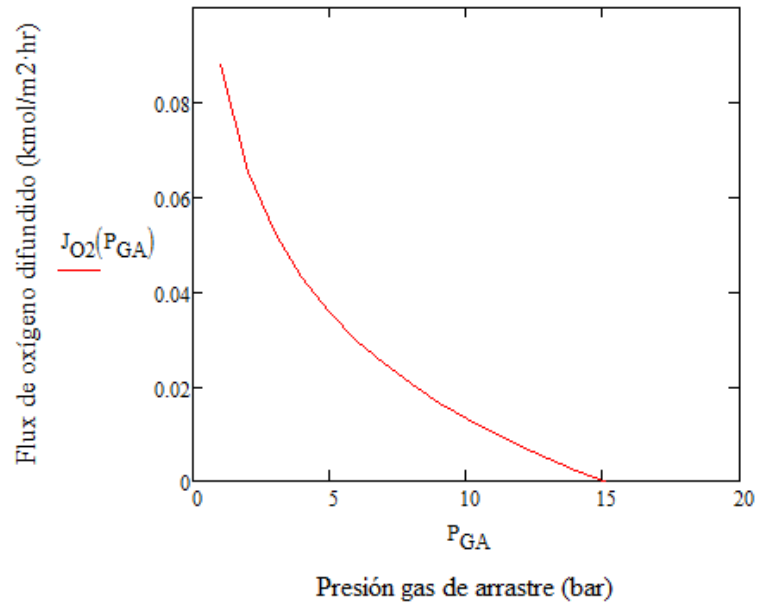


**Figura 7.5.** Representación del flux de oxígeno difundido en la membrana frente a la presión de aire. Obtenido con el programa MATHCAD.

La *Figura 7.5* muestra que la variación del flux al variar la presión de 1-20 bar manteniendo la presión de gas de arrastre en 1 bar y la temperatura de funcionamiento en 850 °C.

Se ha obtenido como resultado que la alta presión de aire favorece la difusión de oxígeno. Esto es debido a que aumentando la presión de la corriente, se aumenta la presión parcial del oxígeno produciendo un mayor gradiente de presiones parciales entre ambas cámaras, difundiendo una mayor cantidad de oxígeno en consecuencia.

La presión de aire se fijará en 15 bar.



**Figura 7.6.** Representación del flux de oxígeno difundido en la membrana frente a la presión del gas de arrastre. Obtenido con el programa MATHCAD.

Por otra parte, la presión de gas de arrastre no favorece la difusión de oxígeno, puesto que se puede observar en la *Figura 7.6* como decae la difusión cuando se aumenta la presión de esta corriente. Al aumentar la presión de gas de arrastre, se aumenta la presión parcial de oxígeno en la corriente de permeado disminuyendo el gradiente de presiones parciales de oxígeno entre las dos cámaras, difundiendo una menor cantidad. En la *Figura 7.6* se observa que, cuando la presión de gas de arrastre es igual a la presión de aire, el flux se hace cero.

La presión del gas de arrastre, y en consecuencia de la corriente de permeado, se fijará y mantendrá constante en 1 bar, como se ha justificado anteriormente y como se muestra en [57].

Los parámetros utilizados para el cálculo de la constante K mostrada en la *ecuación (2)* se resumen en la siguiente tabla.

**Tabla 7.1.** Parámetros utilizados para el cálculo del flux de oxígeno.

$C_w$ ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$K_w$ (K)	d (m)	$T_{\text{mem}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$P_{\text{gas arrastre}}$ (bar)	$P_{\text{aire}}$ (bar)	Referencias
1.004E-06	6201	5.0E-04	850	1	15	[50, 59, 64]

#### 7.4. Implementación del código de membrana

En el *Anexo B* se muestra el código de la membrana implementado en Visual Basic y en el *Anexo C* el desarrollo matemático que se ha seguido.

Seguidamente se explicará brevemente cómo se ha construido el código de membrana en Visual Basic.

El código está formado por tres módulos:

- **Cálculo KA:** en este módulo se ha creado una función para calcular el coeficiente  $K \cdot A$ , esto es, la constante mostrada en la *ecuación 7* del *apartado 7.2* multiplicada por el área de membrana.
- **Modelo:** consiste en el desarrollo de una subrutina mediante la cual se resuelve iterativamente la ecuación que permite calcular los moles de oxígeno difundidos. Es necesario el cálculo iterativo debido a que el resultado depende de sí mismo, al aparecer en el lado derecho de la expresión 25 mostrada en el *Anexo C*.
- **Procedures:** en este módulo se conecta el código implementado en Visual Basic con los datos de corrientes de entrada definidas en la interfaz del simulador, y a su vez se definen las corrientes de salida utilizando la notación de CHEMCAD para que se muestre en las corrientes de salida del simulador.



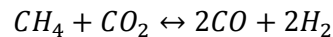
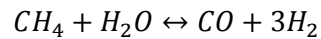
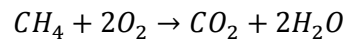
## 8. OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE FUNCIONAMIENTO

En este apartado se pretende determinar los parámetros óptimos de funcionamiento del reactor como la temperatura y la presión, así como la relación  $CH_4/O_2$ ,  $CH_4/H_2O$ ,  $CH_4/CO_2$ .

Para ello, todos los resultados y simulaciones se llevarán a cabo utilizando 1 mol/h de  $CH_4$ , puesto que de esta manera los datos obtenidos son fácilmente extrapolables para cualquier otro caudal de alimentación.

El apartado se ha dividido en dos grandes partes: estudio del comportamiento del reactor, donde se determinarán los parámetros de funcionamiento del mismo y la relación del área de membrana necesaria para diferentes caudales de metano a alimentar.

Se recuerdan las reacciones principales del  $CH_4$  con el  $O_2$ ,  $H_2O$  y  $CO_2$ .



Se comprueba que el oxígeno, agua y dióxido de carbono compiten entre sí para reaccionar con el metano. Sin embargo, debido a que la reacción con el oxígeno es exotérmica se producirá de manera predominante siempre que haya oxígeno suficiente en el medio.

Por otro lado, las otras dos reacciones son las que producen el gas de síntesis que interesa generar, por lo que a continuación se estudiará la relación de  $CH_4:CO_2:H_2O:O_2$  estableciendo un compromiso entre la cantidad de gas de síntesis producida y la energía liberada en el reactor.

### 8.1. Estudio del comportamiento del reactor de gasificación.

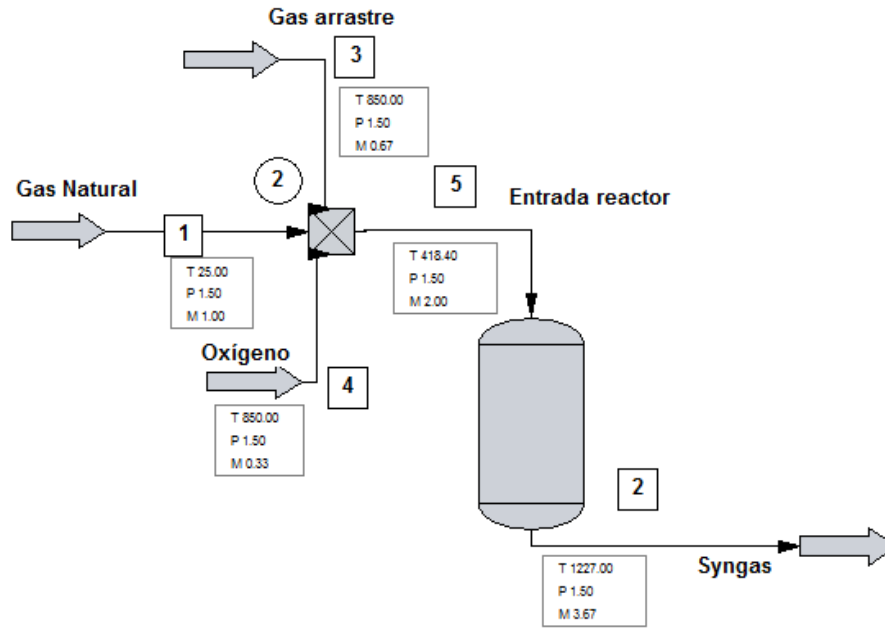
Seguidamente, se estudiará el comportamiento del reactor ante la variación de determinados parámetros como son la temperatura, la presión, la relación  $CH_4:O_2:H_2O:CO_2$  con el fin de seleccionar los parámetros óptimos del funcionamiento del reactor.

Se supondrá que el gas natural está constituido únicamente por metano.

Para la determinación de la temperatura y presión, se fijará la cantidad de cada componente inicialmente en la tercera parte de los moles de metano a la entrada del gasificador. Esto es necesario puesto que si se varía al mismo tiempo la relación entre reactivos, el análisis de las variables termodinámicas resultaría más complejo, ya que por ejemplo tanto la temperatura de operación como el exceso o defecto de alguno de los componentes, influyen en la cantidad de productos obtenida.

A continuación se presenta el diagrama que compone la primera simulación, e incluye únicamente el gasificador con sus respectivas entradas y salidas.

**Diseño de un proceso de oxidación basado en membranas cerámicas**



**Figura 8.1.** Diagrama de flujo del gasificador generado por CHEMCAD.

Por otra parte, los datos utilizados para la simulación vienen reflejados en la siguiente tabla.

**Tabla 8.1.** Resumen de los parámetros más importantes de las corrientes utilizadas en la simulación generada con el programa CHEMCAD.

Stream No.	1	2	3	4	5
Name	Gas Natural	Syngas	Gas arrastre	Oxígeno	Entrada reac
-- Overall --					
Molar flow gmo/h	1.0000	3.6665	0.6666	0.3333	1.9999
Mass flow g/h	16.0430	47.3802	20.6729	10.6653	47.3812
Temp C	25.0000	1227.0000	850.0000	850.0000	418.4023
Pres bar	1.5000	1.5000	1.5000	1.5000	1.5000
Vapor mole fraction	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Enth kJ/h	-74.875	-89.482	-188.11	9.0079	-253.98
Actual vol m3/h	0.0165	0.3049	0.0415	0.0208	0.0767
Std liq m3/h	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000	0.0001
Std vap 0 C m3/h	0.0224	0.0822	0.0149	0.0075	0.0448
Component mole %					
Hydrogen	0.000000	56.255704	0.000000	0.000000	0.000000
Methane	100.000000	0.000856	0.000000	0.000000	50.002503
Water	0.000000	7.380289	50.000000	0.000000	16.665834
Carbon Monoxide	0.000000	34.654996	0.000000	0.000000	0.000000
Carbon Dioxide	0.000000	1.708161	50.000000	0.000000	16.665834
Nitrogen	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Carbon	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Oxygen	0.000000	0.000000	0.000000	100.000000	16.665834

La corriente 1 mostrada en la *Figura 8.1* está compuesta por metano únicamente, al realizar la simplificación de que el gas natural sólo contiene este componente. Para la definición de los parámetros de la corriente 1, se han utilizado 25 °C, 1.5 bar y 1 mol/h para poder empezar la simulación.

La mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono más los correspondientes productos de reacción se encuentran definidos por la corriente 2, según los parámetros indicados en *la Tabla 8.1*.

Por otra parte, las corrientes 3 y 4 compuestas por el gas de arrastre y el oxígeno respectivamente, se han definido a 850 °C y 1.5 bar de presión debido a las características y parámetros de operación de la membrana.

Por último, la corriente 5 corresponde a la salida de la unidad de mezclado.

### ***8.1.1. Efecto de la temperatura y presión de operación del gasificador***

La temperatura y presión a las que trabaja el gasificador son unos parámetros importantes a caracterizar, debido a que, como se ha visto en apartados anteriores, en el reactor tienen lugar un gran número de reacciones químicas, y la temperatura y presión determinarán si alguna reacción se produce o no, o en qué grado es favorecida.

El objetivo es estudiar el comportamiento de las reacciones con la temperatura y presión.

8.1.1.1. Efecto sobre el metano

A continuación se tiene una representación del flujo molar de  $\text{CH}_4$  a la salida del gasificador para diferentes presiones y temperaturas.

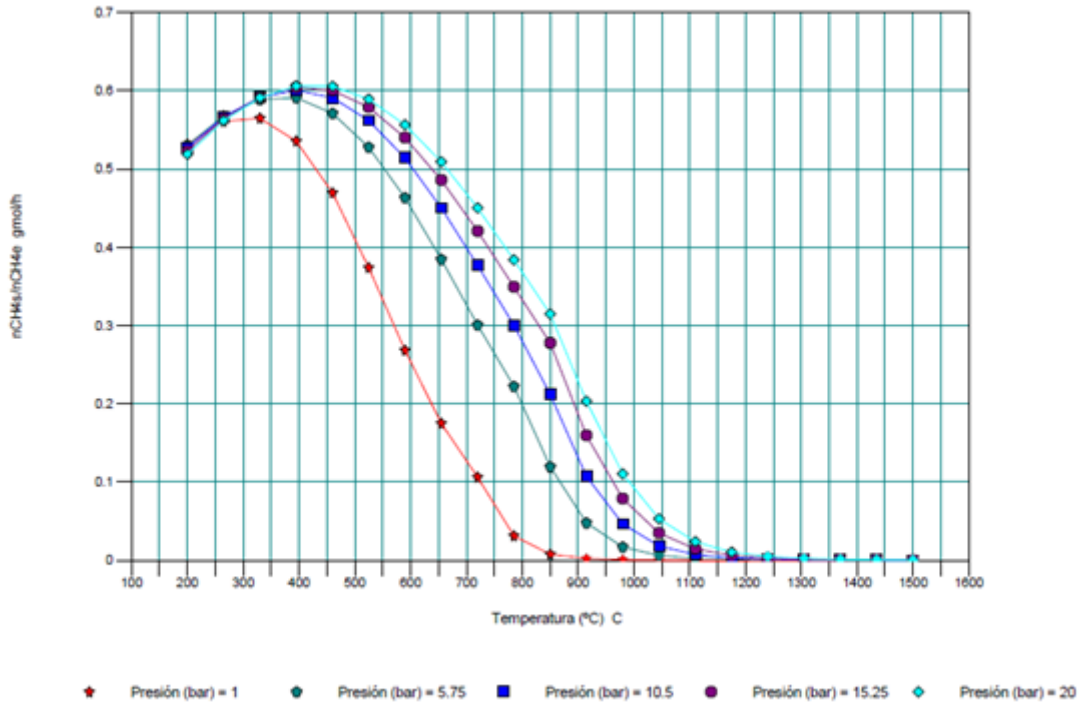


Figura 8.2. Variación de la cantidad de metano en función de la temperatura y presión del reactor generada con el programa CHEMCAD.

En la *Figura 8.2* se muestra la evolución de la cantidad de metano a la salida del reactor en función de la temperatura y presión de operación.

Puede observarse que a temperaturas inferiores a 400 °C la conversión de metano es negativa, esto es se produce una mayor cantidad de la que se consume.

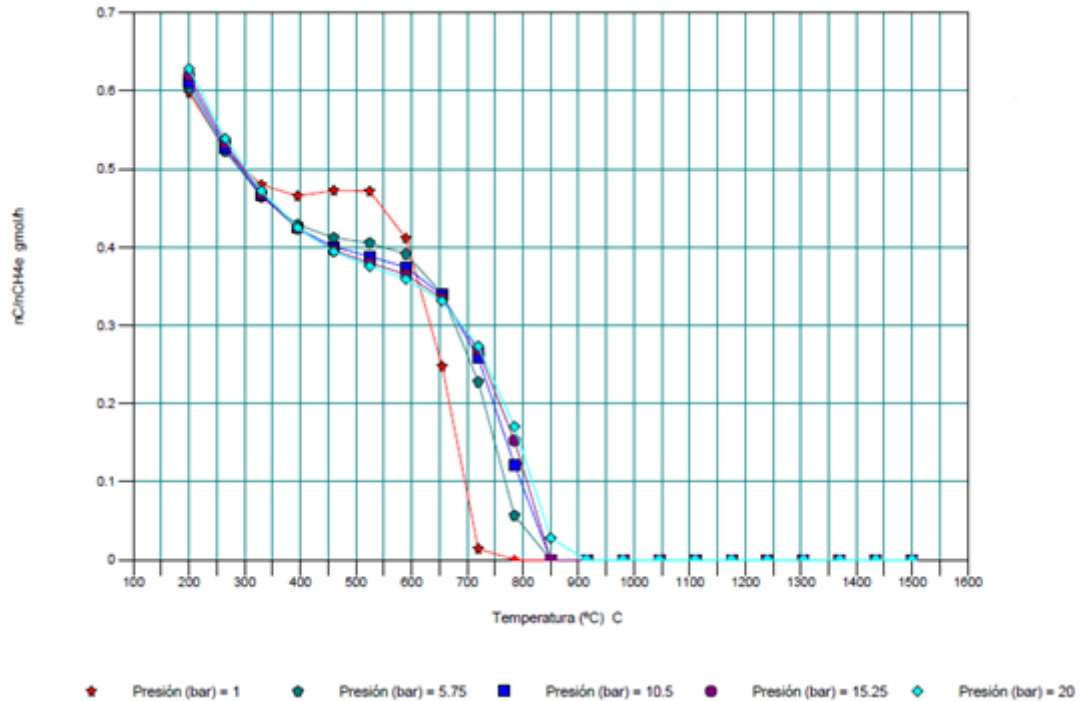
Según [29] este hecho es debido a que el equilibrio de la R1 y R3 (*Tabla 5.2*) se desplaza hacia el lado de la formación de metano a bajas temperaturas, debido al carácter exotérmico de las reacciones en ese sentido del equilibrio.

A partir de los 400 °C el equilibrio de la R1 se desplaza hacia el otro lado debido a que el aumento de la temperatura favorece esa reacción, descendiendo la cantidad de metano a la salida del reactor. Además de la R1, tienen lugar el resto de reacciones donde el metano aparece como reactivo y que se muestran en la *Tabla 5.2*.

Por otra parte, se observa que operar a presiones bajas, de 1 bar por ejemplo, favorece que el consumo de  $\text{CH}_4$  se produzca más rápidamente y que no sean necesarias temperaturas de operación tan elevadas para que se agote totalmente.

## 8.1.1.2. Efecto sobre el coque

En este apartado se representa el flujo molar del coque formado en el gasificador para diferentes presiones y temperaturas.



**Figura 8.3.** Variación de la cantidad de coque en función de la temperatura y presión del reactor generada con el programa CHEMCAD.

Según la *Figura 8.3*, se observa que conforme se aumenta la temperatura, la cantidad de coque formada en el reactor disminuye considerablemente.

La formación del coque es consecuencia de las reacciones R5, R6 y R7. La R5 es endotérmica por lo que un aumento de la temperatura favorecerá el consumo de coque en el reactor.

La R6 es endotérmica también, pero en este caso un aumento de la temperatura favorece la aparición de coque como consecuencia de la descomposición del metano.

Por último, la R7 es exotérmica en el sentido de formación de coque, por lo que nuevamente un aumento de la temperatura favorecerá el desplazamiento del equilibrio hacia el lado del consumo de coque, puesto que este es endotérmico.

En lo que se refiere a la presión de operación, se observa que hasta los 350 °C la tendencia de la formación de coque es prácticamente igual a las presiones estudiadas. A partir de 350 °C, a 1 bar se empieza a formar más coque que en el resto de presiones hasta los 600 °C, temperatura a la cual la formación de coque es menor que en el resto de presiones, agotándose a 800 °C para la presión de 1 bar.

8.1.1.3. Efecto sobre el agua

La cantidad final de agua que abandona el reactor para diferentes presiones y temperaturas se presenta en la siguiente gráfica.

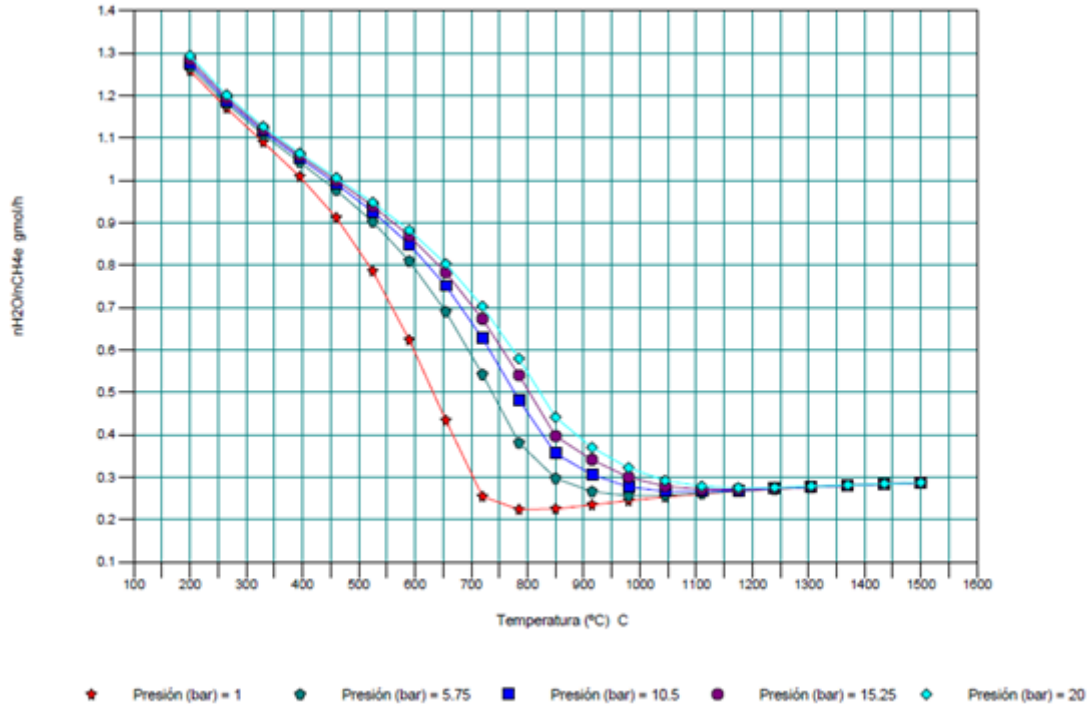


Figura 8.4. Variación de la cantidad de agua en función de la temperatura y presión del reactor generada con el programa CHEMCAD.

Como se observaba en la Figura 8.3 y en la Figura 8.4, la cantidad de coque y agua formada va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura, debido a que se producen la reacción R5 que consume ambos componentes.

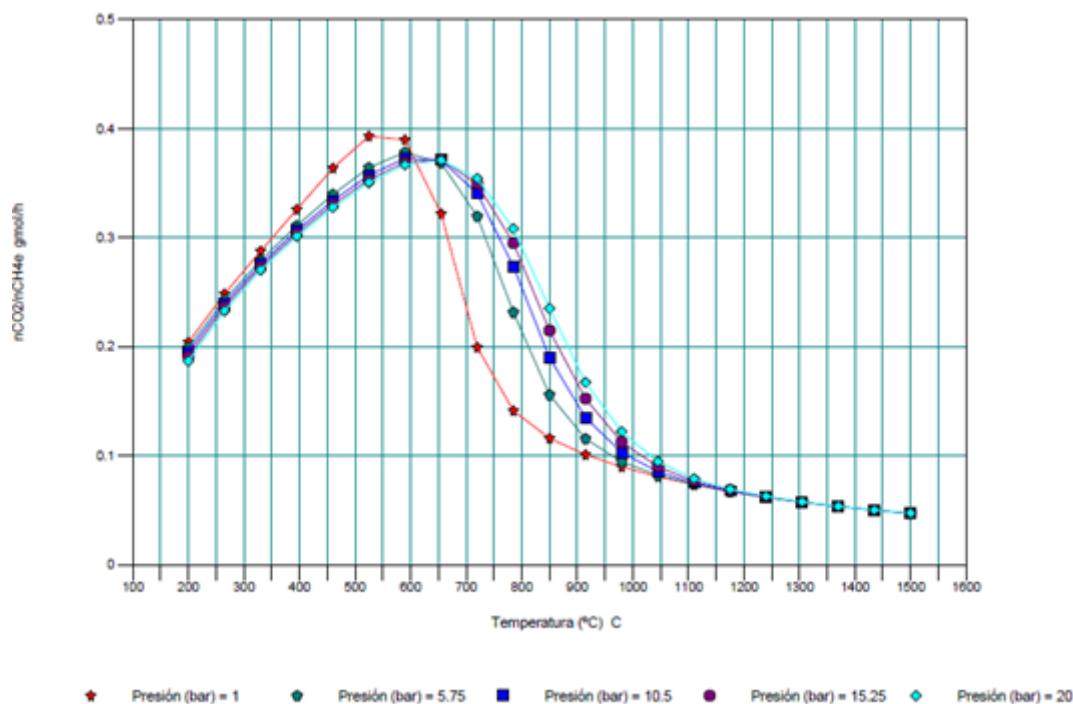
Por otra parte, según la Figura 8.4 a la temperatura de 750 °C aproximadamente la cantidad de agua deja de disminuir, quedándose estable hasta los 800 °C. Este hecho coincide con que a 700 °C el coque se ha agotado al reaccionar totalmente con el agua, por lo que ésta ya no reacciona con ningún otro componente.

A partir de 800 °C, la cantidad de agua comienza a aumentar ya que se está produciendo la reacción R2, que produce CO y H<sub>2</sub>O como consecuencia de la reacción del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>.

Para temperaturas entre 320-900 °C operar a presiones bajas disminuye la cantidad de agua formada, y para el resto de temperaturas la presión prácticamente no influye en la cantidad de agua obtenida.

## 8.1.1.4. Efecto sobre el dióxido de carbono

Al igual que en el caso del agua, el  $\text{CO}_2$  entra como reactivo pero una parte abandona el reactor al no ser consumido. A continuación se presenta la evolución de la cantidad de  $\text{CO}_2$  a la salida para diferentes presiones y temperaturas de operación del reactor.



**Figura 8.5.** Variación de la cantidad de dióxido de carbono en función de la temperatura y presión del reactor generada con el programa CHEMCAD.

Inicialmente, en un rango de temperatura comprendido entre 200-550 °C (según la presión a la que se opere), el  $\text{CO}_2$  es producido en el reactor en lugar de reaccionar con el metano. El  $\text{CO}_2$  se produce como consecuencia de las reacciones R3 y R7, que debido a que son exotérmicas, se producen a bajas temperaturas produciendo carbono, agua y metano. Esta misma idea se observaba en la *Figura 8.2*, donde hasta 300 °C el metano se consumía en menor cantidad en el reactor.

Al alcanzar la temperatura de 550 °C aproximadamente se observa un cambio de tendencia donde el  $\text{CO}_2$  comienza a reaccionar, según las reacciones R2 y R3. No es hasta la mencionada temperatura cuando el  $\text{CO}_2$  reacciona, debido al carácter endotérmico de las reacciones R2 y R3.

Por último, a 900-1000 °C se observa que la reacción de  $\text{CO}_2$  se ralentiza como consecuencia del agotamiento del metano pero sigue consumiéndose según la reacción R2, que al ser endotérmica es favorecida por las altas temperaturas alcanzadas en el reactor.

Operando a presiones de 1 bar, se tiene un comportamiento ligeramente diferente con respecto a las otras presiones para temperaturas de 350-1000 °C, produciéndose la menor cantidad de  $\text{CO}_2$  a 600-900 °C de temperatura.

8.1.1.5. Efecto sobre el hidrógeno

El hidrógeno y el CO son los productos de interés que se desea caracterizar a la salida del reactor. A continuación se presenta la representación obtenida.

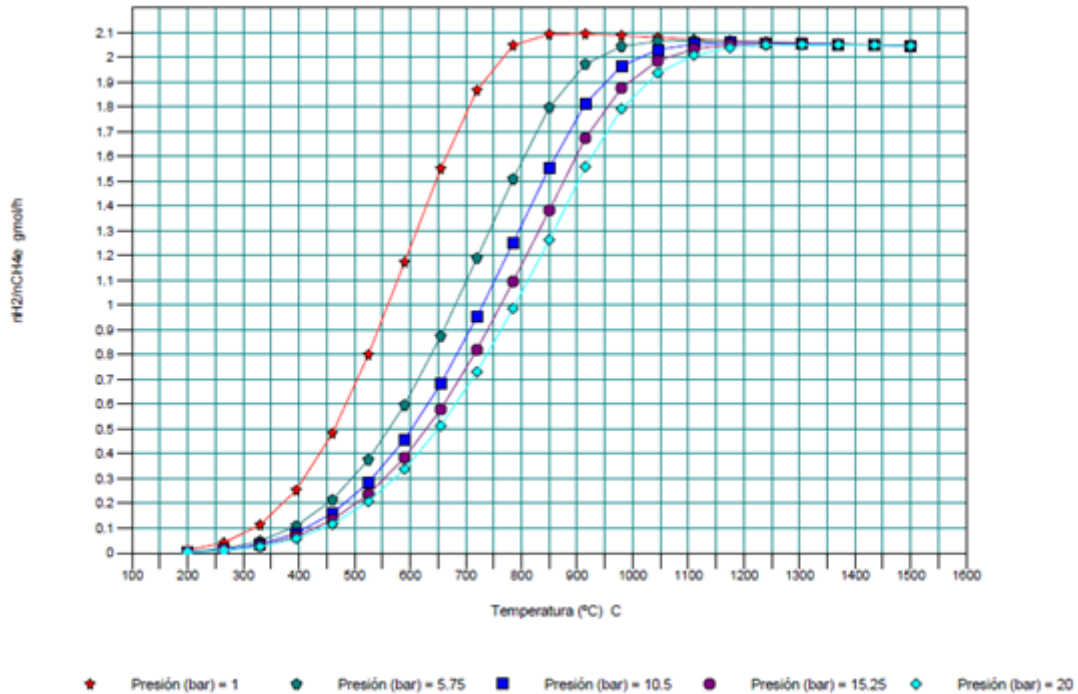


Figura 8.6. Variación de la cantidad de hidrógeno en función de la temperatura y presión del reactor generada con el programa CHEMCAD.

A partir de 200 °C se empieza a producir hidrógeno como consecuencia de las reacciones R2 y R4, al ser las únicas reacciones exotérmicas que producen hidrógeno (Ver Tabla 5.2). A partir de 400 °C empiezan a tener lugar las reacciones endotérmicas R1, R3 y R6, por lo que la producción de hidrógeno se incrementa significativamente hasta alcanzar un máximo a 800 °C.

A partir de ese valor, se observa un ligero descenso de la cantidad de hidrógeno, como consecuencia de la R2, ya que el hidrógeno empieza a reaccionar con el CO<sub>2</sub> teniendo lugar la reacción inversa debido a las altas temperaturas alcanzadas en el reactor. Por tanto, la producción de hidrógeno no se ve favorecida con altas temperaturas.

Presiones bajas favorecen la formación de hidrógeno a menor temperatura (para temperaturas de 250-1000 °C), por lo que si se trabaja a 1 bar de presión, será necesaria una menor temperatura de operación en el reactor para conseguir la misma cantidad de producto que a otra presión.



#### 8.1.1.6. Efecto sobre el monóxido de carbono

La cantidad producida de CO se muestra en la ***¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.***

**Figura 8.7.** Variación de la cantidad de CO en función de la temperatura y presión del reactor generada con el programa CHEMCAD.

Al contrario de lo que se observaba en la Figura 8.6, la producción de CO no comienza hasta los 400 °C de temperatura. Según lo comentado en la Figura 8.6, se debe a que a bajas temperaturas tiene lugar la reacción R2, que al ser exotérmica es favorecida a temperaturas bajas, consumiéndose el CO por tanto, y generando más H<sub>2</sub>.

A partir de 400 °C, se producen las reacciones comentadas anteriormente en el caso del hidrógeno, por lo que la producción de CO aumenta en gran medida hasta los 800 °C, donde se observa un crecimiento más suave.

Este cambio de tendencia se debe a que se ha dejado de producir CO debido al agotamiento de componentes como el metano, pero sigue produciéndose CO puesto que a altas temperaturas la reacción R2 se ve favorecida en sentido inverso, desplazándose el equilibrio hacia el lado del CO. Esto puede comprobarse puesto que en la *Figura 8.6* se observa el comportamiento inverso en el hidrógeno.

Al igual que ocurría con el hidrógeno, trabajar a bajas presiones favorece que sea necesaria una menor temperatura de operación para obtener la misma cantidad de CO entre las temperaturas de 450-1000 °C.

8.1.1.7. Efecto sobre la energía producida en el gasificador

Para determinar la temperatura óptima del gasificador, se ha construido una representación que muestra la variación del calor del reactor en función de la temperatura a la que se opere.

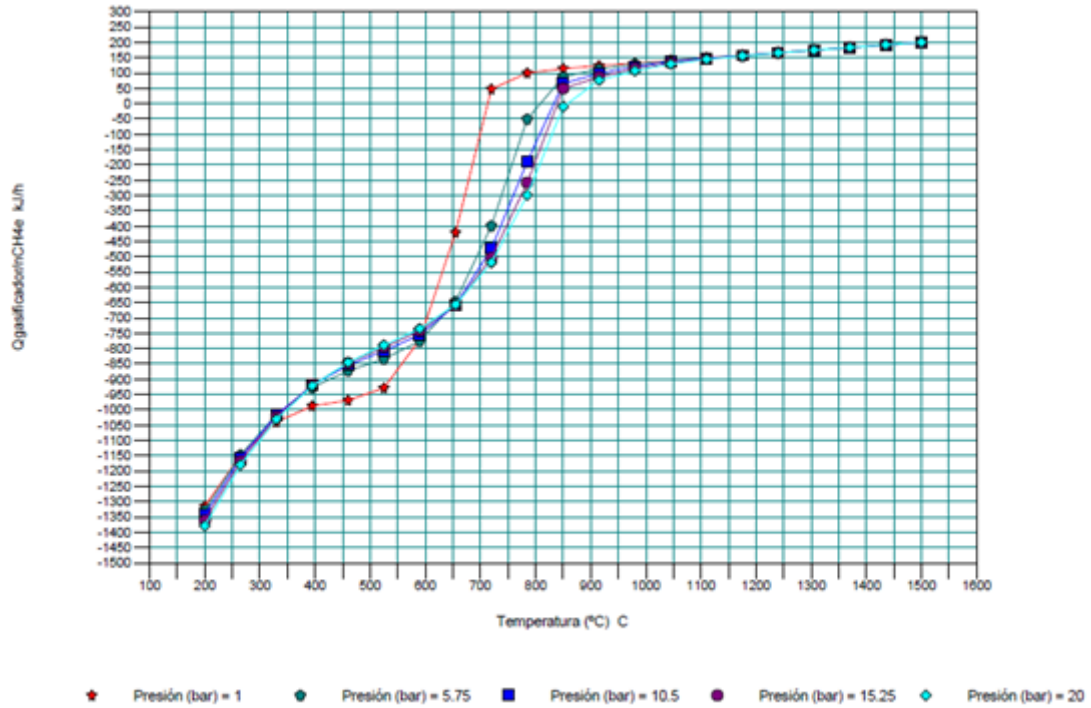


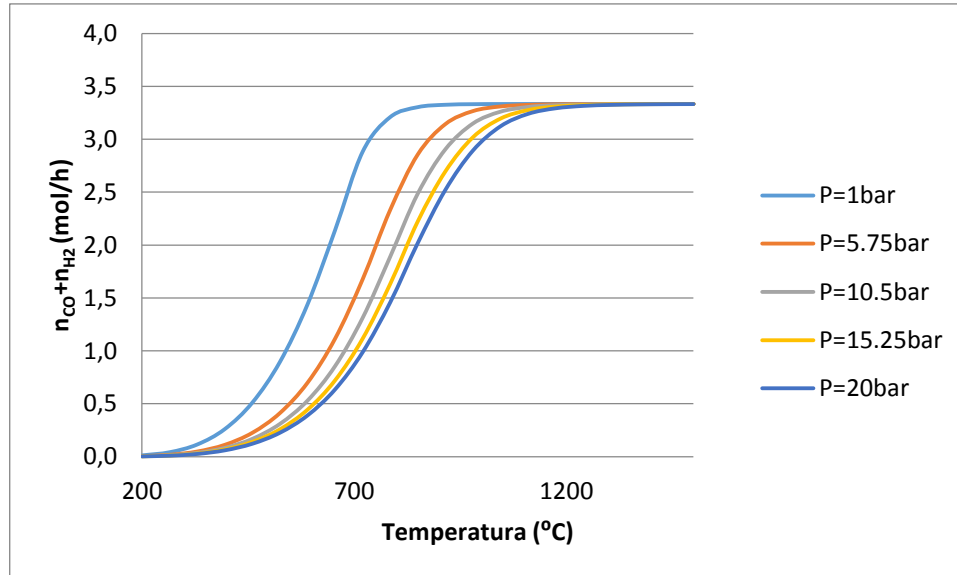
Figura 8.8. Variación del calor desprendido respecto a la temperatura y presión de operación del reactor generada con el programa CHEMCAD.

En la Figura 8.8 se comprueba que el gasificador es exotérmico hasta temperaturas de 700 °C según la presión de operación, disminuyendo la cantidad de calor desprendido conforme se aumenta la temperatura de operación del reactor.

Para temperaturas de 400-550 °C es más conveniente trabajar a 1 bar puesto que se libera mayor cantidad de calor que en los otros casos, y para temperaturas de 600-800 °C se da la situación inversa: se libera mayor calor a presiones más altas.

## 8.1.1.8. Efecto sobre el caudal molar de gas de síntesis producido

A continuación se tiene una representación resumen de la variación del caudal molar de gas de síntesis en función de la temperatura y presión de operación del reactor.



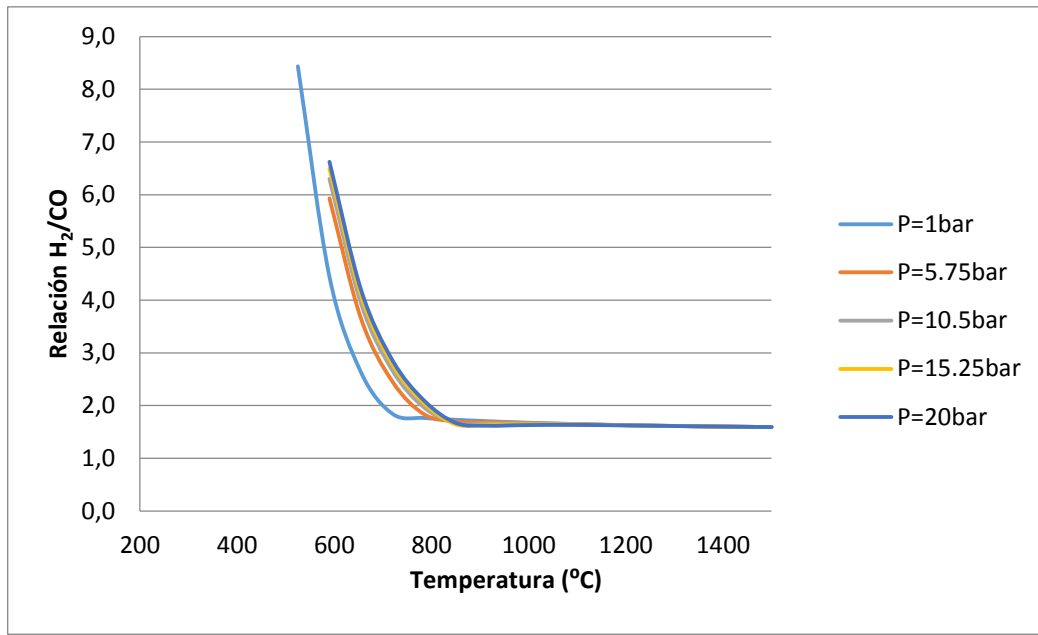
**Figura 8.9.** Representación de los moles de gas de síntesis a la salida del gasificador frente a la temperatura y presión de operación.

Analizando la *Figura 8.9* se observa que la mayor producción de gas de síntesis se produce a temperaturas superiores a los 1000 °C aproximadamente, no influyendo la presión de operación a estas temperaturas.

Durante todo el rango de temperaturas se observa que todas las curvas siguen la misma tendencia creciente.

En el rango de temperaturas de 300-800 °C, a presiones bajas de 1 bar por ejemplo, se obtiene la mayor cantidad de gas de síntesis en comparación con lo que se obtiene trabajando a presiones más elevadas.

8.1.1.9. Efecto sobre la relación  $H_2/CO$



**Figura 8.10.** Representación de la relación  $H_2/CO$  en función de la temperatura de operación y para diferentes presiones.

En la representación anterior se observa que para temperaturas de operación inferiores a 650 °C se produce tan poca cantidad de CO que la relación  $H_2/CO$  es demasiado elevada, por lo que no se ha representado en la *Figura 8.10*.

Para conseguir obtener una relación  $H_2/CO$  de 2 (necesaria para la síntesis Fischer-Tropsch), la temperatura de operación debería ser 720 °C trabajando a 1 bar de presión, y alrededor de 785 °C para presiones superiores.

### 8.1.2. Determinación temperatura y presión

La elección de los parámetros óptimos se va a basar en lo siguiente:

- Maximizar la producción de gas de síntesis ( $H_2$  y  $CO$ ).
- Maximizar la energía producida en el gasificador.
- Obtener el gas de síntesis con una relación  $H_2:CO$  de 2, puesto que, como se ha explicado anteriormente, se quiere utilizar el gas de síntesis para la producción de hidrocarburos líquidos por Fischer-Tropsch.
- No tener formación de coque en el reactor.

#### 8.1.2.1. Presión óptima

Según la Figura 8.6, Figura 8.7 y Figura 8.9 se observa que la mayor cantidad de hidrógeno, monóxido de carbono y, por tanto, gas de síntesis se produce a bajas presiones, siendo la presión de 1 bar la mejor elección desde este punto de vista.

En la Figura 8.3 se ha representado la cantidad de coque y se puede extraer la conclusión de que trabajando a 1 bar de presión el coque se agota con mayor rapidez en el reactor, pudiendo trabajar a menores temperaturas.

Por otra parte, según la Figura 8.8 se produce una cantidad similar de calor en todas las presiones analizadas excepto en los rangos de 400-550 °C donde sería mejor operar a la presión de 1 bar, y en el rango de 600-800 °C en el cual es recomendable operar a una presión superior a 1 bar puesto que se desprende una mayor cantidad de calor.

En lo referente a la relación  $H_2:CO$  se concluye que la presión no influye en dicha relación, salvo si se opera a 1 bar que podría conseguirse la relación requerida a una temperatura de 700 °C, algo inferior que si se trabaja a una presión mayor, según la *Figura 8.10*.

En conclusión, la **presión óptima es de 1 bar** puesto que, aunque en ciertos puntos no produzca la mayor cantidad de calor, éste se puede modificar variando la cantidad de  $O_2$  introducida.

#### 8.1.2.2. Temperatura óptima

El análisis de la temperatura se efectúa para el valor de presión óptima de 1 bar, por lo que los valores que se propondrán están referidos a esta presión.

Según la Figura 8.6, Figura 8.7 y Figura 8.9 se observa que la mayor cantidad de hidrógeno se produce a la temperatura de 800 °C disminuyendo para temperaturas superiores; la máxima de monóxido de carbono se produce para temperaturas mayores a los 800-850 °C y continua aumentando aunque más levemente; y, por último, la de gas de síntesis se produce a 850 °C.

En la Figura 8.3 se ha representado la cantidad de coque y se puede extraer la conclusión de que trabajando a 800-850 °C el coque se agota totalmente en el reactor.

Por otra parte, según la Figura 8.8 la máxima producción de calor tiene lugar a temperaturas de 200 °C, disminuyendo a medida que se aumenta la temperatura de operación. Sin embargo, el reactor es exotérmico hasta una temperatura inferior a los 700 °C.

Para lograr la relación de H<sub>2</sub>:CO de 2, se ha construido la *Figura 8.10* donde se observa que la temperatura ha de ser 700-785 °C según a la presión a la que se opere. Como la presión óptima ha sido 1 bar, si se observa la mencionada representación, para conseguir la relación de 2 se necesita una temperatura de aproximadamente 700 °C.

En conclusión, la **temperatura óptima está comprendida en el rango de 700 a 850 °C.**

Por tanto, se elige la temperatura de **800 °C** al no producir coque y alcanzar prácticamente el máximo de H<sub>2</sub> y CO teniéndose la máxima cantidad de gas de síntesis.

Aunque esta temperatura no favorezca la producción de energía ni la relación H<sub>2</sub>/CO deseada, estos parámetros pueden modificarse a través de las relaciones CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:O<sub>2</sub>, lo cual se determinará en el siguiente apartado.

#### 8.1.2.3. Comparación de los valores elegidos

Seguidamente se validarán los valores de temperatura y presión de 800 °C y 1 bar respectivamente, propuestos para el proceso.

**Tabla 8.2.** Comparación entre los valores de temperatura y presión propuestos con la bibliografía.

Temperatura (°C)	Presión (bar)	Referencia
800-850	1	[22]
650-850	1	[34]

Según los valores recogidos en la *Tabla 8.2*, se comprueba que los valores de 800 °C y 1 bar están justificados y son comparables a la bibliografía existente sobre el tri-reformado.

### 8.1.3. Efecto de la relación $O_2/CH_4$ , $H_2O/CH_4$ y $CO_2/CH_4$ .

El  $CH_4$  puede reaccionar con el  $O_2$ ,  $H_2O$  y  $CO_2$  según las características termodinámicas de las reacciones y la proporción en la que se encuentre cada reactivo.

La presencia de  $O_2$  reducirá la necesidad de aportar calor del exterior al producirse en la reacción de combustión. Sin embargo, al incorporar más oxígeno la conversión del  $CO_2$  será menor, llegando a ser negativa, esto es, se produce mayor cantidad de la que se consume.

Generalmente, la cantidad de  $H_2O$  y  $CO_2$  viene determinada por la relación  $H_2/CO$  que se quiera alcanzar. Por ejemplo, para obtener un producto con la relación  $H_2/CO$  de 2, se necesita una relación molar de  $CO_2:H_2O$  cercana a 1:2. Si se quiere una relación de 1.5, entonces se necesitará  $CO_2:H_2O$  cercana a 1:1 [22].

Song y Pan [22] dan unos valores de las mejores composiciones en la alimentación. Para conseguir gas de síntesis con la relación  $H_2/CO$  de 2 y con una alta conversión de  $CO_2$  la mejor relación sería  $CH_4:CO_2:H_2O:O_2=1:0.3-0.4:0.6-0.8:0.1-0.2$ .

Por otra parte, para la producción de gas de síntesis con una relación de 1.5 y alta conversión de  $CO_2$  se necesitaría  $CH_4:CO_2:H_2O:O_2=1:0.4-0.5:0.4-0.5:0.1-0.2$ .

Para determinar las relaciones óptimas se han analizado los resultados a la presión de 1 bar y a una temperatura de 800 °C, según se ha determinado en el apartado 8.1.2.

8.1.3.1. Efecto relación  $O_2/CH_4$ .

Las diferentes relaciones analizadas se han obtenido manteniendo constante el caudal molar de  $CH_4$  a 1 mol/h y variando los moles de  $O_2$ . Por otra parte, los moles de  $CO_2$  y  $H_2O$  seguirán siendo 0.333 mol/h cada uno, puesto que se quiere observar el efecto de la relación de los otros componentes.

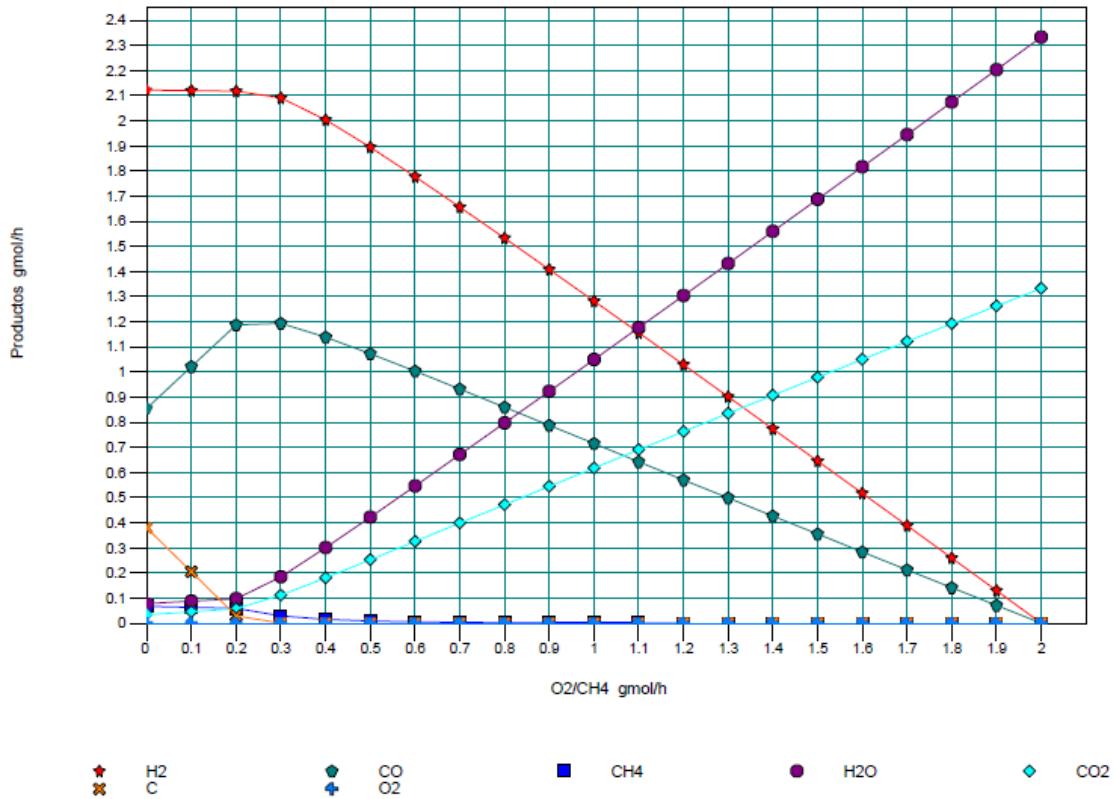


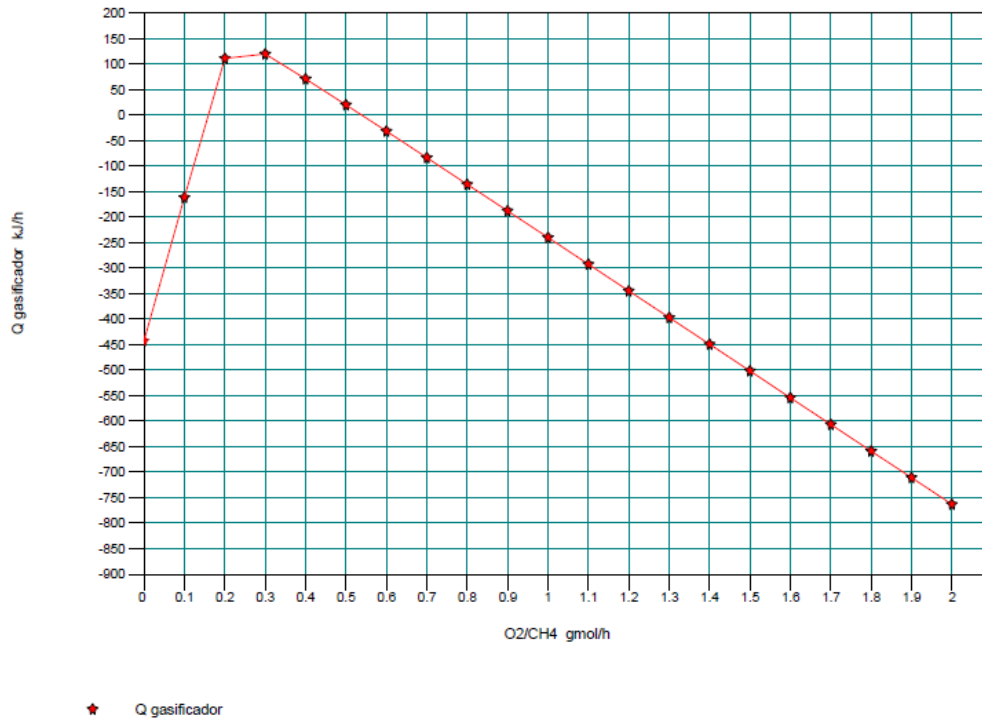
Figura 8.11. Representación del caudal molar de cada producto a la salida del gasificador respecto a la relación  $O_2/CH_4$  a 800 °C y 1 bar generada con el programa CHEMCAD.

A medida que se incrementa la cantidad de  $O_2$  en el reactor se observa en la *Figura 8.11* que la cantidad de  $H_2$  y  $CO$  disminuye considerablemente, hasta hacerse cero para la relación  $O_2/CH_4$  de 2, donde se produce combustión completa del metano. Debido a las características termodinámicas de la misma (muy exotérmica), aunque haya otros reactivos en el medio se producirá la combustión.

Por otra parte, la cantidad de  $H_2O$  y  $CO_2$  aumenta debido a que los productos de la combustión son estos.

Desde el punto de vista de la producción de gas de síntesis, no es recomendable alcanzar relaciones próximas a 2 puesto que, como se ha visto anteriormente, no se producirá.

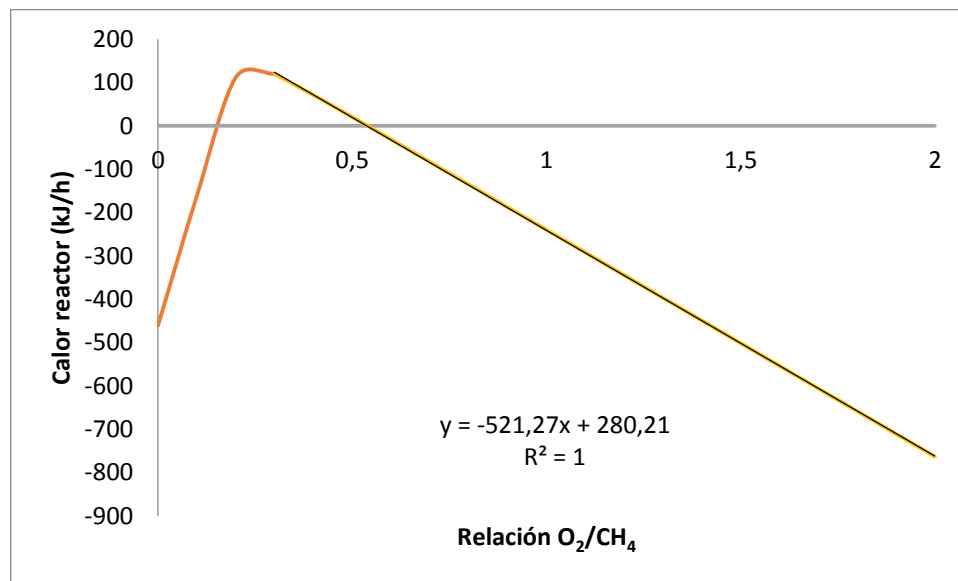




**Figura 8.12.** Producción de calor en el reactor en función de la relación O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> para la temperatura de 800 °C y 1 bar de presión generada con el programa CHEMCAD.

La producción de calor en el reactor está íntimamente ligada a la cantidad de oxígeno presente, puesto que el calor se libera como consecuencia de la reacción de combustión del metano.

Esto implica que, desde el punto de vista de la producción de calor interesan relaciones de O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> elevadas para maximizar la producción todo lo posible.



**Figura 8.13.** Linealización del tramo de producción de calor para el cálculo de la relación O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mínima.

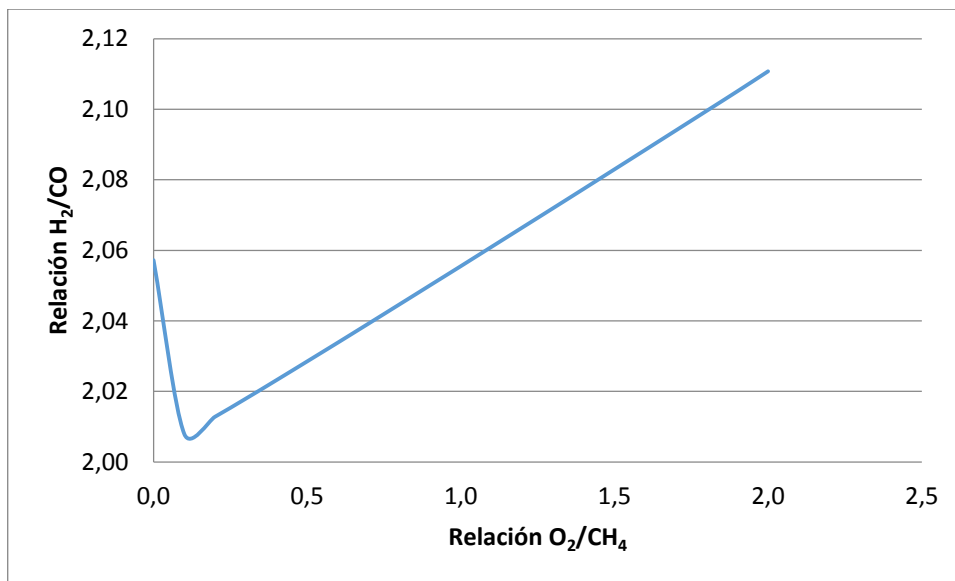
Tras la linealización de la parte decreciente de la representación *Figura 8.13* se ha obtenido la siguiente ecuación:

$$\text{Calor} = -521.27 \cdot \text{Relación} \frac{O_2}{CH_4} + 280.24 \quad (8)$$

Como mínimo se necesita que el calor sea cero, es decir, que no sea necesario aportar calor externamente.

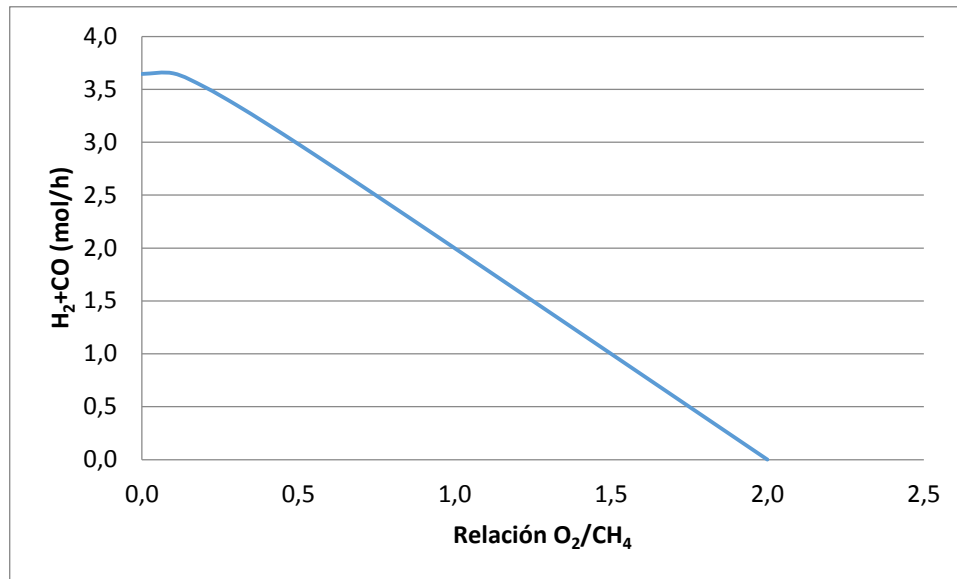
Por tanto, la mínima relación de  $O_2/CH_4$  que será necesario introducir será:

$$0 = -521.27 \cdot \frac{O_2}{CH_4} + 280.24 \rightarrow \text{Relación mínima} \frac{O_2}{CH_4} = 0.537$$



**Figura 8.14.** Variación de la relación  $H_2/CO$  con la relación  $O_2/CH_4$ .

En la *Figura 8.14* se comprueba que la variación del ratio  $O_2/CH_4$  no afecta significativamente a la relación  $H_2/CO$  en el producto final. Por tanto, este parámetro no influirá a la decisión de la cantidad de oxígeno.



**Figura 8.15.** Variación del caudal molar de  $H_2$  y  $CO$  en función de la relación  $O_2/CH_4$ .

La presencia de oxígeno está directamente relacionada con la desaparición del gas de síntesis en la corriente de salida, tal y como se observa en la *Figura 8.15*.

Se observa, que si la relación  $O_2/CH_4$  es 2 no se produce gas de síntesis en el reactor. Esto es debido a que el metano reacciona únicamente con el oxígeno en forma de combustión completa.

Por otra parte, si la relación  $O_2/CH_4$  es igual a 1 se producirá únicamente la mitad de los moles que se producirían si no se introdujese oxígeno.

Desde el punto de vista de la producción de gas de síntesis, no es recomendable alcanzar relaciones de  $O_2/CH_4$  superiores a 1.

8.1.3.2. Efecto relación  $CO_2/CH_4$ .

Las diferentes relaciones analizadas se han obtenido manteniendo constante el caudal molar de  $CH_4$  a 1 mol/h y variando los moles de  $CO_2$ . Por otra parte, los moles de  $O_2$  y  $H_2O$  seguirán siendo 0.333 mol/h cada uno, puesto que se quiere observar el efecto de la relación de los otros componentes.

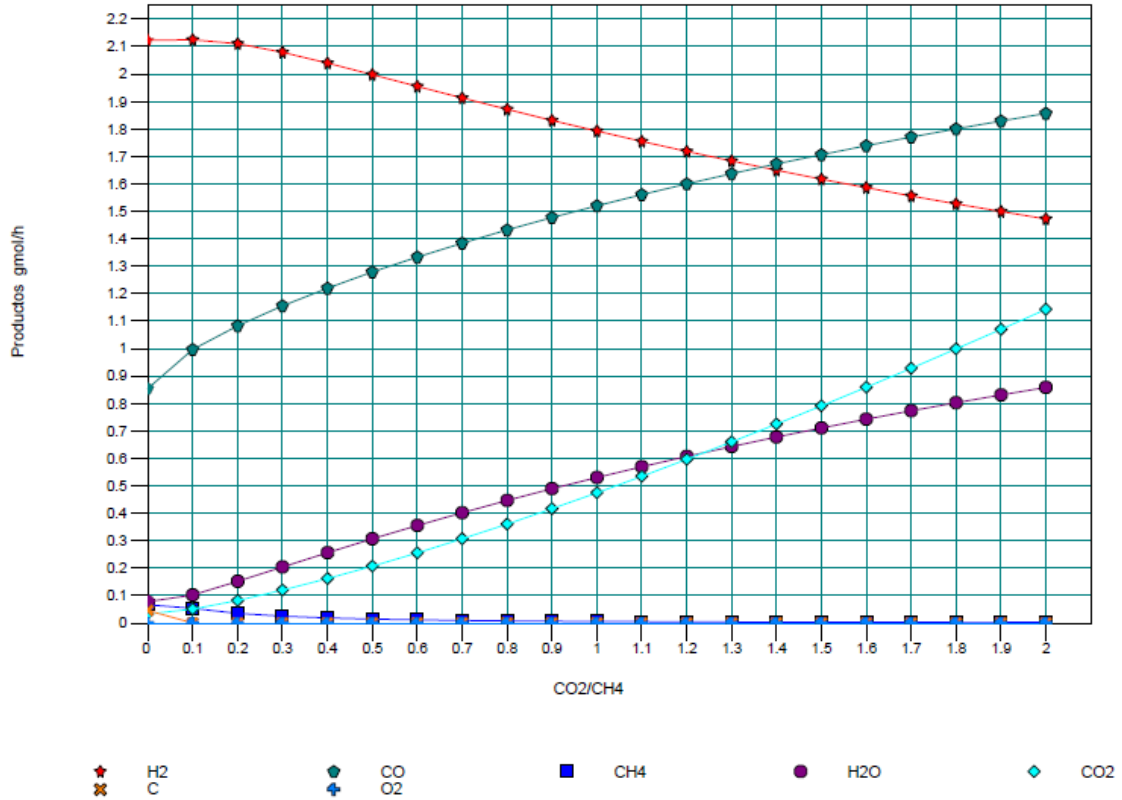
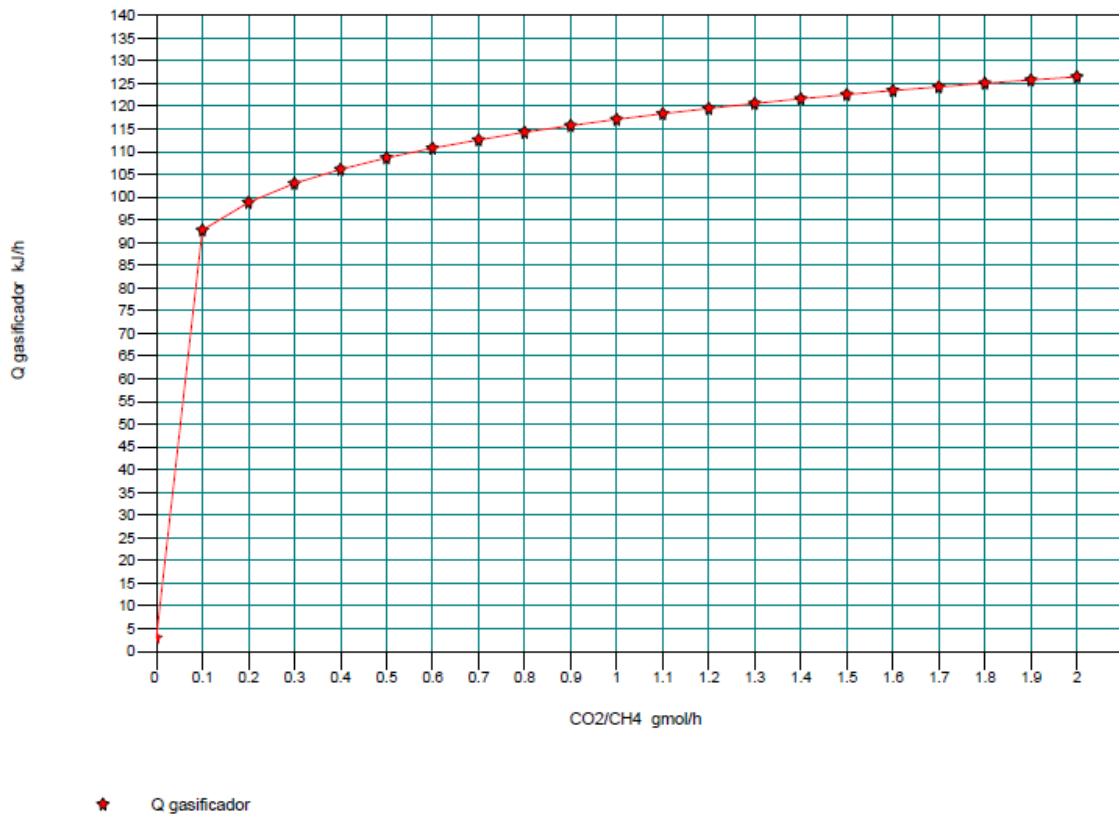


Figura 8.16. Representación de los productos a la salida del reactor en función de la relación  $CO_2/CH_4$  a la temperatura de 800 °C y 1 bar de presión generada con el programa CHEMCAD.

En la Figura 8.16 se observa que, a mayor relación de  $CO_2/CH_4$  más cantidad de CO es producida y menos cantidad de  $H_2$ .

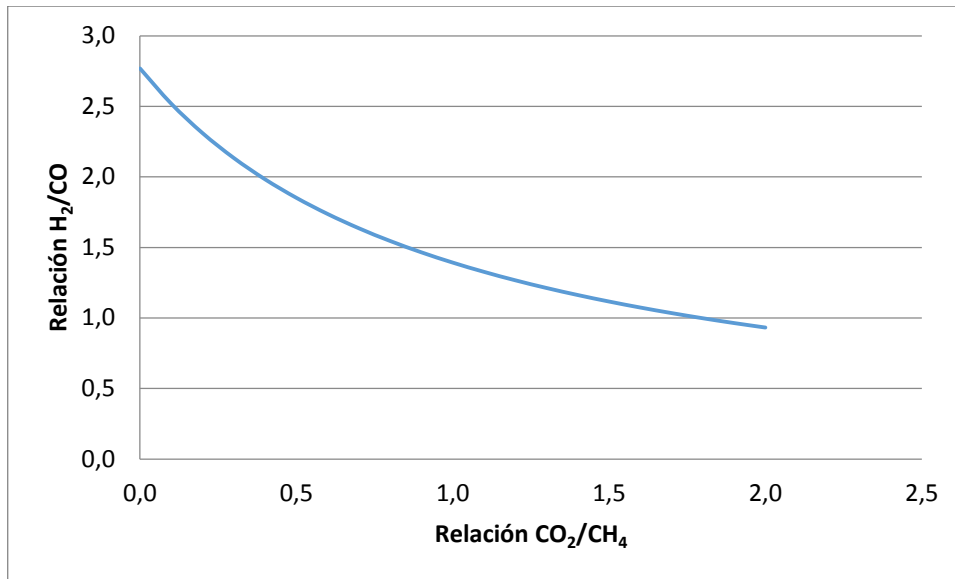
Esto es debido a que al aumentar la cantidad de  $CO_2$  en el reactor se aumenta la cantidad de CO a la salida debido a la reacción WGS, por la cual el  $CO_2$  reacciona con el  $H_2$  produciendo  $H_2O$  y CO.



**Figura 8.17.** Producción de calor generada con el programa CHEMCAD.

Debido a que las reacciones en las que aparece el  $\text{CO}_2$  son endotérmicas, la presencia de  $\text{CO}_2$  en el reactor tiene como consecuencia que haya que aportar calor para que las reacciones se produzcan. Además, en la *Figura 8.17* se observa un ligero aumento del calor necesario a medida que aumenta la cantidad de  $\text{CO}_2$ , debido a que se está produciendo la reacción WGS pero en sentido contrario, y ésta es endotérmica, necesiéndose aportar calor adicional.

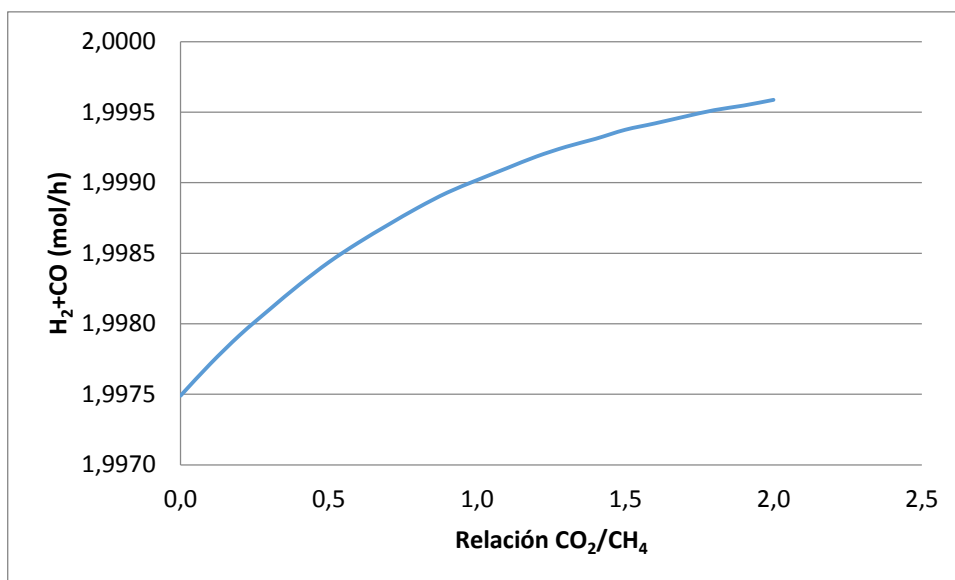
Por tanto, desde el punto de vista de la producción de calor interesa tener presente poca cantidad de  $\text{CO}_2$  en el medio.



**Figura 8.18.** Variación de la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  en función de la relación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

En este caso, en la *Figura 8.18* puede apreciarse que la relación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  tiene un efecto directo sobre el ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Al aumentar la cantidad de  $\text{CO}_2$ , se obtiene una menor relación de  $\text{H}_2/\text{CO}$  debido a que el  $\text{H}_2$  se consume en la reacción WGS para producir  $\text{CO}$ , disminuyendo por tanto la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

La relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 2 se alcanza para una relación de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de aproximadamente 0.4.

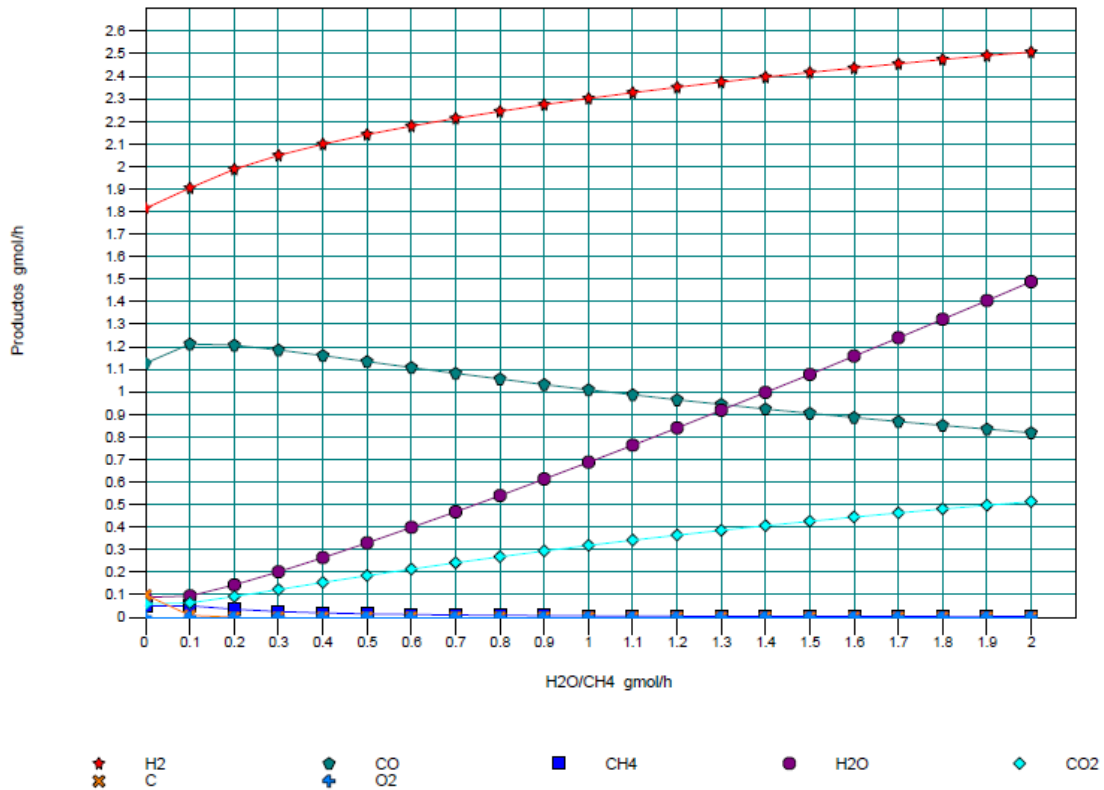


**Figura 8.19.** Variación del caudal molar de gas de síntesis en función de la relación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

Sin embargo en la *Figura 8.19*, la producción de gas de síntesis, esto es, la suma de los moles de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  generados, no se ve prácticamente afectada por la variación de la relación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , debido a que en la reacción WGS se consume  $\text{H}_2$  y se genera  $\text{CO}$  en la misma proporción, no variando por tanto el caudal molar total.

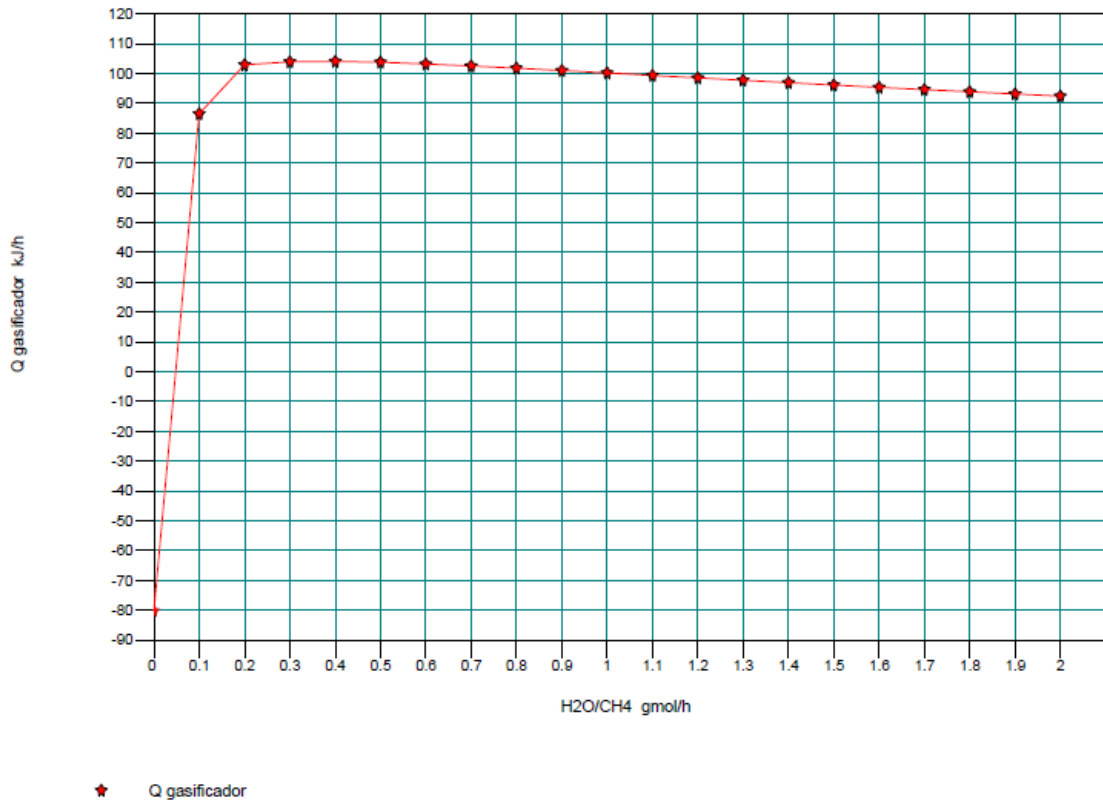
8.1.3.3. Efecto relación  $H_2O/CH_4$ 

Las diferentes relaciones analizadas se han obtenido manteniendo constante el caudal molar de  $CH_4$  a 1 mol/h y variando los moles de  $H_2O$ . Por otra parte, los moles de  $CO_2$  y  $O_2$  seguirán siendo 0.333 mol/h cada uno, puesto que se quiere observar el efecto de la relación de los otros componentes.



**Figura 8.20.** Representación de los productos obtenidos a la salida del reactor para 800 °C y 1 bar en función de la relación de  $H_2O/CH_4$  generada con el programa CHEMCAD

En la *Figura 8.20* se muestra que al aumentar la relación  $H_2O/CH_4$  se produce mayor cantidad de  $H_2$  que de  $CO$ , al contrario de lo que ocurriría con el  $CO_2$ . Esto es debido nuevamente a la reacción WGS (R3) donde el  $H_2O$  reacciona con el  $CO$  produciendo  $H_2$  adicional y  $CO_2$ .

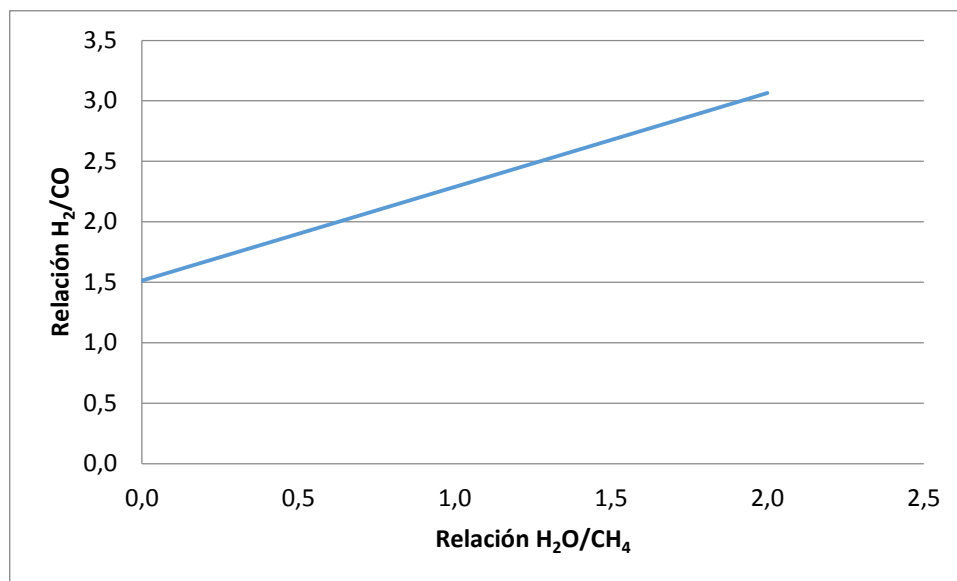


**Figura 8.21.** Producción de calor en el reactor en función de la relación H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> para la temperatura de 800 °C y 1 bar de presión generada con el programa CHEMCAD.

La reacción de SMR (R1) es una reacción endotérmica, por lo que se necesita aportar calor para que tenga lugar, como se observa en la *Figura 8.21*.

Al aumentar la cantidad de H<sub>2</sub>O se observa un ligero descenso del calor necesario a aportar como consecuencia de la reacción WGS, que es ligeramente exotérmica en ese sentido del equilibrio.

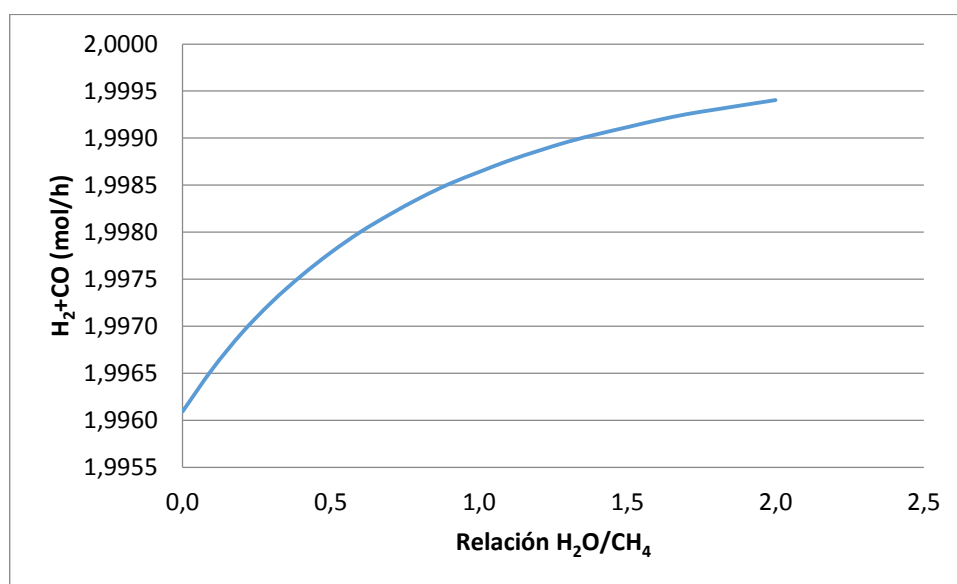




**Figura 8.22.** Variación de la relación H<sub>2</sub>/CO en función de la relación H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>.

La presencia de H<sub>2</sub>O aumenta la cantidad de H<sub>2</sub> producida, tanto por la reacción WGS que consume el CO para producir el H<sub>2</sub>, como porque reacciona más cantidad de H<sub>2</sub>O con el CH<sub>4</sub> produciendo más H<sub>2</sub>. Esto se muestra en la *Figura 8.22*.

La relación H<sub>2</sub>/CO de 2 se produce para una relación de H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> de 0.6.



**Figura 8.23.** Variación del caudal molar de gas de síntesis con respecto a la relación H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>.

De la misma manera que en el caso del CO<sub>2</sub>, el caudal molar de gas de síntesis no se ve prácticamente afectado por la relación H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> debido a que la producción de H<sub>2</sub> es consecuencia del consumo de CO en la misma proporción, produciendo casi el mismo caudal molar total.

8.1.3.4. Determinación de la relación  $CH_4:CO_2:H_2O:O_2$  óptima.

Tras el análisis de los apartados anteriores, se presenta un resumen de las diferentes relaciones para determinar la mejor relación entre los diferentes reactivos.

**Tabla 8.3.** Resumen del análisis efectuado en el apartado 8.1.3.3.

		$O_2/CH_4$	$CO_2/CH_4$	$H_2O/CH_4$
Producción de calor	Mínimo	0.537	-	-
	Máximo	-	-	-
Relación $H_2/CO$		-	0.4	0.6
Caudal $H_2+CO$	Mínimo	0	-	-
	Máximo	1	-	-

La relación  $O_2/CH_4$  estará comprendida entre 0.537-1 puesto que es muy importante la producción de calor y la producción de gas de síntesis al mismo tiempo.

Las relaciones  $CO_2/CH_4$  y  $H_2O/CH_4$  se fijarán en función de la relación  $H_2/CO$  que se quiera.

Para alcanzar la relación de  $H_2/CO$  de 2, se puede fijar la de  $CO_2/CH_4$  y, como se ha explicado en la introducción del apartado 8.1.3, los moles de  $H_2O$  serán el doble que los de  $CO_2$ , o al revés, se pueden fijar los de  $H_2O$  y los de  $CO_2$  serán la mitad.

Por tanto, se tienen dos opciones:

- 1) Fijar la relación  $CO_2/CH_4=0.4$  y la relación  $H_2O/CH_4$  será por tanto 0.8.
- 2) Fijar la relación  $H_2O/CH_4=0.6$  y la relación  $CO_2/CH_4$  será 0.3.

A continuación se muestra en la *Tabla 8.4* las opciones existentes para el proceso.

**Tabla 8.4.** Resumen de las dos opciones existentes.

Caudal molar (mol/h)			
$CH_4$	$CO_2$	$H_2O$	$O_2$
1	0.3	0.6	0.54-1
1	0.4	0.8	0.54-1

Puede observarse que los datos de  $CO_2$  y  $H_2O$  propuestos, coinciden con los mostrados de algunas referencias bibliográficas en el apartado 8.1.3. La cantidad de  $O_2$  es diferente, debido a que en este proceso es un requisito adicional la producción de energía en el reactor.

Los parámetros que se fijarán para la simulación y diseño del proceso estableciendo un compromiso entre producción de energía y producción de gas de síntesis son:  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1;0.4:0.8:0.75$ .

### 8.1.4. Estudio del área de membrana

El objetivo de este análisis es obtener el área de membrana necesaria a implementar en el módulo según la difusión de oxígeno requerida.

#### 8.1.4.1. Validación del modelo de membrana

En la *Tabla 8.6* se muestran los valores de difusión de oxígeno calculados tanto para el programa CHEMCAD como MATHCAD para valores determinados de área de membrana, así como el error cometido en los resultados al implementar el modelo en un programa u otro.

La validación se ha hecho con las siguientes condiciones de entrada y operación de la membrana.

**Tabla 8.5.** Resumen de las condiciones de entrada para la validación del modelo.

Corriente de aire (1)			Corriente de gas de arrastre (2)			Membrana
$m_{1e}$ (kmol/h)	$x_{A1e}$	$p_{t1}$ (bar)	$m_{2e}$ (kmol/h)	$x_{A2e}$	$p_{t2}$ (bar)	Temperatura operación (°C)
66.9235	0.21	15	8.9231	0.01	1.5	850

**Tabla 8.6.** Resumen de los valores de oxígeno difundido en la membrana en función del área de ésta.

A (m <sup>2</sup> )	$n_{O_2}$ difundido Chemcad (kmol/h)	$n_{O_2}$ difundido Mathcad (kmol/h)	Error (%)
25	3.6870	3.6850	0.0543
50	5.5983	5.5950	0.0590
75	7.3323	7.3280	0.0587
100	8.9016	8.8960	0.0629
125	10.2901	10.2800	0.0982
150	11.4612	11.4560	0.0454
175	12.3672	12.3630	0.0340
200	12.9831	12.9800	0.0239
225	13.3551	13.3530	0.0157
250	13.5745	13.5730	0.0111
300	13.7870	13.7860	0.0073
400	13.9199	13.9200	0.0007
500	13.9600	13.9600	0.0000

El error cometido al implementar el modelo de la membrana en los dos programas utilizados es considerablemente pequeño, por lo que el área de membrana necesaria se calculará con el

programa MATHCAD debido a la posibilidad de realizar gráficas de evolución de los moles difundidos frente al área de membrana de una manera sencilla y directa.

#### 8.1.4.2. Determinación del área de membrana en MATHCAD

Se ha comprobado en el apartado 8.1.4.1 que se puede trabajar con el modelo implementado en los dos programas indistintamente puesto que el error es totalmente despreciable.

Al ser más sencillo obtener el área de membrana con el programa MATHCAD, se calculará de esta manera y con las condiciones óptimas del apartado anterior utilizadas en la simulación. El archivo completo se recoge en el Anexo A.

En este apartado se pretende obtener una correlación entre el caudal molar de metano alimentado al proceso y el área de membrana necesaria para la separación de oxígeno.

Para ello, en primer lugar se calcularán el caudal de oxígeno necesario por cada mol/h de metano introducido. A continuación, se establecerá la misma relación con el caudal de aire a introducir por cada mol/h de metano.

Finalmente, se construirá una gráfica (Figura 8.24) donde se muestre la relación que existe entre el caudal molar de metano y el área de membrana.

Esto permitirá conocer qué área de membrana se necesita dado el caudal de alimentación de metano.

Como se necesitan introducir 0.75 mol/h de oxígeno en el reactor por cada mol/h de CH<sub>4</sub> y el rendimiento de separación de la membrana es del 75%, se han de introducir:

$$n_{O_2s} = \eta \cdot n_{O_2e} \quad (9)$$

$$n_{O_2 \text{ entrada membrana}} = \frac{n_{O_2 \text{ salida memb}}}{\eta} = \frac{0.75}{0.75} = 1 \text{ mol } O_2/h$$

Por tanto, serán necesarios:

$$n_{O_2e} = n_{\text{aire}} \cdot x_{O_2 \text{ aire}} \quad (10)$$

$$n_{\text{aire}} = \frac{n_{O_2e}}{x_{O_2 \text{ aire}}} = \frac{1}{0.21} = 4.76 \text{ mol aire/h}$$

Los caudales de oxígeno y aire calculados según las ecuaciones 9 y 10 están referidos a un caudal de metano de 1 mol/h.

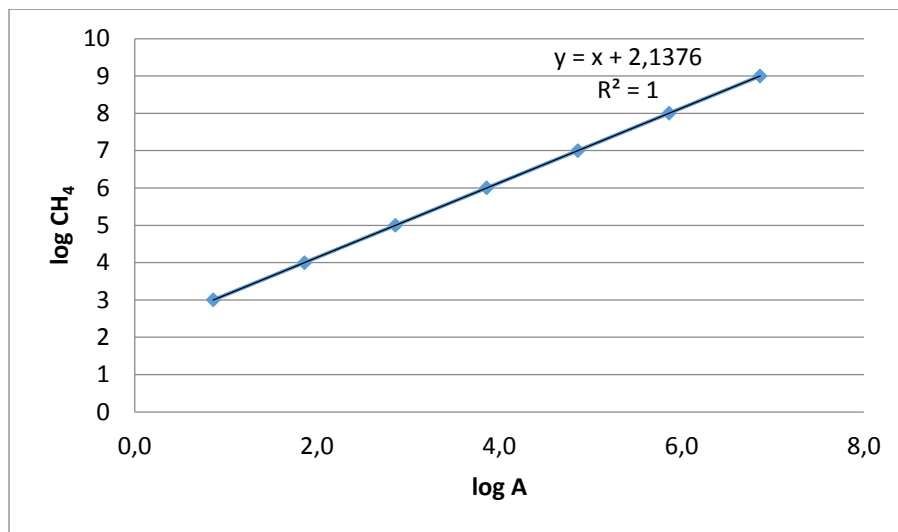
En la Figura 8.24 se ha representado el logaritmo en base 10 del caudal molar de metano frente al logaritmo decimal del área de membrana necesaria para conseguir 0.75 mol O<sub>2</sub> en el permeado por cada mol de CH<sub>4</sub> alimentado en el reactor.

Los resultados utilizados para la construcción de la *Figura 8.24* han sido obtenidos mediante el programa MATHCAD.

Como las relaciones utilizadas entre los componentes son  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:0.4:0.8:0.75$ , y el gas de arrastre está formado por  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , el caudal de gas de arrastre será 1.2 mol/h de gas de arrastre por cada mol/h de metano. El oxígeno es directamente 0.75 por cada mol de metano introducido.

**Tabla 8.7.** Valores utilizados para la construcción de la *Figura 8.24* *Error! No se encuentra el origen de la referencia.*

Caudal molar (mol/h)					
$\text{CH}_4$	Gas arrastre	$\text{O}_2$	A (m <sup>2</sup> )	log (CH <sub>4</sub> )	log(A)
1.00E+03	1.20E+03	7.50E+02	7.285	3	0.862
1.00E+04	1.20E+04	7.50E+03	72.85	4	1.862
1.00E+05	1.20E+05	7.50E+04	728.5	5	2.862
1.00E+06	1.20E+06	7.50E+05	7285	6	3.862
1.00E+07	1.20E+07	7.50E+06	72850	7	4.862
1.00E+08	1.20E+08	7.50E+07	728500	8	5.862
1.00E+09	1.20E+09	7.50E+08	7285000	9	6.862



**Figura 8.24.** Representación del logaritmo decimal del caudal molar de  $\text{CH}_4$  alimentado en el reactor frente al logaritmo decimal del área de membrana.

De la *Figura 8.24* se deduce que la relación entre ambas variables logarítmicas es totalmente lineal por lo que, conocido el caudal de metano a alimentar el área de membrana se puede extrapolar fácilmente con la ecuación mostrada en la dicha figura.

$$\log(n_{\text{CH}_4}) = \log(A) + 2.1376 \quad (11)$$

Siendo  $n_{\text{CH}_4}$  el caudal molar de metano en unidades mol/h y A el área de membrana en m<sup>2</sup>.

## 9. DISEÑO DEL PROCESO

El objetivo de este apartado es diseñar y simular el proceso de tri-reformado del metano según los datos obtenidos en apartados anteriores y que se resumen en:

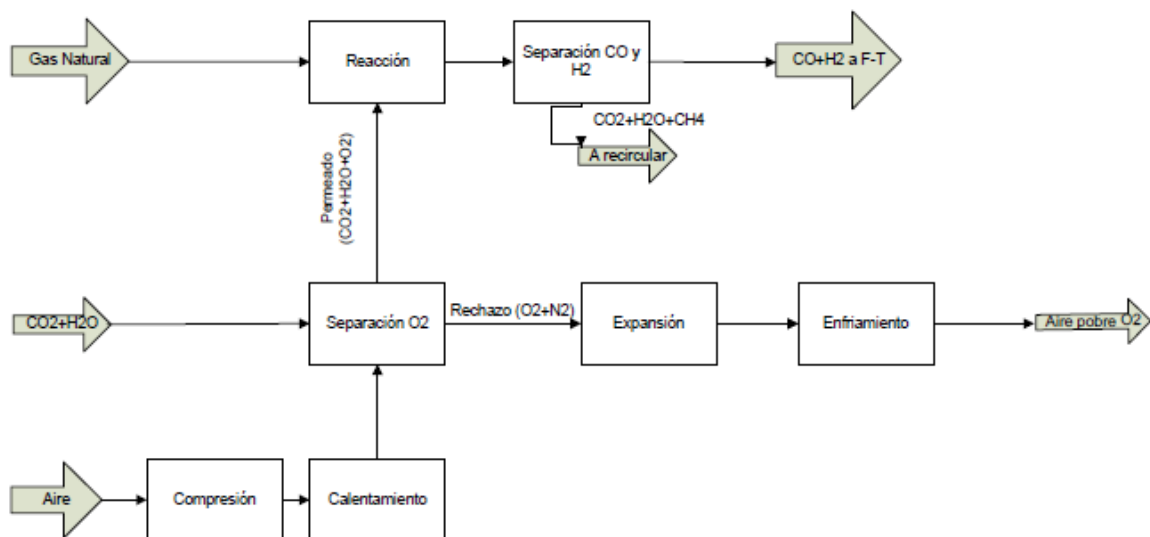
**Tabla 9.1.** Resumen de los parámetros de funcionamiento obtenidos.

Caudal molar (mol/h)				Temperatura (°C)		Presión (bar)		
CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	Gasificador	Membrana	Gasificador	Aire	Gas de arrastre
1	0.4	0.8	0.75	800	850	1	15	1

El proceso parte del esquema mostrado en la *Figura 9.1*, donde el gas natural es mezclado con la corriente de permeado de la membrana compuesta por CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>, para reaccionar en el reactor produciendo gas de síntesis como producto final. A la salida del reactor el gas de síntesis se separa del resto de componentes y pasaría a la siguiente etapa de síntesis mediante Fischer-Tropsch.

El O<sub>2</sub> es producido en la unidad de separación, que es una unidad de membrana. Para que la separación se produzca, se introduce en la membrana una corriente de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O como corriente de gas de arrastre y la corriente de aire comprimida y precalentada a las condiciones de funcionamiento de la membrana.

La corriente de aire empobrecido denominada rechazo, se somete a un proceso de recuperación de la energía que contiene en una etapa de expansión y enfriamiento.



**Figura 9.1.** Diagrama de bloques de las etapas principales del proceso a simular. Obtenido con Visio.

Como se ha mostrado en apartados anteriores, únicamente es necesario fijar la cantidad de gas natural a introducir para conocer la cantidad necesaria del resto de componentes, debido a que todos los datos anteriores se han obtenido por mol de metano.

Como el gas de síntesis producido se quiere utilizar para la síntesis de hidrocarburos líquidos según el proceso Fischer-Tropsch, se utilizará un dato de alimentación de una planta real para simular el proceso.

La planta de la cual se obtendrá el dato de gas natural a introducir se conoce como Oryx GTL y se encuentra en la Ciudad Industrial de Ras Laffan (RLIC) a 75 km al norte de la capital de Catar, Doha. La elección de esta planta se justifica en base a que es una planta con una capacidad media de producción, por lo que se ha creído conveniente utilizar un tipo medio de instalación.

Esta planta es capaz de procesar 9.3 millones de m<sup>3</sup>/d de gas natural para producir 34000 bbl/d de líquidos (24000 bbl/d de diésel GTL, 9000 bbl/d de nafta y 1000 bbl/d de gas licuado del petróleo) [64]. Se sabe que 9.3 millones de m<sup>3</sup>/d de gas natural corresponden a 17288.57 kmol/h de CH<sub>4</sub>.

Como principal simplificación en el diseño del proceso, se supondrá que el único componente del gas natural es el metano.

Por tanto, a continuación se muestra en una tabla resumen (*Tabla 9.2*) las cantidades de los demás componentes según las relaciones mostradas en la *Tabla 9.1*.

El caudal molar de aire se ha obtenido con el rendimiento de separación de oxígeno de la membrana del 75%, según se ha mostrado en el *apartado 8.1.4*.

**Tabla 9.2.** Resumen de los caudales molares de los componentes del proceso.

Caudal molar (mol/h)					
CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Gas arrastre	O <sub>2</sub>	Aire
1.73E+07	6.92E+06	1.38E+07	2.07E+07	1.30E+07	8.23E+07



### 9.1. Diseño del área de membrana

Tomando un caudal de metano de  $1.73 \cdot 10^7$  mol/h, se diseñará el área de membrana necesaria para el aporte de oxígeno mostrado en la *Tabla 9.2*.

El área de membrana puede calcularse directamente una vez se ha fijado la cantidad de metano a introducir, según la *ecuación 11*.

$$\log(1.73 \cdot 10^7) = \log(A) + 2.1376$$

Por tanto, despejando el área:

$$A = 1.26 \cdot 10^5 \text{ m}^2$$

En el *Anexo A* se muestra el área de membrana calculada con el programa MATHCAD para lograr obtener un caudal molar de oxígeno de  $1.3 \cdot 10^7$  mol/h.

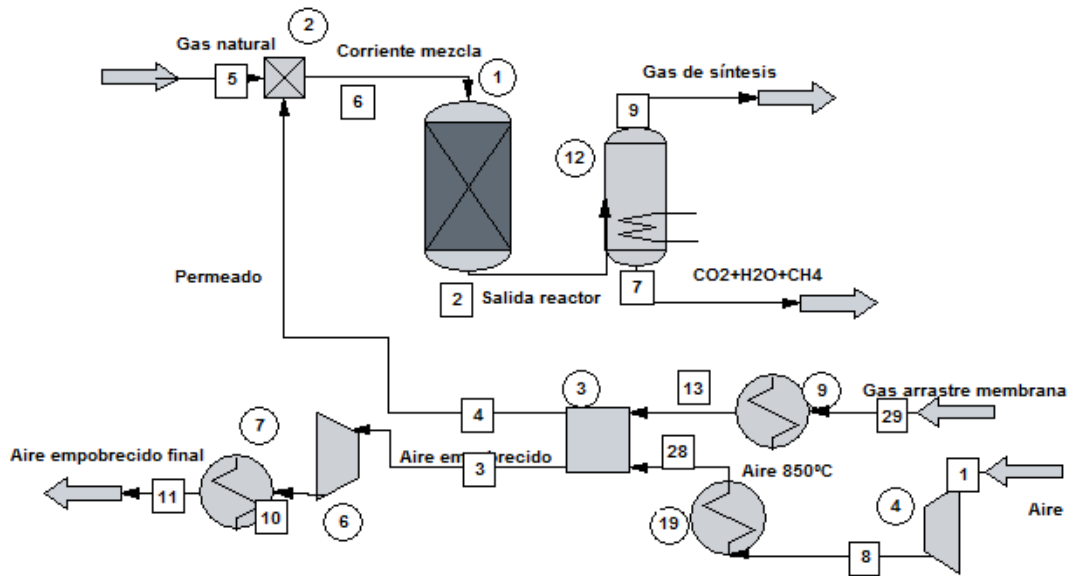
Este valor es superior al calculado por extrapolación debido probablemente a la eliminación de ciertos decimales en el cálculo.

Por tanto, se tomará como área de diseño los **126500 m<sup>2</sup>** calculados en el *Anexo A*.

Esta área es el área total de membrana que se necesita para obtener  $1.3 \cdot 10^7$  mol/h y no se considera ninguna configuración de la membrana ni significa que se utilice una única unidad de membrana. En la práctica, puede que el área se fragmente en varias unidades de manera que cada unidad aporte una parte del oxígeno que se necesita obtener.

## 9.2. Simulación del proceso base

Una vez determinada el área de membrana y los caudales de alimentación del proceso, puede simularse el proceso de obtención de gas de síntesis en CHEMCAD. En la *Figura 9.2* se muestra un esquema simplificado del proceso.



**Figura 9.2.** Simulación del esquema base en CHEMCAD.

En la *Figura 9.2* se muestra el esquema base de simulación compuesto por las siguientes unidades y corrientes.

- **Corriente de gas natural:** corresponde a la corriente 5 y está compuesta únicamente por metano a 25 °C y 1 bar de presión. Se conduce a un mezclador puesto que el reactor únicamente posee una entrada.
- **Corriente de gas de arrastre:** corresponde a la corriente 29 y está formado por H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> se introduce en la membrana a la temperatura de funcionamiento de ésta (850 °C) y 1 bar de presión.
- **Corriente de aire:** el aire en condiciones de 25 °C y 1 bar, formado por el 21% de O<sub>2</sub> y el 79% de N<sub>2</sub> (corriente 1), se introduce en un compresor (unidad 4) para elevar la presión hasta los 15 bar necesarios para la difusión del oxígeno. Seguidamente, se somete a un intercambio de calor (unidad 19) para aumentar su temperatura hasta los 850 °C. A continuación, se introduce en la membrana (unidad 3).
- **Corriente de permeado:** corresponde a la corriente 4 y está formada por el O<sub>2</sub> difundido en la membrana y el gas de arrastre introducido en la corriente 7 en la membrana, formado por H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. La corriente de permeado está a 850 °C y 1 bar de presión.

- **Corriente de rechazo:** corresponde a la corriente 3 y está constituida por el nitrógeno del aire y el oxígeno no difundido. También se denomina aire empobrecido, como se muestra en la *Figura 9.2*. El aire empobrecido abandona la unidad de membrana (unidad 3) a 850 °C y 15 bar de presión.
- **Corriente de mezcla:** la corriente de mezcla a la salida del mezclador (unidad 2) está formada por el metano introducido en la corriente 5 y el permeado (corriente 4). Se conduce al reactor (unidad 1).
- **Corriente 2:** esta corriente es la corriente de salida del reactor y está formada por el gas de síntesis ( $H_2$  y  $CO$ ),  $H_2O$  y  $CO_2$  y el  $CH_4$  que no haya reaccionado. Esta corriente abandona el reactor a 800 °C y 1 bar de presión y se conduce a una unidad de separación donde se obtendrá la corriente de gas de síntesis pura y el resto de componentes en otra corriente.
- **Corriente 9:** corresponde al gas de síntesis formado en el reactor. Sus características son las mismas que la corriente 2.
- **Corriente 7:** en esta corriente se encuentra el  $CO_2$ , el  $H_2O$  y el  $CH_4$  que no ha reaccionado. Sus características son las mismas que la corriente 2.
- **Unidad 1:** esta unidad es el reactor, definido como isoterma a la temperatura de 800 °C y opera a 1 bar de presión. El reactor es un reactor de Gibbs, que minimiza la energía libre de la corriente de productos (corriente 2) obteniendo así la distribución de productos más probable a las condiciones de funcionamiento.
- **Unidad 2:** unidad de mezclado de la corriente de permeado y el gas natural.
- **Unidad 3:** unidad de membrana donde se produce la separación del  $O_2$  del aire, incorporándose a la corriente de permeado. La temperatura de operación de la membrana es de 850 °C.
- **Unidad 4:** unidad de compresión del aire hasta la presión de 15 bar, necesaria para la separación del  $O_2$  en la membrana. El rendimiento del compresor se ha definido como rendimiento politrópico con un valor de 0.82 [60].
- **Unidad 6:** unidad de expansión del aire empobrecido hasta la presión de 1 bar. El rendimiento de la turbina se ha definido como rendimiento politrópico con un valor de 0.88 [60].
- **Unidad 7:** intercambiador de calor para enfriar la corriente de aire empobrecido hasta temperatura ambiente (25 °C).

**Diseño de un proceso de oxidación basado en membranas cerámicas**

- **Unidad 9:** intercambiador de calor que precalienta la corriente de gas de arrastre de 800 °C a 850 °C. Se ha de precalentar puesto que, como se verá en el apartado de mejoras, el gas de arrastre se recirculará de la corriente de salida del reactor y ésta se encuentra a 800 °C.
- **Unidad 12:** simple unidad de separación que actúa como una caja negra separando directamente el gas de síntesis del resto de componentes.
- **Unidad 19:** intercambiador de calor cuya misión es calentar la corriente de aire hasta los 850 °C.

**Tabla 9.3.** Características de las corrientes que intervienen en la simulación. Obtenido en CHEMCAD.

Stream No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Name	Aire	Gas salida	Aire empobre	Permeado	Gas natural		Gas arrastre			CO+H2	CO2+H2O+CH4
-- Overall --											
Molar flow kmol/h	82300.0000	72543.1411	69327.8091	33692.1963	17286.5740	50980.7703	20720.0002	82300.0000	82300.0000	43124.7418	29418.3976
Mass flow kg/h	2374424.9688	1245598.4407	1959327.6224	968254.0000	277360.5929	1245614.0896	553156.1787	2374424.9688	2374424.9688	455358.0000	790241.0000
Temp C	25.0000	800.0000	850.0000	850.0000	25.0000	527.5766	850.0000	444.4024	850.0000	800.0000	800.0000
Pres bar	1.0000	1.0000	15.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	15.0000	15.0000	1.0000	1.0000
Vapor mole fraction	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Enth MJ/h	-544.23	-8.2597E+006	1.7945E+006	-5.0215E+006	-1.2943E+006	-6.3158E+006	-5.3572E+006	1.0390E+006	2.1303E+006	-5.6175E+005	-7.6980E+006
Actual vol m3/h	2039687.4770	6473223.4287	433373.1965	3146390.3900	427781.8652	3394066.9735	1934796.1157	329268.9718	514409.1588	3848232.7207	2624684.6595
Std liq m3/h	2744.4157	2212.6994	2376.2580	985.0233	924.5365	1909.5598	616.8656	2744.4157	2744.4157	1329.4683	853.2311
Std vap 0 C m3/h	1844643.0916	1628956.3895	1553888.9955	755164.9917	387499.9900	1142664.9533	464410.7823	1844643.0916	1844643.0916	966582.7592	659373.5737
-- Vapor only --											
Z factor	0.9999	1.0002	1.0042	1.0002	0.9983	1.0001	1.0001	1.0060	1.0041	1.0002	1.0001
Component mole %											
Carbon Dioxide	0.000000	13.804008	0.000000	20.538880	0.000000	13.573745	33.397684	0.000000	0.000000	0.000000	34.039453
Oxygen	21.000001	0.000000	6.218001	38.502076	0.000000	25.445271	0.000000	21.000001	21.000001	0.000000	0.000000
Water	0.000000	26.719612	0.000000	40.959039	0.000000	27.069032	66.602319	0.000000	0.000000	0.000000	65.888178
Hydrogen	0.000000	39.909109	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	67.133904	0.000000
Methane	0.000000	0.029349	0.000000	0.000000	100.000000	33.911952	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.072372
Carbon Monoxide	0.000000	19.537921	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	32.866102	0.000000
Nitrogen	79.000002	0.000000	93.781996	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	79.000002	79.000002	0.000000	0.000000
Carbon	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

**Tabla 9.4.** Resultado del calor desprendido en el gasificador tras la simulación. Obtenido en CHEMCAD.

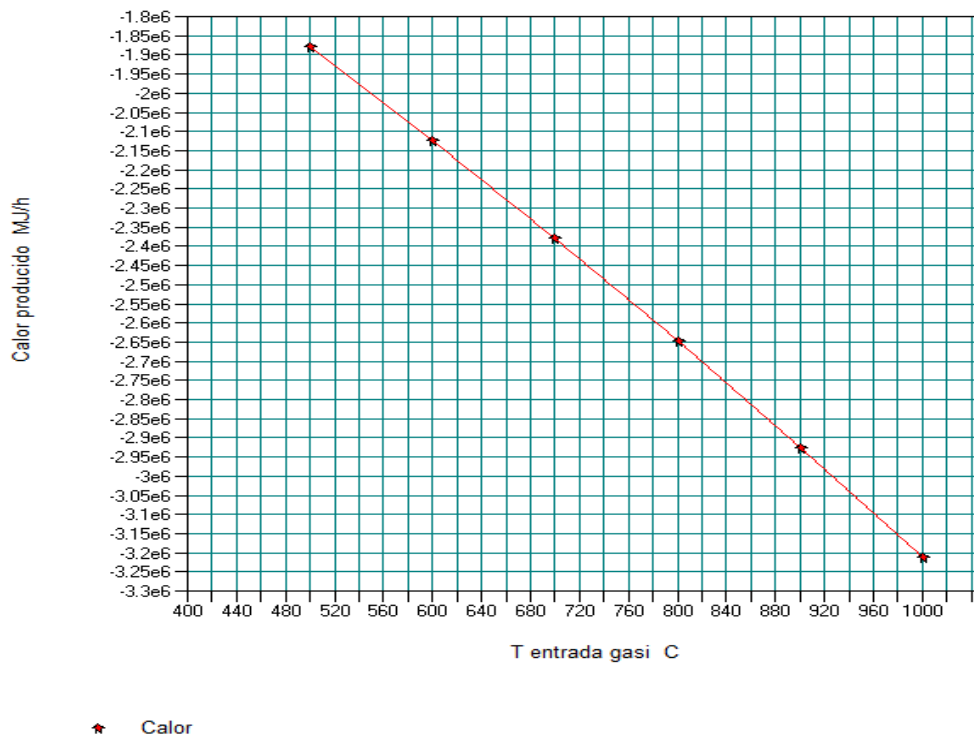
Equip. No.	1
Name	
Thermal mode	2
Reaction Phase	1
Temperature C	800.0000
Heat duty MJ/h	-1.9439e+006
Overall Heat of Rxn (MJ/h)	-2.8418e+006
Solid Component	8

### 9.3. Mejoras del proceso

En este apartado se analizarán a nivel teórico las posibles mejoras a implementar en el proceso base, mostrado en el apartado anterior.

#### 9.3.1. Pre calentamiento del gas natural

El gas natural es introducido en el proceso a 25 °C y a 1 bar de presión, por lo que aumentar la temperatura a la que entra el gas natural puede ser una posible mejora en la energía producida en el gasificador, ya que se necesitará gastar una menor cantidad de energía si la corriente de entrada está a la temperatura de funcionamiento del reactor.



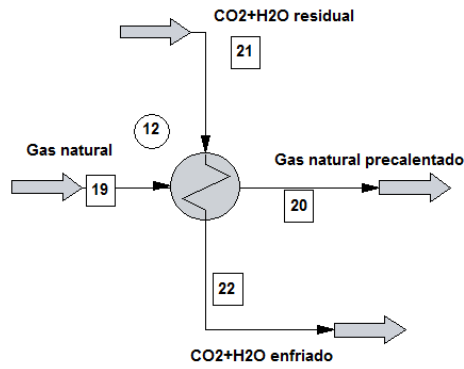
**Figura 9.3.** Representación del calor producido en el gasificador frente a la temperatura de la corriente de entrada al gasificador. Obtenida con CHEMCAD.

Observando la *Figura 9.3* se observa un considerable aumento de la energía producida en el gasificador al precalentar la corriente de gas natural.

A continuación se muestra como se podría precalentar la corriente de gas natural utilizando el calor residual de la corriente de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O una vez se haya recuperado la cantidad de estos componentes para constituir el gas de arrastre de la membrana.

Debido a la complejidad del proceso, se ha creado aparte una unidad donde se intercambiará el calor de la corriente residual de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O con el gas natural. En la *Figura 9.4* se muestra dicha simplificación.

**Diseño de un proceso de oxidación basado en membranas cerámicas**



**Figura 9.4.** Simplificación del intercambio de calor entre la corriente de gas natural y la corriente residual de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

**Tabla 9.5.** Resumen de las características de las corrientes mostradas en la *Figura 9.4.* Simplificación del intercambio de calor entre la corriente de gas natural y la corriente residual de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

Stream No.	19	21	20	22
Name	Gas natural	CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O resi	Gas natural	CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O enfr
-- Overall --				
Molar flow kmol/h	17288.5704	8677.1089	17288.5704	8677.1089
Mass flow kg/h	277360.5382	236743.0000	277360.5382	236743.0000
Temp C	25.0000	800.0000	606.0000	25.9066
Pres bar	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Vapor mole fraction	1.000	1.000	1.000	0.3590
Enth MJ/h	-1.2943E+006	-2.2918E+006	-7.7560E+005	-2.8105E+006
Actual vol m <sup>3</sup> /h	427781.7803	774169.7300	1263964.0168	77150.5938
Std liq m <sup>3</sup> /h	924.5363	265.2268	924.5363	265.2268
Std vap 0 C m <sup>3</sup> /h	387499.9050	194485.6100	387499.9050	194485.6100
-- Vapor only --				
Z factor	0.9983	1.0001	1.0003	0.9948
Component mole %				
Carbon Dioxide	0.000000	35.655445	0.000000	35.655445
Oxygen	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Water	0.000000	64.344555	0.000000	64.344555
Hydrogen	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Methane	100.000000	0.000000	100.000000	0.000000
Carbon Monoxide	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Nitrogen	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Carbon	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

**Tabla 9.6.** Características de la unidad 11 correspondiente al intercambio de calor entre las corrientes de gas natural y la residual de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

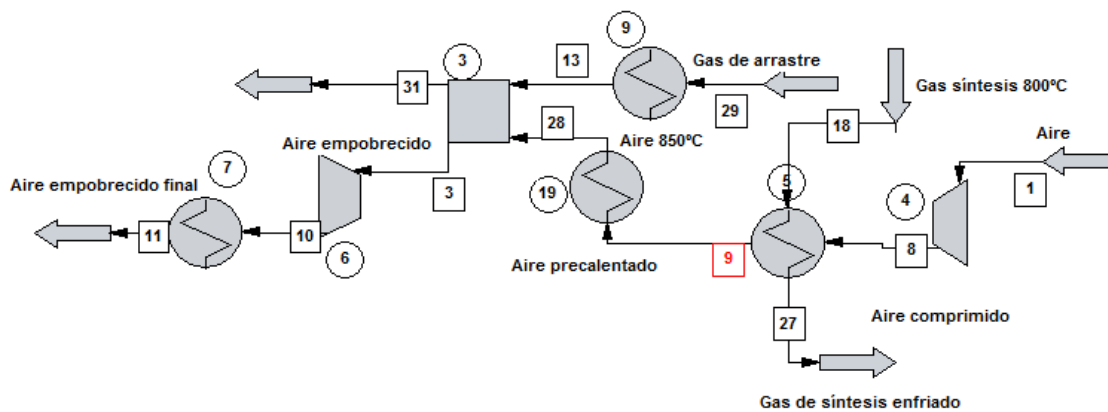
Equip. No.	12
Name	
1st Stream T Out C	606.0000
Calc Ht Duty MJ/h	518740.2813
LMTD (End points) C	35.9855
LMTD Corr Factor	1.0000
1st Stream Pout bar	1.0000
2nd Stream Pout bar	1.0000

Se ha comprobado que es posible precalentar la corriente de gas natural hasta los 606 °C utilizando el calor residual de la corriente de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O residual, mejorando la eficiencia energética del proceso al recuperar un calor residual y al producir una mayor cantidad de calor en el reactor.

### 9.3.2. Precalentamiento de la corriente de aire

Debido a la gran cantidad de calor que es necesario aportar para calentar la corriente de aire hasta los 850 °C de funcionamiento de la membrana, una posible mejora sería el aporte parcial o total de ese calor a partir de una corriente que se quiera enfriar.

A continuación se plantea la opción de precalentar la corriente de aire con la corriente de gas de síntesis pura, antes de su acondicionamiento para el proceso Fischer-Tropsch.



**Figura 9.5.** Mejora precalentando la corriente de aire con la corriente de gas de síntesis a 800 °C. Obtenido con CHEMCAD.

En este caso, se aumenta la eficiencia energética del proceso al aprovechar el calor de una corriente residual en precalentar el aire a la entrada de la membrana.

### 9.3.3. Recirculación del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O necesarios en la corriente de gas de arrastre y del CH<sub>4</sub> no convertido

Calculando la conversión del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O a la salida del reactor se comprueba que se genera más cantidad de la que entra. Esto es debido a que las reacciones del metano mostrada en la *Tabla 5.2*, aportan más cantidad de estos componentes de la que se consume en las reacciones de reformado.

Los datos de entrada y salida se han obtenido de la *Tabla 9.3*.

$$x_{CO_2}(\%) = \frac{n_{CO_2e} - n_{CO_2s}}{n_{CO_2e}} \cdot 100$$

$$x_{CO_2}(\%) = \frac{6.92 \cdot 10^6 - 10.013 \cdot 10^6}{6.92 \cdot 10^6} \cdot 100 = -44.71\%$$

$$x_{H_2O}(\%) = \frac{n_{H_2Oe} - n_{H_2Os}}{n_{H_2Oe}} \cdot 100$$

$$x_{H_2O}(\%) = \frac{13.8 \cdot 10^7 - 1.94 \cdot 10^7}{13.8 \cdot 10^7} \cdot 100 = -40.45\%$$

Por tanto, puede recircularse a la entrada de la membrana la cantidad correspondiente de H<sub>2</sub>O y de CO<sub>2</sub> que conforman el gas de arrastre.

Aunque se genere mayor cantidad de CO<sub>2</sub> de la que se introduce, se emitirá una menor cantidad finalmente que si no se introdujese CO<sub>2</sub> en el reactor.

Esto se muestra en la *Tabla 9.7*, la cual se ha construido para 1 mol de CH<sub>4</sub>, 0.75 moles de O<sub>2</sub>, 0.8 moles de H<sub>2</sub>O y 0.4 moles de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 9.7.** Resultados de la simulación de la corriente de salida de gas de síntesis sin CO<sub>2</sub> y con CO<sub>2</sub> a la entrada.

	Caudal molar (mol/h)						Q <sub>gasificador</sub> (kJ/h)
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> +CO	H <sub>2</sub> /CO	
<b>Sin CO<sub>2</sub> entrada</b>	0.3514	0.9505	1.8458	0.3514	2.1972	5.25	-117.98
<b>Con CO<sub>2</sub> entrada</b>	0.5792	1.1220	1.6755	0.8196	2.4951	2.04	-113.13

En la *Tabla 9.7* se observa que, cuando no se introduce CO<sub>2</sub> en el reactor se genera 0.3514 mol/h a la salida. A pesar de que en principio parece que en principio se genera mayor cantidad si se introduce CO<sub>2</sub>, si se tiene en cuenta que de los 0.5792 mol/h generados se recircularán al proceso 0.4 mol/h, por lo que únicamente se emitirán 0.1792 mol/h de CO<sub>2</sub>. Esto implica menores emisiones de CO<sub>2</sub> si se vuelve a introducir en el proceso.

Por otra parte, la presencia de CO<sub>2</sub> en el reactor puede utilizarse para asegurar que la corriente de gas de síntesis a la salida esté en la relación H<sub>2</sub>/CO deseada.

En lo referente al CH<sub>4</sub> no convertido, se separará del gas de síntesis para reintroducirse en el proceso.



#### 9.3.4. Recuperación de la energía contenida en las corrientes de emisión

Es necesario recuperar la mayor cantidad de energía de las corrientes que se vayan a emitir, puesto que esto supone aumentar la eficiencia energética del proceso al poder aprovechar esa energía en otros puntos del proceso.

La corriente de aire empobrecido es un claro ejemplo de recuperación energética, ya que abandona la membrana a 15 bar y 850 °C. La recuperación en esta corriente se llevará a cabo en una turbina que disminuirá la presión hasta 1 bar y un intercambiador de calor donde se enfriará la corriente hasta temperatura ambiente.

Teóricamente, la energía producida en la turbina debería ser igual a la consumida en la compresión de aire, de manera que se instalasen ambos equipos acoplados, es decir, con el mismo eje de manera que la energía consumida en un equipo sea igual a la generada en el otro. Sin embargo, CHEMCAD no dispone de esta opción por lo que los equipos se disponen como equipos independientes.

Otra corriente de la que se puede recuperar energía es la corriente de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O después de recuperar la parte correspondiente a la entrada de la membrana.

En CHEMCAD se ha representado la unidad de separación con la unidad “*component separator*”, la cual separa los componentes indicados directamente sin ningún proceso de separación real, debido a la dificultad que supone la separación del CO<sub>2</sub> por ejemplo, no siendo objeto de este TFG implementar la separación de este componente.

El agua condensada podría ser utilizada como agua de enfriamiento y el CO<sub>2</sub> puede ser separado y almacenado puesto que se obtiene puro, lo cual facilita su compresión y eliminación geológica o marina.

#### 9.3.5. Acondicionamiento del gas de síntesis

Como el objetivo final de la producción de gas de síntesis es la producción de hidrocarburos líquidos por Fischer-Tropsch, el gas compuesto por CO y H<sub>2</sub> se adaptará a la temperatura y presión necesarias para este proceso.

Al utilizarse el dato de alimentación de gas natural de la planta Oryx GTL, también se utilizarán sus condiciones para la producción por Fischer-Tropsch.

Esta planta lleva a cabo la síntesis Fischer-Tropsch a baja temperatura, lo que significa una temperatura de entre 200-250 °C y una presión de 2-6 MPa [5].

## 9.4. Consideraciones de los equipos utilizados

### 9.4.1. Equipos de compresión y expansión

Todos los equipos de compresión utilizados han sido definidos con un rendimiento politrópico del 0.82. La turbina utilizada se ha definido con un rendimiento politrópico del 0.88 [60].

### 9.4.2. Equipos de separación

En la simulación se distinguen dos tipos de equipos de separación: la membrana de separación de oxígeno y las unidades "component separator".

- **Unidades "component separator".**

Este tipo de unidades no son reales puesto que simplemente separan los componentes sin importar si esa separación puede realizarse.

En la simulación del proceso se han utilizado para separar directamente la cantidad de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O correspondiente al gas de arrastre, para separar el resto de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> de la corriente y por último para separar el CH<sub>4</sub> del CO y H<sub>2</sub> y poder recircular el CH<sub>4</sub> a la entrada del reactor, y obtener el gas de síntesis final puro.

En la práctica, la separación de H<sub>2</sub>O se llevaría a cabo por condensación, mientras que para separar el CO<sub>2</sub> sería necesario utilizar membranas.

La implementación de este tipo de unidades aumenta la complejidad del proceso, y puesto que no es objeto de este TFG implementar de manera realista la separación y purificación de CO<sub>2</sub> se ha optado por el uso de este tipo de unidades.

El comportamiento de estas unidades se ha considerado isoterma e isobara a la temperatura y presión de la corriente de entrada debido a que no son unidades reales y no tienen aplicación práctica.

- **Membrana de separación de oxígeno.**

Simular la separación del oxígeno del aire utilizando membranas cerámicas para un proceso de oxi-combustión sí era objeto de este TFG, por lo que se ha creado una nueva unidad no existente en la base de datos de CHEMCAD para poder realizar la separación.

Las condiciones de funcionamiento de la membrana son de 850 °C en toda la membrana, 1 bar de presión en la cámara de gas de arrastre y permeado y 15 bar de presión en la cámara de aire y rechazo.

Por otra parte, la membrana debe soportar caudales de aire de 82300 kmol/hr y de gas de arrastre de 20720 kmol/hr, produciendo 33692 kmol/hr y 69327 kmol/hr de permeado y rechazo respectivamente.

Además, el área de diseño de la membrana es de 126500 m<sup>2</sup>.

### 9.4.3. Reactor

Se ha utilizado un reactor de Gibbs en CHEMCAD para calcular la composición de los productos a la salida del reactor minimizando la energía libre de Gibbs de cada especie existente en el sistema de reacción.

Las especies consideradas en el sistema de reacción son: CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, C y O<sub>2</sub>. No se ha considerado el nitrógeno como posible componente de reacción, ya que en ningún momento se introduce en el reactor puesto que es un proceso de oxi-combustión.

Por otra parte, el coque (C) se selecciona como componente sólido debido a que cuando se produce en las reacciones, se deposita en el reactor.

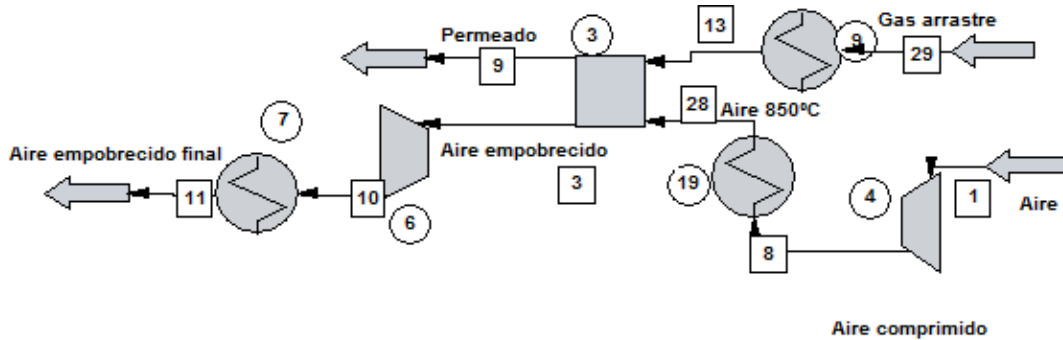
En lo referente a las condiciones de operación del reactor, la temperatura y presión de funcionamiento serán de 800 °C y 1 bar respectivamente. Además, el reactor deberá soportar un caudal molar de entrada de 51002 kmol/hr y un caudal de salida de 72604 kmol/hr.

El reactor se ha simulado como un reactor isoterma para conocer la cantidad de calor que podrá ser extraída mediante un sistema de refrigeración adecuado. Bajo las condiciones de simulación, el sistema de refrigeración asociado al reactor deberá de ser capaz de extraer  $2.4575 \cdot 10^6$  MJ/hr.





se alcanza la presión atmosférica, y en un intercambiador (unidad 7), donde se devuelve la corriente a la temperatura de 25 °C.



**Figura 9.8.** Simulación del subproceso de obtención del oxígeno en la membrana. Obtenido con CHEMCAD.

### **3. Acondicionamiento del gas de síntesis a las condiciones de presión y temperatura de Fischer-Tropsch.**

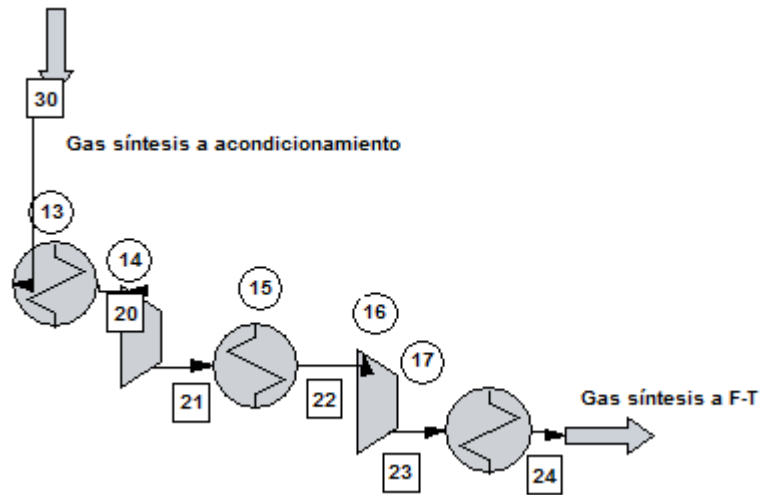
El proceso de acondicionamiento del gas de síntesis se muestra en *Figura 9.9*.

El gas de síntesis puro (corriente 30) proviene de la separación del resto de componentes vista en el punto 1.

Como se necesita alcanzar una temperatura de 200 °C y una presión de 40 bar, se realiza una compresión en dos etapas con enfriamiento intermedio para la recuperación del calor y para que no se alcancen temperaturas demasiado elevadas en las sucesivas compresiones.

La corriente 30 se encuentra a 800 °C, por lo que se enfría hasta 200 °C en la unidad 13, tras lo cual se somete a la primera compresión hasta 20 bar en la unidad 14. Las unidades 14 y 16 poseen el mismo rendimiento que el compresor utilizado en la compresión del aire, un rendimiento politrópico de 0.82.

Tras la primera compresión, el gas de síntesis se vuelve a enfriar hasta los 200 °C en la unidad 15 y se somete a la última compresión hasta los 40 bar en la unidad 16. Una vez realizada la última compresión, se enfría a la temperatura de 200 °C en la unidad 17 terminando la etapa de acondicionamiento.



**Figura 9.9.** Acondicionamiento del gas de síntesis para Fischer-Tropsch. Obtenido con CHEMCAD.

La descripción de los equipos utilizados y de las características de funcionamiento serán descritas a continuación.





## 10. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones extraídas tras la elaboración del Trabajo Final de Grado se muestran a continuación.

En primer lugar, se ha llevado a cabo una revisión completa de la literatura existente sobre los procesos de reformado del metano y los procesos para la producción de oxígeno ultra puro. De esta manera, el proceso de reformado tratado corresponde al tri-reformado del metano, y como principales ventajas se destacan:

- La utilización del  $\text{CO}_2$  en la reacción disminuyendo así, como se ha comprobado, las emisiones de gases de efecto invernadero producidas.
- Capacidad de variación de la calidad del gas de síntesis (relación de  $\text{H}_2/\text{CO}$  requerida) modificando la relación de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  introducida. Así, para la relación de  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 2:1, necesaria para Fischer-Tropsch, se necesita una relación de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  de 2:1 también.
- Utilizar  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$  en el proceso puede reducir considerablemente o eliminar la formación de coque en el reactor, evitando problemas en la desactivación catalítica de los catalizadores en la aplicación industrial del proceso.
- Por otra parte, al producir la combustión de parte del metano con oxígeno en el reactor, se produce una gran cantidad de calor por lo que el proceso resulta autotérmico. Esto significa que no se requiere el aporte externo de calor, si no que se genera calor suficiente para llevar a cabo las reacciones y además, la producción de calor para otros puntos del proceso.
- En definitiva, el tri-reformado del metano es un proceso flexible debido a que modificando la cantidad en la que se introducen el  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ , puede obtenerse gas de síntesis de diferente calidad y cantidad, y diferentes producciones de energía en el reactor.

En segundo lugar, ha sido necesario el desarrollo e implementación en CHEMCAD del modelo de comportamiento de una membrana cerámica en configuración *4-end* para la separación del oxígeno del aire, puesto que no es una unidad que se disponga por defecto en el simulador.

El modelo se ha desarrollado en base a la ecuación de Wagner para la difusión del oxígeno, y la similitud que existe entre la ecuación que evalúa los moles difundidos de oxígeno, y la ecuación de transmisión de calor. Al desarrollar las ecuaciones anteriores, se ha llegado a una expresión mediante la cual se pueden calcular los moles de oxígeno difundidos de forma iterativa.

Para comprobar la correcta introducción del modelo en el simulador, se llevó a cabo una comparación con el modelo implementado en el programa MATHAD, comprobando de esta manera que el modelo era correcto.

Al realizar el diseño básico del proceso, ha sido necesario un análisis termodinámico del reactor para analizar el efecto de la temperatura y la presión en las diferentes reacciones que tenían lugar, llegando a optimizar empíricamente estos valores. Además, se ha obtenido la relación óptima entre los diferentes componentes involucrados en las reacciones de reformado, estableciendo un compromiso entre la cantidad de gas de síntesis y la energía producida en el reactor. Los valores optimizados empíricamente se recogen a continuación:

- Temperatura: 800 °C
- Presión: 1 bar
- CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:O<sub>2</sub> : 1:0.4:0.8:0.75

Estos valores han sido comparados con algunos datos bibliográficos existentes, obteniéndose valores similares a los que algunos autores proponen. Este hecho, demuestra la viabilidad técnica del proceso de tri-reformado.

Una vez fijadas las relaciones óptimas, se ha podido realizar la simulación del proceso industrial utilizando un caudal de alimentación de gas natural de una planta real para la producción de hidrocarburos líquidos por Fischer-Tropsch.

Una vez simulado el proceso con el caudal de alimentación industrial, se realizaron las siguientes mejoras:

- Recuperación de calor residual: se ha logrado aprovechar el calor residual de algunas corrientes para precalentar el gas natural o el aire, mejorando así la eficiencia energética y disminuyendo el aporte de calor externo.
- Recirculación: se ha recirculado el metano no convertido para evitar pérdidas de materia prima en el proceso, así como parte del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O generados en el reactor para actuar como gas de arrastre en la membrana y poder separar el oxígeno contenido en el aire.
- Recuperación de la energía en las corrientes de emisión: se ha intentado que las corrientes de emisión se encontrasen a temperatura ambiente y presión atmosférica, para así recuperar la máxima cantidad de energía contenida en estas corrientes residuales.
- Acondicionamiento: se ha acondicionado la corriente de gas de síntesis obtenida a las condiciones de presión y temperatura que se requieren en la síntesis de hidrocarburos líquidos por Fischer-Tropsch.

Por último, destacar la importancia medioambiental de los procesos de oxidación que utilizan oxígeno ultrapuro en lugar de aire, puesto que, al no introducir nitrógeno en el reactor no se producen emisiones de NO<sub>x</sub>. Además, en este tipo de procesos se obtiene la corriente residual de CO<sub>2</sub> con una alta pureza lo que confiere una gran facilidad para su presurización y posterior almacenamiento geológico o marino, reduciendo o eliminando las emisiones de gases de efecto invernadero del proceso. A este hecho se le añaden los beneficios medioambientales de la

utilización de gas natural como materia prima, ya que es el combustible que menos emisiones de CO<sub>2</sub> produce y, debido a su composición, es también el que menos emisiones de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> y partículas produce. Todo esto conlleva una reducción de las emisiones en general, y en particular de gases de efecto invernadero, que tratados internacionales como el Protocolo de Kioto regulan.



## 11. BIBLIOGRAFÍA

1. A. Hoek, The Shell GTL process: Towards a World Scale Project in Qatar: the Pearl Project (2006).
2. Gasification: An Investment In Our energy Future, Gasification Technologies Council.
3. P. Gangadharan, K.C. Kanchi, H.H. Lou, Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane, Chem. Eng. Res. Design 90 (2012) 1956-1968.
4. C. Higman, Gasification Technologies Conference. (October 16,2013).
5. Rojas, Sergio., Ojeda, Manuel., Herranz, Tirma., Pérez-Alonso, J. Pérez., González, Juan M., Ladera, Rosa., Fierro, José L.G., Producción de combustibles líquidos sintéticos, Anales de la Real Sociedad Española de Química, ISSN 1575-3417, Nº. 1, 2011 , págs. 69-75 (2011).
6. O.L. Eliseev, Gas-to-Liquid Technologies 79 (2009) 2509-2519.
7. gasNatural y Comunidad de Madrid, El gas natural: el recorrido de la energía, 2002.
8. 2014.
9. enagas, Calidad del gas 2014.
10. J. Puertas Agudo, Las aportaciones de las tecnologías del gas natural al cambio climático (2008).
11. B. Li, H. Li, W. Weng, Q. Zhang, C. Huang, H. Wan, Synthesis gas production from partial oxidation of methane over highly dispersed Pd/SiO<sub>2</sub> catalyst, Fuel 103 (2013) 1032-1038.
12. R.A. Dagle, J.A. Lizarazo-Adarme, V. Lebarbier Dagle, M.J. Gray, J.F. White, D.L. King, D.R. Palo, Syngas conversion to gasoline-range hydrocarbons over Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZSM-5 composite catalyst system, Fuel Process Technol 123 (2014) 65-74.
13. D.A. Wood, C. Nwaoha, B.F. Towler, Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas, Journal of Natural Gas Science and Engineering 9 (2012) 196-208.

14. A.A. Forghani, H. Elekaei, M.R. Rahimpour, Enhancement of gasoline production in a novel hydrogen-permselective membrane reactor in Fischer–Tropsch synthesis of GTL technology, *Int J Hydrogen Energy* 34 (2009) 3965-3976.
15. O.P.R. van Vliet, A.P.C. Faaij, W.C. Turkenburg, Fischer–Tropsch diesel production in a well-to-wheel perspective: A carbon, energy flow and cost analysis, *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 855-876.
16. J. Ellepola, N. Thijssen, J. Grievink, G. Baak, A. Avhale, J. van Schijndel, Development of a synthesis tool for Gas-To-Liquid complexes, *Comput. Chem. Eng.* 42 (2012) 2-14.
17. M. Sudiro, A. Bertucco, Production of synthetic gasoline and diesel fuel by alternative processes using natural gas and coal: Process simulation and optimization, *Energy* 34 (2009) 2206-2214.
18. R.M. Smith, *New Developments in Gas to Liquids Technologies* (2004).
19. J. Kirkinen, S. Soimakallio, T. Mäkinen, I. Savolainen, Greenhouse impact assessment of peat-based Fischer–Tropsch diesel life-cycle, *Energy Policy* 38 (2010) 301-311.
20. Stop CO2 Euskadi, Resumen del Protocolo de Kioto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático.
21. Foro nuclear, *Energía 2013* (2014).
22. C. Song, W. Pan, Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H<sub>2</sub>/CO ratios, *Catalysis Today* 98 (2004) 463-484.
23. P. Samuel, GTL Technology - Challenges and Opportunities in Catalysis, *Bulletin of the Catalysis society of India* 2 (2003) 82-99 (2003).
24. D.J. Wilhelm, D.R. Simbeck, A.D. Karp, R.L. Dickenson, Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook, *Fuel Process Technol* 71 (2001) 139-148.
25. J. Ellepola, N. Thijssen, J. Grievink, G. Baak, A. Avhale, J. van Schijndel, Development of a synthesis tool for Gas-To-Liquid complexes, *Comput. Chem. Eng.* 42 (2012) 2-14.

26. M.K. Nikoo, N.A.S. Amin, Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation, *Fuel Process Technol* 92 (2011) 678-691.
27. M. Ortiz Navarro, REFORMADO DE METANO CON TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO -CHEMICAL-LOOPING REFORMING- (Septiembre de 2011).
28. W. Chen, CO<sub>2</sub> conversion for syngas production in methane catalytic partial oxidation, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 5 (2014) 1-9.
29. R. Shang, X. Guo, S. Mu, Y. Wang, G. Jin, H. Kosslick, A. Schulz, X. Guo, Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts, *Int J Hydrogen Energy* 36 (2011) 4900-4907.
30. M.A. Ocsachoque, Desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis. (2012).
31. J.A. Liu, Kinetics, catalysis and mechanism of methane steam reforming (January 3, 2006).
32. D. Li, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals, *Applied Catalysis A: General* 408 (2011) 1-24.
33. B. Christian Enger, R. Lødeng, A. Holmen, A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts, *Applied Catalysis A: General* 346 (2008) 1-27.
34. Leonardo J. L. Maciel, Aleksándros E. Á. M. de Souza, Valderio O. Cavalcanti-Filho, Augusto Knoechelmann, Cesar A. M. de Abreu, Kinetic evaluation of the tri-reforming process of methane for syngas production (2010) 407-416.
35. A.R. Smith, J. Klosek, A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes, *Fuel Process Technol* 70 (2001) 115-134.
36. J. Tranier, R. Dubettier, A. Darde, N. Perrin, Air separation, flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems, *Energy Procedia* 4 (2011) 966-971.
37. Y. Zhu, S. Legg, C.D. Laird, Optimal operation of cryogenic air separation systems with demand uncertainty and contractual obligations, *Chemical Engineering Science* 66 (2011) 953-963.

38. W.J. Koros, R. Mahajan, Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?, *J. Membr. Sci.* 175 (2000) 181-196.
39. Anheden, M. Yan, Jinying De Smedt, G., Denitrogenation (or Oxyfuel concepts). Capture par oxy-combustion., *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, Vol. 60 (2005), No. 3, pp. 485-495.
40. X. Zhu, S. Sun, Y. He, Y. Cong, W. Yang, New concept on air separation, *J. Membr. Sci.* 323 (2008) 221-224.
41. H. Stadler, F. Beggel, M. Habermehl, B. Persigehl, R. Kneer, M. Modigell, P. Jeschke, Oxyfuel coal combustion by efficient integration of oxygen transport membranes, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011) 7-15.
42. R.M. Thorogood, Developments in air separation, *Gas Separation & Purification* 5 (1991) 83-94.
43. Wang, H. Werth, S. Schiestel, T. Caro, J., Perovskite hollow-fibre membranes for the production of oxygen-enriched air. (2005).
44. Zhu, W. Han, W. Xiong, G. Yang, W., Mixed reforming of heptane to syngas in the  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membrane reactor., *Catal. Today* 104 (2005) 149.
45. C.M. Weber M., Thermodynamische Modellrechnungen zum OXYCOAL-AC-Prozess, VDI-Berichte Nr. 1988, 2007, 9.503. (2007).
46. H.C. Kass T.U., 0.5 MW<sub>th</sub> Cycloid Fired Test Rig , 2nd Young Researches Forum Chalmers University, Germany (2008).
47. S. Engels, T. Markus, M. Modigell, L. Singheiser, Oxygen permeation and stability investigations on MIEC membrane materials under operating conditions for power plant processes, *J. Membr. Sci.* 370 (2011) 58-69.
48. J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenber, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 13-41.
49. H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf, Chapter 10 Dense ceramic membranes for oxygen separation, in: *Membrane Science and Technology*, Elsevier, pp. 435-528.



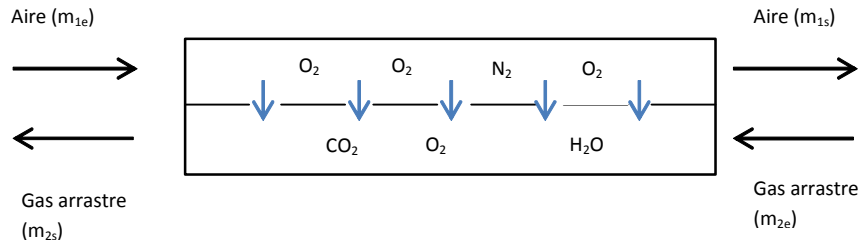
50. S.P.S.C. Badwal F.T., Ceramic membrane technologies for oxygen separation , Adv. Mater. 13 (12-13) 993 (2001).
51. J. García, J.M. Serra, Aplicación de membranas cerámicas en procesos energéticos. (2013).
52. S.S. Hashim, A.R. Mohamed, S. Bhatia, Oxygen separation from air using ceramic-based membrane technology for sustainable fuel production and power generation, Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 1284-1293.
53. P.N. Dyer, R.E. Richards, S.L. Russek, D.M. Taylor, Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production, Solid State Ionics 134 (2000) 21-33.
54. Bhalla, A.S., Guo, R., Roy, R., The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology., Mater. Res. Innovat. 4 3. (2000).
55. Muller, O., Roy, R., The Major Ternary Structural Families , Springer-Verlag, Berlin (1974).
56. S. Engels, F. Beggel, M. Modigell, H. Stadler, Simulation of a membrane unit for oxyfuel power plants under consideration of realistic BSCF membrane properties, J. Membr. Sci. 359 (2010) 93-101.
57. S. Engels, F. Beggel, M. Modigell, H. Stadler, Simulation of a membrane unit for oxyfuel power plants under consideration of realistic BSCF membrane properties, J. Membr. Sci. 359 (2010) 93-101.
58. Beggel, F., Engels, S., Modigell, M., Nauels. N., *OXYCOAL-AC: Integration of High Temperature Membranes for Air Separation into Oxyfuel Power Plants.* (1 st Oxyfuel Combustion Conference, Cottbus, 9.9.2009).
59. M. Modigell, Oxyfuel combustion by means of high temperature membranes for oxygen separation. (WSP 10 2009, 15.6.2009).
60. J. Tonziello, M. Vellini, Oxygen production technologies for IGCC power plants with CO2 capture, Energy Procedia 4 (2011) 637-644.
61. J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenberg, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, J. Membr. Sci. 320 (2008) 13-41.

62. F. Furesi, Brief overview of equations modeling supported OTM.
63. S.M. Hashim, A.R. Mohamed, S. Bhatia, Current status of ceramic-based membranes for oxygen separation from air, *Adv. Colloid Interface Sci.* 160 (2010) 88-100.
64. K. Halstead, *Oryx GTL from conception to reality.* (2008).
65. Incropera, Frank P. DeWitt, David P., Capítulo 11: Intercambiadores de calor, in: *Fundamentos de transferencia de calor.*

## ANEXO A: CÁLCULOS EN MATHCAD



# Anexo A



**Referencia:** Gozávez Zafrilla, J.M., Santafé Moros, Asunción (2009). *Implementación de modelos de procesos químicos y medioambientales. Servicio de Publicaciones de la UPV.*

El componente A pasa desde la cámara 1 a la cámara 2

En la cámara 1 entran  $m_{1e}$  moles totales con fracción  $x_{A1e}$  que disminuye hasta fracción  $x_{A2e}$  en la salida.

En la cámara 2 entran  $m_{2e}$  moles totales con fracción  $x_{A2e}$  que aumenta hasta la fracción  $x_{A2s}$  en la salida.

Por difusión local de 1 a 2, el flux de difusión se define como:

$$J = K \cdot \ln \left( \frac{P_{A1}}{P_{A2}} \right)$$

Siendo los moles difundidos:

$$m_{12} = J \cdot A$$

Ecuacion global en contracorriente basada en diferencia logarítmico-media de fuerzas impulsoras

(por similitud con la de transferencia de calor)

$$m_{12} = KA \cdot \frac{\left( \ln \left( \frac{P_{A1e}}{P_{A2s}} \right) \right) - \left( \ln \left( \frac{P_{A1s}}{P_{A2e}} \right) \right)}{\ln \left( \frac{\ln \left( \frac{P_{A1e}}{P_{A2s}} \right)}{\ln \left( \frac{P_{A1s}}{P_{A2e}} \right)} \right)}$$

$$m_{12} = KA \cdot \frac{\left( \ln \left( \frac{p_{t1} \cdot x_{A1e}}{p_{t2} \cdot x_{A2s}} \right) \right) - \left( \ln \left( \frac{p_{t1} \cdot x_{A1s}}{p_{t2} \cdot x_{A2e}} \right) \right)}{\ln \left( \frac{\ln \left( \frac{p_{t1} \cdot x_{A1e}}{p_{t2} \cdot x_{A2s}} \right)}{\ln \left( \frac{p_{t1} \cdot x_{A1s}}{p_{t2} \cdot x_{A2e}} \right)} \right)}$$

Los balances de moles totales en 1 y 2 conducen a:

$$m1_s = m1_e - m12 \quad [2]$$

$$m2_s = m2_e + m12 \quad [3]$$

Los balances de componente en 1 y 2 son:

$$m12 = m1_e \cdot xA1_e - m1_s \cdot xA1_s \quad [4]$$

$$m12 = m2_s \cdot xA2_s - m2_e \cdot xA2_e \quad [5]$$

$$xA1_s = \frac{m1_e \cdot xA1_e - m12}{m1_e - m12}$$

$$xA2_s = \frac{m12 + m2_e \cdot xA2_e}{m2_e + m12}$$

$$m12 = KA \cdot \frac{\left( \ln \left( \frac{p_{t1} \cdot xA1_e}{p_{t2} \cdot xA2_s} \right) \right) - \left( \ln \left( \frac{p_{t1} \cdot xA1_s}{p_{t2} \cdot xA2_e} \right) \right)}{\ln \left( \frac{\ln \left( \frac{p_{t1} \cdot xA1_e}{p_{t2} \cdot xA2_s} \right)}{\ln \left( \frac{p_{t1} \cdot xA1_s}{p_{t2} \cdot xA2_e} \right)} \right)}$$

Sustituyendo las fracciones de salida en la ecuación de transferencia se tiene:

$$m12 = KA \cdot \frac{\left( \ln \left( \frac{p_{t1} \cdot xA1_e}{p_{t2} \cdot \frac{m12 + m2_e \cdot xA2_e}{m2_e + m12}} \right) \right) - \left( \ln \left( \frac{p_{t1} \cdot \frac{m1_e \cdot xA1_e - m12}{m1_e - m12}}{p_{t2} \cdot xA2_e} \right) \right)}{\ln \left( \frac{\ln \left( \frac{p_{t1} \cdot xA1_e}{p_{t2} \cdot \frac{m12 + m2_e \cdot xA2_e}{m2_e + m12}} \right)}{\ln \left( \frac{p_{t1} \cdot \frac{m1_e \cdot xA1_e - m12}{m1_e - m12}}{p_{t2} \cdot xA2_e} \right)} \right)}$$

$$m_{12} = KA \cdot \frac{\ln \left[ \frac{x_{A1_e} \cdot x_{A2_e} \cdot (m_{12} - m_{1_e}) \cdot (m_{12} + m_{2_e})}{(m_{12} - m_{1_e} \cdot x_{A1_e}) \cdot (m_{12} + m_{2_e} \cdot x_{A2_e})} \right]}{\ln \left( \frac{\ln \left( \frac{p_{t1} \cdot x_{A1_e}}{m_{12} + m_{2_e} \cdot x_{A2_e}} \right)}{p_{t2} \cdot \frac{m_{2_e} + m_{12}}{m_{1_e} \cdot x_{A1_e} - m_{12}}} \right)}{\ln \left( \frac{p_{t1} \cdot \frac{m_{1_e} \cdot x_{A1_e} - m_{12}}{m_{1_e} - m_{12}}}{p_{t2} \cdot x_{A2_e}} \right)}$$

Esta ecuación se puede resolver de forma iterativa igual que la ecuación de Colebrook

**Corriente 1: Aire; Corriente 2: gas de arrastre**

$$m1_e := 8.23 \cdot 10^4 \left( \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right) \quad xA1_e := 0.21 \quad p_{t1} := 15 \quad (\text{bar})$$

$$m2_e := 2.072 \cdot 10^4 \left( \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right) \quad xA2_e := 0.01 \quad p_{t2} := 1 \quad (\text{bar})$$

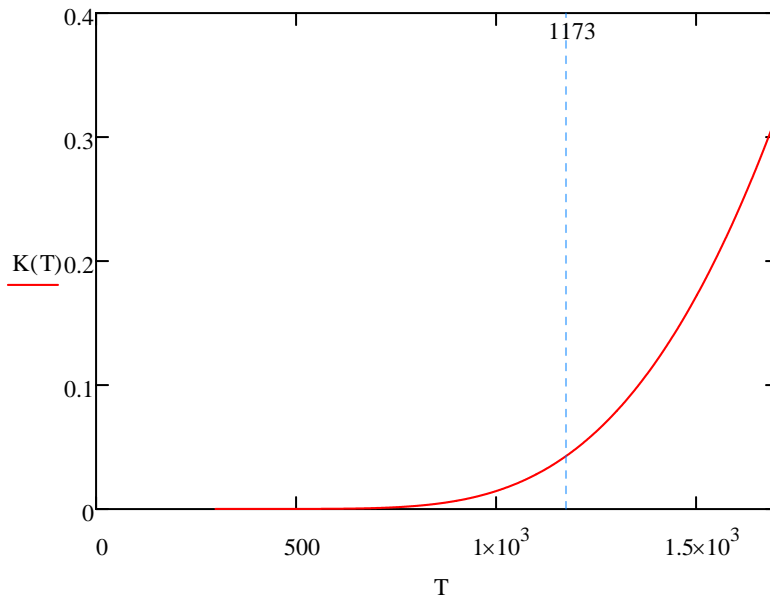
**Parámetros para calcular la K**

$$T := 298..1700 \quad (\text{K}) \quad C_w := \frac{(1.004 \cdot 10^{-6}) \cdot 3600}{1000} \left( \frac{\text{kmol}}{\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{K}} \right) \quad K_w := 6201 \quad (\text{K})$$

$$d_m := 5 \cdot 10^{-4} \quad (\text{m}) \quad T_{op} := 850 + 273 \quad (\text{K})$$

$$K(T) := \left( \frac{C_w \cdot T}{d_m} \right) \cdot e^{-\frac{K_w}{T}} \quad \left( \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right)$$

Variación de K con la temperatura



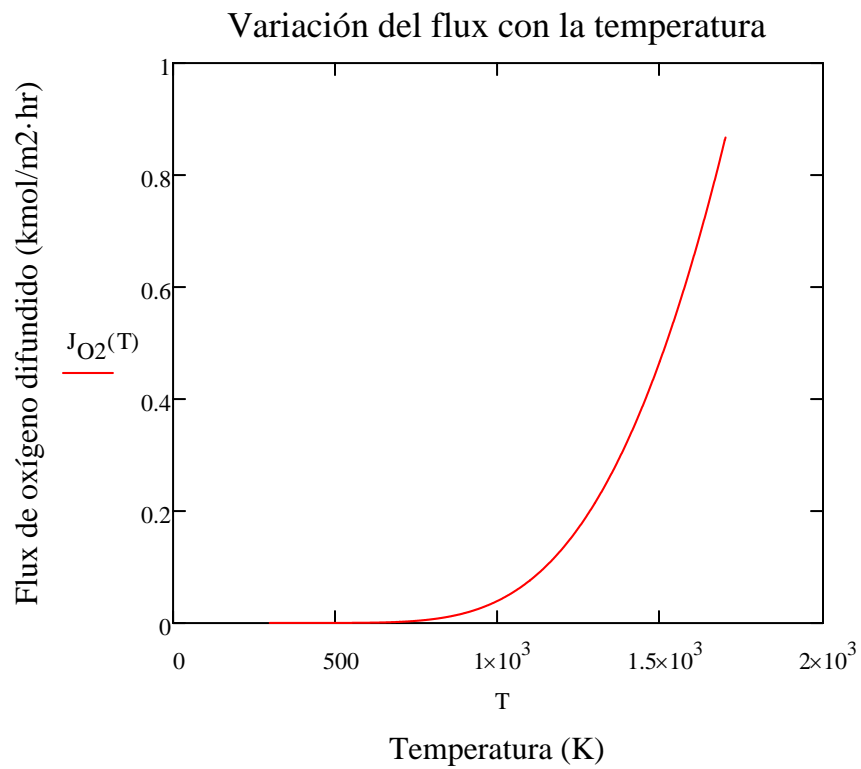


A continuación se muestra la variación del flux con parámetros como la temperatura, presión del aire y presión del gas de arrastre.

### Variación con la temperatura

$$J = K \cdot \ln\left(\frac{P_{A1}}{P_{A2}}\right)$$

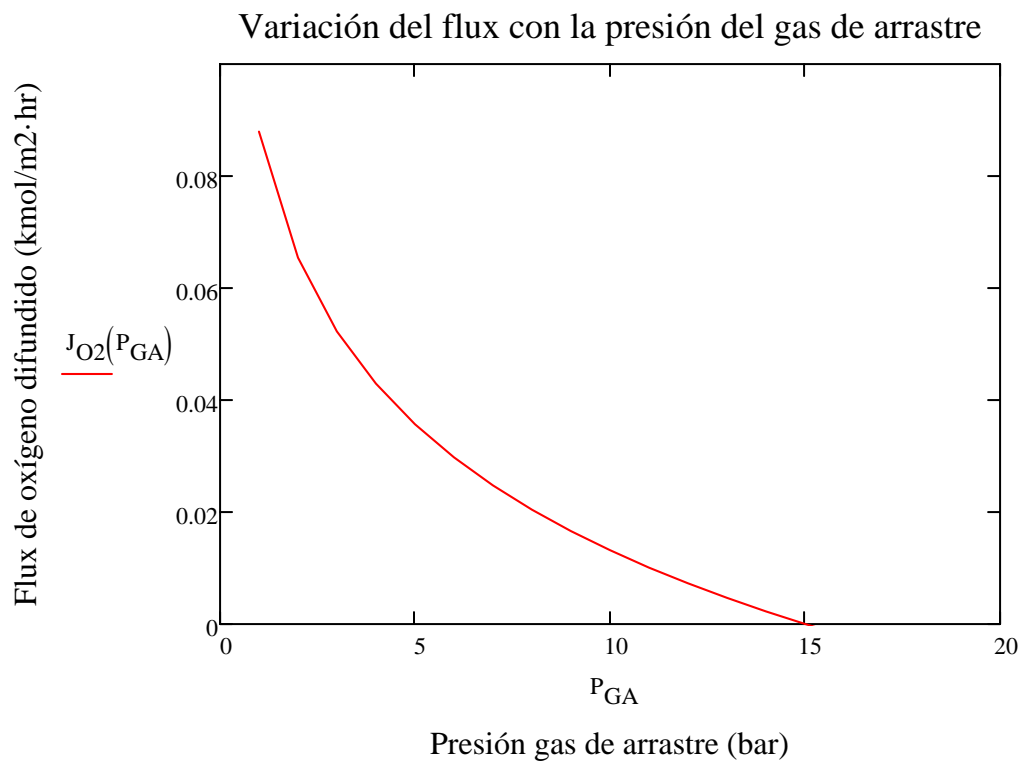
$$J_{O_2}(T) := K(T) \cdot \ln\left(\frac{P_{t1}}{P_{t2}}\right)$$



### Variación con la presión de gas de arrastre

$$J_{O_2}(P_{GA}) := K(T_{op}) \cdot \ln\left(\frac{P_{t1}}{P_{GA}}\right)$$

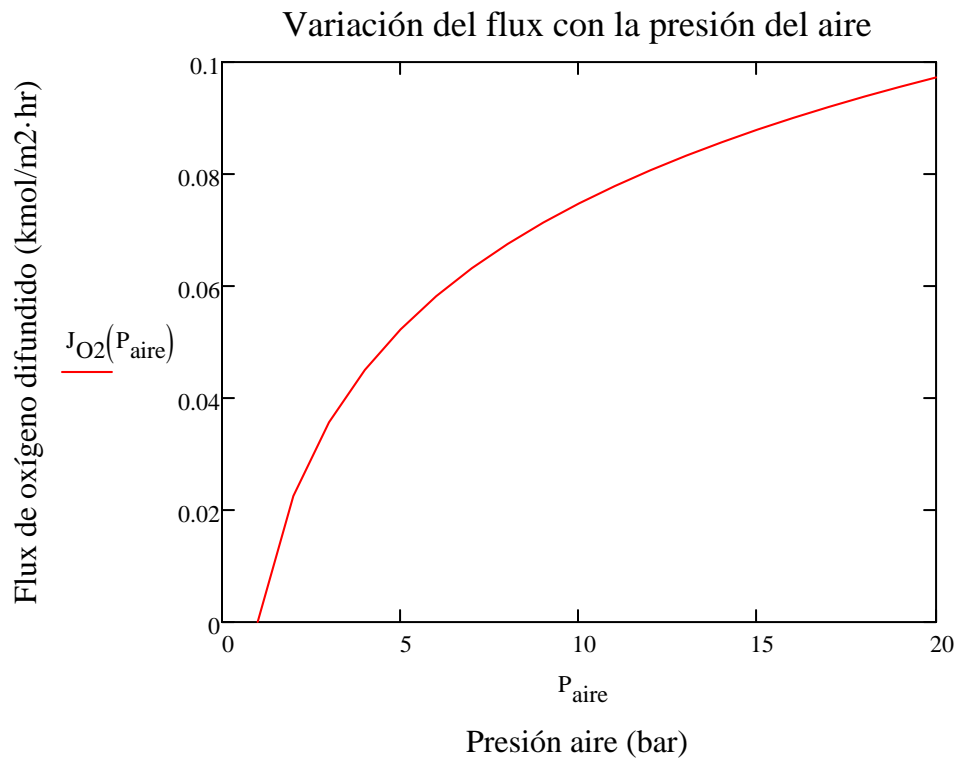
$$P_{GA} := 1 \dots 20 \quad (\text{bar})$$



### Variación del flux con la presión del aire

$$J_{O_2}(P_{\text{aire}}) := K(T_{\text{op}}) \cdot \ln\left(\frac{P_{\text{aire}}}{P_{t2}}\right)$$

$$P_{\text{aire}} := 1 \dots 20 \quad (\text{bar})$$



A continuación se va a obtener la variación gráfica de los moles difundidos de oxígeno en función del área de membrana.

Se va a obtener una función que relacione lo difundido con el área de membrana para calcular el óptimo

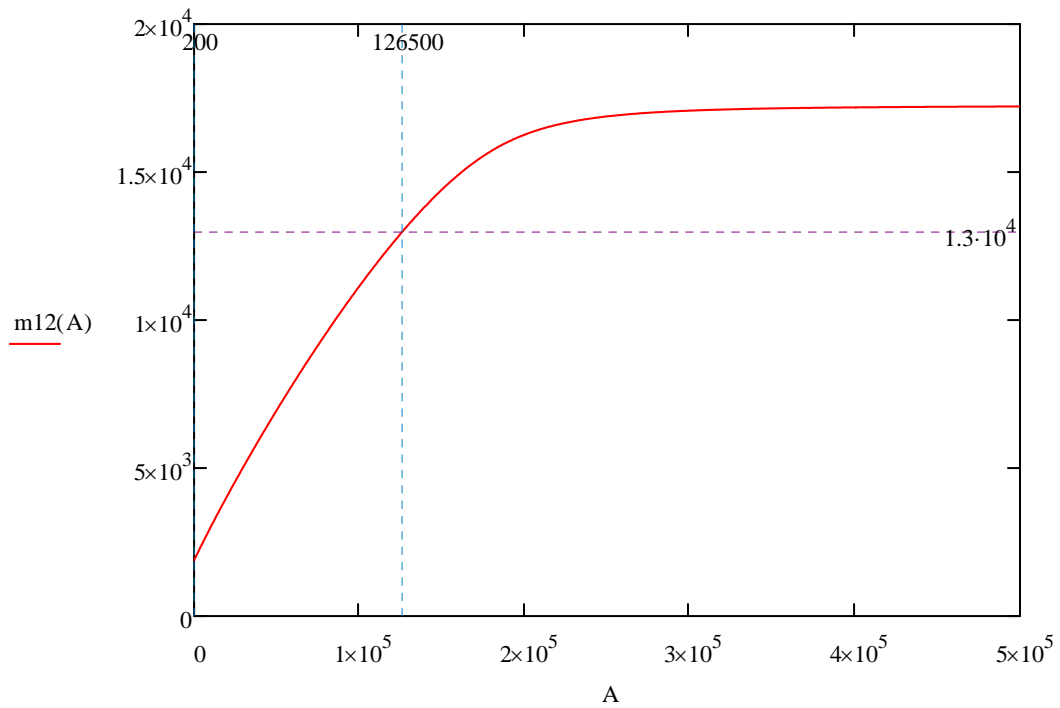
```

m12(A) :=
  m12 ← 0.8·m1e·xA1e
  itermax ← 2000
  ε ← 10-3
  α ← 0.001
  for i ∈ 1 .. itermax
    m12calc ← K(Top)·A·
      ln  $\left[ \frac{x_{A1_e} \cdot x_{A2_e} \cdot (m12 - m1_e) \cdot (m12 + m2_e)}{(m12 - m1_e \cdot x_{A1_e}) \cdot (m12 + m2_e \cdot x_{A2_e})} \right]$ 
      ln  $\left( \frac{p_{t1} \cdot x_{A1_e}}{m12 + m2_e \cdot x_{A2_e}} \right)$ 
      ln  $\left( \frac{p_{t2} \cdot \frac{m2_e + m12}{m2_e + m12}}{p_{t1} \cdot \frac{m1_e \cdot x_{A1_e} - m12}{m1_e - m12}} \right)$ 
      ln  $\left( \frac{p_{t2} \cdot x_{A2_e}}{p_{t1} \cdot x_{A2_e}} \right)$ 
    break if  $\left( \left| \frac{m12 - m12_{calc}}{m12} \right| < \varepsilon \right) \cdot (i > 2)$ 
    m12 ← α·m12calc + (1 - α)·m12
  m12
  
```

Siendo  $\alpha$  un parámetro amortiguador del cálculo,  $\varepsilon$  el error mínimo asumible entre los moles calculados y los supuestos.

$$\underline{A} := 1,1000 \dots 500000 \quad m12(126500) = 1.3 \times 10^4 \quad \left( \frac{\text{kmol}}{\text{hr}} \right)$$

Para conseguir un caudal molar de oxígeno difundido de  $1.3 \cdot 10^4$  kmol/h se necesita un área de diseño de 126500.



### Valores de salida para el área de membrana de diseño

$$\underline{m12} := m12(126500) \quad m12 = 1.3 \times 10^4 \left( \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right)$$

$$m1_e = 8.23 \times 10^4$$

$$m2_e = 2.072 \times 10^4$$

$$m1_s := m1_e - m12 = 6.93 \times 10^4$$

$$m2_s := m2_e + m12 = 3.372 \times 10^4$$

$$xA1_e = 0.21$$

$$xA2_e = 0.01$$

$$xA1_s := \frac{m1_e \cdot xA1_e - m12}{m1_e - m12} = 0.062$$

$$xA2_s := \frac{m12 + m2_e \cdot xA2_e}{m2_e + m12} = 0.392$$

## ANEXO B: CÓDIGO DE LA MEMBRANA EN VISUAL BASIC





```
Public Function calcularKA(T_op As Double, d_m As Double, Cw As Double, Kw As Double) As Double
```

```
Dim K, KA, A0 As Double
```

```
Dim fmol_lbmol, f_long, f_temp, f_area, f_time As Double
```

```
'Factores de conversión del SI al Sistema inglés
```

```
fmol_lbmol = 1 / 0.00220462 'mol/lbmol
```

```
f_long = 1 / 3.28084 'm/ft
```

```
f_temp = 1 / 1.8 'K/R
```

```
f_area = 1 / 10.7639 'm2/ft2
```

```
f_time = 3600 / 1 'cambio de segundos a horas
```

```
'Variables en el SI
```

```
d_m = 0.0005 'metros
```

```
Cw = 0.000001004 'mol/m*s*K
```

```
Kw = 6201 'K
```

```
A0 = 126500 'm2
```

```
'Variables sistema inglés
```

```
d_m = d_m / f_long
```

```
Cw = (Cw / fmol_lbmol) * f_temp * f_long * f_time
```

```
Kw = Kw / f_temp
```

```
A0 = A0 / f_area
```

```
K = (Cw * T_op / d_m) * Exp(-Kw / T_op)
```

```
KA = K * A0
```

```
'Unidades KA: KA=(lbmol/(ft2*hr))*ft2=lbmol/hr
```

```
calcularKA = KA
```

```
End Function
```

Modelo - 1

```
Public Sub Membrana(m1e As Double, m2e As Double, pt1 As Double, _  
    pt2 As Double, xA1e As Double, xA2e As Double, KA As Double, _  
    ByRef m12 As Double)
```

```
Dim iter As Double  
Dim m12calc As Double  
Dim num, den, a, B, c, d, e, f As Double
```

```
Const errorm12 = 0.001, alfa = 0.001, itermax = 2000
```

```
'Inicializamos m12  
m12 = 0.8 * m1e * xA1e
```

```
For iter = 1 To itermax
```

```
    c = xA1e * xA2e * (m12 - m1e) * (m12 + m2e)
```

```
    d = (m12 - m1e * xA1e) * (m12 + m2e * xA2e)
```

```
    num = Log(c / d)
```

```
    e = (m12 + m2e * xA2e) / (m2e + m12)
```

```
    a = Log((pt1 * xA1e) / (pt2 * e))
```

```
    f = (m1e * xA1e - m12) / (m1e - m12)
```

```
    B = Log((pt1 * f) / (pt2 * xA2e))
```

```
    den = Log(a / B)
```

```
    m12calc = KA * (num / den)
```

```
    If (Abs((m12 - m12calc) / m12) < errorm12) * (iter > 2) Then  
        Exit For
```

```
    End If  
    m12 = alfa * m12calc + (1 - alfa) * m12
```

```
Next iter
```

```
End Sub
```

```

' *****          begin user section          *****
'
' PART 1, comments (please read!)
'
' Here are the variables already defined for you:
'
'   nComp - number of components
'   nInlets - number of inlets
'   nOutlets - number of outlets
'
'   inletTempR() - temperature of inlets (base 1)
'   inletPresPsia() - pressure of inlets (base 1)
'   inletEnthBtu_Hr() - enthalpy of inlets (base 1)
'   inletMoleVapFrac() - vapor fraction of inlets (base 1)
'   inletCompRatesLbmol_Hr(,) - component mole rates of inlets(stream index, base 1)
'
'   outletTempR() - temperature of outlets (base 1)
'   outletPresPsia() - pressure of outlets (base 1)
'   outletEnthBtu_Hr() - enthalpy of outlets (base 1)
'   outletMoleVapFrac() - vapor fraction of outlets (base 1)
'   outletCompRatesLbmol_Hr() - component mole rates of outlets(stream index, base 1)
'   outletFlashMode() - flash mode: 1 - TP, 2 - VP, 3 - VT, 4 - HP, other no flash
'
'   myUnitPar() - equipment parameters for this unit (base 1)
'       Note: myUnitPar(1) is reserved for unit ID. Actual parameter values start with
'             myUnitPar(2).
'
'   example:
'       temperatureOfSecondInlet = inletTempR(2)
'       firstComponentMoleRateOfThirdInlet = inletCompRatesLbmol_Hr(3, 1)
'
' PART 2, user declarations (insert Dim statements here)
'
' PART 3, user calculations (author your codes here)
'
Dim m1e As Double
Dim m2e As Double
Dim m1s As Double
Dim m2s As Double
Dim m12 As Double
Dim xA1e As Double
Dim xA2e As Double
Dim xA1s As Double
Dim xA2s As Double
Dim pt1 As Double
Dim pt2 As Double

Dim HH2O_850 As Double
Dim hCO2_850 As Double
Dim hO2_850 As Double
Dim hN2_850 As Double

Dim hfCO2_298 As Double
Dim hfO2_298 As Double
Dim hfH2O_298 As Double
Dim hfN2_298 As Double

Dim H1_H2O As Double
Dim H1_CO2 As Double
Dim H1_O2 As Double
Dim H1_N2 As Double

Dim Hp As Double

Dim fmol_lbmol As Double
Dim f_entalpia As Double
Dim f_temp As Double
Dim f_long As Double
Dim f_area As Double

Dim d_m As Double
Dim Cw As Double

```

```

Dim Kw As Double
Dim A0 As Double
Dim T_op As Double
Dim KA As Double
Dim K As Double

```

```

'Entradas: inlet1 -> Aire; inlet2 -> Gas de arrastre
'Salidas: outlet1 -> Rechazo; outlet2 -> Permeado
'Componentes: 1->CO2; 2->O2; 3->H2O; 4->H2; 5->CH4; 6->CO; 7->N2; 8->C

```

```

'En la membrana se transfiere O2 del 1 al 2.
'Aire compuesto por oxígeno y nitrógeno únicamente
'Gas de arrastre compuesto por CO2+H2O y se incluye el O2

```

```

'Definición variables auxiliares de entrada

```

```

m1e = inletCompRatesLbmol_Hr(1, 2) + inletCompRatesLbmol_Hr(1, 7)

```

```

m2e = inletCompRatesLbmol_Hr(2, 1) + inletCompRatesLbmol_Hr(2, 3) + inletCompRatesLbmol_Hr(2, 2)
)

```

```

pt1 = inletPresPsia(1)

```

```

pt2 = inletPresPsia(2)

```

```

'Fracciones de oxígeno a la entrada
xA1e = inletCompRatesLbmol_Hr(1, 2) / m1e

```

```

xA2e = 0.01

```

```

T_op = myUnitPar(2)

```

```

KA = calcularKA(T_op, d_m, Cw, Kw)

```

```

Call Membrana(m1e, m2e, pt1, pt2, xA1e, xA2e, KA, m12)

```

```

'Corrientes de salida

```

```

outletTempR(1) = myUnitPar(2)

```

```

outletTempR(2) = myUnitPar(2)

```

```

'Presión rechazo (1) igual a presión aire (1)

```

```

outletPresPsia(1) = inletPresPsia(1)

```

```

outletPresPsia(2) = inletPresPsia(2)

```

```

outletMoleVapFrac(1) = inletMoleVapFrac(1)

```

```

outletMoleVapFrac(2) = inletMoleVapFrac(2)

```

```

'Permeado

```

```

'CO2:

```

```

outletCompRatesLbmol_Hr(2, 1) = inletCompRatesLbmol_Hr(2, 1)

```

```

'O2:

```

```

outletCompRatesLbmol_Hr(2, 2) = inletCompRatesLbmol_Hr(2, 2) + m12

```

```

'H2O:

```

```

outletCompRatesLbmol_Hr(2, 3) = inletCompRatesLbmol_Hr(2, 3)

```

```

'Rechazo

```

```

'O2:

```

```

outletCompRatesLbmol_Hr(1, 2) = inletCompRatesLbmol_Hr(1, 2) - m12

```

```

'N2:

```

```

outletCompRatesLbmol_Hr(1, 7) = inletCompRatesLbmol_Hr(1, 7)

```

```
f_entalpia = 1 / 0.429923 '(J/mol) / (Btu/lbmol)
```

```
hCO2_850 = 39980 'J/mol
```

```
hO2_850 = 27060 'J/mol
```

```
hN2_850 = 25560 'J/mol
```

```
HH2O_850 = 31270 'J/mol
```

```
hfCO2_298 = -393520 'J/mol
```

```
hfO2_298 = 0 'J/mol
```

```
hfH2O_298 = -285340 'J/mol
```

```
hfN2_298 = 0 'J/mol
```

```
H1_CO2 = hCO2_850 + hfCO2_298
```

```
H1_O2 = hO2_850 + hfO2_298
```

```
H1_N2 = hN2_850 + hfN2_298
```

```
H1_H2O = HH2O_850 + hfH2O_298
```

```
'Entalpía permeado Btu/hr
```

```
Hp = ((H1_O2 * outletCompRatesLbmol_Hr(2, 2) + H1_H2O * outletCompRatesLbmol_Hr(2, 3) + _  
H1_CO2 * outletCompRatesLbmol_Hr(2, 1)) / f_entalpia)
```

```
outletEnthBtu_Hr(2) = Hp
```

```
'Entalpía Rechazo
```

```
outletEnthBtu_Hr(1) = (H1_N2 * outletCompRatesLbmol_Hr(1, 7) + outletCompRatesLbmol_Hr(1, 2) *  
H1_O2) / f_entalpia
```

```
'Calor membrana
```

```
myUnitPar(4) = (outletEnthBtu_Hr(2) + outletEnthBtu_Hr(1)) - (inletEnthBtu_Hr(1) + inletEnthBtu_Hr(2))
```

```
' ***** end user section *****
```



# ANEXO C: DESARROLLO DEL MODELO DE LA MEMBRANA





## 1. Implementación de la unidad Excel en CHEMCAD

Para la simulación del proceso se va a utilizar la configuración de membrana "4-end-mode".

CHEMCAD permite introducir unidades Excel mediante las cuales se puede definir cualquier unidad no incluida en el simulador.

El comportamiento de la membrana se implementará como código en Visual Basic teniendo en cuenta la notación que implícitamente lleva asociada el simulador.

El código completo se muestra en el *Anexo B*.

### 1.1. Implementación del modelo desarrollado para la membrana

El modelo de membrana a implementar en el simulador de procesos CHEMCAD, se ha basado en la similitud que existe entre los moles difundidos de oxígeno de una cámara a otra y el calor transferido en un intercambiador de calor del lado caliente al frío.

A continuación se desarrollará la ecuación para un intercambiador de calor en contracorriente hasta llegar a la expresión en función de la media logarítmica de temperaturas.

Una vez conseguirá dicha ecuación, se establecerán las similitudes oportunas.

Si  $q$  es la transferencia total de calor entre los fluidos caliente y frío y hay transferencia de calor insignificante entre el intercambiador y sus alrededores, así como cambios de energía potencial y cinética despreciables, la aplicación de un balance de energía da:

$$q = \dot{m}_h(i_{h,i} - i_{h,o}) \quad (1)$$

y

$$q = \dot{m}_c(i_{c,o} - i_{c,i}) \quad (2)$$

Donde los subíndices  $h$  y  $c$  se refieren a los fluidos caliente y frío, en tanto  $i$  y  $o$  designan las condiciones de entrada y salida del fluido.

Si los fluidos no experimentan un cambio de fase y se suponen calores específicos constantes, estas expresiones se reducen a

$$q = \dot{m}_h c_{p,h}(T_{h,i} - T_{h,o}) \quad (3)$$

y

$$q = \dot{m}_c c_{p,c}(T_{c,o} - T_{c,i}) \quad (4)$$

Donde las temperaturas que aparecen en las expresiones se refieren a las temperaturas medias del fluido en las posiciones que se señalan. Las ecuaciones anteriores son independientes del arreglo del flujo y del tipo de intercambiador de calor.

Se puede obtener otra expresión útil al relacionar la transferencia total de calor  $q$  con la diferencia de temperaturas  $\Delta T$  entre los fluidos caliente y frío, donde

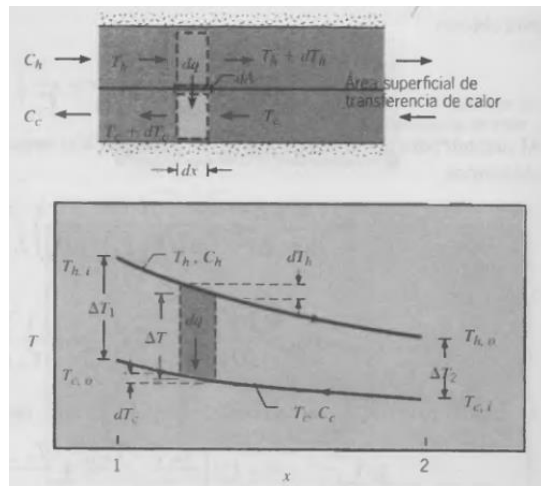
$$\Delta T = T_h - T_c \quad (5)$$

Tal expresión sería una extensión de la ley de enfriamiento de Newton, con el uso del coeficiente global de transferencia de calor  $U$  en lugar del coeficiente único de convección  $h$ .

Sin embargo, como  $\Delta T$  varía con la posición en el intercambiador de calor, es necesario trabajar con una ecuación de flujo de la forma

$$q = UA\Delta T_m \quad (6)$$

Donde  $\Delta T_m$  es una diferencia de temperaturas media apropiada.



**Figura 0.1.** Distribuciones de temperatura para un intercambiador de calor en contracorriente. Fuente: [65].

Al aplicar un balance de energía a cada uno de los elementos diferenciales de la *Figura 0.1* e integrar a lo largo del intercambiador y reordenar, se obtiene la siguiente expresión.

$$q = UA \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln\left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}\right)} \quad (7)$$

La diferencia de temperaturas promedio apropiada es una diferencia de temperaturas media logarítmica,  $\Delta T_{ml}$ .

En consecuencia, se puede escribir:

$$q = UA\Delta T_{ml} \quad (8)$$

Donde:

$$\Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln\left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}\right)} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} \quad (9)$$

Para un intercambiador en contracorriente las diferencias de temperaturas en los puntos extremos son:

$$\Delta T_1 = T_{h,1} - T_{c,1} = T_{h,i} - T_{c,o} \quad (10)$$

$$\Delta T_2 = T_{h,2} - T_{c,2} = T_{h,o} - T_{c,i} \quad (11)$$

El área que se requiere para efectuar una transferencia de calor establecida  $q$  es más pequeña en contracorriente que para el flujo paralelo, suponiendo el mismo valor de  $U$ , ya que la diferencia de temperaturas logarítmica media es mayor que en flujo paralelo [65].

Una vez obtenido la ecuación de transferencia de calor en contracorriente, puede efectuarse las similitudes oportunas.

A continuación se resumen las ecuaciones obtenidas, tanto para los moles de oxígeno en la membrana como para la transferencia de calor.

$$q = UA \cdot \Delta T_{ml} \quad (12)$$

$$m_{dif} = J_{O_2} \cdot A \quad (13)$$

Siendo:

$$J_{O_2} = K \cdot \ln \left( \frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}} \right) \quad (14)$$

$$m_{dif} = KA \cdot \ln \left( \frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}} \right) \quad (15)$$

Puede apreciarse ciertas similitudes entre las dos ecuaciones, por lo que, los moles difundidos en una membrana en contracorriente pueden ser calculados aplicando la diferencia logarítmico-media de las presiones parciales.

Para el siguiente desarrollo, se establece una nueva notación.

Sea una membrana en configuración en contracorriente, el componente denominado A pasa desde la cámara 1 a la cámara 2. En este caso, los moles difundidos serán  $m_{12}$ .

En la cámara 1 entran  $m_{1e}$  moles totales (aire) con fracción  $x_{A1e}$  que disminuye hasta la fracción  $x_{A1s}$  en la salida (rechazo).

En la cámara 2 entran  $m_{2e}$  moles totales (gas de arrastre) con fracción  $x_{A2e}$  que aumenta hasta la fracción  $x_{A2s}$  en la salida (permeado).

La difusión por tanto, se efectúa de 1 a 2.

$$m_{12} = KA \cdot \frac{\ln \left( \frac{p_{A1e}}{p_{A2s}} \right) - \ln \left( \frac{p_{A1s}}{p_{A2e}} \right)}{\ln \left( \frac{\ln \left( \frac{p_{A1e}}{p_{A2s}} \right)}{\ln \left( \frac{p_{A1s}}{p_{A2e}} \right)} \right)} \quad (16)$$

La presión parcial de un componente puede escribirse como:

$$p_A = p_T \cdot x_A \quad (17)$$

Por tanto, sustituyendo las presiones parciales en cada punto de la membrana por su correspondiente expresión:

$$m_{12} = KA \cdot \frac{\ln\left(\frac{p_{T1} \cdot x_{A1e}}{p_{T2} \cdot x_{A2s}}\right) - \ln\left(\frac{p_{T1} \cdot x_{A1s}}{p_{T2} \cdot x_{A2e}}\right)}{\ln\left(\frac{\ln\left(\frac{p_{T1} \cdot x_{A1e}}{p_{T2} \cdot x_{A2s}}\right)}{\ln\left(\frac{p_{T1} \cdot x_{A1s}}{p_{T2} \cdot x_{A2e}}\right)}\right)} \quad (18)$$

Los balances de moles totales en 1 y 2 conducen a:

$$m_{1s} = m_{1e} - m_{12} \quad (19)$$

$$m_{2s} = m_{2e} + m_{12} \quad (20)$$

Los balances de componente en 1 y 2 son:

$$m_{12} = m_{1e} \cdot x_{A1e} - m_{1s} \cdot x_{A1s} \quad (21)$$

$$m_{12} = m_{2s} \cdot x_{A2s} - m_{2e} \cdot x_{A2e} \quad (22)$$

Despejando de (21) y (22) las fracciones de salida  $x_{A1s}$  y  $x_{A2s}$ :

$$x_{A1s} = \frac{m_{1e} \cdot x_{A1e} - m_{12}}{m_{1e} - m_{12}} \quad (23)$$

$$x_{A2s} = \frac{m_{12} + m_{2e} \cdot x_{A2e}}{m_{2e} + m_{12}} \quad (24)$$

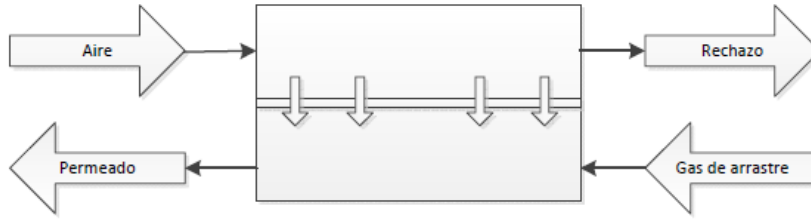
Sustituyendo las ecuaciones (23) y (24) en la ecuación (18) y simplificando, se obtiene:

$$m_{12} = KA \cdot \frac{\ln\left(\frac{x_{A1e} \cdot x_{A2e} \cdot (m_{12} - m_{1e}) \cdot (m_{12} + m_{2e})}{(m_{12} - m_{1e} \cdot x_{A1e}) \cdot (m_{12} + m_{2e} \cdot x_{A2e})}\right)}{\ln\left(\frac{\ln\left(\frac{p_{T1} \cdot x_{A1e}}{p_{T2} \cdot \frac{m_{12} + m_{2e} \cdot x_{A2e}}{m_{2e} + m_{12}}}\right)}{\ln\left(\frac{p_{T1} \cdot \frac{m_{1e} \cdot x_{A1e} - m_{12}}{m_{1e} - m_{12}}}{p_{T2} \cdot x_{A2e}}\right)}\right)} \quad (25)$$

De esta manera se obtiene una ecuación donde la única incógnita es los moles difundidos de oxígeno, pero como se puede observar, se ha de resolver de manera iterativa.

La ecuación 25 es la que se implementará en el programa CHEMCAD para la resolución iterativa de los moles difundidos de oxígeno.

## 1.2. Modelo de entalpía para el cálculo del calor intercambiado en la membrana



**Figura 0.2.** Esquema de las corrientes de entrada y salida a la membrana cerámica.

La membrana es isoterma a 850 °C de temperatura, en la cual se introduce una corriente de aire y una corriente de gas de arrastre. Las salidas son las corrientes de rechazo y permeado.

Para calcular la entalpía de las corrientes de salida, se consideran gases perfectos y se plantea la siguiente expresión:

$$H = \sum_i n_i \cdot h_i \quad (26)$$

La entalpía de la corriente se calcula como la suma de las entalpías de cada componente multiplicado por el caudal molar de cada componente.

Donde la entalpía de cada componente se calcula como la entalpía de formación a la temperatura de referencia (298 K) más la integral desde la temperatura de referencia a la temperatura de operación de la capacidad calorífica de cada componente.

$$h_i = h_{fi} + \int_{T_0}^T c_{p_i} dT \quad (27)$$

Por tanto, las expresiones de la entalpía para cada corriente serán:

$$H_{Aire} = n_{N2_{aire}} \cdot H_{N2} + n_{O2_{aire}} \cdot H_{O2} \quad (28)$$

$$H_{Gas\ arrastre} = n_{CO2_{GA}} \cdot H_{CO2} + n_{H2O_{GA}} \cdot H_{H2O} \quad (29)$$

$$H_{permeado} = n_{CO2_{GA}} \cdot H_{CO2} + n_{H2O} \cdot H_{H2O} + n_{O2_{difundido}} \cdot H_{O2} \quad (30)$$

$$H_{rechazo} = n_{N2_{aire}} \cdot H_{N2} + \left( n_{O2_{aire}} - n_{O2_{difundido}} \right) \cdot H_{O2} \quad (31)$$

Así pues, un balance de entalpía a la membrana debería de dar cero como resultado puesto que es isoterma:

$$H_{Aire} + H_{GA} = H_{permeado} + H_{rechazo} \quad (32)$$

$$H_{Aire} + H_{GA} - H_{permeado} - H_{rechazo} = 0 \quad (33)$$

$$n_{N2_{aire}} \cdot H_{N2} + n_{O2_{aire}} \cdot H_{O2} + n_{CO2_{GA}} \cdot H_{CO2} + n_{H2O_{GA}} \cdot H_{H2O} - \left( n_{CO2_{GA}} \cdot H_{CO2} + n_{H2O} \cdot H_{H2O} + n_{O2_{difundido}} \cdot H_{O2} \right) - \left( n_{N2_{aire}} \cdot H_{N2} + \left( n_{O2_{aire}} - n_{O2_{difundido}} \right) \cdot H_{O2} \right) = 0 \quad (34)$$

Como CHEMCAD utiliza la no idealidad de las entalpías, la corriente de gas de arrastre difiere del valor calculado asumiendo gas ideal, por lo que el balance de entalpías no será cero debido a este hecho.

Los cálculos y expresiones se adjuntan en el *Anexo E*.

### *1.3. Simplificaciones asumidas en el modelo de la membrana en contracorriente*

A continuación se resumen las simplificaciones realizadas para la obtención del modelo desarrollado en este apartado.

- Temperatura constante a lo largo de toda la membrana
- No hay caída de presión en la membrana
- El gas de arrastre no contiene oxígeno.
- El aire está compuesto por 0.21% de oxígeno y 0.79% de nitrógeno.

**ANEXO D: INFORME DE RESULTADOS DE  
CHEMCAD**





CHEMCAD 6.1.3

Page 1

Job Name: Paso 1 Date: 06/18/2014 Time: 23:31:03

FLWSHEET SUMMARY

Equipment	Label	Stream Numbers
1	GIBS	6 -2
2	MIXE	14 17 4 -6
3	EXCL	28 13 -3 -4
4	COMP	1 -8
5	HTXR	8 18 -9 -27
6	EXPN	3 -10
7	HTXR	10 -11
8	HTXR	12 5 -16 -14
9	HTXR	7 -13
10	CSEP	19 -12 -15
11	CSEP	15 -17 -18
12	CSEP	2 -19 -7
13	HTXR	27 -20
14	COMP	20 -21
15	HTXR	29 -22
16	COMP	22 -23
17	HTXR	23 -24
18	CSEP	16 -25 -26
19	HTXR	21 9 -29 -28

Stream Connections

Stream Equipment	Equipment		Stream	Equipment		Stream	From
	From	To		From	To		
To							
1		4	11	7		21	14
19							
2	1	12	12	10	8	22	15
16							
3	3	6	13	9	3	23	16
17							
4	3	2	14	8	2	24	17
5		8	15	10	11	25	18
6	2	1	16	8	18	26	18
7	12	9	17	11	2	27	5
13							
8	4	5	18	11	5	28	19
3							
9	5	19	19	12	10	29	19
15							
10	6	7	20	13	14		

Calculation mode : Sequential  
Flash algorithm : Normal

Equipment Calculation Sequence

**Diseño de un proceso de oxidación basado en membranas cerámicas**

4 1 12 10 8 9 11 5 13 14 19 3 2 6 7 15 16  
17  
18

Equipment Recycle Sequence

1 12 10 8 9 11 5 13 14 19 3 2

Recycle Cut Streams

6

CHEMCAD 6.1.3

Page 2

Job Name: Paso 1 Date: 06/18/2014 Time: 23:31:03

Recycle Convergence Method: Direct Substitution

Max. loop iterations 40

Recycle Convergence Tolerance

Flow rate 1.000E-003  
Temperature 1.000E-003  
Pressure 1.000E-003  
Enthalpy 1.000E-003  
Vapor frac. 1.000E-003

Recycle calculation has converged.

CHEMCAD 6.1.3

Page 3

Job Name: Paso 1 Date: 06/18/2014 Time: 23:31:03

Overall Mass Balance	kmol/h		kg/h	
	Input	Output	Input	Output
Carbon Dioxide	0.000	3111.451	0.000	136935.000
Oxygen	17283.000	4274.146	553039.000	136768.385
Water	0.000	5617.681	0.000	101202.524
Hydrogen	0.000	28959.470	0.000	58376.500
Methane	17288.574	0.000	277360.579	0.000
Carbon Monoxide	0.000	14177.125	0.000	397101.280
Nitrogen	65017.002	65017.002	1821386.286	1821386.286
Carbon	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	99588.572	121156.875	2651785.590	2651769.941

CHEMCAD 6.1.3

Page 4

Job Name: Paso 1 Date: 06/18/2014 Time: 23:31:03

COMPONENTS

ID #	Name	Formula
1	Carbon Dioxide	CO2

2	47	Oxygen	O2
3	62	Water	H2O
4	1	Hydrogen	H2
5	2	Methane	CH4
6	48	Carbon Monoxide	CO
7	46	Nitrogen	N2
8	64	Carbon	C

## THERMODYNAMICS

K-value model : Raoult's Law (Ideal Vapor Pressure)  
 Enthalpy model : SRK  
 Liquid density : Library

Std vapor rate reference temperature is 0 C.  
 Atmospheric pressure is 1.0132 bar.

CHEMCAD 6.1.3

Page 5

Job Name: Paso 1 Date: 06/18/2014 Time: 23:31:03

## EQUIPMENT SUMMARIES

## Gibbs Reactor Summary

Equip. No.	1
Name	
Thermal mode	2
Reaction Phase	1
Temperature C	800.0000
Heat duty MJ/h	-2.4645e+006
Overall Heat of Rxn (MJ/h)	-2.8558e+006
Solid Component	8

## Mixer Summary

Equip. No.	2
Name	
Equip. No.	3
Name	
Temperature C	850.0000

## Compressor Summary

Equip. No.	4	14	16
Name			
Pressure out bar	15.0000	20.0000	40.0000
Type of Compressor	2	2	2
Efficiency	0.8200	0.8200	0.8200
Actual power kW	311465.0313	301989.0000	45473.2031

**Diseño de un proceso de oxidación basado en membranas cerámicas**

Cp/Cv	1.4003	1.3943	1.3976
Theoretical power kW	231794.4063	222427.2969	36460.8555
Ideal Cp/Cv	1.3979	1.3943	1.3922
Calc Pout bar	15.0000	20.0000	40.0000
Calc. mass flowrate (kg/h)	2374425	455478	455478

Heat Exchanger Summary

Equip. No.	5	7	8
9			
Name			
1st Stream T Out C	638.0000	25.0000	
850.0000			
2nd Stream T Out C			605.0000
Calc Ht Duty MJ/h	429121.4063	-653075.0000	517576.1563
48324.4414			
LMTD (End points) C	32.9127		53.8312
LMTD Corr Factor	1.0000	1.0000	1.0000
1.0000			
1st Stream Pout bar	15.0000	1.0000	1.0000
1.0000			
2nd Stream Pout bar	1.0000		1.0000

CHEMCAD 6.1.3

Page 6

Job Name: Paso 1 Date: 06/18/2014 Time: 23:31:03

EQUIPMENT SUMMARIES

Equip. No.	13	15	17
19			
Name			
1st Stream T Out C	200.0000	200.0000	200.0000
2nd Stream T Out C			
825.0000			
Calc Ht Duty MJ/h	-355599.1875	-575596.0625	-163027.2500
510963.0000			
LMTD (End points) C	53.2342		
LMTD Corr Factor	1.0000	1.0000	1.0000
1.0000			
1st Stream Pout bar	1.0000	20.0000	40.0000
20.0000			
2nd Stream Pout bar			15.0000

Expander Summary

Equip. No.	6
Name	
Pressure out bar	1.0000
Type of Expander	2
Efficiency	0.8800

Actual power kW	-300675.6250
Cp/Cv	1.3314
Theoretical power kW	-355796.2813
Ideal Cp/Cv	1.3302
Calc Pout bar	1.0000

## Component Separator Summary

Equip. No.	10	11	12	
18				
Name				
Top Temp Spec	800.0000	800.0000	800.0000	
25.7504				
Bottom Temp Spec	800.0000	800.0000	800.0000	
25.7504				
Split Basis	0	0	1	
0				
Split Destination	0	0	1	
0				
Heat duty MJ/h	-30.5208	0.1013	-47.5368	-
7974.2954				
Component No. 1	1.0000		6920.0000	
1.0000				
Component No. 3	1.0000		13800.0000	
Component No. 5		1.0000		

CHEMCAD 6.1.3  
Page 7

Job Name: Paso 1 Date: 06/18/2014 Time: 23:31:03  
STREAM PROPERTIES

Stream No.	1	2	3	
4				
Name	Aire	Salida react	Aire empobre	
Permeado				
- - Overall - -				
Molar flow kmol/h	82300.00	72607.00	69291.15	
33728.85				
Mass flow kg/h	2374424.97	1247112.19	1958154.63	
969427.00				
Temp C	25.00	800.00	850.00	
850.00				
Pres bar	1.00	1.00	15.00	
1.00				
Vapor mole fraction	1.000	1.000	1.000	
1.000				
Enth MJ/h	-544.23	-8.2734E+006	1.7351E+006	-
5.0315E+006				
Tc C	-141.83	-27.29	-145.48	
94.85				
Pc bar	36.05	64.69	34.51	
83.76				
Std. sp gr. wtr = 1	0.865	0.563	0.824	
0.983				

**Diseño de un proceso de oxidación basado en membranas cerámicas**

Std. sp gr. air = 1	0.996	0.593	0.976
0.992			
Degree API	32.05	119.77	40.14
12.43			
Average mol wt	28.85	17.18	28.26
28.74			
Actual dens kg/m3	1.16	0.19	4.52
0.31			
Actual vol m3/h	2039587.48	6478917.15	433144.20
3149813.78			
Std liq m3/h	2744.42	2214.62	2375.22
986.06			
Std vap 0 C m3/h	1844643.09	1627386.84	1553067.24
755986.58			
- - Vapor only - -			
Molar flow kmol/h	82300.00	72607.00	69291.15
33728.85			
Mass flow kg/h	2374424.97	1247112.19	1958154.63
969427.00			
Average mol wt	28.85	17.18	28.26
28.74			
Actual dens kg/m3	1.16	0.19	4.52
0.31			
Actual vol m3/h	2039587.48	6478917.15	433144.20
3149813.78			
Std liq m3/h	2744.42	2214.62	2375.22
986.06			
Std vap 0 C m3/h	1844643.09	1627386.84	1553067.24
755986.58			
Cp J/kmol-K	29226.42	37577.64	33510.04
42496.03			
Z factor	0.9999	1.0002	1.0042
1.0002			
Visc Pa-sec	1.831e-005	4.096e-005	4.532e-005
4.721e-005			
Th cond W/m-K	0.0255	0.1797	0.0747
0.0918			
CHEMCAD 6.1.3			
Page 8			

Job Name: Paso 1      Date: 06/18/2014      Time: 23:31:03  
 STREAM PROPERTIES

Stream No.	5	6	7	
8				
Name	Gas natural	Corriente me	Gas de arras	Aire
comprim				
- - Overall - -				
Molar flow kmol/h	17288.57	51038.67	20720.00	
82300.00				
Mass flow kg/h	277360.59	1247127.73	553156.18	
2374424.97				
Temp C	25.00	727.11	800.00	
475.91				
Pres bar	1.00	1.00	1.00	
15.00				
Vapor mole fraction	1.000	1.000	1.000	
1.000				

Enth MJ/h	-1.2943E+006	-5.8089E+006	-5.4056E+006	
1.1207E+006				
Tc C	-82.52	22.08	229.01	-
141.83				
Pc bar	46.00	48.51	99.60	
36.05				
Std. sp gr. wtr = 1	0.300	0.652	0.897	
0.865				
Std. sp gr. air = 1	0.554	0.844	0.922	
0.996				
Degree API	340.17	85.41	26.30	
32.05				
Average mol wt	16.04	24.43	26.70	
28.85				
Actual dens kg/m3	0.65	0.29	0.30	
6.91				
Actual vol m3/h	427781.87	4244949.02	1848614.70	
343670.04				
Std liq m3/h	924.54	1911.74	616.87	
2744.42				
Std vap 0 C m3/h	387499.99	1143962.66	464410.78	
1844643.09				
- - Vapor only - -				
Molar flow kmol/h	17288.57	51038.67	20720.00	
82300.00				
Mass flow kg/h	277360.59	1247127.73	553156.18	
2374424.97				
Average mol wt	16.04	24.43	26.70	
28.85				
Actual dens kg/m3	0.65	0.29	0.30	
6.91				
Actual vol m3/h	427781.87	4244949.02	1848614.70	
343670.04				
Std liq m3/h	924.54	1911.74	616.87	
2744.42				
Std vap 0 C m3/h	387499.99	1143962.66	464410.78	
1844643.09				
Cp J/kmol-K	35775.62	52023.77	46343.22	
31644.37				
Z factor	0.9983	1.0002	1.0001	
1.0059				
Visc Pa-sec	1.114e-005	3.801e-005	4.185e-005	
3.558e-005				
Th cond W/m-K	0.0337	0.1106	0.0918	
0.0550				
CHEMCAD 6.1.3				
Page 9				

Job Name: Paso 1 Date: 06/18/2014 Time: 23:31:03  
 STREAM PROPERTIES

Stream No.	9	10	11
12			
Name			Aire empobre
CO2+H2O resi			
- - Overall - -			
Molar flow kmol/h	82300.00	69291.15	69291.15
8729.13			

**Diseño de un proceso de oxidación basado en membranas cerámicas**

Mass flow kg/h	2374424.97	1958154.63	1958154.63	
238137.44				
Temp C	638.00	343.43	25.00	
800.00				
Pres bar	15.00	1.00	1.00	
1.00				
Vapor mole fraction	1.000	1.000	1.000	
1.000				
Enth MJ/h	1.5499E+006	6.5264E+005	-437.84	-
2.3054E+006				
Tc C	-141.83	-145.48	-145.48	
220.63				
Pc bar	36.05	34.51	34.51	
95.18				
Std. sp gr. wtr = 1	0.865	0.824	0.824	
0.893				
Std. sp gr. air = 1	0.996	0.976	0.976	
0.942				
Degree API	32.05	40.14	40.14	
27.02				
Average mol wt	28.85	28.26	28.26	
27.28				
Actual dens kg/m3	5.68	0.55	1.14	
0.31				
Actual vol m3/h	417694.95	3553347.88	1717328.85	
778811.31				
Std liq m3/h	2744.42	2375.22	2375.22	
266.78				
Std vap 0 C m3/h	1844643.09	1553067.24	1553067.24	
195651.68				
- - Vapor only - -				
Molar flow kmol/h	82300.00	69291.15	69291.15	
8729.13				
Mass flow kg/h	2374424.97	1958154.63	1958154.63	
238137.44				
Average mol wt	28.85	28.26	28.26	
27.28				
Actual dens kg/m3	5.68	0.55	1.14	
0.31				
Actual vol m3/h	417694.95	3553347.88	1717328.85	
778811.31				
Std liq m3/h	2744.42	2375.22	2375.22	
266.78				
Std vap 0 C m3/h	1844643.09	1553067.24	1553067.24	
195651.68				
Cp J/kmol-K	32676.63	30344.01	29193.05	
46638.12				
Z factor	1.0051	1.0005	0.9999	
1.0001				
Visc Pa-sec	4.056e-005	3.041e-005	1.792e-005	
4.189e-005				
Th cond W/m-K	0.0642	0.0462	0.0253	
0.0909				
CHEMCAD 6.1.3				
Page 10				

Job Name: Paso 1    Date: 06/18/2014    Time: 23:31:03  
 STREAM PROPERTIES



Stream No.	13	14	15
16			
Name	Gas arrastre		CO+H2+CH4
CO2+H2O fina			
- - Overall - -			
Molar flow kmol/h	20720.00	17288.57	43157.83
8729.13			
Mass flow kg/h	553156.18	277360.59	455818.52
238137.44			
Temp C	850.00	605.00	800.00
30.80			
Pres bar	1.00	1.00	1.00
1.00			
Vapor mole fraction	1.000	1.000	1.000
0.3642			
Enth MJ/h	-5.3572E+006	-7.7676E+005	-5.6254E+005
2.8229E+006			
Tc C	229.01	-82.52	-198.72
220.63			
Pc bar	99.60	46.00	33.55
95.18			
Std. sp gr. wtr = 1	0.897	0.300	0.342
0.893			
Std. sp gr. air = 1	0.922	0.554	0.365
0.942			
Degree API	26.30	340.17	281.67
27.02			
Average mol wt	26.70	16.04	10.56
27.28			
Actual dens kg/m3	0.29	0.22	0.12
2.98			
Actual vol m3/h	1934796.12	1262526.65	3851185.37
80035.15			
Std liq m3/h	616.87	924.54	1330.97
266.78			
Std vap 0 C m3/h	464410.78	387499.99	967324.43
195651.68			
- - Vapor only - -			
Molar flow kmol/h	20720.00	17288.57	43157.83
3179.09			
Mass flow kg/h	553156.18	277360.59	455818.52
136270.26			
Average mol wt	26.70	16.04	10.56
42.86			
Actual dens kg/m3	0.29	0.22	0.12
1.70			
Actual vol m3/h	1934796.12	1262526.65	3851185.37
79930.17			
Std liq m3/h	616.87	924.54	1330.97
164.25			
Std vap 0 C m3/h	464410.78	387499.99	967324.43
71255.01			
Cp J/kmol-K	46946.28	67338.91	31536.71
37616.62			
Z factor	1.0001	1.0003	1.0002
0.9950			

**Diseño de un proceso de oxidación basado en membranas cerámicas**

```

Visc Pa-sec          4.351e-005    2.478e-005    3.834e-005
1.508e-005
Th cond W/m-K       0.0969          0.1408          0.2576
0.0170
- - Liquid only - -
Molar flow kmol/h   5550.04
Mass flow kg/h      101867.19
Average mol wt      18.35
Actual dens kg/m3   970.38
Actual vol m3/h     104.98
Std liq m3/h        102.53
Std vap 0 C m3/h   124396.67
Cp J/kmol-K         73996.99
Z factor            0.0010
Visc Pa-sec         0.0007865
Th cond W/m-K       0.5612
Surf. tens. N/m     0.06
CHEMCAD 6.1.3
Page 11
  
```

Job Name: Paso 1      Date: 06/18/2014      Time: 23:31:03  
 STREAM PROPERTIES

Stream No.	17	18	19
20			
Name	CH4 residual	Gas síntesis	
- - Overall - -			
Molar flow kmol/h	21.24	43136.60	51887.00
43136.60			
Mass flow kg/h	340.74	455478.00	693956.00
455478.00			
Temp C	800.00	800.00	800.00
200.00			
Pres bar	1.00	1.00	1.00
1.00			
Vapor mole fraction	1.000	1.000	1.000
1.000			
Enth MJ/h	-657.35	-5.6188E+005	-2.8679E+006
1.3466E+006			
Tc C	-82.52	-198.79	-128.40
198.79			
Pc bar	46.00	33.52	47.74
33.52			
Std. sp gr. wtr = 1	0.300	0.343	0.434
0.343			

Std. sp gr. air = 1 0.365	0.554	0.365	0.462
Degree API 281.63	340.17	281.63	194.29
Average mol wt 10.56	16.04	10.56	13.37
Actual dens kg/m3 0.27	0.18	0.12	0.15
Actual vol m3/h 1697490.75	1895.39	3849290.19	4630120.21
Std liq m3/h 1329.83	1.14	1329.83	1597.75
Std vap 0 C m3/h 966848.37	476.04	966848.37	1162976.06
- - Vapor only - -			
Molar flow kmol/h 43136.60	21.24	43136.60	51887.00
Mass flow kg/h 455478.00	340.74	455478.00	693956.00
Average mol wt 10.56	16.04	10.56	13.37
Actual dens kg/m3 0.27	0.18	0.12	0.15
Actual vol m3/h 1697490.75	1895.39	3849290.19	4630120.21
Std liq m3/h 1329.83	1.14	1329.83	1597.75
Std vap 0 C m3/h 966848.37	476.04	966848.37	1162976.06
Cp J/kmol-K 29419.92	75787.75	31514.23	34074.92
Z factor 1.0004	1.0003	1.0002	1.0002
Visc Pa-sec 2.220e-005	2.793e-005	3.835e-005	3.982e-005
Th cond W/m-K 0.1417	0.1809	0.2576	0.2227
CHEMCAD 6.1.3 Page 12			

Job Name: Paso 1 Date: 06/18/2014 Time: 23:31:03  
STREAM PROPERTIES

Stream No.	21	22	23
24			
Name			CO+H2
final			
- - Overall - -			
Molar flow kmol/h 43136.60	43136.60	43136.60	43136.60
Mass flow kg/h 455478.00	455478.00	455478.00	455478.00
Temp C 200.00	1017.92	200.00	327.16
Pres bar 40.00	20.00	20.00	40.00
Vapor mole fraction 1.000	1.000	1.000	1.000

**Diseño de un proceso de oxidación basado en membranas cerámicas**

Enth MJ/h	-2.5944E+005	-1.3460E+006	-1.1823E+006	-
1.3453E+006				
Tc C	-198.79	-198.79	-198.79	-
198.79				
Pc bar	33.52	33.52	33.52	
33.52				
Std. sp gr. wtr = 1	0.343	0.343	0.343	
0.343				
Std. sp gr. air = 1	0.365	0.365	0.365	
0.365				
Degree API	281.63	281.63	281.63	
281.63				
Average mol wt	10.56	10.56	10.56	
10.56				
Actual dens kg/m3	1.96	5.32	8.33	
10.55				
Actual vol m3/h	232416.05	85592.87	54658.73	
43179.34				
Std liq m3/h	1329.83	1329.83	1329.83	
1329.83				
Std vap 0 C m3/h	966848.37	966848.37	966848.37	
966848.37				
- - Vapor only - -				
Molar flow kmol/h	43136.60	43136.60	43136.60	
43136.60				
Mass flow kg/h	455478.00	455478.00	455478.00	
455478.00				
Average mol wt	10.56	10.56	10.56	
10.56				
Actual dens kg/m3	1.96	5.32	8.33	
10.55				
Actual vol m3/h	232416.05	85592.87	54658.73	
43179.34				
Std liq m3/h	1329.83	1329.83	1329.83	
1329.83				
Std vap 0 C m3/h	966848.37	966848.37	966848.37	
966848.37				
Cp J/kmol-K	32451.06	29532.84	29820.82	
29645.46				
Z factor	1.0040	1.0089	1.0156	
1.0179				
Visc Pa-sec	4.315e-005	2.220e-005	2.615e-005	
2.237e-005				
Th cond W/m-K	0.2941	0.1423	0.1700	
0.1428				
CHEMCAD 6.1.3				
Page 13				

Job Name: Paso 1      Date: 06/18/2014      Time: 23:31:03  
 STREAM PROPERTIES

Stream No.	25	26	27
28			
Name	CO2 final	H2O final	Aire
850 <sup>0</sup> C			
- - Overall - -			
Molar flow kmol/h	3111.45	5617.68	43136.60
82300.00			

Mass flow kg/h	136935.00	101202.52	455478.00	
2374424.97				
Temp C	25.75	25.75	477.13	
825.00				
Pres bar	1.00	1.00	1.00	
15.00				
Vapor mole fraction	1.000	0.0000	1.000	
1.000				
Enth MJ/h	-1.2245E+006	-1.6065E+006	-9.9101E+005	
2.0608E+006				
Tc C	31.05	374.20	-198.79	-
141.83				
Pc bar	73.82	221.18	33.52	
36.05				
Std. sp gr. wtr = 1	0.827	1.000	0.343	
0.865				
Std. sp gr. air = 1	1.520	0.622	0.365	
0.996				
Degree API	39.60	10.00	281.63	
32.05				
Average mol wt	44.01	18.01	10.56	
28.85				
Actual dens kg/m3	1.78	996.52	0.17	
4.72				
Actual vol m3/h	76934.93	101.56	2691429.51	
503007.72				
Std liq m3/h	165.58	101.20	1329.83	
2744.42				
Std vap 0 C m3/h	69738.96	125912.73	966848.37	
1844643.09				
- - Vapor only - -				
Molar flow kmol/h	3111.45		43136.60	
82300.00				
Mass flow kg/h	136935.00		455478.00	
2374424.97				
Average mol wt	44.01		10.56	
28.85				
Actual dens kg/m3	1.78		0.17	
4.72				
Actual vol m3/h	76934.93		2691429.51	
503007.72				
Std liq m3/h	165.58		1329.83	
2744.42				
Std vap 0 C m3/h	69738.96		966848.37	
1844643.09				
Cp J/kmol-K	37579.01		30155.51	
33692.38				
Z factor	0.9951		1.0003	
1.0042				
Visc Pa-sec	1.501e-005		3.037e-005	
4.584e-005				
Th cond W/m-K	0.0165		0.1991	
0.0743				
- - Liquid only - -				
Molar flow kmol/h		5617.68		
Mass flow kg/h		101202.52		
Average mol wt		18.01		
Actual dens kg/m3		996.52		

**Diseño de un proceso de oxidación basado en membranas cerámicas**

```

Actual vol m3/h          101.56
Std liq  m3/h           101.20
Std vap 0 C m3/h       125912.73
Cp J/kmol-K            75417.88
Z factor                0.0010
Visc Pa-sec            0.0009076
Th cond W/m-K          0.6072
Surf. tens. N/m        0.07
CHEMCAD 6.1.3
Page 14
    
```

Job Name: Paso 1      Date: 06/18/2014      Time: 23:31:03  
 STREAM PROPERTIES

```

Stream No.              29
Name
- - Overall - -
Molar flow kmol/h      43136.60
Mass flow  kg/h        455478.00
Temp C                 643.73
Pres bar                20.00
Vapor mole fraction    1.000
Enth MJ/h              -7.7041E+005
Tc C                   -198.79
Pc bar                 33.52
Std. sp gr.  wtr = 1   0.343
Std. sp gr.  air = 1   0.365
Degree API             281.63
Average mol wt         10.56
Actual dens kg/m3      2.76
Actual vol m3/h        165309.81
Std liq  m3/h          1329.83
Std vap 0 C m3/h      966848.37
- - Vapor only - -
Molar flow kmol/h      43136.60
Mass flow  kg/h        455478.00
Average mol wt         10.56
Actual dens kg/m3      2.76
Actual vol m3/h        165309.81
Std liq  m3/h          1329.83
Std vap 0 C m3/h      966848.37
Cp J/kmol-K            30843.16
Z factor                1.0055
Visc Pa-sec            3.464e-005
Th cond W/m-K          0.2304
    
```

CHEMCAD 6.1.3  
 Page 15

Job Name: Paso 1      Date: 06/18/2014      Time: 23:31:03  
 FLOW SUMMARIES

Stream No.	1	2	3
4			
Stream Name	Aire	Salida react	Aire empobre
Permeado			
Temp C	25.0000	800.0000	850.0000
850.0000			

Pres bar	1.0000	1.0000	15.0000	
1.0000				
Enth MJ/h	-544.23	-8.2734E+006	1.7351E+006	-
5.0315E+006				
Vapor mole fraction	1.0000	1.0000	1.0000	
1.0000				
Total kmol/h	82300.00	72607.00	69291.15	
33728.85				
Flowrates in kmol/h				
Carbon Dioxide	0.00	10031.45	0.00	
6920.00				
Oxygen	17283.00	0.00	4274.15	
13008.85				
Water	0.00	19417.68	0.00	
13800.00				
Hydrogen	0.00	28959.47	0.00	
0.00				
Methane	0.00	21.24	0.00	
0.00				
Carbon Monoxide	0.00	14177.13	0.00	
0.00				
Nitrogen	65017.00	0.00	65017.00	
0.00				
Carbon	0.00	0.00	0.00	
0.00				
Stream No.	5	6	7	
8				
Stream Name	Gas natural	Corriente me	Gas de arras	Aire
comprim				
Temp C	25.0000	727.1069	800.0000	
475.9059				
Pres bar	1.0000	1.0000	1.0000	
15.0000				
Enth MJ/h	-1.2943E+006	-5.8089E+006	-5.4056E+006	
1.1207E+006				
Vapor mole fraction	1.0000	1.0000	1.0000	
1.0000				
Total kmol/h	17288.57	51038.67	20720.00	
82300.00				
Flowrates in kmol/h				
Carbon Dioxide	0.00	6920.00	6920.00	
0.00				
Oxygen	0.00	13008.85	0.00	
17283.00				
Water	0.00	13800.00	13800.00	
0.00				
Hydrogen	0.00	0.00	0.00	
0.00				
Methane	17288.57	17309.81	0.00	
0.00				
Carbon Monoxide	0.00	0.00	0.00	
0.00				
Nitrogen	0.00	0.00	0.00	
65017.00				
Carbon	0.00	0.00	0.00	
0.00				

**Diseño de un proceso de oxidación basado en membranas cerámicas**

Stream No.	9	10	11
12			
Stream Name			Aire empobre
CO2+H2O resi			
Temp C	638.0000	343.4337	25.0000
800.0000			
Pres bar	15.0000	1.0000	1.0000
1.0000			
Enth MJ/h	1.5499E+006	6.5264E+005	-437.84 -
2.3054E+006			
Vapor mole fraction	1.0000	1.0000	1.0000
1.0000			
Total kmol/h	82300.00	69291.15	69291.15
8729.13			
Flowrates in kmol/h			
Carbon Dioxide	0.00	0.00	0.00
3111.45			
Oxygen	17283.00	4274.15	4274.15
0.00			
Water	0.00	0.00	0.00
5617.68			
Hydrogen	0.00	0.00	0.00
0.00			
Methane	0.00	0.00	0.00
0.00			
Carbon Monoxide	0.00	0.00	0.00
0.00			
Nitrogen	65017.00	65017.00	65017.00
0.00			
Carbon	0.00	0.00	0.00
0.00			

CHEMCAD 6.1.3  
Page 16

Job Name: Paso 1    Date: 06/18/2014    Time: 23:31:03  
FLOW SUMMARIES

Stream No.	13	14	15
16			
Stream Name	Gas arrastre		CO+H2+CH4
CO2+H2O fina			
Temp C	850.0000	605.0000	800.0000
30.8029			
Pres bar	1.0000	1.0000	1.0000
1.0000			
Enth MJ/h	-5.3572E+006	-7.7676E+005	-5.6254E+005 -
2.8229E+006			
Vapor mole fraction	1.0000	1.0000	1.0000
0.36419			
Total kmol/h	20720.00	17288.57	43157.83
8729.13			
Flowrates in kmol/h			
Carbon Dioxide	6920.00	0.00	0.00
3111.45			
Oxygen	0.00	0.00	0.00
0.00			



Water	13800.00	0.00	0.00	
5617.68				
Hydrogen	0.00	0.00	28959.47	
0.00				
Methane	0.00	17288.57	21.24	
0.00				
Carbon Monoxide	0.00	0.00	14177.13	
0.00				
Nitrogen	0.00	0.00	0.00	
0.00				
Carbon	0.00	0.00	0.00	
0.00				
Stream No.	17	18	19	
20				
Stream Name	CH4 residual	Gas síntesis		
Temp C	800.0000	800.0000	800.0000	
200.0000				
Pres bar	1.0000	1.0000	1.0000	
1.0000				
Enth MJ/h	-657.35	-5.6188E+005	-2.8679E+006	-
1.3466E+006				
Vapor mole fraction	1.0000	1.0000	1.0000	
1.0000				
Total kmol/h	21.24	43136.60	51887.00	
43136.60				
Flowrates in kmol/h				
Carbon Dioxide	0.00	0.00	3111.45	
0.00				
Oxygen	0.00	0.00	0.00	
0.00				
Water	0.00	0.00	5617.68	
0.00				
Hydrogen	0.00	28959.47	28959.47	
28959.47				
Methane	21.24	0.00	21.24	
0.00				
Carbon Monoxide	0.00	14177.13	14177.13	
14177.13				
Nitrogen	0.00	0.00	0.00	
0.00				
Carbon	0.00	0.00	0.00	
0.00				
Stream No.	21	22	23	
24				
Stream Name				CO+H2
final				
Temp C	1017.9244	200.0000	327.1563	
200.0000				
Pres bar	20.0000	20.0000	40.0000	
40.0000				
Enth MJ/h	-2.5944E+005	-1.3460E+006	-1.1823E+006	-
1.3453E+006				
Vapor mole fraction	1.0000	1.0000	1.0000	
1.0000				
Total kmol/h	43136.60	43136.60	43136.60	
43136.60				

**Diseño de un proceso de oxidación basado en membranas cerámicas**

Flowrates in kmol/h			
Carbon Dioxide	0.00	0.00	0.00
0.00			
Oxygen	0.00	0.00	0.00
0.00			
Water	0.00	0.00	0.00
0.00			
Hydrogen	28959.47	28959.47	28959.47
28959.47			
Methane	0.00	0.00	0.00
0.00			
Carbon Monoxide	14177.13	14177.13	14177.13
14177.13			
Nitrogen	0.00	0.00	0.00
0.00			
Carbon	0.00	0.00	0.00
0.00			

CHEMCAD 6.1.3  
Page 17

Job Name: Paso 1    Date: 06/18/2014    Time: 23:31:03  
FLOW SUMMARIES

Stream No.	25	26	27	
28				
Stream Name	CO2 final	H2O final		Aire
850 <sup>0</sup> C				
Temp C	25.7504	25.7504	477.1306	
825.0000				
Pres bar	1.0000	1.0000	1.0000	
15.0000				
Enth MJ/h	-1.2245E+006	-1.6065E+006	-9.9101E+005	
2.0608E+006				
Vapor mole fraction	1.0000	0.00000	1.0000	
1.0000				
Total kmol/h	3111.45	5617.68	43136.60	
82300.00				
Flowrates in kmol/h				
Carbon Dioxide	3111.45	0.00	0.00	
0.00				
Oxygen	0.00	0.00	0.00	
17283.00				
Water	0.00	5617.68	0.00	
0.00				
Hydrogen	0.00	0.00	28959.47	
0.00				
Methane	0.00	0.00	0.00	
0.00				
Carbon Monoxide	0.00	0.00	14177.13	
0.00				
Nitrogen	0.00	0.00	0.00	
65017.00				
Carbon	0.00	0.00	0.00	
0.00				
Stream No.	29			
Stream Name				

Temp C	643.7310
Pres bar	20.0000
Enth MJ/h	-7.7041E+005
Vapor mole fraction	1.0000
Total kmol/h	43136.60
Flowrates in kmol/h	
Carbon Dioxide	0.00
Oxygen	0.00
Water	0.00
Hydrogen	28959.47
Methane	0.00
Carbon Monoxide	14177.13
Nitrogen	0.00
Carbon	0.00



## ANEXO E: CÁLCULO DE LA ENTALPÍA DE LAS CORRIENTES DE LA MEMBRANA



# Anexo E

## Referencias:

*Termodinámica Técnica. J.L. Gómez Ribelles, M. Monleón Pradas, G. Gallego Ferrer.*

[http://es.wikipedia.org/wiki/Anexo:Tablas\\_de\\_entalp%C3%ADas\\_de\\_formaci%C3%B3n\\_de\\_compuestos](http://es.wikipedia.org/wiki/Anexo:Tablas_de_entalp%C3%ADas_de_formaci%C3%B3n_de_compuestos)

Se asume que los gases se comportan como gases ideales

C<sub>p</sub> en J/mol\*K

$$c_{pO_2}(T) := 24.945 + 0.017 \cdot T + (-9.6755 \cdot 10^{-6}) \cdot T^2 + 2.8156 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + (-3.0767 \cdot 10^{-13}) \cdot T^4$$

$$c_{pH_2}(T) := 29.4805 + (-0.0035 \cdot T) + 6.158 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 2.0849 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 2.2996 \cdot 10^{-13} \cdot T^4$$

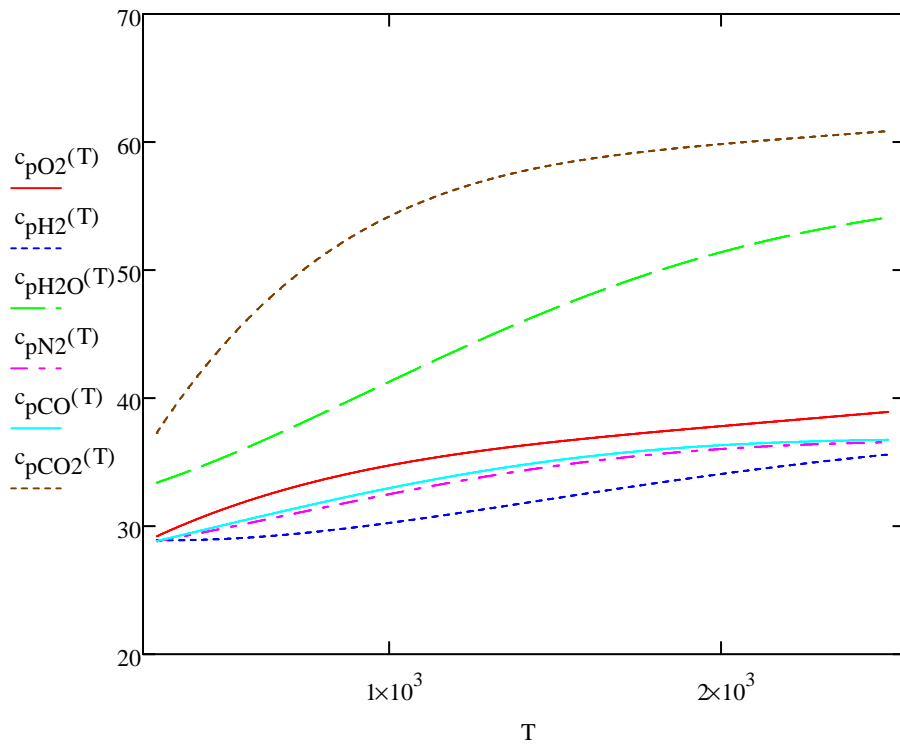
$$c_{pH_2O}(T) := 31.4782 + 0.0039 \cdot T + 1.013 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 4.8142 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 6.3549 \cdot 10^{-13} \cdot T^4$$

$$c_{pN_2}(T) := 27.6427 + 0.0031 \cdot T + 3.7115 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 2.2609 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 3.4099 \cdot 10^{-13} \cdot T^4$$

$$c_{pCO}(T) := 27.121 + 0.0054 \cdot T + 1.9317 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 1.7302 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 2.8432 \cdot 10^{-13} \cdot T^4$$

$$c_{pCO_2}(T) := 22.8661 + 0.0583 \cdot T - 3.6213 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1.0425 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 1.134 \cdot 10^{-12} \cdot T^4$$

$$T := 298.15..2500 \quad K$$



$T_m$  es la temperatura de funcionamiento de la membrana: 850°C

$$T_m := 850 + 273 \quad \text{K}$$

$$c_{pO_2}(T_m) = 35.332 \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$$

$$c_{pH_2}(T_m) = 30.729$$

$$c_{pH_2O}(T_m) = 42.826$$

$$c_{pN_2}(T_m) = 33.145$$

$$c_{pCO}(T_m) = 33.623$$

$$c_{pCO_2}(T_m) = 55.629$$

### Entalpías de GP

$$T_0 := 298.15 \quad \text{K}$$

$$h_{O_2}(T) := \int_{T_0}^T c_{pO_2}(T) dT$$

$$h_{H_2}(T) := \int_{T_0}^T c_{pH_2}(T) dT$$

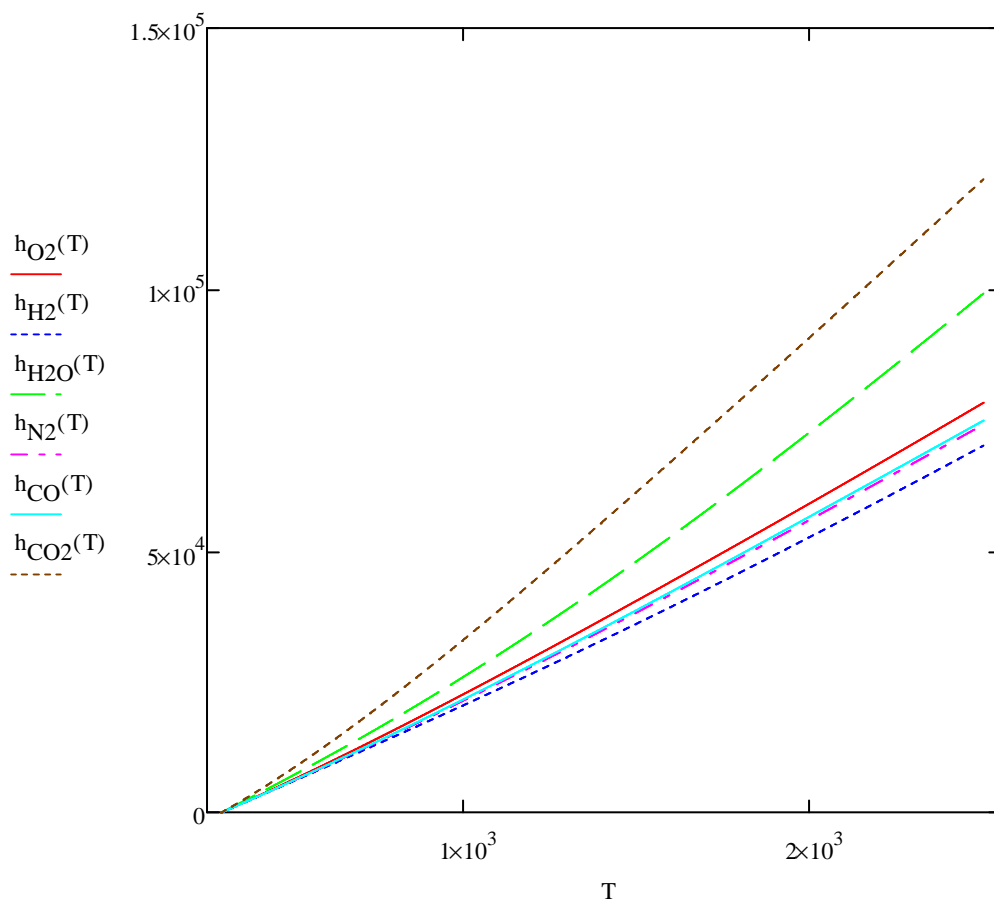


$$h_{\text{H}_2\text{O}}(T) := \int_{T_0}^T c_{p\text{H}_2\text{O}}(T) dT$$

$$h_{\text{CO}_2}(T) := \int_{T_0}^T c_{p\text{CO}_2}(T) dT$$

$$h_{\text{N}_2}(T) := \int_{T_0}^T c_{p\text{N}_2}(T) dT$$

$$h_{\text{CO}}(T) := \int_{T_0}^T c_{p\text{CO}}(T) dT$$



$$\begin{aligned}
h_{\text{O}_2}(T_m) &= 2.706 \times 10^4 & h_{\text{H}_2}(T_m) &= 2.438 \times 10^4 \\
h_{\text{H}_2\text{O}}(T_m) &= 3.127 \times 10^4 & h_{\text{CO}_2}(T_m) &= 3.998 \times 10^4 & \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) \\
h_{\text{N}_2}(T_m) &= 2.556 \times 10^4 & h_{\text{CO}}(T_m) &= 2.585 \times 10^4
\end{aligned}$$

### Entalpías de formación estándar a 298.15 K

$$H_{f\_H_2O} := -285840 \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) \quad H_{f\_N_2} := 0$$

$$H_{f\_CO_2} := -393520 \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) \quad H_{f\_O_2} := 0$$

$$R := 8.31 \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$$

$$H1\_H_2O := H_{f\_H_2O} + h_{H_2O}(T_m) \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) \quad H1\_H_2O = -2.546 \times 10^5$$

$$H1\_CO_2 := H_{f\_CO_2} + h_{CO_2}(T_m) \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$$

$$H1\_N_2 := H_{f\_N_2} + h_{N_2}(T_m) \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$$

$$H1\_O_2 := H_{f\_O_2} + h_{O_2}(T_m) \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$$

$$n_{CO_2\_GA} := 6920 \cdot 1000 \quad n_{N_2\_Ai} := 65017 \cdot 1000 \quad n_{O_2Ai} := 17283 \cdot 1000 \quad \left( \frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)$$

$$n_{H_2O\_GA} := 13800 \cdot 1000 \quad n_{O_2p} := (13008.85) \cdot 1000$$

El gas de arrastre está compuesto por el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O, el permeado por el gas de arrastre y el oxígeno difundido y el rechazo por el aire menos el oxígeno difundido.

$$H_{\text{aire}} := H1\_N_2 \cdot n_{N_2\_Ai} + H1\_O_2 \cdot n_{O_2Ai} \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{h}} \right)$$

$$H_{GA} := H1\_CO2 \cdot n_{CO2\_GA} + H1\_H2O \cdot n_{H2O\_GA}$$

$$H_p := H1\_O2 \cdot n_{O2p} + (H1\_CO2 \cdot n_{CO2\_GA} + H1\_H2O \cdot n_{H2O\_GA})$$

$$H_r := H1\_N2 \cdot n_{N2\_Ai} + H1\_O2 \cdot (n_{O2Ai} - n_{O2p})$$

$$\begin{array}{ll} H_p = -5.608 \times 10^{12} & H_{aire} = 2.13 \times 10^{12} \\ H_r = 1.778 \times 10^{12} & H_{GA} = -5.96 \times 10^{12} \end{array} \quad \left( \frac{J}{h} \right)$$

Se comprueba que en una membrana isoterma el balance de entalpía es cero

$$H_{aire} + H_{GA} - H_r - H_p = 0$$



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

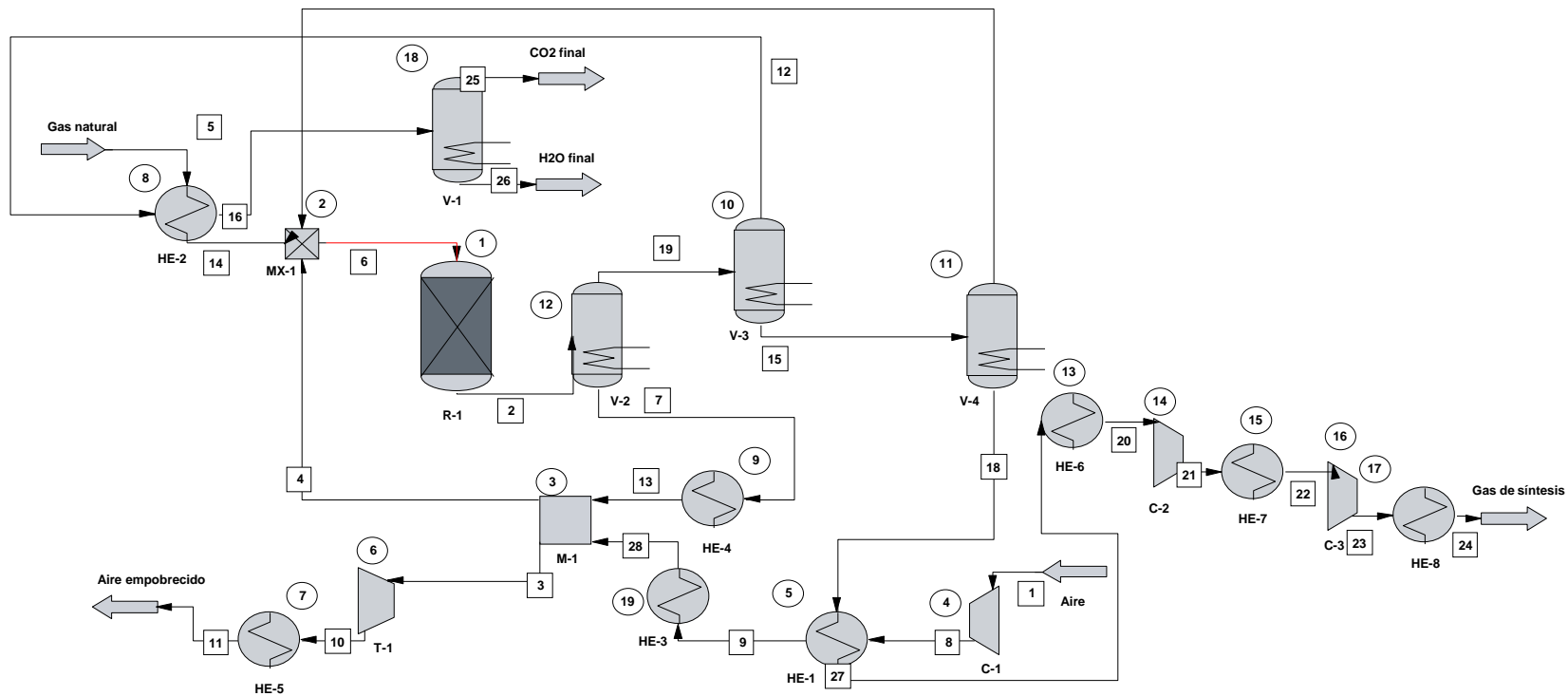
# DOCUMENTO 2: PLANOS



## 1. OBJETIVO

Los planos son la representación gráfica del TFG y, debido al carácter informático del mismo, se incluye un diagrama completo del proceso en tamaño A3, con las diferentes unidades que participan en el mismo numeradas y explicadas.





Identificación	Descripción
C-1	Compresor de aire
C-2	Compresor de gas de síntesis a 20 bar
C-3	Compresor de gas de síntesis a 40 bar
HE-1	Pre calentador de aire
HE-2	Pre calentador de gas natural
HE-3	Calentador de aire a 850°C
HE-4	Calentador de gas de arrastre
HE-5	Enfriador de aire empobrecido
HE-6	Enfriador de gas de síntesis
HE-7	Enfriador de gas de síntesis
HE-8	Enfriador de gas de síntesis
MX-1	Mezclador
M-1	Membrana
R-1	Reactor
T-1	Turbina de expansión de aire empobrecido
V-1	Separador de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O
V-2	Separador de gas de arrastre
V-3	Separador de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O residual
V-4	Separador de gas de síntesis

Título:	Diagrama proceso de obtención de gas de síntesis
Fecha:	25 de Junio de 2014
Autor:	Yolanda Rodenas Olaya
Supervisado:	D. Jose M. Gozávez Zafrilla D. Jose M. Serra Alfaro







UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

# DOCUMENTO 3: PLIEGO DE CONDICIONES



## ÍNDICE DEL PLIEGO DE CONDICIONES

<b>1. OBJETIVO .....</b>	<b>171</b>
<b>2. CONDICIONES GENERALES.....</b>	<b>171</b>
2.1. Condiciones generales de índole legal.....	171
2.2. Condiciones legales del simulador CHEMCAD .....	172
<b>3. CONDICIONES TÉCNICAS.....</b>	<b>172</b>
3.1. Condiciones de Software.....	172
3.2. Condiciones de Hardware .....	172



## 1. OBJETIVO

El objetivo del presente pliego de condiciones es recoger las exigencias de índole técnica y legal que rigen el diseño y la simulación de un proceso de obtención de gas de síntesis.

Este documento incluye las condiciones y plazos aplicables en este Trabajo Final de Grado.

## 2. CONDICIONES GENERALES

El objeto de este Pliego es mostrar las condiciones legales derivadas del uso del programa de simulación CHEMCAD, así como una descripción general de los plazos de entrega del TFG y con las condiciones técnicas que se requieren para llevar a cabo el presente TFG..

### 2.1. Condiciones generales de índole legal

#### **Control oficial del TFG**

El TFG se ha llevado a cabo bajo la supervisión de:

- Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia.
- Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia.

#### **Duración del TFG**

El TFG debe terminarse antes de la finalización del curso académico 2013-2014.

#### **Modificaciones en la implementación del TFG**

La autora asume la responsabilidad de finalizar el TFG en las fechas especificadas, excepto por causas de fuerza mayor bajo el acuerdo con los organismos citados arriba.

#### **Presupuesto del TFG**

El presupuesto del TFG representa la cantidad de dinero que un especialista pediría a una empresa por la realización de este tipo de trabajo. Se especifica de manera clara en el Documento 4.

## **Confidencialidad**

El Instituto de Tecnología Química y el Departamento de Ingeniería Química y Nuclear han proporcionado información confidencial para la elaboración del Trabajo Final de Grado, por lo que los resultados obtenidos no podrán utilizarse sin autorización expresa.

## **2.2. Condiciones legales del simulador CHEMCAD**

Las condiciones legales recogen los términos de uso de los programas empleados (MATHCAD y CHEMCAD) pueden consultarse en:

- Términos de uso de CHEMCAD: [www.chemstations.com/Terms\\_of\\_Use/](http://www.chemstations.com/Terms_of_Use/)
- Términos de uso de MATHCAD: <http://www.ptc.com/common/terms.htm>

## **3. CONDICIONES TÉCNICAS**

Debido a que el Trabajo Final de Grado se ha realizado con una herramienta informática, las condiciones técnicas presentes en el Pliego de Condiciones corresponden a las características de Software y Hardware del equipo donde se instalará el programa.

### **3.1. Condiciones de Software**

Un requerimiento imprescindible es estar en posesión del simulador de procesos CHEMCAD, es recomendable en su versión comercial más reciente.

### **3.2. Condiciones de Hardware**

Para la correcta ejecución del programa CHEMCAD se recomiendan las siguientes características mínimas en el ordenador instalado.

- **Velocidad del procesador:** 500 MHz o superior.
- **Sistema operativo:** Windows XP, Vista, 7 u 8.
- **RAM:** 256 MB.
- **Tarjeta de video:** 128 MB de memoria de video o superior.
- **Resolución de pantalla:** 1024x768 o superior.
- **Espacio en disco duro:** 500 MB (750 MB durante la instalación)
- **Gestores de información:** Algunas características requieren Microsoft Office.



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

# DOCUMENTO 4: PRESUPUESTO





## ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. OBJETIVO .....	177
2. CUADRO DE PRECIOS 1 .....	179
3. CUADRO DE PRECIOS 2 .....	180
4. JUSTIFICACIÓN DE PRECIOS .....	181
5. PRESUPUESTO .....	183
6. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL.....	184
7. RESUMEN DEL PRESUPUESTO.....	185



## 1. OBJETIVO

Este capítulo pretende mostrar el coste económico correspondiente a la elaboración del presente TFG.

Para ello se han evaluado todas las diferentes actividades llevadas a cabo para la elaboración del TFG, así como la dedicación de todos los especialistas involucrados en el desarrollo del trabajo. Además, en el presupuesto final del TFG se incluye la licencia del programa de simulación de procesos utilizado al ser imprescindible para la elaboración de los diferentes apartados.

Para evaluar el tiempo de trabajo de las personas implicadas se ha utilizado como unidad la hora.

La unidad monetaria para la evaluación del coste total de los especialistas está dada en Euros por hora de trabajo realizado.

A continuación se resume la dedicación en cada fase del desarrollo.

**Tabla 1.1.** Resumen de la dedicación al TFG en cada fase de desarrollo.

<b>Actividad</b>	<b>Descripción</b>	<b>Cantidad (h)</b>
<b>Búsqueda de información</b>	Alumno	60
<b>Modelado de la planta</b>	Alumno	20
	Especialista	5
<b>Simulación y validación del proceso</b>	Alumno	75
	Especialista	10
<b>Optimización de la planta</b>	Alumno	45
	Especialista	5
<b>Elaboración del informe</b>	Alumno	100
	Especialista	25

Se ha asumido que el coste de una hora de trabajo del alumno será 20€/h y el coste de una hora de trabajo de los especialistas implicados 35€/h.

El presupuesto se ha realizado suponiendo un porcentaje de gastos generales del 10% y el IVA del 21%. No se consideran costes indirectos, costes directos ni beneficio industrial debido a la característica informática del trabajo.

El presupuesto se adjunta a continuación y se ha obtenido utilizando el programa CYPE.

## 2. CUADRO DE PRECIOS 1

Cuadro de precios nº 1			
Nº	Designación	Importe	
		En cifra (euros)	En letra (euros)
1	<p>ud Se va a presupuestar la licencia correspondiente al programa de simulación CHEMCAD con una duración de cuatro meses, igual a la duración del Trabajo Final de Grado.</p> <p>La licencia comercial anual tiene un coste de 12000€, por lo que mensualmente la cantidad asciende a 1000€/mes.</p> <p>La licencia de cuatro meses corresponde a la cantidad de 4000€.</p>	4.000,00	CUATRO MIL EUROS
2	<p>ud Se necesitará un ordenador para la realización del TFG, se presupuesta un ordenador estándar de precio 400€.</p>	400,00	CUATROCIENTOS EUROS
3	<p>h Se presupuesta el trabajo del alumno con una duración de 300 horas de trabajo y con un coste unitario de 20€ por hora.</p>	20,00	VEINTE EUROS
4	<p>h Se presupuestan las 45 horas de trabajo en el TFG de los especialistas involucrados, asumiendo un coste de 35€ por hora de trabajo.</p>	35,00	TREINTA Y CINCO EUROS

### 3. CUADRO DE PRECIOS 2

Cuadro de precios nº 2			
Nº	Designación	Importe	
		Parcial (euros)	Total (euros)
1	<p>ud de Se va a presupuestar la licencia correspondiente al programa de simulación CHEMCAD con una duración de cuatro meses, igual a la duración del Trabajo Final de Grado. La licencia comercial anual tiene un coste de 12000€, por lo que mensualmente la cantidad asciende a 1000€/mes. La licencia de cuatro meses corresponde a la cantidad de 4000€.</p> <p>Materiales</p>	4.000,00	4.000,00
2	<p>ud de Se necesitará un ordenador para la realización del TFG, se presupuesta un ordenador estándar de precio 400€.</p> <p>Materiales</p>	400,00	400,00
3	<p>h de Se presupuesta el trabajo del alumno con una duración de 300 horas de trabajo y con un coste unitario de 20€ por hora.</p> <p>Mano de obra</p>	20,00	20,00
4	<p>h de Se presupuestan las 45 horas de trabajo en el TFG de los especialistas involucrados, asumiendo un coste de 35€ por hora de trabajo.</p> <p>Mano de obra</p>	35,00	35,00

## 4. JUSTIFICACIÓN DE PRECIOS

Anejo de justificación de precios

Página  
181

Num. Código	Ud	Descripción		Total
1	LC	ud	Se va a presupuestar la licencia correspondiente al programa de simulación CHEMCAD con una duración de cuatro meses, igual a la duración del Trabajo Final de Grado. La licencia comercial anual tiene un coste de 12000€, por lo que mensualmente la cantidad asciende a 1000€/mes. La licencia de cuatro meses corresponde a la cantidad de 4000€.	
		CH	1,000 ud	Licencia CHEMCAD 4.000,00 4.000,00
			0,000 %	Costes indirectos 4.000,00 0,00
			Total por ud .....: 4.000,00	
		Son CUATRO MIL EUROS por ud.		
2	MAT	ud	Se necesitará un ordenador para la realización del TFG, se presupuesta un ordenador estándar de precio 400€.	
		PC	1,000 ud	Ordenador 400,00 400,00
			0,000 %	Costes indirectos 400,00 0,00
			Total por ud .....: 400,00	
		Son CUATROCIENTOS EUROS por ud.		
3	TALU	h	Se presupuesta el trabajo del alumno con una duración de 300 horas de trabajo y con un coste unitario de 20€ por hora.	
		TAL	1,000 h	Trabajo alumno 20,00 20,00
			0,000 %	Costes indirectos 20,00 0,00
			Total por h .....: 20,00	
		Son VEINTE EUROS por h.		
4	TESPE	h	Se presupuestan las 45 horas de trabajo en el TFG de los especialistas involucrados, asumiendo un coste de 35€ por hora de trabajo.	
		TESP	1,000 h	Trabajo especialista 35,00 35,00
			0,000 %	Costes indirectos 35,00 0,00



Total por h .....: 35,00

Son TREINTA Y CINCO EUROS por h.

## 5. PRESUPUESTO

### Presupuesto parcial nº 1 Informe

Num.	Ud	Descripción	Medición	Precio (€)	Importe (€)
1.1	ud	Se va a presupuestar la licencia correspondiente al programa de simulación CHEMCAD con una duración de cuatro meses, igual a la duración del Trabajo Final de Grado. La licencia comercial anual tiene un coste de 12000€, por lo que mensualmente la cantidad asciende a 1000€/mes. La licencia de cuatro meses corresponde a la cantidad de 4000€.	1,000	4.000,00	4.000,00
1.2	h	Se presupuestan las 45 horas de trabajo en el TFG de los especialistas involucrados, asumiendo un coste de 35€ por hora de trabajo.	45,000	35,00	1.575,00
1.3	h	Se presupuesta el trabajo del alumno con una duración de 300 horas de trabajo y con un coste unitario de 20€ por hora.	300,000	20,00	6.000,00
1.4	ud	Se necesitará un ordenador para la realización del TFG, se presupuesta un ordenador estándar de precio 400€.	1,000	400,00	400,00
<b>Total presupuesto parcial nº 1 Informe:</b>					<b>11.975,00</b>

## 6. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL

Presupuesto de ejecución material	Importe (€)
<hr/>	
1 Informe	11.975,00
<b>Total .....</b>	<b>11.975,00</b>

Asciende el presupuesto de ejecución material a la expresada cantidad de **ONCE MIL NOVECIENTOS SETENTA Y CINCO EUROS.**

## 7. RESUMEN DEL PRESUPUESTO

Proyecto: Realización informe

<b>Capítulo</b>	<b>Importe</b>
<b>Capítulo 1 Informe</b>	<b>11.975,00</b>
<b>Presupuesto de ejecución material</b>	<b>11.975,00</b>
<b>10% de gastos generales</b>	<b>1.197,50</b>
<b>0% de beneficio industrial</b>	<b>0,00</b>
<b>Suma</b>	<b>13.172,50</b>
<b>21% IVA</b>	<b>2.766,23</b>
<b>Presupuesto de ejecución por contrata</b>	<b>15.938,73</b>

Asciende el presupuesto de ejecución por contrata a la expresada cantidad de QUINCE MIL NOVECIENTOS TREINTA Y OCHO EUROS CON SETENTA Y TRES CÉNTIMOS.



El presupuesto del Trabajo Final de Grado asciende a la expresada cantidad de QUINCE MIL NOVECIENTOS TREINTA Y OCHO EUROS CON SETENTA Y TRES CÉNTIMOS.

En Valencia, 2 de Julio de 2014

Fdo: Yolanda Rodenas Olaya