



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Departamento de Ingeniería Química

Tesis Doctoral en Ingeniería Química

**Simulación y Optimización de Reactores
de Reformado de Metano con Vapor**

Juliana Piña

Bahía Blanca

Argentina

2003



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Departamento de Ingeniería Química

Tesis Doctoral en Ingeniería Química

**Simulación y Optimización de Reactores
de Reformado de Metano con Vapor**

Juliana Piña

Bahía Blanca

Argentina

2003

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del Departamento de Ingeniería Química y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, durante el período comprendido entre 1 de Abril de 1999 y 28 de Febrero de 2003, bajo la dirección del Dr. Daniel Oscar Borio y de la Dra. Verónica Bucalá, Profesores Adjuntos del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur.

Febrero de 2003

Juliana Piña

Departamento de Ingeniería Química

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

A mi esposo Raúl

A mis padres José y Nora

A mis hermanos Cecilia y Mariano

A mis abuelos Ramón, David y Nelly

A la memoria de mi abuela Celia

AGRADECIMIENTOS

A Daniel Borio y Verónica Bucalá por sus tareas de supervisión, enseñanzas y consejos brindados durante el desarrollo de esta Tesis.

A Susy Schbib y Marisa Pedernera por sus aportes y sugerencias en la implementación y resolución de rutinas numéricas.

A Tito Errazu por su cooperación y orientación en el desarrollo de las tareas experimentales.

A mis compañeros del Grupo de Reactores Químicos de la Planta Piloto de Ingeniería Química por su valiosa y desinteresada colaboración y la amistad de todos los días.

A mis amigos y a toda mi familia, por todos los momentos compartidos, que de una u otra forma contribuyeron a la realización de esta Tesis.

A mi esposo Raúl, a mis padres, a mis hermanos y a mis abuelos, por su incondicional apoyo, continuo estímulo e inestimable paciencia a lo largo de todos estos años. Muy especialmente, por el amor y comprensión que me brindan permanentemente.

A la Planta Piloto de Ingeniería Química y su personal, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Universidad Nacional del Sur, por facilitarme los medios necesarios para llevar a cabo este trabajo de Tesis.

INDICE GENERAL

CAPÍTULO 1: Introducción general	1
1.1. Importancia del amoníaco en el mundo	1
1.2. Importancia del gas de síntesis en la industria de amoníaco	5
1.3. Procesos y materias primas disponibles para la producción del gas de síntesis de amoníaco.....	6
1.4. Descripción del proceso de síntesis de amoníaco por reformado de gas natural con vapor	9
1.5. Sector de reformado de una planta de amoníaco.....	15
1.5.1. Termodinámica	16
1.5.2. Catalizador	17
1.5.3. Condiciones operativas y unidades catalíticas de reformado.....	21
1.5.3.1. Reformador Primario	21
1.5.3.2. Reformador Secundario	27
1.6. Otras aplicaciones del reformado con vapor	30
 CAPÍTULO 2: Modelado del reformador primario	 33
2.1. Introducción.....	33
2.2. Esquema cinético.....	36
2.3. Catalizador industrial	42
2.3.1. Descripción	42
2.3.2. Caracterización del catalizador comercial	44
2.3.3. Modelado de la partícula de catalizador	47

2.4. Caracterización del lecho catalítico	48
2.5. Modelo heterogéneo unidimensional para el reformador primario.....	49
2.5.1. Hipótesis del modelo	49
2.5.2. Ecuaciones de balance y condiciones de borde	52
2.5.3. Gradientes interfaciales de temperatura.....	57
2.6. Simulación de reformadores primarios industriales.....	58
2.6.1. Solución numérica del modelo matemático planteado	58
2.6.2. Validación del modelo matemático planteado.....	60
2.6.3. Análisis de la importancia de los gradientes interfaciales de temperatura	67
2.7. Conclusiones	69
CAPÍTULO 3: Influencia del perfil de flujo calórico sobre la operación de los reformadores primarios	71
3.1. Introducción	71
3.2. Influencia del perfil de flujo calórico sobre la performance del reactor	73
3.3. Distribuciones óptimas de flujo calórico a lo largo del tubo de reformado	83
3.3.1. Máxima conversión de metano para una dada temperatura de piel de tubo máxima admisible y un flujo calórico medio constante	84
3.3.2. Mínima temperatura de piel de tubo para una dada conversión de metano y un flujo calórico medio constante.....	87
3.4. Distribuciones óptimas de temperatura de pared a lo largo del tubo de reformado	91
3.4.1. El perfil axial de temperatura de piel de tubo como nueva variable de optimización	92
3.4.2. Modelo pseudohomogéneo unidimensional como representación aproximada del reformador	94

3.4.3. Búsqueda del perfil axial de temperatura de piel de tubo óptimo que maximice la conversión de metano a la salida del reactor.....	99
3.4.4. Búsqueda del perfil axial de temperatura de piel de tubo óptimo que minimice la máxima temperatura de pared.....	103
3.5. Conclusiones	110
CAPÍTULO 4: Análisis bidimensional de reformadores primarios industriales.....	
4.1. Introducción.....	112
4.2. Modelo matemático heterogéneo bidimensional.....	114
4.3. Solución numérica del modelo matemático planteado.....	117
4.4. Análisis bidimensional de los reformadores primarios industriales.....	118
4.5. El modelo heterogéneo bidimensional como una herramienta para mejorar la performance de los reformadores primarios industriales	128
4.5.1. Influencia del diámetro del tubo de reformado	128
4.5.2. Distribución óptima de actividad catalítica en el tubo de reformado	131
4.5.2.1. Caso a: Reemplazo de un catalizador desactivado por uno fresco	133
4.5.2.2. Caso b: Uso de un catalizador de mayor actividad	137
4.6. Conclusiones	139
CAPÍTULO 5: Influencia del envenenamiento del catalizador por azufre sobre la performance de un reformador primario	
5.1. Introducción.....	141
5.2. Modelo matemático.....	144
5.2.1. Módulo Reformador.....	145
5.2.2. Bloque: Envenenamiento por Azufre.....	146
5.2.3. Módulo: Actualización de la velocidad de reacción	148

5.3.	Solución numérica del modelo matemático planteado.....	149
5.3.1.	Módulo Reformador	149
5.3.2.	Bloque: Envenenamiento por Azufre	149
5.3.3.	Incremento en la coordenada tiempo	150
5.4.	Análisis del fenómeno de envenenamiento por azufre en una partícula de catalizador	150
5.5.	Análisis del fenómeno de envenenamiento por azufre en un tubo de reformado	157
5.6.	Influencia del contenido de azufre en la alimentación.....	166
5.7.	Conclusiones	168
CAPÍTULO 6: Evaluación cinética de la formación de carbón en procesos industriales de reformado de metano.....		
171		
6.1.	Introducción	171
6.2.	Modelo cinético para la deposición de carbón.....	175
6.3.	Influencia de la alimentación, la actividad catalítica y el flujo calórico medio sobre el riesgo de formación de carbón.....	178
6.3.1.	Reformado con vapor. Formación de carbón para distintas actividades catalíticas y flujos calóricos medios	180
6.3.2.	Reformado mixto. Formación de carbón para distintas temperaturas de alimentación y flujos calóricos medios.....	186
6.4.	Distribuciones de temperatura de piel de tubo óptimas para maximizar la conversión de metano sin deposición de carbón.....	193
6.4.1.	Máxima conversión de metano para reformado con vapor sujeto a diferentes flujos calóricos máximos admisibles	194
6.4.2.	Máxima conversión de metano para distintas alimentaciones correspondientes a reformado mixto	195

6.5. Influencia del envenenamiento por azufre sobre la formación de carbón.....	199
6.6. Influencia de las hipótesis de modelado en la predicción de la deposición de carbón.....	205
6.6.1. Resistencias externas a la transferencia de calor	205
6.6.2. Análisis bidimensional.....	206
6.7. Conclusiones	216
CAPÍTULO 7: Conclusiones generales.....	219
APÉNDICE A: Reformador primario: Parámetros físico-químicos	224
A.1. Capacidades caloríficas y calores de reacción	224
A.1.1. Capacidades caloríficas	224
A.1.2. Calores de reacción.....	225
A.2. Parámetros de transferencia de calor.....	226
A.2.1. Coeficiente de transferencia de calor convectivo	226
A.2.2. Coeficiente de transferencia de calor en la pared	227
A.2.3. Conductividad térmica efectiva radial.....	227
A.2.4. Conductividad térmica del sólido.....	230
A.2.5. Conductividad térmica del gas	232
A.2.6. Conductividad térmica del tubo.....	233
A.2.7. Coeficiente de transferencia de calor fluido-partícula.....	233
A.3. Parámetros de transferencia de masa.....	233
A.3.1. Difusividad efectiva radial.....	233
A.3.2. Difusividades efectivas en la partícula de catalizador.....	234
A.3.2.1. Difusividad de Knudsen.....	236
A.3.2.2. Difusividad molecular.....	236

A.3.3. Coeficiente de transferencia de masa fluido-partícula	237
A.4. Parámetros para la ecuación de cantidad de movimiento	238
A.4.1. Factor de fricción	238
A.4.2. Diámetro equivalente de partícula.....	239
A.5. Viscosidad del gas.....	239
A.6. Densidad del gas	241
APÉNDICE B: Validación del modelo pseudohomogéneo	242
NOMENCLATURA	247
BIBLIOGRAFÍA.....	262

CAPÍTULO 1: Introducción general

- 1.1. Importancia del amoníaco en el mundo
- 1.2. Importancia del gas de síntesis en la industria de amoníaco
- 1.3. Procesos y materias primas disponibles para la producción del gas de síntesis de amoníaco
- 1.4. Descripción del proceso de síntesis de amoníaco por reformado de gas natural con vapor
- 1.5. Sector de reformado de una planta de amoníaco
 - 1.5.1. Termodinámica
 - 1.5.2. Catalizador
 - 1.5.3. Condiciones operativas y unidades catalíticas de reformado
 - 1.5.3.1. Reformador Primario
 - 1.5.3.2. Reformador Secundario
- 1.6. Otras aplicaciones del reformado con vapor

CAPÍTULO 2: Modelado del reformador primario

2.1. Introducción

2.2. Esquema cinético

2.3. Catalizador industrial

2.3.1. Descripción

2.3.2. Caracterización del catalizador comercial

2.3.3. Modelado de la partícula de catalizador

2.4. Caracterización del lecho catalítico

2.5. Modelo heterogéneo unidimensional para el reformador primario

2.5.1. Hipótesis del modelo

2.5.2. Ecuaciones de balance y condiciones de borde

2.5.3. Gradientes interfaciales de temperatura

2.6. Simulación de reformadores primarios industriales

2.6.1. Solución numérica del modelo matemático planteado

2.6.2. Validación del modelo matemático planteado

2.6.3. Análisis de la importancia de los gradientes interfaciales de temperatura

2.7. Conclusiones

CAPÍTULO 3: Influencia del perfil de flujo calórico sobre la operación de los reformadores primarios

3.1. Introducción

3.2. Influencia del perfil de flujo calórico sobre la performance del reactor

3.3. Distribuciones óptimas de flujo calórico a lo largo del tubo de reformado

3.3.1. Máxima conversión de metano para una dada temperatura de piel de tubo máxima admisible y un flujo calórico medio constante

3.3.2. Mínima temperatura de piel de tubo para una dada conversión de metano y un flujo calórico medio constante

3.4. Distribuciones óptimas de temperatura de pared a lo largo del tubo de reformado

3.4.1. El perfil axial de temperatura de piel de tubo como nueva variable de optimización

3.4.2. Modelo pseudohomogéneo unidimensional como representación aproximada del reformador

3.4.3. Búsqueda del perfil axial de temperatura de piel de tubo óptimo que maximice la conversión de metano a la salida del reactor

3.4.4. Búsqueda del perfil axial de temperatura de piel de tubo óptimo que minimice la máxima temperatura de pared

3.5. Conclusiones

CAPÍTULO 4: Análisis bidimensional de reformadores primarios industriales

4.1. Introducción

4.2. Modelo matemático heterogéneo bidimensional

4.3. Solución numérica del modelo matemático planteado

4.4. Análisis bidimensional de los reformadores primarios industriales

4.5. El modelo heterogéneo bidimensional como una herramienta para mejorar la performance de los reformadores primarios industriales

4.5.1. Influencia del diámetro del tubo de reformado

4.5.2. Distribución óptima de actividad catalítica en el tubo de reformado

4.5.2.1. Caso a: Reemplazo de un catalizador desactivado por uno fresco

4.5.2.2. Caso b: Uso de un catalizador de mayor actividad

4.6. Conclusiones

CAPÍTULO 5: Influencia del envenenamiento del catalizador por azufre sobre la performance de un reformador primario

5.1. Introducción

5.2. Modelo matemático

5.2.1. Módulo Reformador

5.2.2. Bloque: Envenenamiento por Azufre

5.2.3. Módulo: Actualización de la velocidad de reacción

5.3. Solución numérica del modelo matemático planteado

5.3.1. Módulo Reformador

5.3.2. Bloque: Envenenamiento por Azufre

5.3.3. Incremento en la coordenada tiempo

5.4. Análisis del fenómeno de envenenamiento por azufre en una partícula de catalizador

5.5. Análisis del fenómeno de envenenamiento por azufre en un tubo de reformado

5.6. Influencia del contenido de azufre en la alimentación

5.7. Conclusiones

CAPÍTULO 6: Evaluación cinética de la formación de carbón en procesos industriales de reformado de metano

6.1. Introducción

6.2. Modelo cinético para la deposición de carbón

6.3. Influencia de la alimentación, la actividad catalítica y el flujo calórico medio sobre el riesgo de formación de carbón

6.3.1. Reformado con vapor. Formación de carbón para distintas actividades catalíticas y flujos calóricos medios

6.3.2. Reformado mixto. Formación de carbón para distintas temperaturas de alimentación y flujos calóricos medios

6.4. Distribuciones de temperatura de piel de tubo óptimas para maximizar la conversión de metano sin deposición de carbón

6.4.1. Máxima conversión de metano para reformado con vapor sujeto a diferentes flujos calóricos máximos admisibles

6.4.2. Máxima conversión de metano para distintas alimentaciones correspondientes a reformado mixto

6.5. Influencia del envenenamiento por azufre sobre la formación de carbón

6.6. Influencia de las hipótesis de modelado en la predicción de la deposición de carbón.

6.6.1. Resistencias externas a la transferencia de calor

6.6.2. Análisis bidimensional

6.7. Conclusiones

CAPÍTULO 7: Conclusiones generales

APÉNDICE A: Reformador primario: Parámetros físico-químicos

A.1. Capacidades caloríficas y calores de reacción

A.1.1. Capacidades caloríficas

A.1.2. Calores de reacción

A.2. Parámetros de transferencia de calor

A.2.1. Coeficiente de transferencia de calor convectivo

A.2.2. Coeficiente de transferencia de calor en la pared

A.2.3. Conductividad térmica efectiva radial

A.2.4. Conductividad térmica del sólido

A.2.5. Conductividad térmica del gas

A.2.6. Conductividad térmica del tubo

A.2.7. Coeficiente de transferencia de calor fluido-partícula

A.3. Parámetros de transferencia de masa

A.3.1. Difusividad efectiva radial

A.3.2. Difusividades efectivas

A.3.2.1. Difusividad de Knudsen

A.3.2.2. Difusividad molecular

A.3.3. Coeficiente de transferencia de masa fluido-partícula

A.4. Parámetros para la ecuación de cantidad de movimiento

A.4.1. Factor de fricción

A.4.2. Diámetro equivalente de partícula

A.5. Viscosidad del gas

A.6. Densidad del gas

APÉNDICE B: Validación del modelo pseudohomogéneo

NOMENCLATURA

BIBLIOGRAFÍA

RESUMEN

En la presente tesis se estudia el comportamiento del proceso de reformado de metano, asignando especial énfasis a la operación del reformador primario en la generación del gas de síntesis para la producción de amoníaco. El objetivo principal de este estudio es avanzar en el desarrollo de módulos de simulación (basados en modelos matemáticos suficientemente detallados) que permitan representar adecuadamente la operación del reformador primario. Asimismo, estos módulos de simulación se utilizan para identificar las variables críticas del proceso; estimar el impacto de éstas sobre el comportamiento del reactor, evaluar la posibilidad de incorporar cambios que permitan optimizar su operación, definir ventanas operativas que garanticen una operación segura y eficiente; y analizar los problemas operativos más frecuentes.

Basándose en los objetivos planteados, la presente Tesis se organiza de la siguiente manera:

En el Capítulo 1 –introdutorio- se presentan tanto la importancia del gas de síntesis en la industria del amoníaco como la de este producto en el mercado mundial. Asimismo, se introducen los procesos y materias primas disponibles para la generación del gas de síntesis. Seguidamente, se describe el proceso de obtención de amoníaco vía la ruta de reformado de gas natural con vapor, detallando las condiciones operativas y unidades del sector de reformado. Finalmente, se presentan otras aplicaciones de interés del proceso de reformado con vapor.

En el Capítulo 2 se describe un modelo matemático heterogéneo unidimensional, el cual se utiliza en los Capítulos 3, 5 y 6 para representar y analizar distintos aspectos de interés relativos a la operación del reformador primario. Previo al planteo de este modelo,

se presentan el esquema de reacción, las correspondientes expresiones cinéticas adoptadas y el catalizador comercial seleccionado. También, se realiza una descripción detallada de las tareas experimentales que permitieron determinar algunos de los parámetros necesarios para el modelado de la partícula y del lecho catalítico.

En el Capítulo 3 se estudia la influencia de los perfiles axiales de flujo calórico sobre la operación de los reformadores con vapor y se estiman distribuciones óptimas de flujo calórico que permitan, bajo ciertas restricciones, maximizar la producción del reactor o minimizar la máxima temperatura de piel de tubo (es decir, extender la vida útil del tubo de reformado). Para resolver estos problemas de optimización se utilizan el modelo heterogéneo presentado en el Capítulo 2 y un modelo pseudohomogéneo, desarrollado para simular la operación del reformador primario en menores tiempos de cómputo pero con grado de precisión comparable.

Debido al elevado ingreso de calor a través de la pared del tubo y a la naturaleza endotérmica de las reacciones de reformado, los tubos catalíticos están expuestos a significativos gradientes radiales de temperatura. Para representar estos fenómenos locales, en el Capítulo 4 se plantea un modelo heterogéneo bidimensional. En particular, se estudian en detalle los perfiles radiales de las velocidades de reacción y de los factores de efectividad. Además, el modelo bidimensional se utiliza para comparar la operación de reformadores de fuego lateral y superior; analizar la influencia del diámetro del tubo de reformado sobre la performance del reactor; y estudiar la conveniencia de usar diferentes distribuciones axiales y radiales de actividad catalítica, con el propósito de reducir simultáneamente la máxima temperatura de pared de tubo y la masa del catalizador de mayor actividad.

En el Capítulo 5 se analiza uno de los problemas operativos más frecuentes en los reformadores primarios industriales, la desactivación del catalizador como consecuencia

del envenenamiento por azufre. Previa revisión de los modelos disponibles en la literatura abierta, se presenta un modelo matemático para describir apropiadamente la distribución del veneno en la partícula de catalizador y en la fase gas a lo largo del tubo de reformado, el cual se acopla al modelo heterogéneo unidimensional (descrito en el Capítulo 2), actualizando las velocidades de reacción sobre el catalizador parcialmente desactivado a medida que progresa el envenenamiento. En particular, se estudian los efectos del envenenamiento por azufre sobre la performance del catalizador y sobre la operación del reactor.

En el Capítulo 6 se considera uno de los problemas operativos más drásticos de los procesos industriales de reformado de metano con vapor, la formación de carbón filamentosos. El riesgo de deposición de carbón en la partícula de catalizador y en la fase gas a lo largo del tubo de reformado, se predice utilizando el modelo heterogéneo unidimensional introducido en el Capítulo 2 y evaluando expresiones cinéticas para las reacciones de formación y gasificación de carbón reportadas en la literatura abierta. En particular, se estudia la influencia de la actividad catalítica, el flujo calórico medio y la composición y temperatura de la alimentación sobre el riesgo de formación de carbón. Asimismo, el modelo cinético de deposición de carbón se utiliza para estimar distribuciones óptimas de temperatura de piel de tubo, que permitan maximizar la producción del reactor y asegurar condiciones de operación libres de carbón; analizar los efectos del envenenamiento por azufre sobre la formación de carbón; y determinar la influencia de las hipótesis de modelado en la predicción de la deposición de carbón.

Por último, en el Capítulo 7, se presenta una síntesis de las conclusiones más importantes que pueden extraerse de los estudios realizados en esta Tesis.

ABSTRACT

This Thesis is focused on the methane steam reforming process. Special emphasis is placed on the primary reformer operation in the synthesis gas generation for the ammonia production. The main goal of this study is to develop simulations modules (based on sufficiently detailed mathematical models) aiming to represent the steam reformer operation properly. Furthermore, these simulations modules are used to identify critical process variables; to estimate the impact of these ones on the reactor behavior; to optimize its operation; to define operating conditions to guarantee an efficient and safe operation; and to analyze the most frequent operating problems.

Based on the stated objectives, the present Thesis is organized as follows:

In Chapter 1 –introductory- the importance of the synthesis gas in the ammonia industry as well as the role of the ammonia in the world market, are presented. In addition, the main processes and raw materials available for the gas synthesis generation are introduced. The steam-reforming route to ammonia is also described, detailing particularly the operating conditions and catalytic units of the reforming section. Finally, other interesting applications of the steam reforming process are presented.

A one-dimensional heterogeneous mathematical model is described in Chapter 2. This model is used in Chapters 3, 5 and 6 to represent and analyze different relevant aspects of the primary reforming operation. The adopted reaction scheme, the corresponding kinetic expressions and the selected commercial catalyst, are presented to complete the mathematical reactor formulation. In addition, the experiments performed to

determine some of the reactor parameters required to model the catalyst particle and the fixed bed are described.

In Chapter 3, the influence of the heat-flux profiles on the operation of steam reformers is analyzed. Optimal heat-flux distributions, aiming to maximize the reactor production or minimize the tube skin temperature (i.e., to extend the tube lifetime) for a given set of restrictions, are estimated. To solve these optimization problems two different one-dimensional models are used; the heterogeneous model presented in Chapter 2 and a pseudohomogenous model developed to reduce the computing time of the primary reformer simulation without losing accuracy.

Due to the high heat input through the reformer tube wall and the endothermic nature of the reforming reactions, the catalyst tubes are exposed to significant radial temperature gradients. In order to represent these local phenomena, in Chapter 4 a two-dimensional heterogeneous model is presented. Particularly, radial profiles of methane reaction rates and effectiveness factors are studied in detail. The two-dimensional model is also used to compare the operation of the top- and side-fired designs; to analyze the influence of the tube diameter on the reformer performance; and to study the convenience of using axial and radial catalyst activity distributions to reduce simultaneously the maximum tube wall temperature and the mass of the catalyst of higher activity.

In Chapter 5, the catalyst deactivation due to sulfur poisoning -one of the most frequent operating problems of industrial primary reformers- is analyzed. Next to a thorough revision of the models available in the open literature, a novel mathematical model for the sulfur distribution in the bulk gas phase and inside the catalyst particles along the reactor tube is presented. This model is coupled to the one-dimensional heterogeneous model described in Chapter 2, updating the reaction rates on the deactivated

catalyst as the sulfur poisoning progresses. Particularly, the effects of sulfur poisoning on the performance of the catalyst particle and on the reactor operation are analyzed.

In Chapter 6, the whisker carbon formation -one of the most drastic problems of the industrial methane steam reforming processes- is considered. The risk of carbon formation, in the bulk gas phase and inside the catalyst particles along the reactor tube, is predicted by using the one-dimensional heterogeneous model (presented in Chapter 2) and evaluating kinetic expressions for the carbon formation and gasification reactions. Particularly, the influence of the catalyst activity, heat duty, feed composition and inlet temperature related to the risk of carbon formation are analyzed. The kinetic model for the carbon deposition is also used to estimate optimal tube skin temperature distributions, aiming to maximize the reactor production and ensure carbon free operating conditions; to analyze the effects of sulfur poisoning on the carbon formation; and to determine the influence of the modeling hypothesis on the prediction of the carbon deposition.

Finally in Chapter 7, the most important conclusions extracted from the studies concerning to the present Thesis are summarized.

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1. Importancia del amoníaco en el mundo

En la presente Tesis se estudia el proceso de reformado de metano con vapor, asignando especial énfasis a la operación del reformador primario en la generación del gas de síntesis para la producción de amoníaco. Este tema de investigación resulta muy atractivo porque se encuentra estrechamente vinculado a procesos productivos de la región y el país. En efecto al comienzo de las tareas concernientes a esta Tesis (año 1999), la empresa PROFERTIL S.A. iniciaba, en el Polo Petroquímico de Bahía Blanca, los trabajos de instalación de la mayor planta productora de urea de todo el mundo en un sólo tren (1070000 ton. urea/año a partir de NH_3 y CO_2). Asimismo, desde el año 1968 la compañía PASA S.A. tiene en operación una planta de urea de menor capacidad en la ciudad de Campana, Provincia de Buenos Aires.

Alrededor del 85% de la producción mundial de amoníaco se utiliza directa o indirectamente en la industria de fertilizantes nitrogenados. Como fuente principal de los fertilizantes nitrogenados, el amoníaco es esencial para resolver los requerimientos mundiales de producción de alimentos. El 15% remanente se destina a varios productos industriales, entre otros, fibras textiles, plásticos, explosivos, drogas (Kirk-Othmer, 1992).

Como la industria de fertilizantes representa el mayor mercado de consumo mundial de nitrógeno, es de esperar que la producción de amoníaco tenga un desarrollo aproximadamente proporcional al crecimiento de la población mundial. Como se puede

observar en la Figura 1-1, una situación de estas características se suscitó a mediados de los años 80.

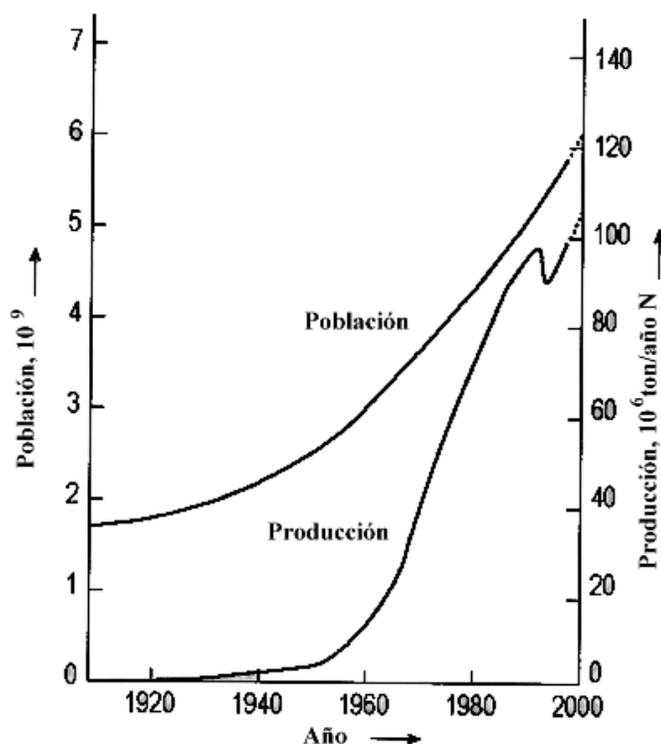


Figura 1-1: Desarrollo de la producción de amoníaco y de la población mundial. Appl (1999).

Desde ese entonces, y hasta principios de la década del 90, la velocidad de incremento de la producción de amoníaco fue significativamente más lenta que la de la población mundial, principalmente por razones económicas en los países en desarrollo y por motivos ecológicos en los países industrializados. Los cambios políticos en el ex - Bloque del Este causaron una caída drástica en la producción de amoníaco durante el período 1991-1993. A partir de ese momento y hasta fines de la década del 90, la producción de amoníaco se desarrolló proporcionalmente al crecimiento de la población mundial. Al comienzo de las tareas de investigación (1999) pertinentes a esta Tesis, los datos de la Figura 1-1 anunciaban un crecimiento más veloz para los años siguientes.

Tal como se muestra en la Tabla 1-1, la extrapolación de estos datos para principios del siglo XXI estimaba que en el año 2002 se necesitaría una utilización de la capacidad

mundial de amoníaco del orden del 82 % o superior. Para hacer frente a esta situación en un corto plazo, se requeriría mejorar la eficiencia de planta en Europa del Este y en algunos países en desarrollo. Para aumentar el suministro en un mediano a largo plazo, se necesitarían nuevas plantas y una modernización de las ya existentes.

Tabla 1-1: Balance oferta/demanda del amoníaco mundial (10⁶ ton N /año) (Appl, 1999).

	Año									
	1985	1990	1991	1992	1994	1995	1996	1998	2000	2001
Capacidad	118.5	122.5	122.5	124.5	116.3	117.5	117.9	124.5	131.3	135.7
Demanda	92.0	94.4	93.1	93.1	95.2	97.7	102.7	107.8	107.8	110.7
Utilización de la Capacidad, %	77.7	78.7	80.2	74.7	80.3	81.0	82.9	82.5	82.7	81.6

En la Tabla 1-2 se resume la distribución geográfica de la capacidad mundial de producción de amoníaco junto con la utilización de esta capacidad para el año 1994.

Tabla 1-2: Distribución geográfica de la capacidad mundial de producción de amoníaco y utilización de dicha capacidad, para el año 1994 (Appl, 1999).

	Capacidad, %	Utilización de la Capacidad, %
Europa del Oeste	10.3	83
Europa del Este	7.6	60
Ex – Unión Soviética	17.7	58
Oriente Medio	4.0	85
África	3.2	70
América del Norte	14.2	102
América Central	3.3	95
América del Sur	1.8	79
Este y Sur de Asia, Oceanía	17.4	84
Asia CPE*	20.5	88
Mundial	100	81

*Economías Centrales Planificadas (Centrally Planned Economies).

Como se puede ver en la Figura 1-2, Europa y América del Norte perdieron sus posiciones dominantes (capacidad compartida: 25% en 1994; 54% en 1969) frente a Asia (38% en 1994; 17% en 1969).

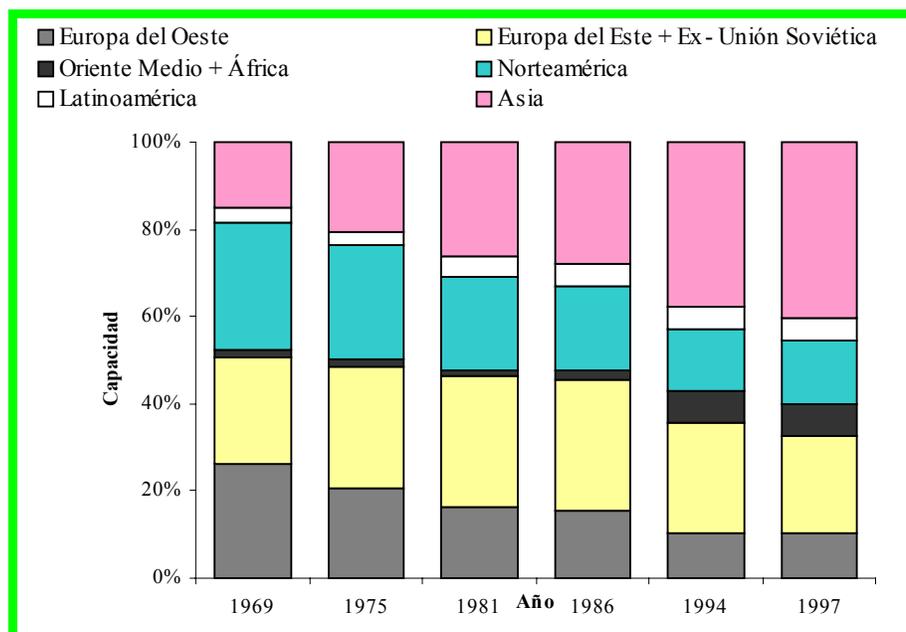


Figura 1-2: Desplazamiento geográfico de la capacidad mundial de producción de amoníaco (Appl, 1999).

Esta tendencia se mantuvo con el transcurso de los años, y para 1998 más del 40% de la capacidad mundial de amoníaco se concentraba en Asia (Appl, 1999), siendo los mayores productores la ex -Unión Soviética y China. La información previamente detallada, evidencia un desplazamiento de la capacidad de amoníaco hacia países menos industrializados con grandes poblaciones (como por ejemplo, China) que requieren al amoníaco para la producción de fertilizantes, o bien hacia regiones donde el gas natural tiene precios lo suficientemente bajos como para generar oportunidades de competitividad (como por ejemplo, la ex – Unión Soviética).

Del análisis de los registros mostrados en la Tabla 1-3, que representan la distribución geográfica de la capacidad mundial de producción de amoníaco

correspondiente a plantas en etapa de planeamiento, revamping (modernización), ingeniería, construcción y/o finalizadas en 1998, se observa una gran actividad industrial en los países de relativo menor desarrollo.

Tabla 1-3: Distribución geográfica de la capacidad mundial de producción de amoníaco correspondiente a plantas en etapa de planeamiento, revamping, ingeniería, construcción y/o finalizadas en el año 1998 (Hydrocarbon Processing, October 1998).

	Capacidad, Miles de ton/día	Porcentaje, %
Europa (incluye ex- U.R.S.S.)	14.86	19.90
África	2.40	3.21
Norteamérica	7.8	10.45
Latinoamérica	18.23	24.42
Oriente Medio	3.45	4.62
Lejano Oriente (incluye China)	17.34	23.23
Australasia	10.58	14.17
Total	74.66	100

Indudablemente, el futuro de la industria de amoníaco está estrechamente ligado a las necesidades de alimento, (y en consecuencia de fertilizantes) que demanda una población en constante crecimiento.

1.2. Importancia del gas de síntesis en la industria de amoníaco

Actualmente más del 90% del amoníaco consumido industrialmente se manufactura a partir de sus elementos nitrógeno e hidrógeno, mediante el proceso catalítico desarrollado originalmente por Haber y Bosch entre los años 1907 y 1912. Desde entonces, no se han detectado cambios fundamentales en el proceso de síntesis de amoníaco. Aún hoy en día, la sección de síntesis de amoníaco conserva la misma configuración básica que la de las primeras plantas. En 1933, Bosch ya sostenía que la obtención de una mezcla pura de hidrógeno-nitrógeno constituía la mayor contribución al costo total de producción del

amoníaco (Appl, 1999). Por ese motivo y en contraste con la reacción de síntesis de amoníaco, a través de los años ocurrieron innovaciones importantes en la tecnología de la generación del gas de síntesis de amoníaco (mezcla de hidrógeno y nitrógeno). En la actualidad los procesos industriales de producción de amoníaco difieren principalmente en el camino elegido para la preparación del gas de síntesis de amoníaco.

1.3. Procesos y materias primas disponibles para la producción del gas de síntesis de amoníaco

Tal como se indica en la Sección 1.2., prácticamente toda la producción mundial de amoníaco se lleva a cabo actualmente a partir del gas de síntesis de amoníaco que consiste en una mezcla de hidrógeno y nitrógeno en una relación molar de aproximadamente tres a uno. Esta mezcla contiene además metano residual, argón introducido por el aire de proceso y trazas de óxidos de carbono (Kirk-Othmer, 1992).

Existen varios procesos disponibles para la manufactura del gas de síntesis de amoníaco, los cuales se caracterizan por la alimentación específica que utilizan. La fuente de nitrógeno es siempre el aire de proceso. El hidrógeno, en cambio, puede provenir de una gran variedad de materias primas tales como agua, hidrocarburos livianos y pesados resultantes del refinado de crudo, carbón, gas natural o a veces de una combinación de estas materias primas.

En la Tabla 1-4 se presentan los principales procesos para la generación de hidrógeno y sus respectivas materias primas. En todos los casos, parte del hidrógeno se deriva del agua de alimentación. En los procesos de reformado con vapor, oxidación parcial y gasificación de carbón, la reacción de desplazamiento de gas de agua

($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2 H_2$) acompaña a las reacciones principales mostradas en la Tabla 1-4.

Tabla 1-4: Procesos y materias primas para la generación de hidrógeno (Kirk-Othmer, 1992).

Materia Prima	Descripción del Proceso	Reacción de conversión de la alimentación
Gas Natural	Reformado con vapor	$C_n H_{(2n+2)} + n H_2 O \leftrightarrow n CO + (2n + 1) H_2$
Nafta	Reformado con vapor	$C_n H_{(2n+2)} + n H_2 O \leftrightarrow n CO + (2n + 1) H_2$
Fuel Oil	Oxidación parcial	$C_n H_{(2n+2)} + n / 2 O_2 \leftrightarrow n CO + (n + 1) H_2$
Carbón	Gasificación de carbón	$C + 1 / 2 O_2 \leftrightarrow CO$
Agua	Electrólisis	$H_2 O \rightarrow 1 / 2 O_2 + H_2$

De todos estos procesos comerciales los más importantes para la producción del gas de síntesis de amoníaco son dos: el reformado de gas natural con vapor y la oxidación parcial de hidrocarburos (Jenning, 1991). Asimismo, la alimentación de hidrocarburos preferida en la obtención de amoníaco es aquella que contiene la mayor relación hidrógeno a carbono, ya que todo el carbono presente en esta corriente se convertirá a monóxido y/o dióxido de carbono, compuestos que han de eliminarse del gas de síntesis de amoníaco. Por consiguiente, cuanto más baja sea la relación carbono a hidrógeno en la materia prima, más pequeñas y menos costosas serán las unidades de purificación utilizadas en la preparación del gas de síntesis de amoníaco. Para un dado hidrocarburo (n fijo) se genera más hidrógeno por reformado con vapor que por la ruta de oxidación parcial (ver Tabla 1-4). Por esta razón, los procesos de oxidación parcial sólo se utilizan cuando no hay disponibilidad de materias primas que puedan ser manejadas por reformado con vapor (cortes pesados o carbón) o bajo circunstancias económicas y/o geográficas especiales, como por ejemplo en China donde el 66% de la producción se obtiene a partir del carbón (Appl, 1999).

En la Tabla 1-5 se resume la evolución del uso de diferentes alimentaciones para la producción mundial de amoníaco. Esta información indica que las plantas de amoníaco

más modernas se basan casi exclusivamente en el uso de gas natural como materia prima, tendencia que se espera continúe en un futuro próximo. Naturalmente, la distribución regional del uso de diferentes alimentaciones es diversa, por ejemplo en el caso de Norteamérica el 95% de la capacidad de producción de amoníaco proviene del gas natural. En los Estados Unidos en particular, el 86% de la capacidad se deriva del gas natural y el 8% se basa en fuel oil (Appl, 1999).

Tabla 1-5: Distribución del uso de diferentes alimentaciones expresada en términos de la capacidad mundial de producción de amoníaco (Appl, 1999).

	1962		1972		1983		1998	
	10 ³ ton N	%						
Coque y carbón	2800	18	4600	9	7200	8	16500	13
Gas natural	7800	50	32100	63	66850	74	96300	77
Nafta	2050	13	10700	21	9050	10	7300	6
Otros productos del petróleo	2950	19	3600	7	7200	8	4400	4
Total	15600	100	51000	100	90300	100	122500	100

El costo de capital y los requerimientos de energía para la producción de amoníaco dependen fuertemente de la alimentación empleada. En la Tabla 1-6 se resumen tanto la inversión como el requerimiento energético de una planta de amoníaco de gran escala (1800 ton/día) para distintas alimentaciones.

Tabla 1-6: Inversión y requerimiento energético de una planta de 1800 ton. NH₃/día para diferentes alimentaciones, relativos al gas natural (Appl, 1999).

	Gas Natural	Nafta	Fuel Oil	Carbón
Inversión relativa	1.0	1.15	1.5	2.5
Requerimiento específico de energía relativo*	1.0	1.1	1.3	1.7

*Diferencia entre todas las energías consumidas (principalmente la alimentación) y todas las energías generadas (en su mayoría vapor y/o energía eléctrica), expresada en poder calorífico inferior (LHV).

El uso de energía aumenta significativamente cuando la alimentación cambia de gas natural a carbón. Los costos de capital, que siguen la misma tendencia que el consumo

energético, pueden ser del orden de 1.5 veces para la oxidación parcial de fuel oil respecto al reformado de gas natural con vapor (Appl, 1999).

El gas natural presenta ventajas adicionales, porque permite minimizar la desactivación de los catalizadores de los reactores para la generación del gas de síntesis y por consiguiente su impacto sobre el medio ambiente. Además, aún cuando su precio internacional tienda a aumentar, los países con grandes reservas (como la Argentina) podrán disponer de él a un relativo bajo costo.

1.4. Descripción del proceso de síntesis de amoníaco por la ruta del reformado de gas natural con vapor

Al presente, alrededor del 80 % de la producción mundial de amoníaco se realiza por la ruta del reformado con vapor (Lee, 1997) y en aproximadamente un 77 % de estas operaciones se utiliza gas natural como alimentación (Appl, 1999). En la Figura 1-3 se muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso de obtención de amoníaco vía el reformado de gas natural con vapor. Las etapas más importantes de este proceso son: purificación de la alimentación, reformado primario y secundario, conversión de monóxido de carbono, remoción de dióxido de carbono, purificación del gas de síntesis, síntesis y recuperación del amoníaco.

La primera etapa del proceso, de purificación de la alimentación, es básicamente una desulfurización del gas natural. La eliminación del azufre de la alimentación es necesaria para prevenir el envenenamiento del catalizador de reformado (Jenning, 1991). La alimentación se mezcla con una pequeña cantidad de hidrógeno (gas reciclado), se calienta hasta unos 400 °C e ingresa al reactor de desulfurización empacado con un catalizador que contiene óxido de cobalto (o níquel) y óxido de molibdeno sobre un soporte de alúmina. El

catalizador hidrogena a los compuestos orgánicos de azufre no reactivos con el cinc a sulfuro de hidrógeno según la reacción: $R - SH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$.

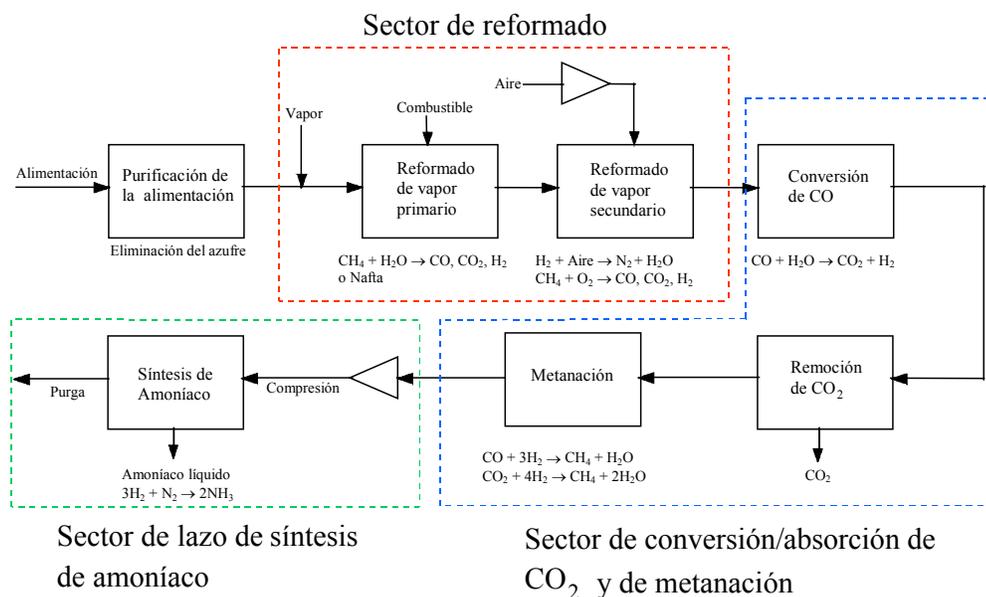
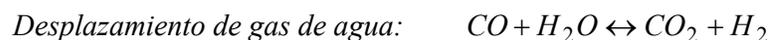
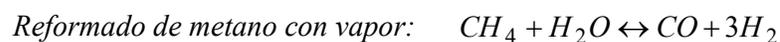


Figura 1-3: Diagrama simplificado del proceso de síntesis de amoníaco por la ruta del reformado de gas natural con vapor.

Agua abajo se utiliza un lecho de partículas de óxido de cinc para remover de la alimentación al sulfuro de hidrógeno y a los compuestos orgánicos de azufre reactivos, tales como mercaptanos. El óxido de cinc no actúa como catalizador, pero sí como absorbente, ya que durante el proceso se convierte estequiométrica e irreversiblemente a sulfuro de cinc mediante la siguiente reacción: $ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O$.

El gas natural desulfurado se mezcla luego con vapor a presión (35-45 atm) y se precalienta antes de ingresar al reformador primario. En esta etapa de reformado primario el gas natural se convierte, en gran medida, en una mezcla de óxidos de carbono e hidrógeno a través de las siguientes reacciones principales.

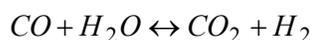


La reacción global del sistema es endotérmica y la conversión de metano se favorece a altas temperaturas, bajas presiones y altas relaciones vapor/carbono. Las condiciones de reformado varían según la configuración del reformador, la actividad y forma del catalizador y la conversión de metano necesaria. Típicamente, en las plantas modernas de amoníaco, los rangos de temperatura y presión de operación son del orden de 500-850 °C y 25-45 atm, respectivamente (Kirk-Othmer, 1992). El reformador primario (que se describe con mayor detalle en la Sección 1.5.3.1) es esencialmente un horno que aloja en su interior un número importante de tubos rellenos con un catalizador de óxido de níquel. El propósito de este horno es suministrar el calor necesario para el reformado de metano. El calor requerido por las reacciones de reformado se genera mediante la combustión de un combustible, que generalmente coincide con el hidrocarburo que se utiliza como materia prima (es decir, el gas natural). Alrededor de un tercio de la cantidad total del gas natural requerido por una planta de amoníaco se consume en los quemadores de la sección radiante de este horno. En teoría pueden emplearse otros combustibles, pero éstos pueden ocasionar dificultades técnicas tales como aparición de puntos calientes y/o reducción de la vida útil del reformador, como consecuencia de la generación y deposición de cenizas y carbón sobre los tubos de catalizador.

La unidad de proceso que sigue a continuación es el reformador secundario. Esta unidad se describe con un grado de detalle mayor en la Sección 1.5.3.2. En esta etapa se persiguen dos objetivos: introducir la cantidad de nitrógeno necesario para la síntesis de amoníaco y completar la reacción de reformado. Estos objetivos se consiguen, mezclando el aire de proceso (precalentado a 550 °C) con el gas parcialmente reformado (5-15 % de metano en base seca) proveniente del reformador primario. El oxígeno que acompaña al nitrógeno del aire quema parte de los combustibles del gas de proceso (H_2 , CO y CH_4), con lo cual la temperatura se eleva lo suficiente (alrededor de 1200 °C) para que prosiga la

reacción de reformado. Típicamente a la de salida del reformador secundario la temperatura es de 950-1000 °C y el contenido de metano en base seca (también llamado fuga de metano) es menor al 0.3 %.

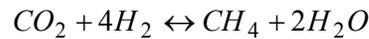
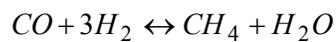
El gas que abandona el reformador secundario se enfría con la generación simultánea de vapor de alta presión y se alimenta al convertidor de monóxido de carbono. El fin de este reactor es convertir la mayor parte del monóxido de carbono de la corriente de proceso a dióxido de carbono (el cual será absorbido en la etapa siguiente) mediante la conocida reacción exotérmica de desplazamiento de gas de agua:



Usualmente, se utiliza un proceso de dos etapas que consiste básicamente en dos lechos adiabáticos en serie: los convertidores de monóxido de carbono de alta (350-500 °C) y baja temperatura (200-250 °C). Cada uno de ellos opera con distinto catalizador, el de alta temperatura utiliza un catalizador de óxido de hierro/óxido de cromo (Fe_2O_3/Cr_2O_3) y el de baja temperatura uno de óxido de cobre/óxido de cinc/alúmina ($CuO/ZnO/Al_2O_3$). La refrigeración inter-etapas se realiza en un intercambiador de calor externo. En condiciones industriales, la conversión de salida de cada lecho resulta próxima a la de equilibrio químico (Satterfield, 1991). La mayor parte del monóxido de carbono se convierte en el primer lecho (su concentración se reduce de un 12 a un 3 % en base seca), mientras que en el segundo lecho el contenido de monóxido de carbono disminuye a menos del 1 % (a menudo entre 0.2 y 0.4 %).

El efluente del convertidor de monóxido de carbono, pasa a la etapa de eliminación de dióxido de carbono. El dióxido de carbono presente en el gas se reduce a un nivel de 0.1% o menor, por absorción química con K_2CO_3 , MEA o MDEA (Jenning, 1991). En el caso de plantas amoníaco/urea, el dióxido de carbono recuperado se retiene para la producción de urea junto con el amoníaco que se genera aguas abajo.

La etapa final de preparación del gas de síntesis es la eliminación de los óxidos de carbono remanentes. Antes de ingresar al lazo de síntesis, todos los compuestos que contienen oxígeno deben ser efectivamente convertidos a especies inertes, porque actúan como venenos del catalizador de síntesis de amoníaco. En la mayoría de las plantas industriales se utiliza la metanación para convertir los óxidos de carbono a metano. Las reacciones de metanación son la inversa de las reacciones de reformado (Jenning, 1991). En esta etapa se utiliza un catalizador similar basado en níquel.



La etapa de metanación se lleva a cabo a una temperatura de entrada de aproximadamente 300-350 °C. Como estas reacciones son fuertemente exotérmicas, las concentraciones de monóxido y dióxido de carbono en la alimentación deben ser monitoreadas cuidadosamente para evitar el disparo de la temperatura del reactor (Mills y Steffgen, 1973). En general la temperatura puede aumentar hasta 400 °C, dependiendo este nivel del contenido de monóxido y dióxido de carbono.

El gas que sale del proceso de metanación se enfría para recuperar calor y condensar agua de la mezcla reactiva. Por último se comprime y se pasa a la sección de síntesis de amoníaco. Las plantas más antiguas utilizaban compresores alternativos para satisfacer los requerimientos de compresión, mientras que en las plantas modernas de mayor capacidad se emplean compresores centrífugos.

Debido a las restricciones impuestas por el equilibrio termodinámico de la reacción de síntesis de amoníaco, bajo condiciones normales de operación (400-450 °C y 150-350 atm) sólo una fracción del hidrógeno y el nitrógeno alimentados al reactor se convierten a amoníaco. En general, la conversión por paso lograda en los convertidores industriales no supera el 30 %. Por lo tanto, para que el proceso sea factible de realizar económicamente,

los reactivos no reaccionados deben ser reciclados después de separar el amoníaco producido. Este reciclaje es conocido como lazo de síntesis de amoníaco y es característico de todas las plantas comerciales.

Usualmente, y a pesar de todos los esfuerzos por purificar las corrientes, el gas de síntesis contiene pequeñas cantidades de inertes como argón y metano que tienden a concentrarse en el lazo de reciclaje. Si se permitiera el continuo aumento de esa concentración, finalmente se reducirían las presiones parciales de los reactivos y consecuentemente disminuiría la conversión en el convertidor. En la operación industrial, este aumento se evita simplemente permitiendo una purga de gas en el lazo. El gas de purga puede utilizarse como combustible suplementario en el reformador primario, con recuperación previa de su contenido de amoníaco mediante depuración con agua. Algunas tecnologías incluyen además unidades de recuperación de hidrógeno de la corriente de purga, lo que contribuye a incrementar la producción de amoníaco de la planta.

En lo que respecta al convertidor de amoníaco, existen diseños muy variados dependiendo de la tecnología empleada. En las plantas de gran capacidad se utilizan dos o más lechos catalíticos de flujo radial, con refrigeración intermedia directa o indirecta, instalados en una carcasa que opera a alta presión. Los reactores son autotérmicos, es decir que el calor de reacción se usa para precalentar la alimentación.

En síntesis, el proceso de producción de amoníaco vía la ruta del reformado de gas natural con vapor es complejo, está integrado por varias unidades de reacción, equipos intermedios y lazos de reciclaje.

A modo de resumen, en la Figura 1-4, se muestra un diagrama de bloques con los distintos reactores que conforman la planta de producción de amoníaco y sus respectivos niveles térmicos de operación.

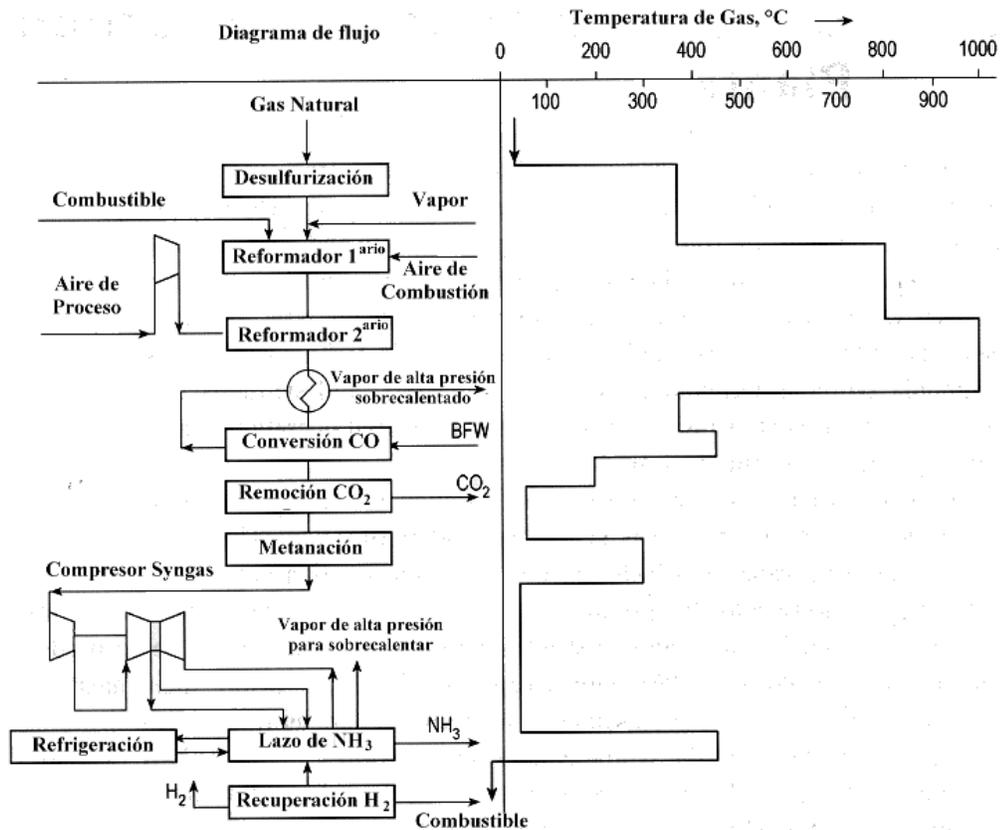


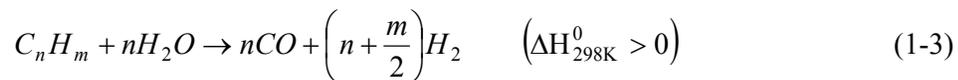
Figura 1- 4: Diagrama de flujo y perfil de temperatura del gas de proceso para una planta de producción de amoníaco vía la ruta del reformado de gas natural con vapor (Appl, 1999).

1.5. Sector de Reformado de una Planta de Amoníaco

Dado que en la presente Tesis se estudia el reformado de metano con vapor, en las secciones que siguen se describirán en detalle la termodinámica del proceso, las principales características de los catalizadores y las condiciones operativas y unidades catalíticas que constituyen este sector, es decir los reactores de reformado primario y secundario.

1.5.1. Termodinámica

Como se refiere en la Sección 1.4., el proceso de reformado con vapor consiste en convertir al gas natural (principalmente metano) en una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.



Las ecuaciones (1-1) a (1-3) corresponden a las reacciones independientes que representan la estequiometría completa del sistema de reformado con vapor. La ecuación (1-3) debe considerarse para cada hidrocarburo con $n > 1$ presente en la alimentación.

Las reacciones de reformado de metano (1-1) y de desplazamiento de gas de agua (1-2) son reversibles a las temperaturas de reformado, mientras que la reacción (1-3) puede considerarse irreversible. Esta última reacción representa el reformado con vapor de hidrocarburos más pesados, los cuales pueden estar presentes en el gas natural sólo en pequeñas cantidades.

La reacción (1-1) es endotérmica y representa la producción de un gas de síntesis con una relación H_2/CO de 3:1. La reacción (1-2), exotérmica, produce CO e H_2 . De estas reacciones se desprende que a altas temperaturas habrá menos cantidad de metano y mayor cantidad de productos en el gas en equilibrio. Bajo condiciones normales de operación de reformado, sólo se necesita considerar las reacciones (1-1) y (1-2) (que son linealmente independientes) para definir la composición de equilibrio, la cual se determina a partir de la satisfacción simultánea del equilibrio de estas reacciones, sujeto a las restricciones impuestas por el balance de masa.

Como la reacción de reformado (1-1) está asociada a un incremento en el número total de moles, un aumento en la presión reducirá la conversión, resultando termodinámicamente desfavorable. No obstante, en las plantas modernas de producción de amoníaco, el proceso de reformado se lleva a cabo presiones intermedias (35-45 atm) debido a que usualmente tanto el gas natural como el vapor están disponibles a alta presión. Esto permite alcanzar ahorros significativos en la energía de compresión requerida antes del reactor de síntesis de amoníaco y transferir el calor hacia el gas de proceso más eficientemente.

La relación vapor/carbono es un parámetro muy importante en el reformado de metano con vapor. Para una alimentación de gas natural, la relación vapor/carbono teórica mínima (es decir aquella necesaria para reducir o eliminar la posible deposición de carbón sobre el catalizador) es 1, pero en la práctica la mínima es de 1.5-1.7 y típicamente se recomienda en 3 (Appl, 1999). Se podría utilizar una relación menor para disminuir el consumo de energía, sin embargo las relaciones sugeridas no sólo previenen la deposición de carbón en el catalizador sino también mejoran la conversión de metano, atenúan la influencia negativa de una elevada presión, y contribuyen en el suministro de vapor requerido en la etapa de conversión de monóxido de carbono.

1.5.2. Catalizador

Los metales activos para el reformado de metano con vapor son los del grupo VIII, usualmente el níquel. Aunque otros metales de este grupo son activos, presentan algunos inconvenientes; por ejemplo el hierro se oxida rápidamente, el cobalto no puede soportar las presiones parciales de vapor y los preciosos como rodio, rutenio, platino y paladio, son más activos por unidad de masa que el níquel pero resultan muy costosos para la operación comercial. De modo que el níquel es el elemento activo en la mayoría de las formulaciones

de los catalizadores de reformado disponibles. Normalmente está presente como óxido de níquel, el cual se reduce a Ni^0 en el reformador inmediatamente antes de ser empleado. La aplicación del níquel al proceso de reformado en combinación con varios materiales soportes, ha sido objeto de mucha investigación. Un alto nivel de actividad catalítica está asociado a una elevada área superficial del metal. Por lo tanto, la preservación del área superficial de níquel es una de las funciones principales del material soporte, el cual es seleccionado por sus propiedades catalíticas y físicas tales como porosidad, resistencia mecánica y densidad. Los soportes para la mayoría de los catalizadores comerciales están basados en óxidos cerámicos. Los soportes cerámicos comúnmente empleados son: α -alúmina, aluminato de calcio o aluminato de magnesio (Rostrup-Nielsen, 1993a; Nitrogen, 1988). Existen soportes de α -alúmina de alta área superficial ($15\text{-}30\text{ m}^2/\text{g}$) pero suelen ser no muy resistentes y además, aún cuando se estabilizan mediante el agregado de zirconia, tienden a sinterizarse rápidamente en vapor. Sin embargo si se calcinan a un área superficial menor ($2\text{-}5\text{ m}^2/\text{g}$), su estabilidad a altas temperaturas puede mejorar notablemente. Desafortunadamente, la acidez de la α -alúmina incrementa el potencial para las reacciones de deposición de carbón, por lo cual este catalizador sólo puede usarse con un gas natural limpio o estabilizado por especies alcalinizadas. Los soportes de aluminato de magnesio tienen alta área superficial de $12\text{-}20\text{ m}^2/\text{g}$ y son estables si han sido calcinados a altas temperaturas. Sin embargo se debe asegurar que cuando están expuesto a vapor la temperatura no caiga por debajo de los $300\text{ }^\circ\text{C}$, porque a este nivel térmico el óxido de magnesio se hidrata a hidróxido destruyendo la estructura cristalina. El catalizador con aluminato de calcio tiene buena estabilidad térmica y es naturalmente alcalino (Nitrogen, 1988).

El reformador primario es un ambiente de alta exigencia para el catalizador de reformado. El catalizador no sólo debe tener alta actividad (alta área superficial), mínima

resistencia al flujo (baja caída de presión) y buena resistencia mecánica, sino también buenas características para la transferencia de calor. A diferencia de la mayoría de los sistemas catalíticos en los que el lecho se opera bajo condiciones sustancialmente adiabáticas, la naturaleza endotérmica de las reacciones de reformado con vapor exige, como se ha dicho, suministrar calor en forma continua a medida que el gas pasa a través del catalizador. La fuerte dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura en la superficie del catalizador (una reducción de 30° C puede disminuir la velocidad de reacción a la mitad; Lee, 1997) claramente señala la necesidad de una transferencia de calor eficiente a lo largo de todo el tubo y a través de la sección transversal del catalizador. Sin embargo, el material del catalizador en sí mismo es un conductor muy pobre por lo cual no puede transferir calor en extensiones significativas. Por consiguiente, el mecanismo principal de transferencia de calor desde la pared interna del tubo al gas es la convección, y su eficiencia depende de cuan bien se distribuya el flujo de gas en el lecho catalítico.

La forma del catalizador es un factor importante en la transferencia de calor. Para hacer un uso completo de la actividad adicional que se obtiene por un incremento en el área interna superficial del catalizador, necesariamente se deben mejorar las características de transferencia de calor, o en otras palabras la forma del mismo. Tradicionalmente las partículas catalíticas tenían forma de pellets cilíndricos o anillos Raschig. No obstante, en los últimos años se han desarrollado catalizadores de formas complejas (Figura 1-5), tales como pellets cilíndricos con cuatro agujeros internos (ICI y Katalco), tabletas con siete agujeros internos (Haldor Topsoe) o partículas con forma de “rueda de carreta” (United Catalysts Inc.), las cuales incrementan considerablemente el área superficial externa (Appl, 1999).

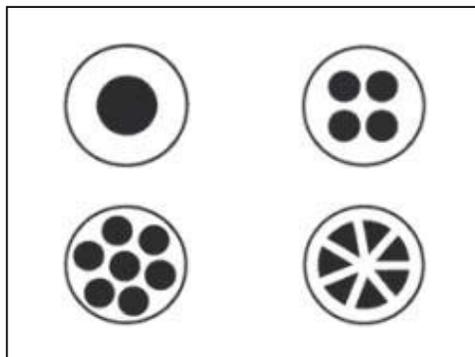


Figura 1- 5: Geometrías características de catalizadores comerciales de reformado con vapor.

Es muy importante además que el catalizador se empaque de modo tal que al acomodarse las partículas no ocasionen significativas caídas de presión, ni generen “puentes” y/o “columnas” que causen canalizaciones de flujo o sobrecalentamiento de los tubos de reformado.

La vida útil del catalizador depende de, entre otros factores, el envenenamiento por azufre, la deposición de carbón y el sinterizado. Los fenómenos de envenenamiento por azufre y formación de carbón serán analizados detalladamente en los Capítulos 5 y 6, respectivamente. El sinterizado involucra una pérdida del área superficial de níquel por la exposición a temperaturas que exceden la temperatura de Tammann, que para el níquel es de 591 °C (Lee, 1997). La teoría predice que por encima de esta temperatura los cristales de níquel tienden a inestabilizarse y coalescen formando partículas más grandes. Esta recristalización por sinterizado modifica la disponibilidad de cristales de níquel, causando una disminución del área superficial y por consiguiente de la actividad del catalizador.

En los procesos de reformado con vapor, la performance del catalizador suele medirse en términos de la aproximación al equilibrio. La aproximación al equilibrio es la diferencia entre la temperatura a la salida del lecho catalítico y la temperatura de equilibrio correspondiente a la composición del gas que abandona el reformador. Una aproximación al equilibrio de 5 °C indica una buena performance del catalizador.

1.5.3. Condiciones operativas y unidades catalíticas de reformado

Las condiciones de operación típicas de los reformadores primario y secundario se resumen en la Tabla 1-7.

Tabla 1-7: Condiciones operativas típicas del proceso de reformado con vapor (Nitrogen, 1988).

Reformador Primario	
Temperatura de entrada, °C	400-600
Presión de entrada, atm	20-40
Relación vapor/carbono	2.5-4
Temperatura de salida, °C	750-850
CH ₄ a la salida, mol % en base seca	9-13
Reformador Secundario	
Temperatura de entrada del gas de proceso, °C	700-800
Temperatura de entrada del aire, °C	200-600
Temperatura de salida, °C	900-1000
CH ₄ a la salida (fuga de CH ₄), mol % en base seca	0.5-1.5
Aproximación al equilibrio, °C	5-10

1.5.3.1. Reformador Primario

El reformador primario, corazón del proceso de reformado con vapor, es el equipo individual de mayor costo y la principal fuente de energía en la planta de amoníaco.

El concepto general de una planta contemporánea de amoníaco es ser autosuficiente para todos los requerimientos de vapor, incluyendo el vapor para la producción del gas de síntesis, la conversión de monóxido de carbono, la remoción de dióxido de carbono, la regeneración del material absorbente de dióxido de carbono, la purificación final del gas y el accionamiento de las turbinas destinadas a compresión. Con este propósito, y tal como

se muestra en la Figura 1-6, el reformador primario consiste de dos secciones principales: una radiante y otra convectiva. La sección radiante contiene quemadores del lado externo y cientos de tubos de acero cromo-níquel de alta aleación (HK40: 20Ni/25Cr; HP modificado: 32-35Ni/23-27Cr y 1.5% Nb), suspendidos verticalmente y rellenos con un catalizador de níquel, del lado interno. La sección convectiva está constituida por una serie de intercambiadores de calor diseñados para recuperar el calor de los gases de combustión que abandonan el horno, el cual se utiliza sucesivamente para sobrecalentar vapor y para precalentar la mezcla de gas natural y vapor que ingresa al reformador primario, el aire de proceso que se alimenta al reformador secundario y el aire de combustión.

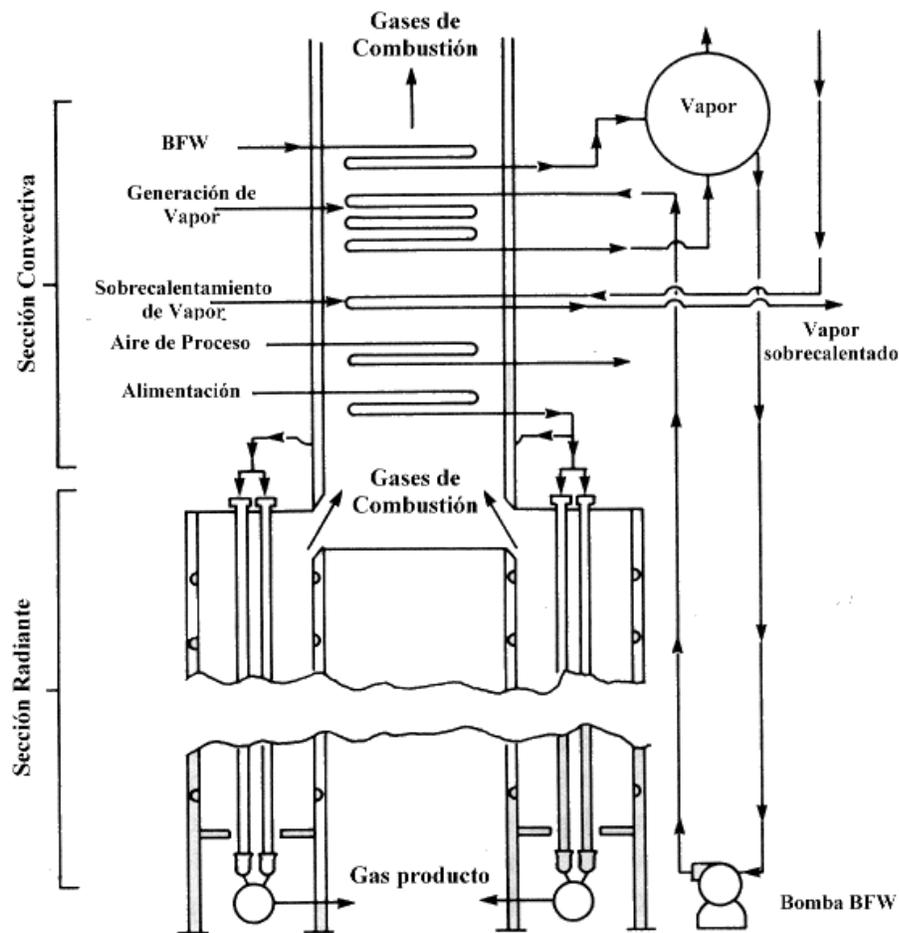


Figura 1-6: Secciones principales de un reformador primario (Strelzoff, 1988).

La disposición del catalizador en una multitud de tubos angostos, ubicados en paralelo (ver Figura 1-7), es la configuración más adecuada porque los tubos presentan una importante área superficial para transferir la gran cantidad de calor requerida por las reacciones de reformado, mientras que el espesor a través del cual debe penetrar el calor en la masa de catalizador es mínimo. A su vez, la profundidad efectiva del lecho catalítico en cada tubo es muy grande, lo cual proporciona un tiempo de contacto considerable para que se lleven a cabo las reacciones de reformado.

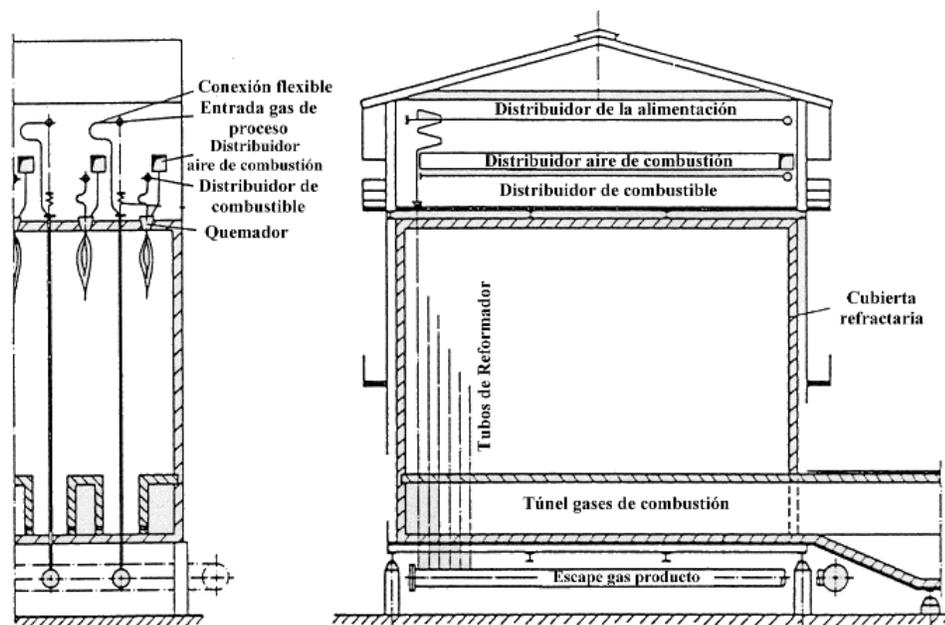


Figura 1-7: Reformador primario típico (Mc Ketta, 1994).

En general los tubos son de 10-13 m de largo con un diámetro interno de 75-140 mm y un espesor de pared de 11-18 mm, dependiendo de la capacidad de planta y el tipo de horno. La geometría del tubo tiene una influencia compleja sobre el diseño del reformador. Incrementar la longitud de los tubos es más económico que aumentar su número, ya que una mayor cantidad de tubos conduce a sistemas de distribución de entrada y salida más complejos. Sin embargo, la longitud del tubo está limitada por el riesgo de flexión del tubo, por las restricciones de caída de presión a través del catalizador y por el número de juntas

soldadas admisibles en la sección caliente del reformador. Los tubos están soportados individualmente por conexiones semiflexibles, que permiten eliminar las tensiones causadas por la expansión y contracción del tubo durante el arranque y la parada del equipo. Típicamente, los tubos de reformado se dilatan en 175 mm y 1.3 mm de largo y diámetro respectivamente, cuando se someten a las temperaturas usuales de operación. La vida útil del tubo de reformado se basa en la temperatura de diseño, generalmente es de alrededor de 100 000 horas y está limitada por el efecto “creep”, el cual es una función de la diferencia de presión en el tubo y de la máxima temperatura de operación (Rostrup-Nielsen, 1984a; Rostrup-Nielsen, 1993a).

Actualmente, se utilizan varios diseños básicos de reformadores, como los que se muestran en la Figura 1-8.

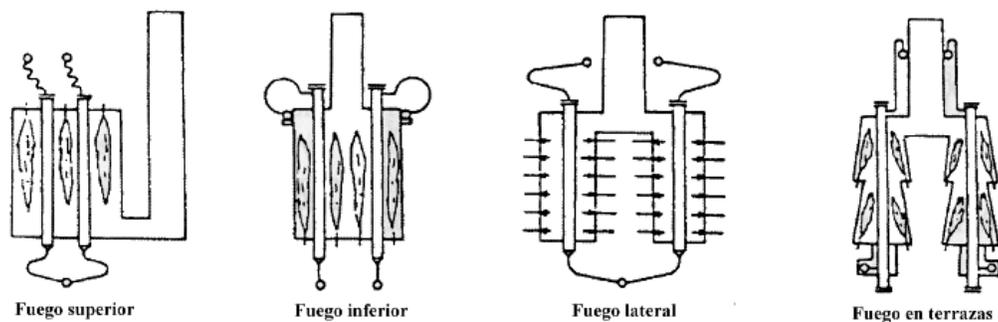


Figura 1-8: Configuraciones del reformador primario (Appl, 1999).

Estos diseños se clasifican (según el criterio de disposición y dirección de los quemadores que mantienen caliente al horno) en reformadores de fuego superior, inferior, lateral y en terrazas. Cada configuración, tiene sus propias ventajas y desventajas, no obstante los factores más importantes en el diseño de los reformadores son: la relación número de quemadores a número de tubos, la sección radiante y la eficiencia de

transferencia de calor. Las distintas configuraciones pueden asociarse a diferentes tecnólogos: Exxon fabrica los reformadores de fuego inferior, Foster Wheeler los diseños en terrazas, Haldor Topsoe los hornos de fuego lateral y Humphreys y Glasgow, M. W., Kellogg, Uhde GmbH y ICI construyen los reformadores de fuego superior.

En los reformadores de fuego superior, los quemadores están localizados solamente en el techo. El calor se transfiere directamente desde los gases producto de la combustión hacia las paredes de los tubos. En esta configuración el calentamiento ocurre sólo en un nivel, entregando calor al gas natural a medida que ingresa en el reformador. La relación número de quemadores a número de tubos es baja y la distribución del aire de combustión es simple. La unidad es compacta, utilizando menos acero para su construcción y requiriendo menos espacio para su emplazamiento. Además tiene mayor capacidad de tubos (600-1000) por sección radiante y una eficiencia de radiación relativamente alta. Sin embargo, el ambiente de operación por encima de la caja del horno es incómodo y el control de la entrada de calor al reformador es limitado.

El horno de fuego lateral consta de dos secciones (que incrementan el tamaño del horno), cada una de las cuales contiene normalmente una o dos filas de tubos, con los quemadores ubicados a ambos lados en numerosos niveles. En la mayoría de estas configuraciones el calor es transferido por radiación desde las paredes del horno. Este proceso permite un calentamiento relativamente más uniforme y controlado. Sin embargo, este diseño está limitado a 100-150 tubos por sección radiante, conduciendo a una pobre relación de número de quemadores a número de tubos e incrementando la complejidad de la distribución del aire de combustión. Como el sistema utiliza radiación desde la cubierta refractaria, su eficiencia térmica es relativamente baja.

El reformador de fuego inferior puede ser de dos tipos, uno donde el gas de reformado fluye hacia abajo (como en los diseños de fuego superior y lateral) y otro donde

el gas de proceso fluye hacia arriba por los tubos de reformado (que es básicamente una inversión de la configuración de fuego superior). En ambos casos, los quemadores están localizados en el piso a cada lado de las dos filas de tubos. Las llamas son largas y del grosor de un lápiz. El reformador de fuego inferior cuenta con un sistema simple de distribución del aire de combustión, un único nivel de operación y un menor número de quemadores. Esta configuración no puede manejar más de 200-300 tubos por sección radiante y se aproxima a un diseño en contracorriente ya que la temperatura del metal de los tubos a la salida del gas de proceso es mayor que a la entrada.

El diseño en terrazas, se puede considerar como una modificación del reformador de fuego inferior, con temperaturas de pared levemente menores. Este tipo de reformador tiene paredes inclinadas con varios niveles de calentamiento que permiten una operación más controlada. En esta configuración los quemadores se disponen de manera de actuar sobre la cubierta refractaria del horno, la cual transfiere el calor por radiación hacia los tubos.

La eficiencia térmica no es muy diferente de un diseño a otro. La diferencia de entalpía entre las corrientes de entrada y salida al reformador primario se refiere como la carga del reformador, la cual comprende el calor requerido para elevar la temperatura al valor de salida y el calor involucrado en la reacción de reformado (en las plantas de amoníaco convencionales se utiliza aproximadamente el 60 % en la reacción y el 40 % restante en incrementar la temperatura) (Appl, 1999). Generalmente, los reformadores tubulares operan a un flujo calórico medio de 45 a 90 kW/m² y a una temperatura de piel de tubo de 727 a 1007 °C (Rostrup-Nielsen, 1984a).

A modo de resumen, en la Tabla 1-8 se muestran los valores industriales típicos de los parámetros de operación y diseño más importantes de los reformadores primarios.

Tabla 1-8: Valores industriales típicos de los parámetros de operación y diseño de los reformadores primarios.

Parámetros de operación y diseño	Valores industriales típicos
Temperatura de piel de tubo, °C	727-1007
Flujo calórico medio, kW/m _r ²	45-90
Longitud del tubo, m _r	10-13
Diámetro interno del tubo, mm _r	75-140
Espesor de la pared del tubo, mm _r	11-18
Material del tubo	HK40: 20 N i/25 Cr HP modificado: 32-35 Ni /23-27 Cr y 1.5% Nb
Número de tubos:	
Fuego superior	600-1000
Fuego lateral	100-150
Fuego inferior	200-300
Material activo del catalizador	Ni
Material soporte del catalizador	α-alúmina aluminato de magnesio aluminato de calcio
Forma del catalizador	Anillos Raschig Pellet cilíndrico con cuatro agujeros internos Tableta con siete agujeros internos Partícula con forma de “rueda de carreta”

1.5.3.2. Reformador Secundario

En comparación con el reformador primario, el secundario es relativamente simple, usualmente un recipiente cilíndrico de acero revestido interiormente con dos cubiertas de material refractario como el que se muestra en la Figura 1-9. Contiene dos secciones diferentes, una cámara de combustión homogénea en la parte superior y un lecho catalítico en la parte inferior. En la cámara de combustión, el aire de proceso precalentado se mezcla con el gas que abandona el reformador primario. En contraste con los procesos estándares de combustión, el combustible está en exceso respecto al oxidante. El oxígeno del aire

reacciona preferentemente y de inmediato con el hidrógeno del gas para formar agua, aunque las reacciones con metano y monóxido de carbono ocurren en alguna extensión. Debido a la elevada exotermicidad de la reacción de formación de agua la temperatura dentro del reformador se incrementa hasta unos 1300 °C.

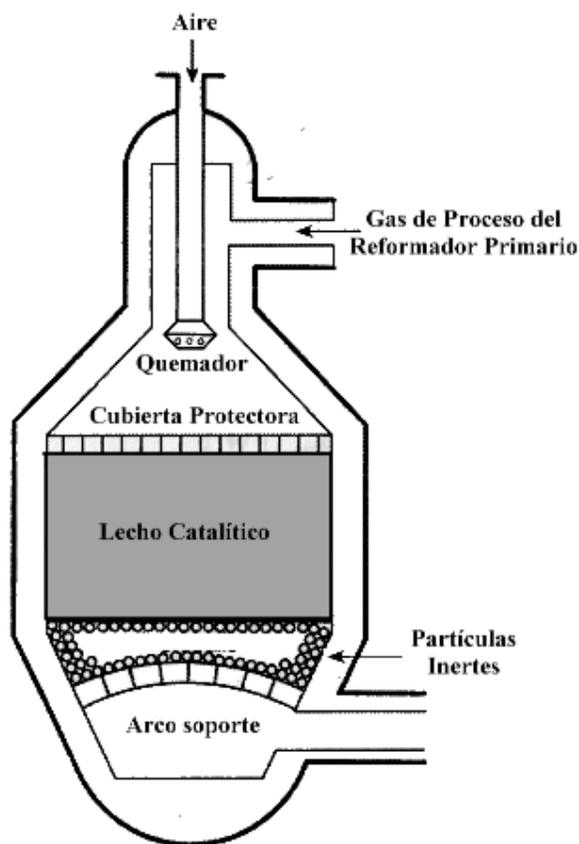


Figura 1-9: Reformador secundario típico (Appl, 1999).

El lecho catalítico del reformador secundario (3-4 m de profundidad) es adiabático, por lo cual las características de transferencia de calor del catalizador de este reactor son menos importantes. En general este catalizador es mucho más simple que el del reformador primario. El material soporte es el mismo, pero las cargas de níquel sólo son de 5-10 % en peso, lo cual resulta en una actividad menor respecto a la del catalizador del reformador primario. Se utilizan menores cantidades de níquel con el propósito de inhibir el

sinterizado, cuya velocidad aumenta considerablemente a los altos niveles térmicos comúnmente encontrados en estos reactores. Como el catalizador del reformador secundario tiene que ser capaz de soportar temperaturas del orden de la temperatura de llama teórica (1200-1300 °C) sin fracturarse o encogerse, en general se coloca una capa de un catalizador más resistente al calor por encima del catalizador principal para protegerlo de la llama. Como resultado de un mal mezclado entre el aire y el gas del reformador primario, se pueden desarrollar temperaturas considerablemente altas. Por esta razón, en algunas ocasiones el catalizador se protege con una capa de un material refractario como el óxido de alúmina puro (ver Figura 1-9). Tradicionalmente, los catalizadores empleados en el reformador secundario eran los anillos Raschig para la capa principal y las tabletas sólidas para la capa superior. Durante un tiempo se sostuvo que no habría ninguna ventaja en utilizar los catalizadores de formas complejas en este tipo de reformadores adiabáticos y que además probablemente no serían lo suficientemente estables para soportar los shocks mecánicos y térmicos que se producen cuando el aire de proceso comienza y deja de fluir. Sin embargo, los fabricantes de catalizadores han incrementado la estabilidad mecánica de las partículas de formas complejas a tal extensión que, aún en un reformador secundario, se pueden obtener ventajas de la mayor actividad catalítica resultante de la geometría superficial incrementada. A su vez, esto permite reducir el volumen total de catalizador y contar con un espacio adicional en la sección de mezclado gas-gas por encima del lecho catalítico. La performance de esta región de mezclado y combustión, es realmente esencial para garantizar una operación eficiente del reformador secundario.

Como se menciona al comienzo de la presente Sección, las paredes del reformador secundario están protegidas de las condiciones extremas por dos capas de cubierta refractaria. La capa cercana a la pared de acero del recipiente, es un buen aislante y mecánicamente a prueba de agua. La segunda capa es resistente a las altas temperaturas y a

la erosión de los gases calientes. Esta última debe tener bajo contenido de azufre y sílica. El azufre, que puede desprenderse del material refractario cuando la temperatura se incrementa, puede envenenar al catalizador y ser arrastrado luego a los reactores ubicados aguas abajo. La sílica se disuelve en vapor a alta temperatura como SiO_2 y/o se libera como SiO volátil causando ensuciamiento. Por consiguiente, la elección del recubrimiento refractario también debe recibir especial atención, particularmente porque es una fuente potencial de componentes que podrían desactivar al catalizador aguas abajo o ensuciar las superficies de intercambio de calor.

1.6. Otras aplicaciones del reformado con vapor

El reformado con vapor de hidrocarburos, especialmente gas natural, es el proceso más importante y económico para producir hidrógeno y/o mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono no sólo para la síntesis de amoníaco sino también para varios procesos químicos y petroquímicos (Adris et al.,1996; Rostrup-Nielsen, 1984a; Wagner y Froment, 1992). Balthasar (1984) estimó que el 76 % del hidrógeno producido mundialmente proviene del reformado (primario y secundario) de gas natural.

La industria de amoníaco demanda la mayor parte de la producción de hidrógeno y por consiguiente es el mayor consumidor del proceso de reformado con vapor. El hidrocraqueo y la hidrosulfurización se ubican segundos en el consumo de hidrógeno, sólo detrás de la síntesis de amoníaco (Adris et al.,1996). El hidrocraqueo es uno de los principales procesos de obtención de productos livianos a partir de aceites pesados y uno de los avances más importantes en la industria de refinado de petróleo de los últimos años. La hidrosulfurización también está en constante desarrollo, debido a que las regulaciones ambientales son cada vez más estrictas con respecto al contenido de azufre en los combustibles.

En la industria petroquímica, el reformado de gas natural con vapor se utiliza para la producción de metanol, para la oxo-síntesis y en el proceso de Fisher Tropsch. El metanol se puede usar como una fuente de energía, un sustituto de la gasolina o como alimentación para producir gasolina sintética. En la oxo-síntesis, el oxo-gas ($\text{CO} + \text{H}_2$) se utiliza en la hidroformilación de olefinas para sintetizar aldehídos y alcoholes. El proceso de Fischer-Tropsch produce hidrocarburos a partir del gas de síntesis que se obtiene por reformado con vapor u oxidación parcial de carbón.

Otra aplicación importante del reformado de gas natural (principalmente metano) con vapor es la preparación del gas reductor para la reducción directa del hierro, primer paso en la conversión del mineral crudo de hierro a acero (Rostrup-Nielsen, 1984a).

El hidrógeno es también un combustible y los productos combustibles basados en hidrógeno están ganando posición en diferentes áreas de aplicación. En algunas aplicaciones, como por ejemplo los vehículos espaciales, su importancia refleja la imposibilidad técnica de utilizar otros combustibles alternativos. Para otras aplicaciones, se pueden considerar los productos combustibles convencionales, sin embargo los productos combustibles basados en hidrógeno presentan algunas ventajas claras en el costo, la eficiencia y la calidad de las emisiones ambientales. Ejemplos típicos de estas aplicaciones son las ventajas medioambientales de los vehículos a hidrógeno sobre los vehículos a gasoil y los beneficios en eficiencia de las plantas generadoras de energía basadas en celdas combustibles de hidrógeno (Adris et al., 1996).

En la Figura 1-10 se muestra un diagrama de bloques para las distintas aplicaciones del reformado de metano con vapor, indicando las unidades esenciales de cada proceso. Los porcentajes aproximados de consumo de hidrógeno/gas de síntesis fueron dados por Balthasar (1984) como sigue: síntesis de amoníaco: 36 %, refinado de petróleo: 47 %

(aproximadamente la mitad para hidrocrqueo y la otra mitad para hidrodesulfurización), metanol: 10 % y el 7 % restante para usos diversos.

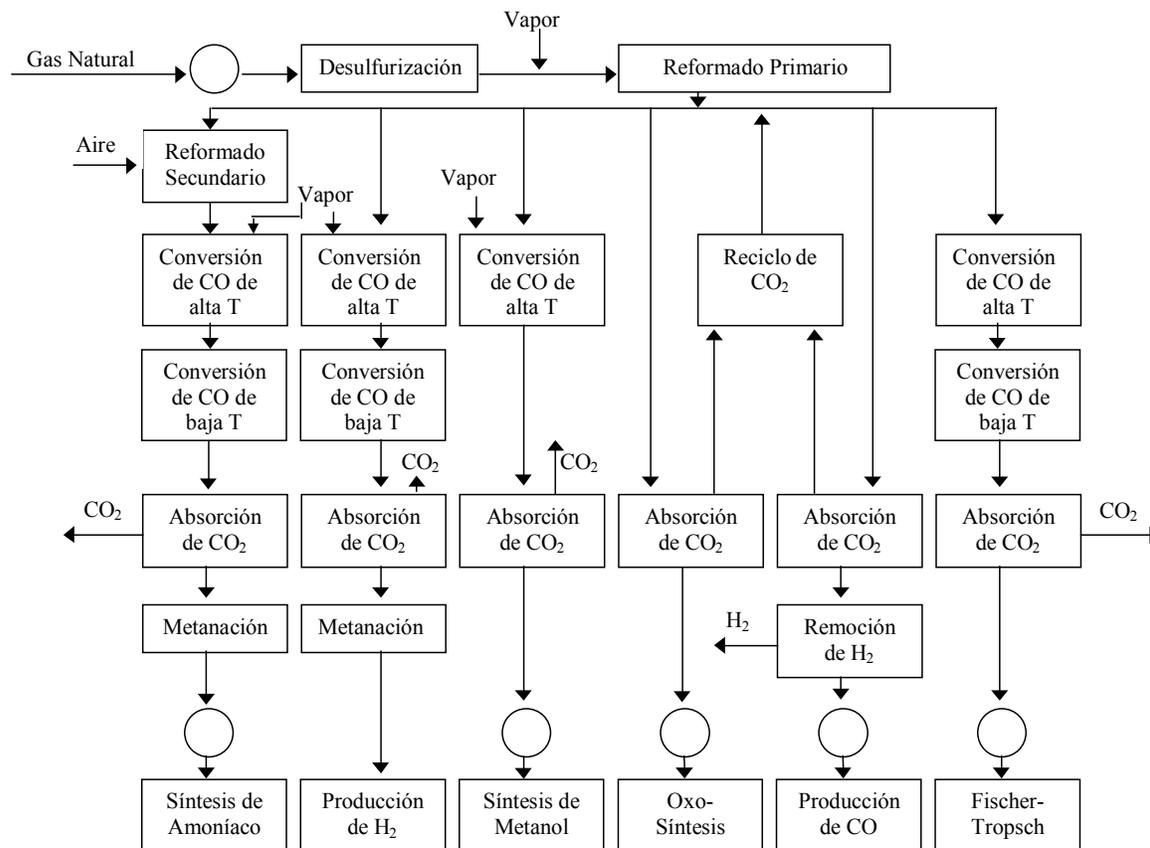


Figura 1-10: Diagrama de bloques con las diferentes aplicaciones del reformado de metano con vapor (Adris et al., 1996).

En un estudio acerca de las oportunidades y los desafíos de la industria de hidrógeno en Canadá (Scott, 1987) realizado en 1987, se proyectó que el reformado de metano con vapor dominaría en la producción de hidrógeno en las próximas tres décadas, sería importante por al menos cincuenta años más y tendería a establecer el precio de referencia del hidrógeno. Estas razones sumadas a la realidad económica local, sustentan así el objetivo de la presente tesis, el estudio del reformado de gas natural con vapor.

2. MODELADO DEL REFORMADOR PRIMARIO

2.1. Introducción

En los procesos de reformado con vapor, la interacción entre la transferencia de calor y la reacción química es de naturaleza compleja. En efecto, la forma en que el calor se transfiere desde el horno al gas de proceso que fluye a través de los tubos catalíticos, afecta la distribución de productos. Por consiguiente, para representar adecuadamente la performance de estos procesos, el reactor tubular y el horno que conforman al reformador primario deberían considerarse como una única unidad, combinando sus respectivos modelos matemáticos. Sin embargo, la simulación del lado del gas de proceso puede desacoplarse del horno adoptando una distribución específica de temperatura de piel de tubo (o de flujo calórico) a lo largo del reactor, la cual se establece a partir de mediciones de temperatura externa de pared de tubo realizadas en reactores industriales o en tubos pilotos (Rostrup-Nielsen, 1984a). No obstante, debe mencionarse que no es simple obtener medidas de temperatura de pared de tubo. El uso de métodos pirométricos involucra la aplicación de correcciones complejas debido a las reflexiones desde las paredes del horno y las llamas (Rostrup-Nielsen, 1984a). El uso de termocuplas soldadas a la pared del tubo brinda información más exacta, sin embargo la vida útil de las mismas es considerablemente limitada.

A la fecha, existen numerosas revisiones en la literatura abierta (Deans y Lapidus, 1960; Froment y Bischoff, 1979; Paterson y Carberry, 1983; Fogler, 1986; Too, 1989) que compendian los trabajos realizados en el modelado de reactores tubulares de lecho fijo, a

través de los cuales se han propuesto modelos de diferente grado de sofisticación. El nivel de complejidad del modelo de los tubos catalíticos es un aspecto de gran importancia en el diseño y la simulación de los reactores industriales. La elección correcta del nivel de complejidad es fundamental para la representación adecuada de cada caso particular y es una función del propósito para el cual se desarrolla el modelo, de la precisión requerida, de las características del proceso y en ciertas ocasiones del detalle con que se conocen los parámetros cinéticos y de transporte. Además constituye una decisión de compromiso, puesto que el uso de modelos muy sofisticados implicará determinar e incorporar al modelo un mayor número de parámetros físico-químicos y resultará en dificultades innecesarias en la resolución numérica, mientras que si los modelos son demasiado simples pueden predecir resultados poco precisos que no serán de utilidad.

De acuerdo con un tipo de clasificación ya clásica, los modelos de los reactores de lecho fijo pueden dividirse en dos grupos principales: los pseudohomogéneos y los heterogéneos (Froment y Bischoff, 1979). Los primeros se caracterizan por tratar al sistema físico real como una única fase, así las propiedades a utilizar en estos modelos resultan de un promedio global de aquellas correspondientes a la fase sólida y al fluido. Por el contrario, en los modelos heterogéneos se plantean ecuaciones constitutivas por separado para el fluido y para el catalizador. Las ecuaciones que tienen en cuenta dos fases pueden estar asociadas a: a) diferencias entre las condiciones en el seno del fluido y sobre la superficie del catalizador (gradientes interfaciales), b) y/o entre las condiciones sobre la superficie de la partícula y dentro de los poros del catalizador (gradientes intraparticulares). Además, dentro de cada una de las categorías principales mencionadas se suele distinguir entre modelos unidimensionales y bidimensionales. En el primer caso se asume que las variables de estado sólo son función de la coordenada de avance del reactor (coordenada axial). En cambio, los modelos bidimensionales también tienen en cuenta las

variaciones de concentración y temperatura en la dirección transversal al flujo (coordenada radial). A su vez, para cada uno de estos modelos se puede suponer flujo pistón, asumir dispersión axial o considerar la variación radial de velocidad del gas.

Diferentes modelos con distintos niveles de complejidad han sido usados para el diseño y la simulación de reformadores industriales con vapor (Rase, 1977; Singh y Saraf, 1979; Ferretti et al., 1981; DeDeken et al., 1982; Rostrup-Nielsen, 1984a; Xu y Froment, 1989b; Elnashaie et al., 1990).

La mayoría de los autores concuerdan en que las limitaciones difusionales dentro de la partícula de catalizador de reformado con vapor son muy importantes, con gradientes intrapartícula de concentración muy abruptos y factores de efectividad en el rango de 0.001-0.01, que varían considerablemente a lo largo del reactor (De Deken et al., 1982; Soliman et al., 1988; Xu y Froment, 1989b; Elnashaie et al., 1990; Elnashaie et al., 1992a; Piña et al., 2001a). Esta observación señala la necesidad de utilizar modelos heterogéneos que contemplen adecuadamente el complejo fenómeno de difusión-reacción dentro de la partícula de catalizador.

Mientras que las resistencias a la transferencia de masa están asociadas principalmente a la difusión dentro de los poros del catalizador, las restricciones a la transferencia de calor se concentran en la interfase fluido-partícula de catalizador. En efecto, la fuerte endotermicidad de las reacciones de reformado de metano con vapor puede resultar en caídas de temperatura en la película de gas del orden 5-10°C, pese a las altas velocidades másicas características de estos procesos (Rostrup-Nielsen, 1993a). No obstante, la mayoría de los modelos matemáticos reportados en la literatura abierta para representar la operación de los reformadores primarios industriales (De Deken et al., 1982; Soliman et al., 1988; Xu y Froment, 1989b; Elnashaie et al., 1990; Elnashaie et al. 1992a) no tienen en cuenta las resistencias externas a la transferencia de calor.

En la presente tesis se estudia la operación de los reactores de reformado de gas natural con vapor, sin considerar la simulación del horno. Para representar la operación de la unidad catalítica en este Capítulo se presenta un modelo heterogéneo unidimensional en estado estacionario, sin dispersión axial y capaz de contabilizar rigurosamente las fuertes limitaciones difusionales. Asimismo y con el propósito de determinar la importancia de los gradientes interfaciales de temperatura, en una segunda etapa, se incorporan a este modelo unidimensional las resistencias a la transferencia de calor en la película de gas que rodea al catalizador.

En el presente Capítulo se describen el esquema cinético seleccionado, las características del catalizador industrial elegido, las hipótesis simplificadoras a las cuales está sujeto el modelo adoptado, las ecuaciones que conforman dicho modelo, la solución numérica de las mismas y las condiciones operativas, parámetros físico-químicos y de diseño necesarios para la simulación de reformadores primario a escala industrial. Además, se mostrarán algunos resultados de la simulación con el sólo fin de validar los modelos matemáticos planteados frente a datos publicados en la literatura abierta.

Cabe destacar que en los Capítulos 4 y 6, se utiliza además un modelo heterogéneo bidimensional (que permite cuantificar los cambios de las variables principales en la dirección radial del tubo de reformado). En los Capítulos 3 y 6 se incluye también un modelo pseudohomogéneo con el propósito de integrarlo a un procedimiento de optimización demandante de altos tiempos de cómputo. Estos dos nuevos modelos serán introducidos oportunamente en los mencionados Capítulos.

2.2. Esquema Cinético

Las cinéticas de las reacciones de reformado de metano con vapor sobre catalizadores de níquel soportados fueron objeto de investigación de numerosos autores,

algunas de ellas se resumen en la Tabla 2-1. Como esos estudios fueron llevados a cabo con catalizadores de diferentes composiciones y tamaños de partícula, preparados por distintos métodos y sobre amplios rangos de temperatura y presión, no resulta sorprendente que una variedad de mecanismos y cinéticas hayan sido sugeridos.

Tabla 2-1: Modelos y parámetros cinéticos para el reformado de metano con vapor desarrollados por varios investigadores (Elnashaie y Elshishini, 1993).

<i>Autores</i>	<i>Catalizador</i>	<i>T°C,P atm</i>	<i>E_a kcal /mol</i>	<i>Paso controlante</i>	<i>r =</i>	<i>Tamaño de partícula, mm</i>
Akres & Camp, 1955	Ni/Kieselguhr	638°C, 1 atm	7.96	Ads. CH ₄	$k[CH_4]$	Cilin. 3.2
Bodrov et al., 1964	Ni foil	800–900°C, 1 atm	31.0	CH ₄ ads. & disocia.	$k[CH_4]/(1 + a[H_2O]/[H_2] + b[CO])$	—
Bodrov et al., 1967a	Ni/αAl ₂ O ₃ & GIAP-3	700–900°C, 1 atm	19.4	—	$k[CH_4]$	1.2–5.3
Bodrov et al., 1967b	Ni/αAl ₂ O ₃	400–600°C, 1 atm	36.2	Reacción superficie	$k[CH_4]/[H_2]$	0.4–5.3
Katsobashvili et al., 1961	Ni/Alúmina	650–800°C, 1 atm	—	—	—	0.3–0.45
Nikrich, 1970	GIAP-3	727–1027°C, 1 atm	18.0	—	$K([CH_4] + [H_2O])/ (2[H_2O] + [CO])$	1.6–1.5
Ross & Steel, 1973	Ni/Alúmina	500–680°C, 0–10 mmHg	6.93	CH ₄ ads., H ₂ O compet.	$K[CH_4]/[H_2O]$	polvo
Munster & Gabka, 1981	Ni, Fe alloys	700–900°C, 1 atm	43.5	CH ₄ ads. & disocia.	$K_{Ni}[CH_4] & K_{Fe}[CH_4]/[H_2]$	—
Allen et al., 1975	G-56B	638°C, 1–18 atm	—	Desor.	—	5
Al-Ubaid, 1984	Ni/γ-zeolite	450–550°C, 1 atm	11.2	Reacción superficie bifunc.	$K[H_2O]/[H_2]$	polvo
Al-Ubaid, 1984	Ni/NiCa aluminato (Spinel)	450–550°C, 1 atm	16.5	—	$K[CH_4]^{0.24} [H_2O]^{0.28} / [H_2]^{0.51}$	polvo
Al-Ubaid, 1984	Ni/NiCa aluminato (Spinel)	450–550°C, 1 atm	21.7	Reacción superficie	$K[CH_4]/[H_2O][H_2]$	polvo
Quach & Rouleau, 1975	Ni/Alúmina	350–450°C, 1–2 atm	—	CH ₄ ads. con H ₂ O(g)	$k_2 K([CH_4] [H_2O]^2 - [CO_2] [H_2]^4 / K') / (1 + K[CH_4])$	0.48
Kopsel et al., 1980	Ni/comercial	700–900°C, 1 atm	35 ± 5	CH ₄ ads.	$K[CH_4]/(1 - 11.6 [H_2O]/[H_2])$	0.25–0.63

Las ecuaciones de velocidad de reacción reportadas pueden clasificarse en dos grupos principales (Hou y Hughes, 2001). El primero sólo tiene en cuenta la cinética de consumo de metano a monóxido o dióxido de carbono (Akers y Camp, 1955; Bodrov et al., 1964; Bodrov et al., 1967; Quach y Rouleau, 1975; Kopsel, 1980; Al-Ubaid, 1984; Agnelli et al., 1987). El segundo, correspondiente a estudios más recientes (Allen et al., 1975; De Deken et al., 1982; Toro Numaguchi y Kikuchi Katsutoshi, 1988; Xu y Froment, 1989a; Soliman et al., 1992), considera las velocidades de formación de monóxido y dióxido de carbono por separado; es decir que tanto el CO como el CO₂ son productos primarios del reformado de metano con vapor. Este último grupo resulta más útil para el diseño, la simulación y la optimización de un reformador industrial ya que permite predecir en detalle la distribución de productos y los efectos de las condiciones operativas sobre el rendimiento del producto deseado (Hou y Hughes, 2001).

En esta tesis se utilizan el modelo de reacción y los parámetros cinéticos propuestos por Xu y Froment (1989a). Estas expresiones de velocidad de reacción resultaron muy satisfactorias cuando fueron aplicadas a la simulación de reactores de reformado industriales (Elnashaie y Elshishini, 1993).

Las expresiones cinéticas desarrolladas por Xu y Froment (1989a) son más generales que las ecuaciones previas disponibles en la literatura abierta (Tabla 2-1), debido a que se considera el siguiente conjunto de reacciones.



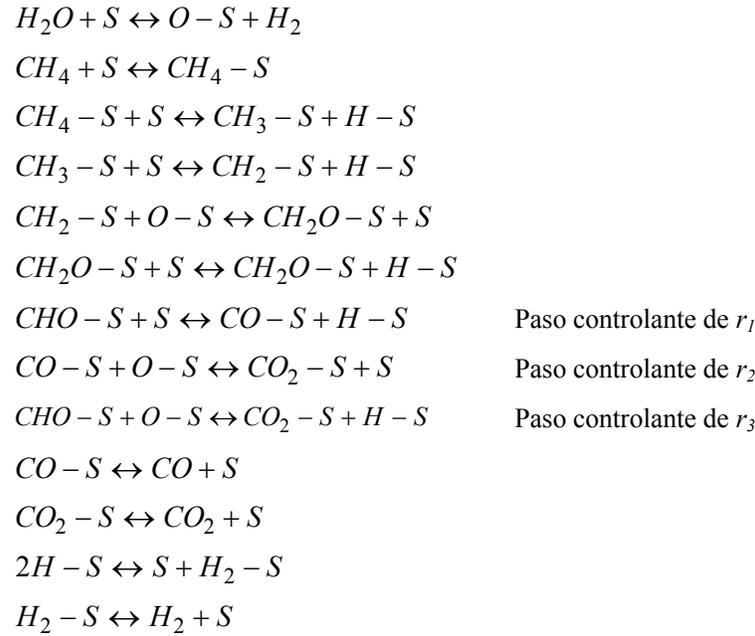
Además de las reacciones de formación de monóxido (2-1) y dióxido de carbono (2-3) a partir de metano, Xu y Froment (1989a) incluyeron la reacción de desplazamiento de gas de agua (2-2). Estos autores concluyeron a través de un análisis termodinámico que

los esquemas de reacción que establecen que todo el CO_2 se genera a partir del CO o aquellos que sostienen que el CO y el CO_2 se forman directamente del metano no resultan adecuados para representar la distribución de todas las especies.

Asimismo, el conjunto de ecuaciones (2-1) a (2-3) permite explicar algunas de las contradicciones de los trabajos anteriormente publicados. En la literatura han aparecido muchas diferencias en cuanto al orden de reacción y las energías de activación (Soliman et al., 1992). Sin embargo, la discrepancia más importante está asociada al hecho de que algunas ecuaciones de velocidad de desaparición de metano muestran una dependencia positiva con la presión parcial de vapor (Quach y Rouleau, 1975; Kopsel, 1980; De Deken et al., 1982), mientras que otras exhiben una dependencia de orden negativo (Bodrov et al., 1964; entre otros) o nulo (Akers y Camp, 1955; Bodrov et al., 1967; Munster y Gabka, 1981).

Xu y Froment (1989a) emplearon un reactor tubular, operando en modo integral en los rangos de 300 a 575 °C de temperatura, 3 a 15 bar de presión total, con una relación molar vapor/carbono de 3 a 5 y utilizando un catalizador comercial de Haldor Topsoe. Este catalizador industrial de 15.2 % de Ni soportado sobre MgAl_2O_4 espinela, con forma de anillo Raschig de 10 mm de diámetro, 58 m^2 de área BET, 9.3 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ de área superficial de Ni y una fracción de vacío de 0.528, fue molido a partículas de 0.18-0.25 mm. A partir de los datos experimentales que obtuvieron con este equipo y de un análisis termodinámico de todas las posibles reacciones, formularon el esquema de reacción de trece pasos (tres controlantes y diez en equilibrio) que se detalla en la Tabla 2-2, para establecer las ecuaciones cinéticas correspondientes a las reacciones (2-1) a (2-3). Basados en ese mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood (Hougen-Watson), obtuvieron las ecuaciones de velocidad de reacción (2-4) a (2-7).

Tabla 2-2: Esquema de reacción desarrollado por Xu y Froment (1989a).



$$r_1 = \frac{k_1 \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1} \right)}{p_{H_2}^{2.5} DEN^2} \quad (2-4)$$

$$r_2 = \frac{k_2 \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_2} \right)}{p_{H_2} DEN^2} \quad (2-5)$$

$$r_3 = \frac{k_3 \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_3} \right)}{p_{H_2}^{3.5} DEN^2} \quad (2-6)$$

con:

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2} \quad (2-7)$$

r_1 , r_2 y r_3 representan las velocidades de las reacciones (2-1), (2-2) y (2-3), respectivamente. Las constantes de velocidad de reacción (k_i) y las constantes de equilibrio

de adsorción (K_k) satisfacen las ecuaciones de Arrhenius (2-8) y Van't Hoff (2-9), respectivamente.

$$k_i = A(k_i) \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad i = 1, 2, 3 \quad (2-8)$$

$$K_k = A(K_k) \exp\left(-\frac{\Delta H_k}{RT}\right) \quad k = CO, H_2, CH_4, H_2O \quad (2-9)$$

En la Tabla 2-3 se resumen los factores pre-exponenciales, las energías de activación, y los calores de adsorción involucrados en estas ecuaciones.

Tabla 2-3: Parámetros del modelo cinético de reformado de metano con vapor propuesto por Xu y Froment (1989a).

	Factor pre-exponencial $A(k_i)$, dimensión de k_i	Energía de Activación E_i , kJ/mol
k_1 , kmol bar ^{0.5} /kg _{cat} h	$9.49 \cdot 10^{15}$	240.1
k_2 , kmol /kg _{cat} h bar	$4.39 \cdot 10^6$	67.13
k_3 , kmol bar ^{0.5} /kg _{cat} h	$2.29 \cdot 10^{15}$	243.90
	Factor pre-exponencial $A(K_k)$, dimensión de K_k	Cambio de entalpía de adsorción ΔH_k , kJ/mol
K_{CO} , bar ⁻¹	$8.23 \cdot 10^{-5}$	-70.65
K_{CH_4} , bar ⁻¹	$6.65 \cdot 10^{-4}$	-38.28
K_{H_2O} , adimensional	$1.77 \cdot 10^5$	88.68
K_{H_2} , bar ⁻¹	$6.12 \cdot 10^{-9}$	-82.9

Las constantes de equilibrio K_1 , K_2 y K_3 , requeridas para evaluar las velocidad de reacción r_1 , r_2 y r_3 respectivamente, se computan mediante las ecuaciones (2-10) a (2-12) reportadas por De Groote y Froment (1995).

$$K_1 = 10^{\left(-\frac{11650}{T} + 13.076\right)} \quad (2-10)$$

$$K_2 = 10^{\left(\frac{1910}{T} - 1.784\right)} \quad (2-11)$$

$$K_3 = K_1 K_2 \quad (2-12)$$

Las ecuaciones (2-4) a (2-7) no pueden utilizarse cuando la concentración de hidrógeno es exactamente cero porque predicen indeterminaciones en las velocidades de reacción r_1 , r_2 y r_3 . No obstante, estas ecuaciones cinéticas no deberían generar inconveniente alguno cuando se aplican a la simulación de reformadores industriales ya que, en general la alimentación a estos reactores casi siempre contiene algo de hidrógeno de la sección previa de desulfurización o de hidrocarburos más pesados que el metano, los cuales se transforman rápidamente a hidrógeno y monóxido de carbono (Xu y Froment, 1989a).

2.3. Catalizador industrial

2.3.1. Descripción

En la presente tesis, se selecciona la partícula de catalizador de geometría optimizada R-67-7H de Haldor Topsoe. Este catalizador comercial satisface casi todos los requerimientos que demandan las condiciones de proceso actuales. Según sus fabricantes, permite obtener menores temperaturas de piel de tubo, mayores aproximaciones al equilibrio (menores fugas de metano) y menores caídas de presión. Además, su composición química (detallada en la Tabla 2-4) es similar a la del catalizador comercial que utilizaron Xu y Froment (1989b) para determinar las expresiones cinéticas adoptadas (ver Sección 2.2.).

El catalizador industrial R-67-7H de Haldor Topsoe contiene níquel y/u óxido de níquel (el cual se reduce posteriormente a níquel metálico) impregnado sobre un soporte. El material básico del soporte es el aluminato de magnesio, un óxido cerámico inerte de la familia de las espinelas, conocido por su extrema estabilidad tanto a altas como a bajas

temperaturas. Este soporte se fabrica a través de un proceso que le confiere una porosidad y una distribución de tamaño de poros tal que el área superficial resulta relativamente alta. Las propiedades químicas y físicas de este catalizador se resumen en la Tabla 2-4.

Tabla 2-4: Características químicas y físicas del catalizador R-67-7H de Haldor Topsoe (HALDOR TOPSØE A/S, 1998).

NiO	16-18 wt %
Ni (después de la reducción)	13-15 wt%
SiO ₂	< 0.2 wt %
MgAl ₂ O ₄	Balance
Área BET	12-20 m ² /g
Área superficial de níquel	3.5-5 m ² /g

La partícula de catalizador R-67-7H es cilíndrica con bordes convexos y siete agujeros axiales (ver Figura 2-1). Los agujeros cilíndricos axiales permiten aumentar el área externa superficial (es decir, debido a las fuertes resistencias difusionales, incrementar la actividad) y evitar altas tensiones en las esquinas cuando es sometido a impactos por compresión. Los bordes convexos previenen el apilamiento de varias partículas, proporcionando un empaque más uniforme que reduce la canalización de flujo y contribuyen considerablemente en la distribución de las tensiones físicas a través de la partícula, incrementando así su resistencia mecánica.



Figura 2-1: Partícula de catalizador R-67-7H de Haldor Topsoe.

Este catalizador comercial está disponible en cuatro tamaños standards (*HALDOR TOPSØE A/S*, 1998). Para los estudios de esta Tesis se seleccionó la partícula de tamaño nominal 16x11, cuyas dimensiones se detallan en la Tabla 2-5.

Tabla 2-5: Dimensiones del catalizador R-67-7H (16x11) de Haldor Topsoe (*HALDOR TOPSØE A/S*, 1998).

Diámetro externo, d_{pe}	16 mm _{cat}
Diámetro del agujero, d_{pi}	3.4 mm _{cat}
Altura en el centro, h	11 mm _{cat}
Altura en la circunferencia, h_c	8 mm _{cat}

Los agujeros internos del catalizador tienen un diámetro similar a la dimensión de los espacios interparticulares que se definen durante el empaque del lecho. Magnitudes comparables entre estos dos tipos de espacios vacíos, permiten reducir los problemas asociados a la canalización de flujo (Feddersen, 2001).

2.3.2. Caracterización del catalizador comercial

Tal como se indica en la Sección 2.1., los catalizadores de reformado con vapor se caracterizan por presentar gradientes de composición muy abruptos dentro de la partícula. Perfiles de concentración tan pronunciados indicarían que el material activo debería ubicarse en zonas cercanas a la superficie externa del catalizador o bien que si se decidiese distribuir uniformemente al material activo en toda la profundidad del catalizador, el aprovechamiento de la partícula sería pobre. Con el objeto de determinar la localización del níquel en el catalizador R-67-7H de Haldor Topsoe, se realizaron estudios de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de análisis microelemental EDX (detector de energía dispersiva de rayos X que permite identificar elementos del Boro al Uranio). Estos

ensayos se llevaron a cabo tanto en zonas superficiales externas del catalizador como en superficies internas, a las cuales se accedió mediante cortes de la partícula.

Los resultados del análisis microelemental EDX permitieron concluir que en el catalizador R-67-7H de Haldor Topsoe, el níquel está distribuido en toda la partícula con un contenido atómico del orden de 13-28 % en las superficies externas del catalizador y de 6-8 % tanto en las superficies internas de los siete agujeros como en las superficies internas que quedaron expuestas por los cortes realizados. En la Figura 2-2 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de una de las superficies internas exploradas y su correspondiente análisis microelemental.

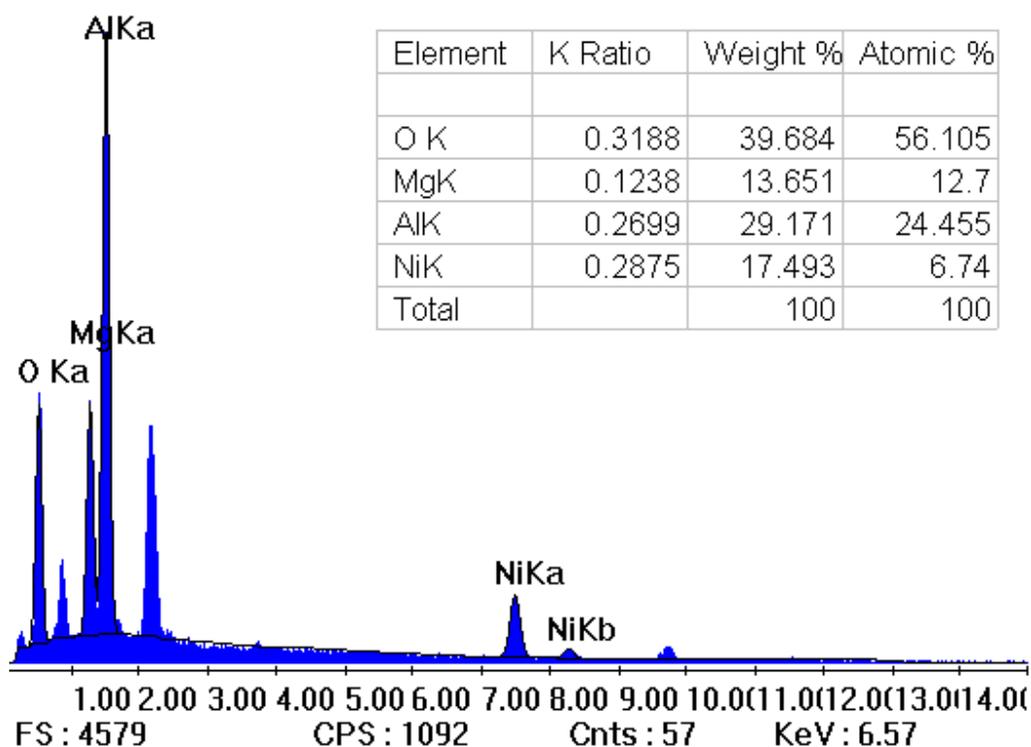


Figura 2-2: Espectro típico del análisis microelemental EDX. Superficie representativa del interior del catalizador.

Los mapeos obtenidos por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) corroboraron la presencia de níquel en distintas concentraciones, no sólo en el área externa

del catalizador sino también en toda la masa de la partícula. En la Figura 2-3 se presentan los resultados del mapeo realizado en la misma superficie interna de la Figura 2-2. En estas gráficas, la densidad de puntos es proporcional a la concentración del elemento indicado.

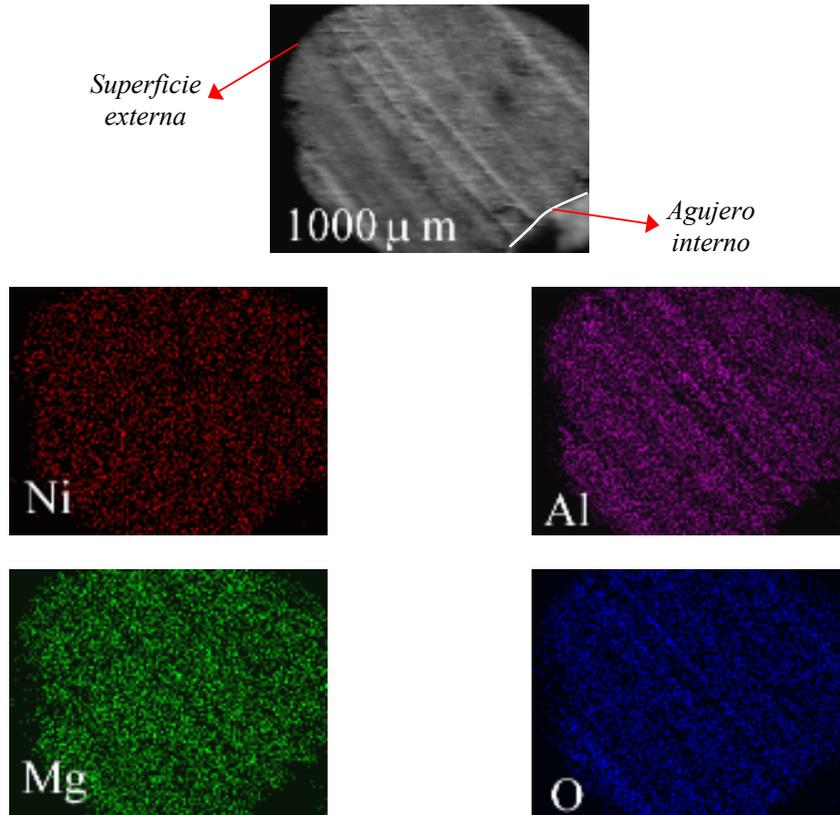


Figura 2-3: Mapeo característico de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Superficie representativa del interior del catalizador.

La densidad de la partícula del catalizador R-67-7H se estimó a partir de medidas experimentales. La densidad, representada por la expresión (2-13) requiere la determinación de la masa y el volumen de la pastilla.

$$\rho_p = \frac{\text{masa pastilla}}{\text{volumen pastilla}} = \frac{m_p}{\frac{\pi}{4} (d_{pe}^2 - 7d_{pi}^2) h} \quad (2-13)$$

La masa de la pastilla se calculó como el promedio de la masa de diez partículas tomadas al azar. El volumen de sólido poroso se evaluó a partir de las dimensiones de la

partícula. La densidad de partícula obtenida para el catalizador comercial en estudio es $1990.4 \text{ kg}_{\text{cat}}/\text{m}^3_{\text{cat}}$.

2.3.3. Modelado de la partícula de catalizador

Para facilitar el modelado de los reactores industriales de reformado de gas natural con vapor concerniente a esta Tesis, se representó a la compleja geometría de la partícula catalítica comercial seleccionada por medio de la geometría anular equivalente que se presenta en la Figura 2-4.

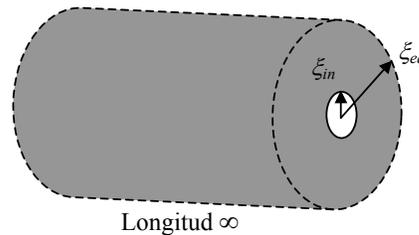


Figura 2-4: Esquema de la partícula equivalente.

La razón de la elección de un ánulo como geometría equivalente fue que, del área externa total de la partícula (área lateral externa, área de las “tapas” y área de los agujeros internos), la mayor proporción corresponde al área de los agujeros internos.

El diámetro interno de esta geometría equivalente ($2\xi_{in}$) se considera igual al diámetro de los agujeros axiales de la partícula original. El diámetro equivalente externo ($2\xi_{eq}$) se calcula a partir de la ecuación (2-14) y resulta de suponer que la partícula equivalente (de longitud infinita) tiene el mismo área externa por unidad de volumen que la partícula real.

$$\xi_{eq} = \sqrt{\frac{2 \xi_{in}}{4 (d_{pe} + 7 d_{pi})} + \xi_{in}^2} + \frac{2}{d_{pe}^2 - 7 d_{pi}^2} + \frac{2}{h} \quad (2-14)$$

Además de esta geometría anular equivalente, se estudiaron otros dos modelos unidimensionales (un pellet cilíndrico y una placa plana, ambos de longitud infinita e igual área externa por unidad de volumen que la partícula real), los cuales también fueron comparados con un modelo riguroso bidimensional de la partícula (Piña et al., 2001b). En todos los casos analizados y aún en condiciones de fuerte desactivación, se pudo observar que los gradientes de composición en el sólido eran muy pronunciados y que la reacción catalítica estaba limitada a una capa muy delgada cercana a la superficie del catalizador (comportamiento equivalente al de una placa plana). Por esto, se pudo concluir que cualquiera de los modelos unidimensionales alternativos estudiados resultaría adecuado para predecir la performance del catalizador R-67-7H de Haldor Topsoe.

2.4. Caracterización del lecho catalítico

Para poder resolver los modelos matemáticos del tubo de reformado que se presentan en la próxima sección, se deben conocer algunos parámetros característicos del lecho catalítico tales como densidad y porosidad, los cuales suelen obtenerse experimentalmente. Así, para determinar los valores de estos parámetros se utilizó un tubo de igual diámetro interno que el de un tubo típico de un reactor industrial ($d_{ii} = 0.1256$ m), de modo de reproducir los efectos de borde reales. Se empacó el tubo según las indicaciones de carga del catalizador (*HALDOR TOPSØE A/S*, 1998) con distintas cantidades de partículas R-67-7H de tamaño nominal 16x11 mm. Se obtuvieron lechos catalíticos de diferente altura, de 0.20 a 1.20 m. Para cada carga de catalizador, la masa total se estimó por diferencia entre el peso del tubo lleno y el peso del tubo vacío. El volumen del lecho se determinó a partir de los registros experimentales de altura de lecho (H) y del valor del diámetro interno del

tubo empleado (d_{ti}). Finalmente la densidad del lecho se calculó, para distintas cargas de catalizador, a través de la siguiente ecuación:

$$\rho_B = \frac{\text{masa total de catalizador}}{\text{volumen del reactor}} = \frac{\text{masa tubo lleno} - \text{masa tubo vacío}}{\frac{\pi}{4} d_{ti}^2 H} \quad (2-15)$$

Se obtuvieron diez densidades, las cuales fueron promediadas, resultando un valor medio para la densidad de lecho de $1016.4 \pm 16.6 \text{ kg}_{\text{cat}}/\text{m}^3_{\text{r}}$.

La porosidad del lecho (ε_B) se evaluó a partir de los valores experimentales de las densidades del lecho y de la partícula, las cuales se relacionan de la siguiente manera:

$$\rho_B = \rho_p (1 - \varepsilon_B) \quad (2-16)$$

El valor calculado, $\varepsilon_B = 0.49 \text{ m}^3_{\text{f}}/\text{m}^3_{\text{r}}$ está dentro del rango de los datos de porosidad reportados para partículas con agujeros internos (Bruno et al., 1988; Afandizadeh y Foumeny, 2001; Soltan Mohammadzadeh y Zamaniyan, 2002).

2.5. Modelo heterogéneo unidimensional para el reformador primario

2.5.1. Hipótesis del modelo

Como se menciona al comienzo de este capítulo, para representar la operación del reactor en estudio se selecciona, en una primer instancia, un modelo heterogéneo unidimensional con y sin resistencias externas a la transferencia de calor. Este modelo contabiliza en forma rigurosa las restricciones difusionales dentro de la partícula de catalizador y está sujeto a la validez de las siguientes hipótesis simplificadoras:

- El sistema opera en condiciones de estado estacionario.

- La performance de un tubo de reformado es representativa de cualquier otro tubo del horno (Ferretti et al., 1981; Soliman et al., 1988). Esta hipótesis implica suponer:
a) que la temperatura de pared tiene la misma distribución para todos los tubos (es decir que el flujo de calor que pasa a través de cada tubo es el mismo independientemente de la localización de los tubos y de los quemadores en el horno) y b) que el caudal alimentado en cada uno de los tubos es igual al caudal total dividido por el número total de tubos, o en otros términos, que todos los tubos tienen la misma velocidad espacial.
- La mezcla de reacción se comporta como un gas ideal (Abashar y Elnashaie, 1993).
- Todos los hidrocarburos más pesados que el metano presentes en la alimentación, se craquean instantáneamente a CH_4 , CO_2 , H_2 y CO y por consiguiente el sistema de reacción dentro del tubo de reformado se describe por las expresiones cinéticas de las reacciones (2-1), (2-2) y (2-3) (Soliman et al., 1988).
- Los fenómenos de dispersión axial de masa y calor se consideran despreciables (Singh y Saraf, 1979; Ferretti et al., 1981) debido a que los caudales son muy altos y los tubos son de gran longitud, resultando en números de Peclets que son los suficientemente altos como para justificar el supuesto de flujo pistón.
- Las resistencias externas a la transferencia de masa se desprecian debido a las altas velocidades de flujo de gas. (Alhabdan et al., 1992; Rostrup-Nielsen, 1993a).
- Se asumen condiciones de catalizador fresco (no desactivado).
- La partícula catalítica es isotérmica (Xu y Froment, 1989b; Elnashaie et al., 1992a).

Para seguir la evolución de todos los reactivos y productos del sistema de reformado de metano con vapor, sólo se necesitan seleccionar dos componentes cualesquiera. Se

eligen metano y dióxido de carbono, cuya conversión y rendimiento se expresan respectivamente como sigue:

$$x_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad (2-17)$$

$$x_{CO_2} = \frac{F_{CO_2} - F_{CO_2}^0}{F_{CH_4}^0} \quad (2-18)$$

Las fracciones molares de todos los componentes que intervienen en las reacciones se calculan a partir de x_{CH_4} , x_{CO_2} y de la composición de la alimentación.

$$y_{CH_4} = \frac{y_{CH_4}^0 (1 - x_{CH_4})}{1 + 2y_{CH_4}^0 x_{CH_4}} \quad (2-19)$$

$$y_{CO_2} = \frac{y_{CH_4}^0 (F_{CO_2}^0 / F_{CH_4}^0 + x_{CO_2})}{1 + 2y_{CH_4}^0 x_{CH_4}} \quad (2-20)$$

$$y_{H_2O} = \frac{y_{CH_4}^0 (F_{H_2O}^0 / F_{CH_4}^0 - (x_{CH_4} + x_{CO_2}))}{1 + 2y_{CH_4}^0 x_{CH_4}} \quad (2-21)$$

$$y_{H_2} = \frac{y_{CH_4}^0 (F_{H_2}^0 / F_{CH_4}^0 + 3x_{CH_4} + x_{CO_2})}{1 + 2y_{CH_4}^0 x_{CH_4}} \quad (2-22)$$

$$y_{CO} = \frac{y_{CH_4}^0 (F_{CO}^0 / F_{CH_4}^0 + x_{CH_4} - x_{CO_2})}{1 + 2y_{CH_4}^0 x_{CH_4}} \quad (2-23)$$

Las fracciones molares de los compuestos inertes argón y nitrógeno se obtienen por medio de las ecuaciones (2-24) y (2-25), respectivamente.

$$y_{Ar} = \frac{y_{Ar}^0}{1 + 2y_{CH_4}^0 x_{CH_4}} \quad (2-24)$$

$$y_{N_2} = \frac{y_{N_2}^0}{1 + 2y_{CH_4}^0 x_{CH_4}} \quad (2-25)$$

2.5.2. Ecuaciones de balance y condiciones de borde

Fase gas

Aplicando, a la fase gas, los respectivos balances de masa, energía y cantidad de movimiento en la dirección de avance (coordenada axial z) del tubo de reformado representado esquemáticamente en la Figura 2-5, es posible obtener el sistema de ecuaciones diferenciales dado por las expresiones (2-26) a (2-28) y (2-31).

Balances de masa

$$\frac{dx_{CH_4}}{dz} = \frac{M \rho_B (\eta_1 r_1^s + \eta_3 r_3^s)}{G y_{CH_4}^0} \quad (2-26)$$

$$\frac{dx_{CO_2}}{dz} = \frac{M \rho_B (\eta_2 r_2^s + \eta_3 r_3^s)}{G y_{CH_4}^0} \quad (2-27)$$

Balance de energía

$$\frac{dT}{dz} = \frac{M}{G \sum_{k=1}^7 y_k C p_k} \left[\rho_B \sum_{i=1}^3 (-\Delta H r_i) r_i^s \eta_i + \frac{Q \pi d_{te}}{A_t} \right] \quad (2-28)$$

donde Q representa el flujo calórico transferido por unidad de área, el cual se expresa como:

$$Q = U (T_w - T) \quad (2-29)$$

y el coeficiente global de transferencia de calor U está definido por:

$$\frac{1}{U} = \frac{d_{ii}}{2 \lambda_t} \ln \left(\frac{d_{te}}{d_{ii}} \right) + \frac{1}{\alpha_i} \quad (2-30)$$

Balance de cantidad de movimiento

$$\frac{dp_i}{dz} = - \frac{f \rho_g u_s^2}{g d_p} \quad (2-31)$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales se completa con las siguientes condiciones de borde:

$$\text{en } z = 0: \quad x_{CH_4} = x_{CO_2} = 0; \quad T = T^0; \quad p_t = p_t^0 \quad (2-32)$$

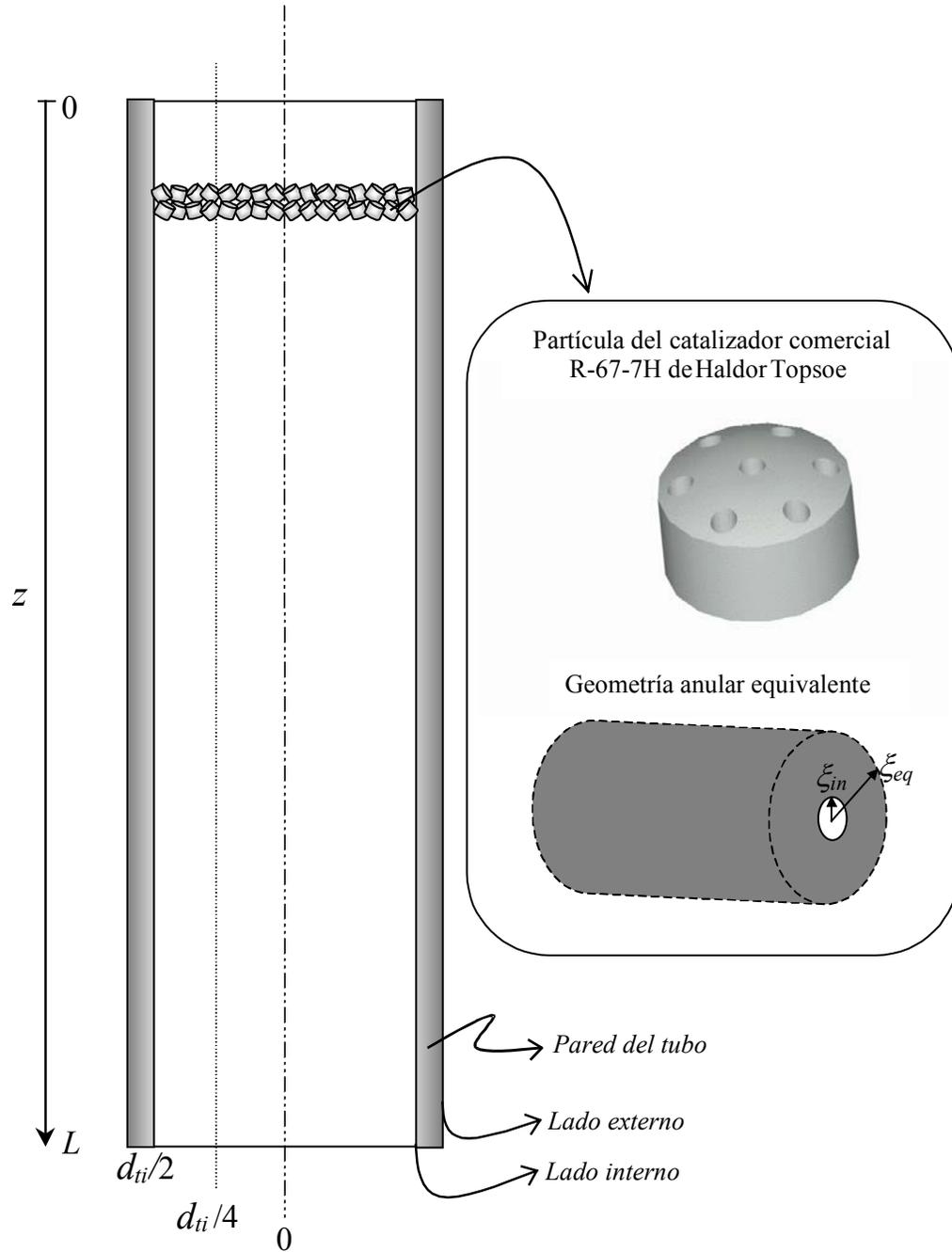


Figura 2-5: Esquema del tubo de reformado.

Tal como se indica en la Sección 2.1., en la presente tesis se modela el tubo catalítico de reformado sin considerar la simulación del horno. En consecuencia para poder resolver el balance de energía de la fase gas (2-28) se deben especificar el flujo calórico por unidad de área (Q) o la temperatura de piel de tubo (T_w) a lo largo del reactor. Dado un perfil axial de Q , el correspondiente perfil de T_w se calcula a través de la ecuación (2-29) o viceversa.

El coeficiente de transferencia de calor α_i se estima a partir de los parámetros de transferencia de calor del modelo bidimensional (α_w y λ_{er}), usando las fórmulas propuestas por Froment y Bischoff (1979). Estas expresiones fueron derivadas para una situación de transferencia de calor pura (sin reacción química), con el propósito de reproducir a través del modelo unidimensional equivalente el perfil axial de temperatura promedio radial que predice el modelo bidimensional. Los parámetros de transferencia de calor α_w y λ_{er} se calculan mediante las correlaciones reportadas Froment y Bischoff (1979), De Wasch y Froment (1972) y Elnashaie y Elshishini (1993) o Dixon y Creswell (1979) y Dixon et al. (1984). El factor de fricción (f) se computa utilizando la ecuación de Ergun (1952). El diámetro equivalente de partícula involucrado en la ecuación de momento (d_p) se evalúa siguiendo los lineamientos formulados por Froment y Bischoff (1979).

Todas estas correlaciones y fórmulas se presentan en el Apéndice A, junto con las propiedades termodinámicas de la mezcla gaseosa y ciertos parámetros físico-químicos, como el calor de reacción, utilizados en la simulación del reformador.

Partícula Catalítica

Para la partícula de catalizador equivalente representada en la Figura 2-2, las ecuaciones de continuidad están dadas por las expresiones (2-33) y (2-34).

$$D_{CH_4}^e \frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{dp_{s,CH_4}}{d\xi} \right) = RT \left[r_1(p_{s,k}) + r_3(p_{s,k}) \right] \rho_p \quad (2-33)$$

$$D_{CO_2}^e \frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{dp_{s,CO_2}}{d\xi} \right) = -RT \left[r_2(p_{s,k}) + r_3(p_{s,k}) \right] \rho_p \quad (2-34)$$

Para resolver estas ecuaciones se deben considerar las siguientes condiciones de borde:

$$\text{en } \xi = \xi_{in} : \quad p_{s,CH_4} = p_{CH_4}, \quad p_{s,CO_2} = p_{CO_2} \quad (2-35)$$

$$\text{en } \xi = \xi_{eq} : \quad \frac{dp_{s,CH_4}}{d\xi} = \frac{dp_{s,CO_2}}{d\xi} = 0 \quad (2-36)$$

Las presiones parciales de los demás componentes en el interior del pellet se obtienen a partir de las presiones parciales de metano y dióxido de carbono, por medio de las ecuaciones algebraicas que se presentan a continuación, las cuales surgen de las relaciones estequiométricas y de los balances de masa dentro de la partícula de catalizador (Xu y Froment, 1989b).

$$p_{s,CO} - p_{CO} = \left(\frac{D_{CO_2}^e}{D_{CO}^e} \right) (p_{CO_2} - p_{s,CO_2}) - \left(\frac{D_{CH_4}^e}{D_{CO}^e} \right) (p_{s,CH_4} - p_{CH_4}) \quad (2-37)$$

$$p_{s,H_2O} - p_{H_2O} = \left(\frac{D_{CO_2}^e}{D_{H_2O}^e} \right) (p_{CO_2} - p_{s,CO_2}) + \left(\frac{D_{CH_4}^e}{D_{H_2O}^e} \right) (p_{s,CH_4} - p_{CH_4}) \quad (2-38)$$

$$p_{s,H_2} - p_{H_2} = \left(\frac{D_{CO_2}^e}{D_{H_2}^e} \right) (p_{s,CO_2} - p_{CO_2}) - 3 \left(\frac{D_{CH_4}^e}{D_{H_2}^e} \right) (p_{s,CH_4} - p_{CH_4}) \quad (2-39)$$

Para el cálculo de las difusividades efectivas (D_k^e), cuyo detalle se presenta en el Apéndice A, se adoptan las expresiones propuestas por Xu y Froment (1989b). Estas ecuaciones se basan en un modelo de difusión-reacción simplificado tipo Ley de Fick, ya que el modelo riguroso “Dusty Gas” es de compleja implementación en sistemas multicomponentes y requiere, en general, de elevados tiempos de cómputo para su resolución (Elnashaie et al., 1992a). El modelo tipo Ley de Fick, utilizado por varios autores (Soliman et al., 1988; Xu y Froment, 1989b; Elnashaie et al., 1990) reemplaza el

término de difusión ordinaria de la ecuación de Steffan-Maxwell por una expresión aproximada. Aunque los modelos tipo Ley de Fick y “Dusty Gas” describen el fenómeno de difusión con distinto nivel de rigurosidad y sofisticación, en ambos casos se deben evaluar las difusividades efectivas (molecular y de Knudsen) para lo cual se necesitan estimar no sólo las difusividades binarias, sino también la porosidad y la tortuosidad de las partículas de catalizador en estudio. En la presente tesis, las difusividades de Knudsen y moleculares se estiman a partir de las expresiones reportadas por Knudsen (1950) y Wilke (1950), respectivamente (Xu y Froment, 1989b). Las difusividades binarias se evalúan mediante las ecuaciones de Wilke y Lee (1955) (Elnashaie y Elshishini, 1993). Para el catalizador R-67-7H de Haldor Topsoe, la porosidad de la partícula se calcula a partir de la distribución de tamaño de poros de un catalizador de Ni/MgAl₂O₄ de Haldor Topsoe (de características similares al catalizador aquí usado) reportada por Xu y Froment (1989b) y la tortuosidad se establece en $\tau = 3.54$, valor determinado experimentalmente por estos autores (ver Apéndice A).

Para los procesos de reformado de metano con vapor, tanto la formulación como la resolución del modelo basado en las ecuaciones de Steffan-Maxwell son más complejas que las correspondientes al modelo tipo Ley de Fick. Además, los resultados que se obtienen con estos dos modelos cuando se simula la performance de reactores industriales, los cuales operan comúnmente en condiciones próximas al equilibrio, son prácticamente iguales. En efecto, Elnashaie y Elshishini (1993) encontraron buena concordancia entre los registros de salida (temperatura, presión y concentraciones del gas de proceso) de reformadores industriales de fuego lateral y superior que operan en condiciones cercanas a las de equilibrio termodinámico y los valores que estimaron por medio de los modelos “Dusty Gas” y tipo Ley de Fick. Esta correspondencia constituye una justificación razonable para validar el uso del modelo simplificado.

2.5.3. Gradientes interfaciales de temperatura

Fase gas

Al incorporar al modelo unidimensional ya descrito las restricciones a la transferencia de calor en la película de gas que rodea al catalizador, se debe reemplazar la ecuación (2-28) por la siguiente expresión:

Balance de energía

$$\frac{dT}{dz} = \frac{M}{G \sum_{k=1}^7 y_k C p_k} \left[\rho_B h_f a_m (T_s^s - T) + \frac{Q \pi d_{te}}{A_t} \right] \quad (2-40)$$

El coeficiente de transferencia de calor fluido-partícula h_f y el área superficial externa por unidad de masa de catalizador a_m , se calculan siguiendo los lineamientos propuestos por Wakao y Kaguei (1982). El detalle de estas correlaciones se presenta en el Apéndice A.

Los balances de materia y cantidad de movimiento y las condiciones de borde, se corresponden con aquellos presentados en la Sección 2.5.2. para el modelo unidimensional sin resistencias externas a la transferencia de calor. Sin embargo, en este caso, las velocidades de reacción (r_i^s) se evalúan a la temperatura del sólido en la superficie del catalizador (T_s^s) y no a la temperatura del gas de proceso (T).

Partícula Catalítica

Para describir el comportamiento en la partícula de catalizador, al sistema formado por las ecuaciones de continuidad (2-33) y (2-34) y las condiciones de borde (2-35) y (2-36), se incorpora el siguiente balance de energía.

$$h_f a_m (T_s^s - T) = \sum_{i=1}^3 (-\Delta H r_i) r_i^s \eta_i \quad (2-41)$$

Debido a que se supone que la partícula catalítica opera en condiciones de isothermicidad, la temperatura del sólido en la superficie del catalizador (T_s^s) coincide con la temperatura dentro del mismo (T_s).

2.6. Simulación de reformadores primarios industriales

En esta sección se describe el método matemático utilizado para resolver el sistema de ecuaciones de balance y condiciones de borde que representan a un reformador industrial. Con el propósito de validar el modelo heterogéneo unidimensional planteado, se presentan además algunos resultados de las simulaciones contrastados con datos de la literatura. Asimismo, y para evaluar la importancia de los gradientes interfaciales de temperatura, se realiza una comparación de los resultados que se obtienen usando los modelos heterogéneos unidimensionales con y sin resistencias externas a la transferencia de calor.

2.6.1. Solución numérica del modelo matemático planteado

Para resolver el problema numérico planteado por las ecuaciones de conservación, no sólo es necesario definir los parámetros cinéticos y de transporte, las propiedades termodinámicas de la mezcla gaseosa, las dimensiones y características del catalizador sino también los parámetros de diseño y las condiciones operativas del reactor. En tal sentido, en la Tabla 2-6 se especifican las dimensiones del tubo de reformado seleccionado y el rango de condiciones operativas industriales utilizado.

Tabla 2-6: Dimensiones del tubo catalítico y condiciones operativas para la simulación de un reformador primario industrial.

Parámetro	Especificación
<i>Tubos de reformado</i>	
Longitud caliente del tubo de reformado, L	13 m _r
Diámetro interno del tubo de reformado, d_{ii}	0.1256 m _r
Diámetro externo del tubo de reformado, d_{ie}	0.152 m _r
Área transversal del tubo, A_t	0.01234 m _r ²
Densidad del lecho catalítico, ρ_B	1016.4 kg _{cat} /m _r ³
Porosidad del lecho catalítico, ε_B	0.49 m _r ³ /m _r ³
Flujo calórico medio por unidad de área, \underline{Q}_t	73.09 kW/m _r ²
<i>Condiciones de entrada por tubo</i>	
Caudal de la alimentación, F_t^0	38.06-44.06 kmol/h
Temperatura, T^0	520-550 °C
Presión total, p_t^0	38.7 bar
<i>Composición de la alimentación</i>	
Fracción molar de hidrógeno, $y_{H_2}^0$	2.796 %
Fracción molar de monóxido de carbono, y_{CO}^0	0.768 %
Fracción molar de dióxido de carbono, $y_{CO_2}^0$	0.157 %
Fracción molar de metano, $y_{CH_4}^0$	22.78 %
Fracción molar de vapor, $y_{H_2O}^0$	72.79 %
Fracción molar de inertes, $y_{inertes}^0$	0.7029 %

Los perfiles axiales de composición, temperatura y presión en el reactor se obtienen integrando las ecuaciones diferenciales (2-26) a (2-28) y (2-31) ó (2-26), (2-27), (2-40) y (2-31) por medio de un algoritmo de Gear.

Para evaluar los perfiles de composición dentro del catalizador, las ecuaciones diferenciales para la partícula se discretizan por medio de diferencias finitas de segundo orden, usando una grilla adaptiva de dos elementos de espesor variable. En el proceso de discretización, se asignan treinta y diez puntos al primer (próximo a la superficie del catalizador) y segundo elemento, respectivamente. Esta cantidad de puntos se seleccionó por prueba y error, hasta lograr una precisión aceptable en las soluciones numéricas

obtenidas. El sistema resultante de 88 ecuaciones algebraicas no lineales se resuelve, para cada posición axial en el reactor, a través de un algoritmo Quasi Newton. Cuando se consideran los gradientes interfaciales de temperatura, el sistema es de 89 en lugar de 88 ecuaciones algebraicas no lineales, debido a que se incorpora la ecuación (2-41) correspondiente al balance de energía en la película de gas que rodea al catalizador.

Una vez calculados los perfiles de presión parcial para todos los componentes dentro de la partícula de catalizador, los factores de efectividad para las reacciones (2-1) a (2-3) se evalúan como sigue:

$$\eta_i = \frac{\text{Velocidad observada de la reacción } i}{\text{Velocidad de la reacción } i \text{ sobre la superficie del catalizador}} = \frac{\int_0^V r_i(p_{s,j}) \frac{dV}{V}}{r_i(p_{s,j}^s)} \quad i = 1, 2, 3. \quad (2-42)$$

El concepto de factor de efectividad es ampliamente utilizado como una medida de las resistencias difusionales. El cálculo riguroso del factor de efectividad en la simulación de reactores catalíticos exige esfuerzos de cómputo significativos, aún así se lo considera una herramienta muy útil para contabilizar las complejas interacciones entre los fenómenos de difusión y reacción que ocurren dentro del sistema (Elnashaie et al., 1992b).

2.6.2. Validación del modelo matemático planteado

Con el objeto de verificar la confiabilidad del modelo heterogéneo unidimensional planteado, se adoptaron las condiciones operativas, las características del catalizador y las dimensiones del tubo catalítico correspondientes al reactor de reformado industrial que simularon Xu y Froment (1989b), las cuales se resumen en la Tabla 2-7. Además, se asumió el perfil axial de temperatura de piel de tubo reportado por Xu y Froment (1989b), que fue calculado a partir de una simulación conjunta del reactor y el horno.

Tabla 2-7: Condiciones operativas y dimensiones del catalizador y del tubo catalítico correspondientes al reactor de reformado industrial que simularon Xu y Froment (1989b).

Parámetro	Especificación
<i>Tubos de reformado</i>	
Longitud del tubo de reformado, L	12 m _r
Longitud caliente del tubo de reformado	11.12 m _r
Diámetro interno del tubo de reformado, d_i	0.1016 m _r
Diámetro externo del tubo de reformado, d_e	0.1322 m _r
<i>Catalizador</i>	
Altura del anillo	0.01 m _{cat}
Diámetro interno del anillo	0.0084 m _{cat}
Diámetro externo del anillo	0.0173 m _{cat}
Densidad de la partícula, ρ_p	2355.2 kg _{cat} / m _{cat} ³
Espesor de la capa activa	0.002 m _{cat}
<i>Condiciones de entrada por tubo</i>	
Caudal de la alimentación, F_t^0	23.44 kmol/h
Temperatura, T^0	520 °C
Presión total, p_t^0	29 bar
<i>Alimentación equivalente</i>	
Fracción molar de metano, $y_{CH_4}^0$	22.05 %
Fracción molar de vapor, $y_{H_2O}^0$	74.03 %
Fracción molar de hidrógeno, $y_{H_2}^0$	1.23 %
Fracción molar de nitrógeno, $y_{N_2}^0$	2.69 %

En las Figuras 2-6 a 2-12 se muestran resultados obtenidos con la simulación del modelo propuesto (líneas continuas), contrastados con aquellos provenientes de la simulación realizada por Xu y Froment (1989b) (símbolos).

En la Figura 2-6 se representan la evolución de la conversión total de metano y del rendimiento de metano a dióxido de carbono a lo largo del reactor. El simulador no sólo predice perfiles axiales cualitativamente similares a los reportados por Xu y Froment (1989b), sino que también permite reproducir los niveles de conversión total de metano.

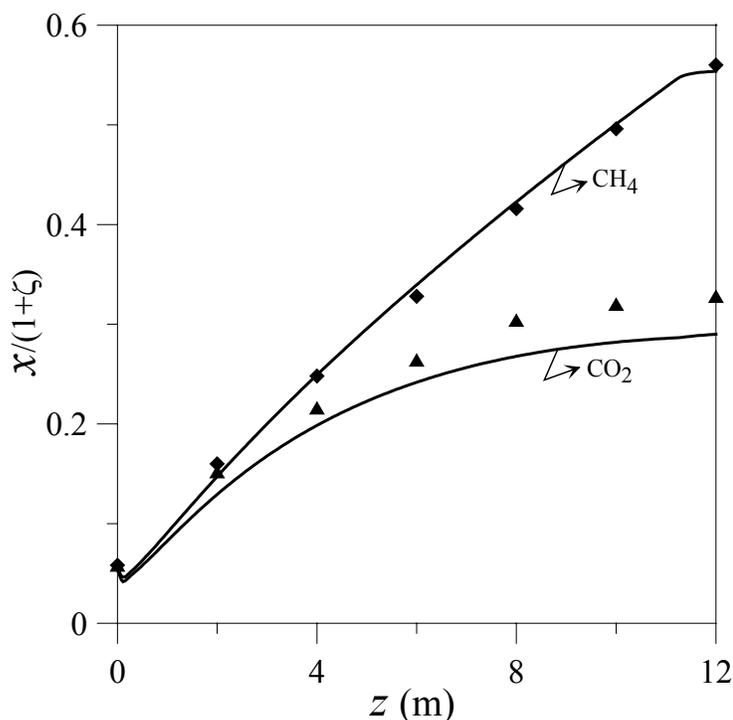


Figura 2-6: Perfiles axiales de conversión total de CH_4 y de rendimiento de CH_4 a CO_2 , donde ζ representa la relación molar de CO_2/CH_4 en la alimentación. Líneas continuas: resultados propios. Símbolos: resultados de Xu y Froment (1989b).

En la Figura 2-7 se muestran las distribuciones de temperatura de piel de tubo y de temperatura de gas de proceso a lo largo del reactor. Para el perfil axial de temperatura externa de pared de tubo se presenta una única curva que resulta de los cálculos realizados por Xu y Froment (1989b), la cual constituye un dato imprescindible para la resolución del sistema de ecuaciones de la Sección 2.5.2. La correspondencia entre el perfil térmico del gas obtenido mediante la simulación y aquel reportado por Xu y Froment (1989b) es altamente satisfactoria.

En la Figura 2-8 se observa que el modelo planteado en la Sección 2.5.2. puede seguir adecuadamente la caída de presión en el lecho catalítico.

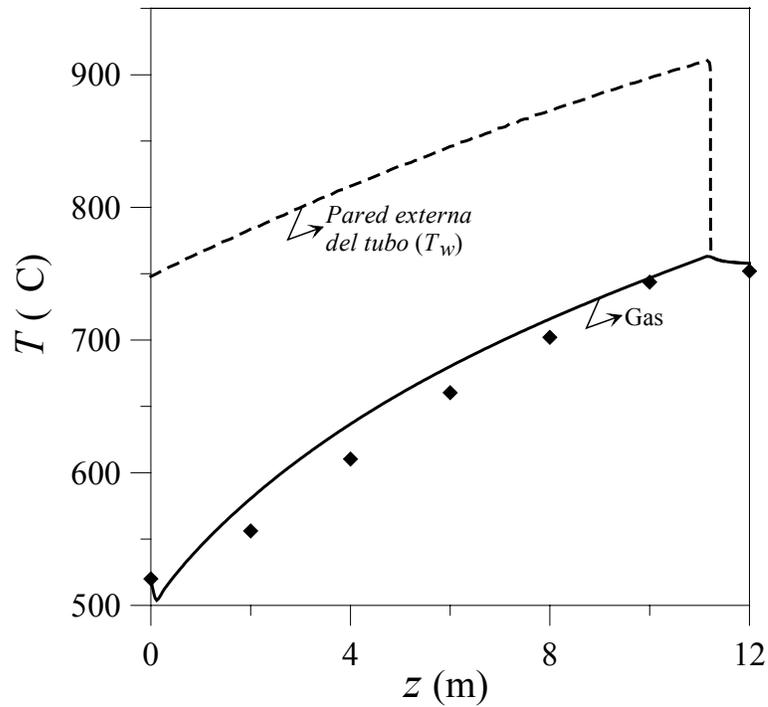


Figura 2-7: Perfiles axiales de temperatura de gas y piel de tubo. Línea continua: resultados propios. Símbolos: resultados de Xu y Froment (1989b). Línea discontinua: información obtenida por Xu y Froment (1989b), utilizada en la resolución del modelo presentado en la Sección 2.5.2.

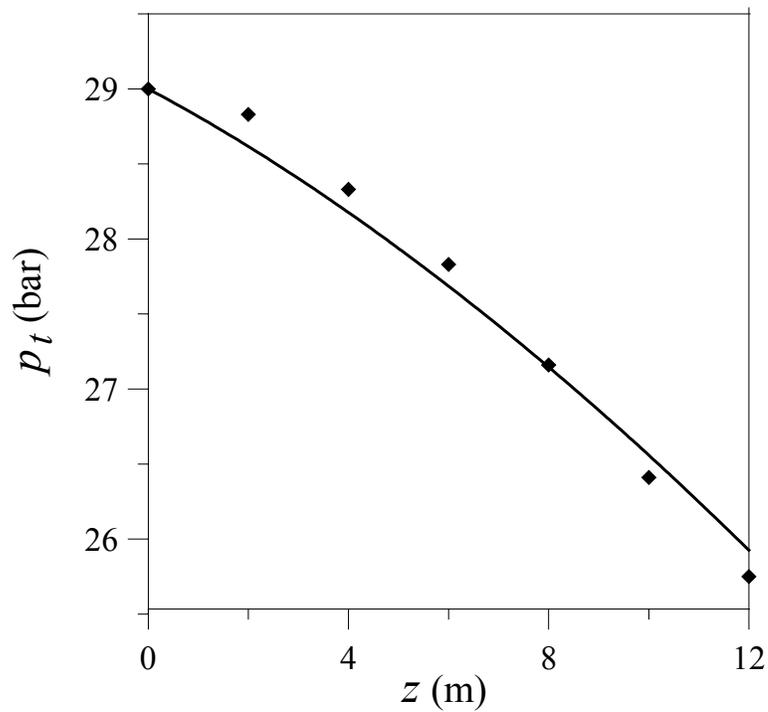


Figura 2-8: Evolución de la presión total a lo largo del reformador. Línea continua: resultados propios. Símbolos: resultados de Xu y Froment (1989b).

Los perfiles axiales de las velocidades intrínsecas de reacción y de los factores de efectividad correspondientes a las reacciones de reformado de metano con vapor (2-1 y 2-3) y de desplazamiento de gas de agua (2-2) se comparan en las Figura 2-9 y 2-10, respectivamente.

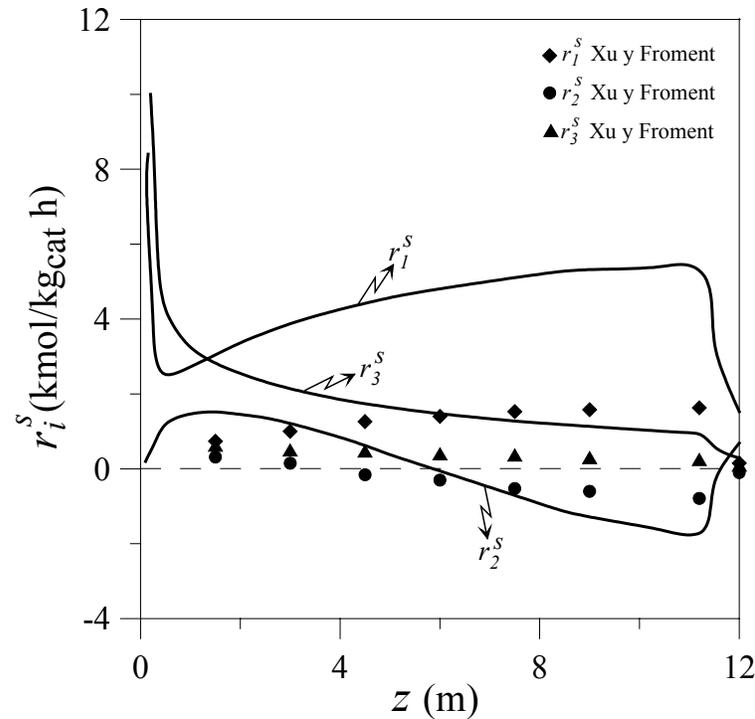


Figura 2-9: Perfiles axiales de las velocidades intrínsecas de reacción sobre la superficie del catalizador. Línea continua: resultados propios. Símbolos: resultados de Xu y Froment (1989b).

La simulación predice, para las tres reacciones, velocidades intrínsecas y factores de efectividad cualitativamente similares a los reportados por Xu y Froment (1989b) pero cuantitativamente diferentes. Estas discrepancias pueden atribuirse a las diferencias en la predicción del perfil de temperatura de gas a lo largo del reactor (debidas probablemente a los distintos valores estimados para el coeficiente global de transferencia de calor) y a que las expresiones de velocidad de reacción utilizadas son altamente sensibles a pequeños cambios en las presiones parciales de los componentes.

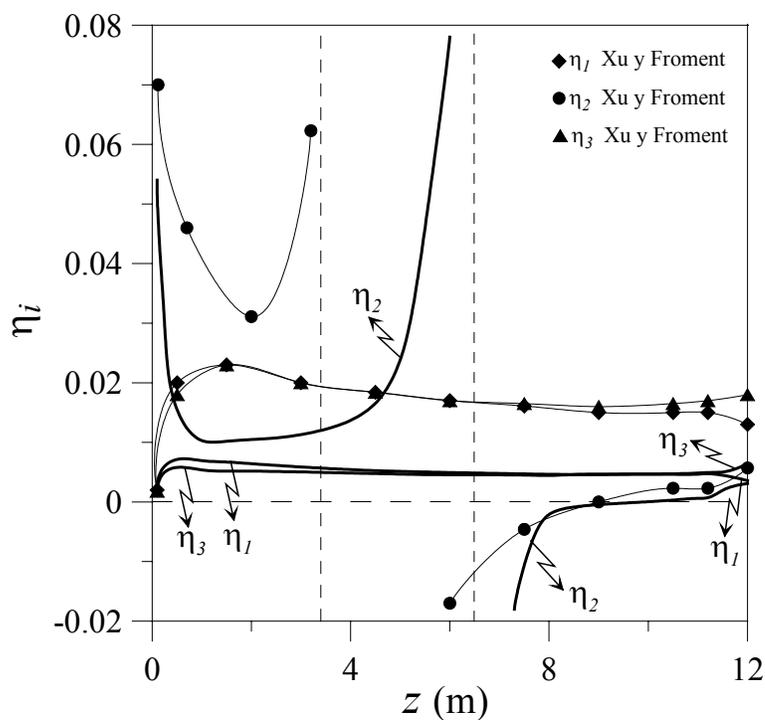


Figura 2-10: Perfiles axiales de los factores de efectividad. (—): resultados propios. (---): resultados de Xu y Froment (1989b).

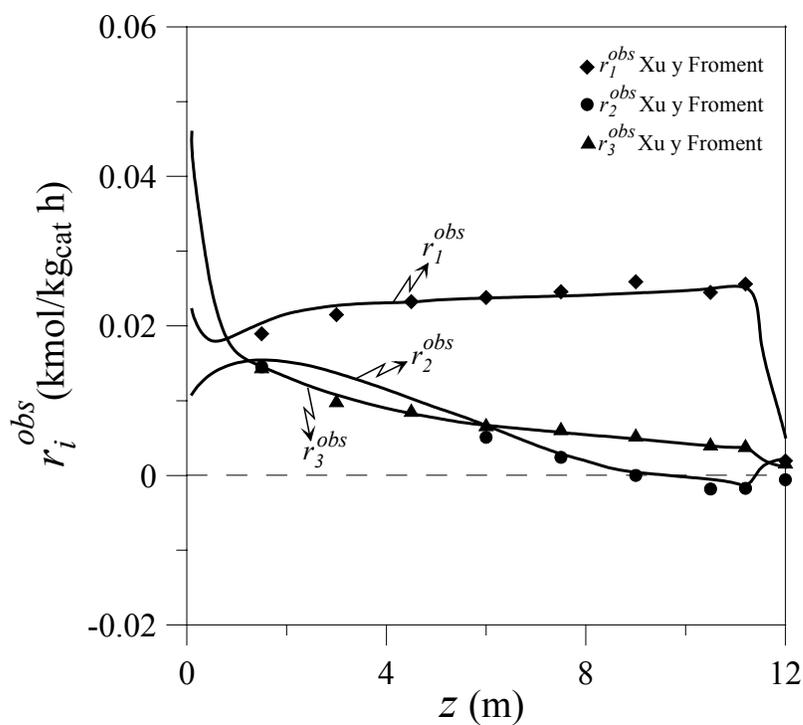


Figura 2-11: Perfiles axiales de las velocidades de reacción observadas ($r_i^{obs} = \eta_i r_i^s$, $i = 1, 2, 3$). Línea continua: resultados propios. Símbolos: resultados de Xu y Froment (1989b).

No obstante, cuando se comparan las velocidades de reacción observadas se advierte una notable concordancia entre los perfiles axiales calculados y aquellos publicados por los autores del trabajo de referencia (ver Figura 2-11). Esta correspondencia indica que existe un efecto de compensación entre las desviaciones en las velocidades intrínsecas de reacción y en los factores de efectividad, que se traduce en una buena predicción del comportamiento global del reactor de reformado.

Además, tal como se ilustra en la Figura 2-12, la aproximación que se logra en la distribución de productos en el interior de una partícula de catalizador localizada a 4 m de la entrada del reformador industrial es considerablemente buena.

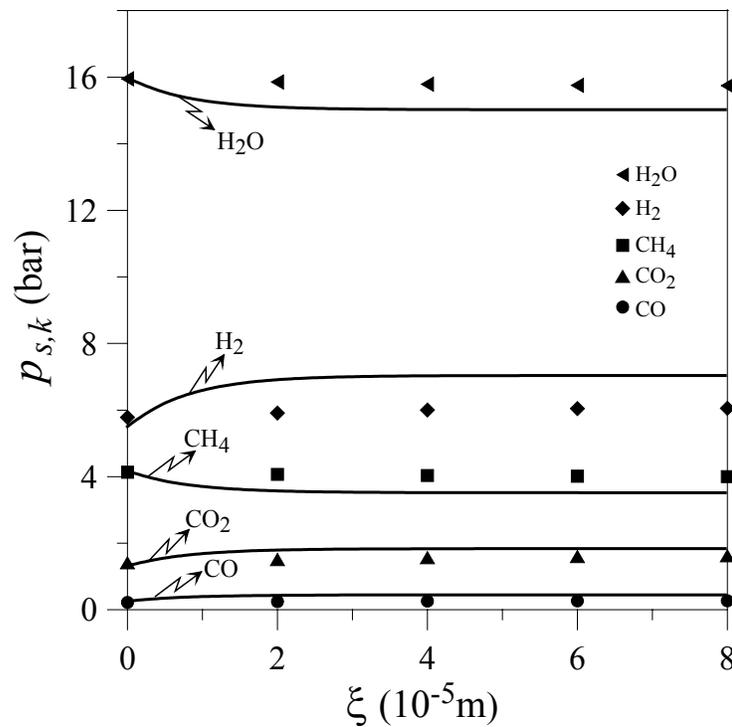


Figura 2-12: Perfiles de presión parcial de los distintos componentes en el interior de una partícula de catalizador localizada en la posición axial $z = 4m$ del tubo de reformado. Líneas continuas: resultados propios. Símbolos: resultados de Xu y Froment (1989b).

Todos estos resultados muestran que la simulación propuesta permite obtener tendencias y valores numéricos aceptables para las variables principales y que por lo tanto no resulta necesario incorporarle algún ajuste.

Tal como se desprende de las Figuras 2-6 a 2-12, los resultados aquí obtenidos y los publicados por Xu y Froment (1989b) no son exactamente coincidentes. Sin embargo, las discrepancias observadas no resultan sorprendentes ya que quizá ciertas propiedades de la mezcla gaseosa (tales como capacidad calorífica, conductividad térmica, densidad y viscosidad) se evaluaron a partir de relaciones diferentes a las que utilizaron Xu y Froment (1989b), de las cuales los detalles para sus cálculos no han sido reportados por los autores.

Para la validación del modelo heterogéneo unidimensional planteado se utilizaron, además de los resultados reportados por Xu y Froment (1989b), un conjunto de datos de diseño correspondientes a un reformador de gran escala de fuego lateral. La comparación de los resultados de la simulación con los datos industriales indicó una correspondencia altamente satisfactoria.

2.6.3. Importancia de los gradientes interfaciales de temperatura

El modelo unidimensional con gradientes interfaciales de temperatura es básicamente una modificación del modelo heterogéneo anterior, al cual se le incorporaron las resistencias a la transferencia de calor en la película de gas que rodea la partícula de catalizador. Verificada la confiabilidad del modelo unidimensional (ver Sección 2.6.2.), sólo resta evaluar y validar los gradientes de temperatura en la interfase gas-sólido que se obtienen mediante la simulación. La información disponible de literatura indica que la fuerte endotermicidad de las reacciones de reformado de metano con vapor puede resultar en caídas de temperatura en la película de gas del orden 5-10 °C (Rostrup-Nielsen, 1993a).

A modo de ejemplo, en la Figura 2-13 se presentan los perfiles axiales de temperatura de gas y sólido que predice el simulador para las condiciones detalladas en la Tabla 2-6 y un perfil de flujo calórico típico de un reformador de fuego lateral (Dybkjaer, 1995). La caída de temperatura en la interfase gas-sólido ($\Delta T = T - T_s$) es máxima a la entrada del reactor y disminuye monótonamente hacia la salida del mismo. Tal como se indica en la Figura 2-13, las diferencias entre la temperatura del gas y la del sólido se encuentran comprendidas en el intervalo $\Delta T = 3-15$ °C, de orden similar al reportado por Rostrup-Nielsen (1993a).

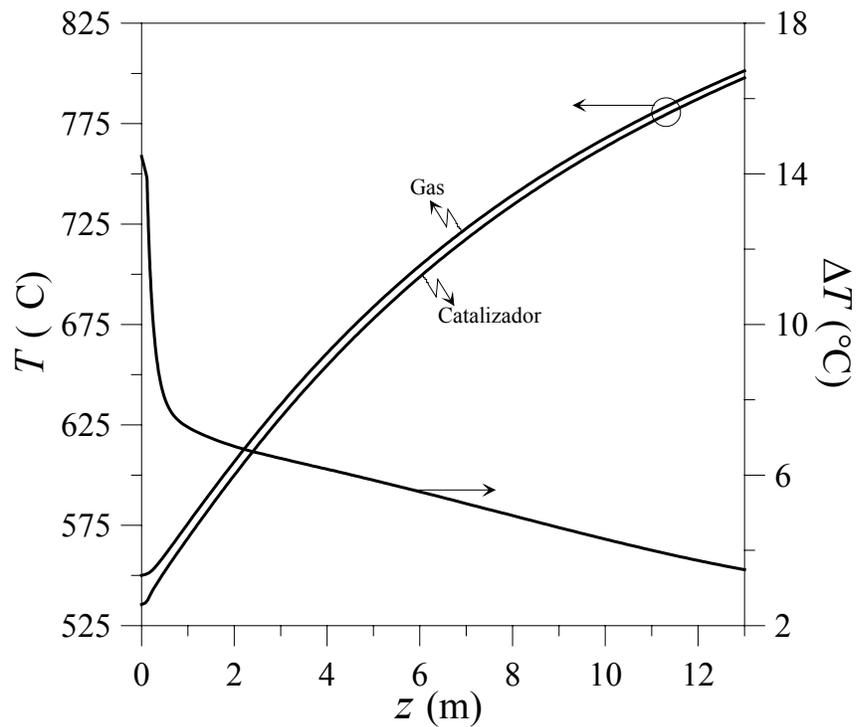


Figura 2-13: Perfiles axiales de temperaturas de gas y sólido. Distribución de la caída de temperatura en la interfase gas-sólido (ΔT) a lo largo del tubo de reformado.

El modelo matemático aquí estudiado no sólo permite obtener valores numéricos aceptables para los gradientes interfaciales de temperatura, sino también analizar la influencia de los mismos sobre el performance del reactor. Los resultados de la simulación utilizando el modelo heterogéneo unidimensional con y sin resistencias externas a la

transferencia de calor muestran, tal como se presenta en la Figura 2-14, diferencias en los perfiles axiales de conversión de metano, de temperaturas gas y pared de tubo de a lo sumo 1% y 2 °C, respectivamente. Estos valores son similares a los reportados por De Deken et al. (1982) (para $\Delta T \leq 4$ °C, calculan diferencias en $x_{CH_4} \leq 0.8\%$) e indican que los gradientes de temperatura en la interfase gas-sólido no influyen significativamente en la operación del reactor.

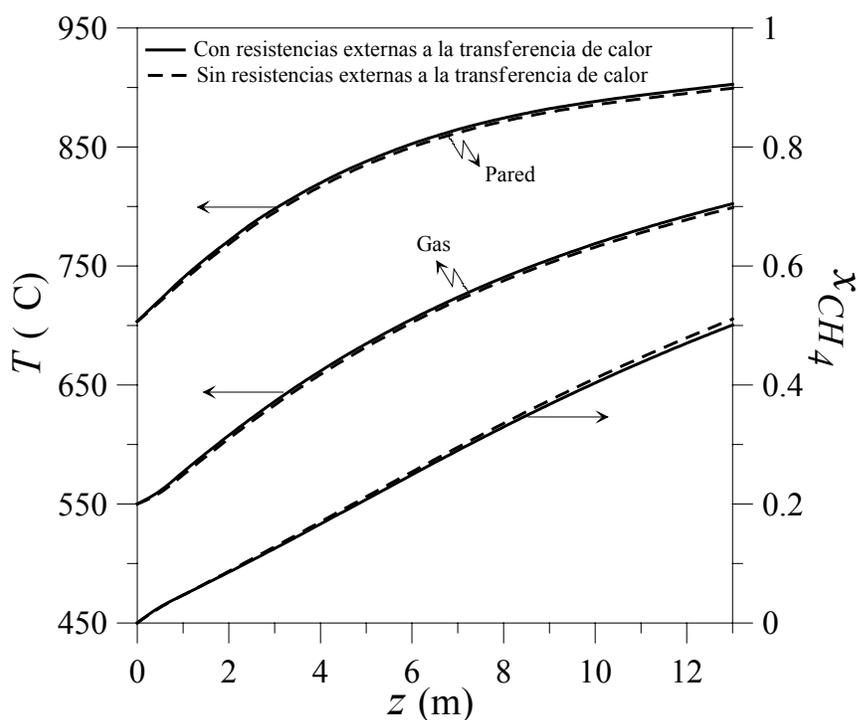


Figura 2-14: Perfiles axiales de conversión de metano, temperatura de gas y temperatura de pared. Modelo con y sin resistencias externas a la transferencia de calor.

2.7. Conclusiones

En este Capítulo se presenta un modelo matemático que permite simular la operación de los reactores industriales de reformado de metano con vapor. El modelo adoptado es heterogéneo, unidimensional y considera rigurosamente las resistencias difusionales dentro de la partícula catalítica.

Los resultados obtenidos muestran que la simulación propuesta permite seguir adecuadamente las tendencias físicas esperadas y obtener valores numéricos satisfactorios de las variables principales del reformador. Las diferencias encontradas pueden atribuirse a la incertidumbre en la determinación de algunos parámetros del modelo. La comparación con resultados de la literatura indica además que la grilla adaptiva empleada en la resolución del problema de difusión –reacción en la partícula de catalizador es satisfactoria.

La simulación del reactor en estudio mediante el modelo heterogéneo unidimensional, que incluye las resistencias externas a la transferencia de calor, indica que las caídas de temperatura en la película de gas que rodea al catalizador están en acuerdo con los valores reportados en la literatura abierta, confirmando que los gradientes interfaciales de temperatura no influyen significativamente sobre la operación de los reformadores primarios a gran escala.

3. INFLUENCIA DEL PERFIL DE FLUJO CALÓRICO SOBRE LA OPERACIÓN DE LOS REFORMADORES PRIMARIOS

3.1. Introducción

La transferencia de calor es un factor clave para la operación satisfactoria de los reformadores de metano con vapor (Singh y Saraf, 1979). La disposición de los tubos y distribución de los quemadores en la cámara del horno son parámetros que afectan la performance del reformador primario (Adris et al., 1996). De hecho, diferentes patrones de fuego conducen a distintos perfiles de temperatura de piel de tubo y flujo calórico (Dybkjaer, 1995). En el diseño de fuego lateral (descrito con mayor grado de detalle en la Sección 1.5.3.1), los tubos catalíticos se ubican en única fila y los quemadores se localizan sobre las paredes del horno en cuatro a siete niveles. Esta configuración permite en cierta medida regular el flujo de calor a lo largo del tubo de reformado mediante el control del caudal de gas combustible en cada fila de quemadores (Dybkjaer, 1995). Esta acción influye directamente sobre la máxima temperatura de piel de tubo, una variable de considerable interés. En efecto, la vida útil del tubo de reformado (de alrededor de 100 000 horas, dependiendo del material) es muy sensible a pequeñas variaciones en la máxima temperatura de pared de tubo. Aún un ligero incremento en el valor de la misma (del orden de 10 °C) puede causar un decaimiento de aproximadamente el 30 % en la vida útil del tubo (Rostrup-Nielsen, 1984a). Por consiguiente el perfil axial de temperatura de piel de tubo, y en consecuencia el de flujo calórico, son parámetros de gran importancia para la operación adecuada del reformador. Mas aún, como la distribución axial de la temperatura

del gas de proceso depende del flujo calórico a través de la pared del tubo, la forma en que el calor es suministrado al gas de proceso afecta en forma directa a la conversión de salida (es decir, a la fuga de metano).

En la literatura abierta se reportaron distintos perfiles axiales de flujo calórico y mediciones de temperatura de pared de tubo, típicos de reformadores de fuego superior y lateral (Dybkjaer, 1995; Plehiers y Froment, 1989). No obstante, se cuenta con información escasa acerca de la optimización del proceso de reformado de metano con vapor por medio de ajustes en la distribución del flujo de calor a lo largo de los tubos de reactores industriales. Merece ser destacado el trabajo realizado por Demicheli et al. (1983), quienes entre otros aspectos, estudian la relación que existe entre la vida útil del tubo y variables operativas tales como el flujo másico, la presión de alimentación y el perfil axial de flujo calórico. En particular, estos autores propusieron controlar el flujo de calor de tal modo que la vida útil estimada para el tubo fuese la misma en toda la longitud del reactor. Al respecto comprobaron que para igual conversión de metano de salida y una vida útil de 100000 horas, la menor longitud del lecho catalítico se obtiene cuando se impone una distribución axial de flujo calórico decreciente.

En el presente Capítulo se analizará la influencia de la forma del perfil de flujo calórico sobre la operación de los reformadores primarios y se estimarán distribuciones óptimas de flujo calórico que permitan, bajo ciertas restricciones, maximizar la producción del reactor o minimizar la máxima temperatura de piel de tubo (es decir, extender la vida útil del tubo de reformado).

Parte de los resultados incluidos en este Capítulo han sido publicados en *Industrial & Chemical Engineering Research*. (Piña et al., 2001a).

3.2. Influencia del perfil de flujo calórico sobre la performance del reactor

Para estudiar la influencia de la distribución de flujo calórico sobre las principales variables del proceso, se selecciona una base de comparación común. Las condiciones de la alimentación, el flujo calórico medio por unidad de área, las dimensiones del reactor y las características del catalizador se especifican en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1: Condiciones operativas y dimensiones del catalizador y del tubo seleccionadas.

Parámetro	Especificación
<i>Tubos de reformado</i>	
Longitud del tubo de reformado, L	13 m _r
Diámetro interno del tubo de reformado, d_{i}	0.1256 m _r
Diámetro externo del tubo de reformado, d_{e}	0.152 m _r
Área transversal del tubo, A_t	0.01234 m _r ²
Densidad del lecho catalítico, ρ_B	1016.4 kg _{cat} /m _r ³
Porosidad del lecho catalítico, ε_B	0.49 m _r ³ /m _r ³
Flujo calórico medio por unidad de área, Q_t	73.09 kW/m _r ²
<i>Catalizador</i>	
Densidad de la partícula, ρ_p	1990.6 kg _{cat} /m _{cat} ³
Radio externo de la partícula equivalente, ξ_{eq}	0.002585 m _{cat}
Radio interno de la partícula equivalente, ξ_{in}	0.00158 m _{cat}
<i>Condiciones de entrada por tubo</i>	
Caudal de la alimentación, F_t^0	38.06 kmol/h
Temperatura, T^0	520 °C
Presión total, p_t^0	38.7 bar
<i>Composición de la alimentación</i>	
Fracción molar de hidrógeno, $y_{H_2}^0$	2.796 %
Fracción molar de monóxido de carbono, y_{CO}^0	0.768 %
Fracción molar de dióxido de carbono, $y_{CO_2}^0$	0.157 %
Fracción molar de metano, $y_{CH_4}^0$	22.78 %
Fracción molar de vapor, $y_{H_2O}^0$	72.79 %
Fracción molar de inertes, $y_{inertes}^0$	0.7029 %

Asimismo, para simular el reformador primario, se utiliza el modelo heterogéneo unidimensional presentado en la Sección 2.5.2. y se asume en primera instancia una variación lineal del flujo de calor a lo largo del tubo catalítico, es decir:

$$Q(z) = A_1 z + B_1 \quad (3-1)$$

La pendiente (A_1) de este particular perfil de flujo calórico, se varía con el objeto de analizar su efecto sobre la operación del reactor. Para cada valor de A_1 , la ordenada al origen B_1 queda unívocamente determinada por la siguiente restricción de flujo calórico medio:

$$\frac{1}{L} \int_0^L Q(z) dz = Q_t \quad (3-2)$$

En la Figura 3-1 se muestra la significativa influencia de la pendiente A_1 sobre la conversión de metano de salida. El menor valor factible para la pendiente del perfil lineal es $A_1 = -11.22 \text{ kW/m}^3$ (punto 1) y se corresponde con una distribución de flujo calórico en la cual no se suministra calor a la salida del reactor (es decir, $Q^L = 0$). Es decir que para el flujo calórico medio especificado (Q_t), seleccionar pendientes más negativas que $A_1 = -11.22 \text{ kW/m}^3$, equivale a imponer condiciones de adiabaticidad en la última sección del tubo. Para valores de A_1 muy negativos, la conversión de metano tiende asintóticamente a un valor máximo de 62.7% ($x_{CH_4,eq}$), el cual se calcula a partir de los balances integrales (entrada-salida) de masa y energía asumiendo condiciones de equilibrio a la salida del reactor. En la Figura 3-1, también se presenta la dependencia de la máxima temperatura de piel de tubo ($T_{w,max}$) que se obtiene para cada valor seleccionado de la pendiente del perfil lineal de flujo calórico. Esta temperatura presenta un comportamiento no monótono respecto al parámetro A_1 , con un valor mínimo de aproximadamente 867 °C para $A_1 = -6.98 \text{ kW/m}^3$ (punto 2). Las curvas de la Figura 3-1 indican que disminuciones en el valor de la pendiente entre $A_1 = 0$ (flujo calórico constante) y $A_1 = -$

6.98 kW/m³, conducen a dos efectos positivos simultáneos: un aumento en la conversión del reactor y un sustancial descenso en la máxima temperatura de piel de tubo. En efecto, la diferencia entre los valores de $T_{w,max}$ correspondientes a los puntos 2 y 3 es mayor que 60 °C. Según datos reportados en la literatura abierta (Nitrogen, 1988; Lee, 1997), esta reducción en la temperatura de piel de tubo (de 935 a 867 °C) permitiría extender la vida útil del mismo en más de nueve años.

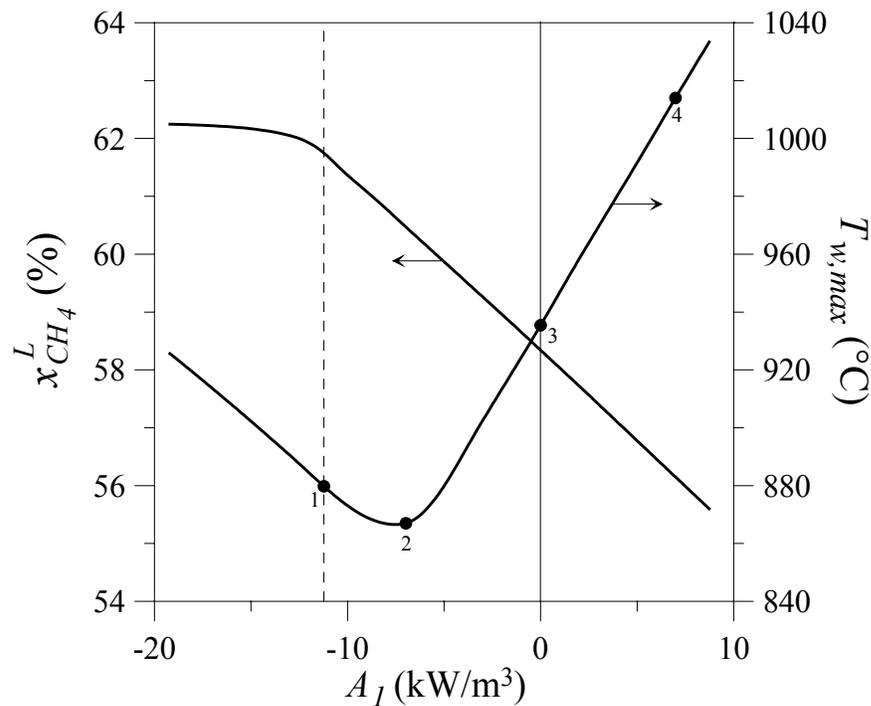


Figura 3-1: Conversión de metano de salida y máxima temperatura de piel de tubo como función de la pendiente del perfil lineal de flujo calórico $Q(z)=A_I z+B_I$.

La influencia de la distribución de flujo calórico sobre las temperaturas de gas de proceso (T^L) y de equilibrio a la salida del reactor (T_{eq}^L) se muestra en la Figura 3-2. Para cada valor de A_I , T_{eq}^L es la temperatura necesaria para alcanzar el mismo nivel de conversión que aquel correspondiente al reactor (Figura 3-1), pero en condiciones de equilibrio químico. La temperatura del gas de proceso T^L decrece monótonamente a medida que se imponen perfiles de flujo calórico con pendientes más negativas. Este

resultado es de gran importancia, ya que para las mismas condiciones operativas la conversión de metano presenta un comportamiento totalmente opuesto (Figura 3-1). Simultáneamente, la diferencia entre los valores de T^L y T_{eq}^L (usualmente, una medida industrial de la aproximación al equilibrio) tiende a disminuir a medida que A_I decrece (Figura 3-2). Por consiguiente, el aumento observado en la conversión de metano al disminuir la pendiente del perfil lineal de flujo calórico A_I , puede atribuirse a una mejor aproximación al equilibrio o en otras palabras a una utilización más eficiente de la misma cantidad de calor total.

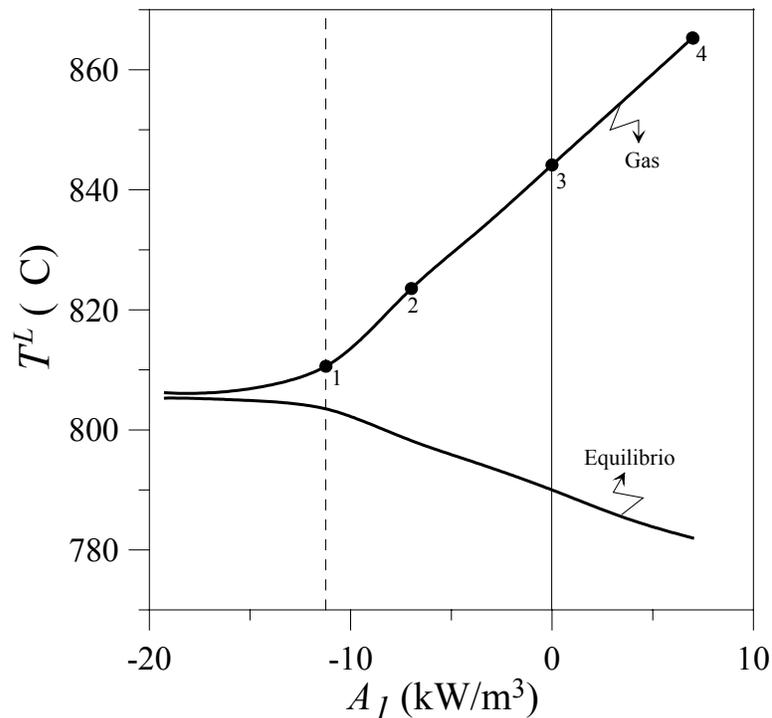


Figura 3-2: Temperaturas de gas de proceso y de equilibrio a la salida del reactor como función de la pendiente del perfil lineal de flujo calórico $Q(z)=A_I z+B_I$.

En la Figura 3-3 se presentan los perfiles axiales de flujo calórico correspondientes a los cuatro puntos operativos indicados en la Figura 3-1. Debido a la suposición de flujo calórico medio constante, las áreas debajo de las curvas de los cuatro perfiles lineales son

iguales. El punto 3 corresponde a una distribución de flujo calórico constante, el punto 2 se ubica en el mínimo de la curva de $T_{w,max}$, el punto 4 representa a un perfil creciente, mientras que el punto 1 simboliza a una distribución decreciente de flujo calórico con un valor de $Q(z)$ igual a cero a la salida del reactor.

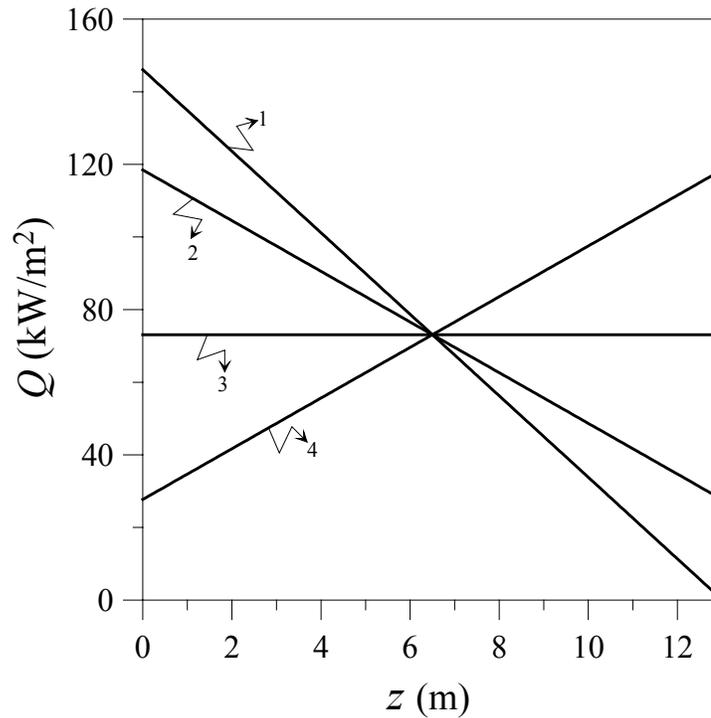


Figura 3-3: Perfiles axiales de flujo calórico correspondientes a los puntos operativos 1 a 4 indicados en la Figura 3-1.

En la Figura 3-4 se incluyen los perfiles axiales de conversión de metano (x_{CH_4}) para los puntos operativos 1 a 4. Para el caso de flujo calórico constante (curva 3), la x_{CH_4} presenta un crecimiento casi lineal con la coordenada de avance del reactor. En aquellas posiciones del reactor en las cuales los flujos calóricos son superiores al valor medio Q_t (Figura 3-3), las pendientes de las curvas de conversión total de metano (es decir, las velocidades de consumo de metano observadas) son mayores que la correspondiente al caso de referencia (punto 3).

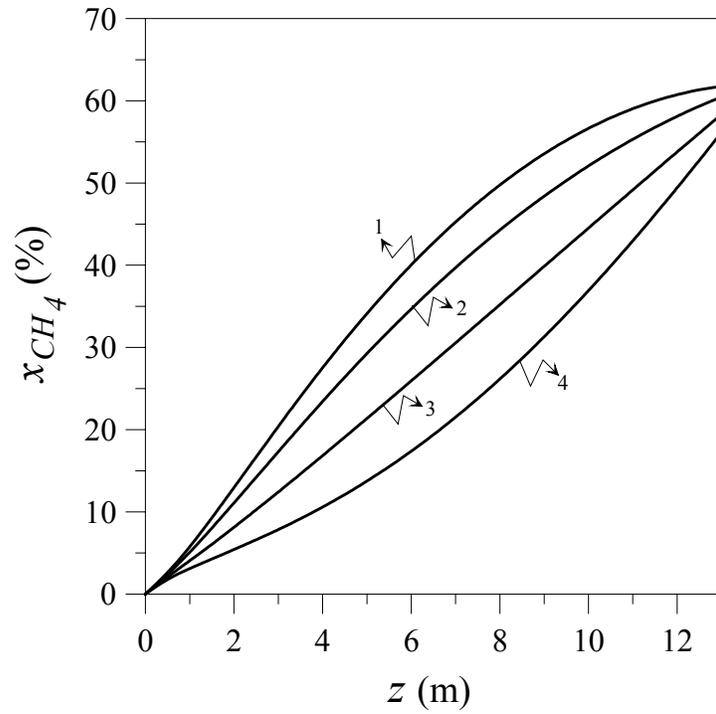


Figura 3-4: Perfiles axiales de conversión de metano correspondientes a los puntos operativos 1 a 4 indicados en la Figura 3-1.

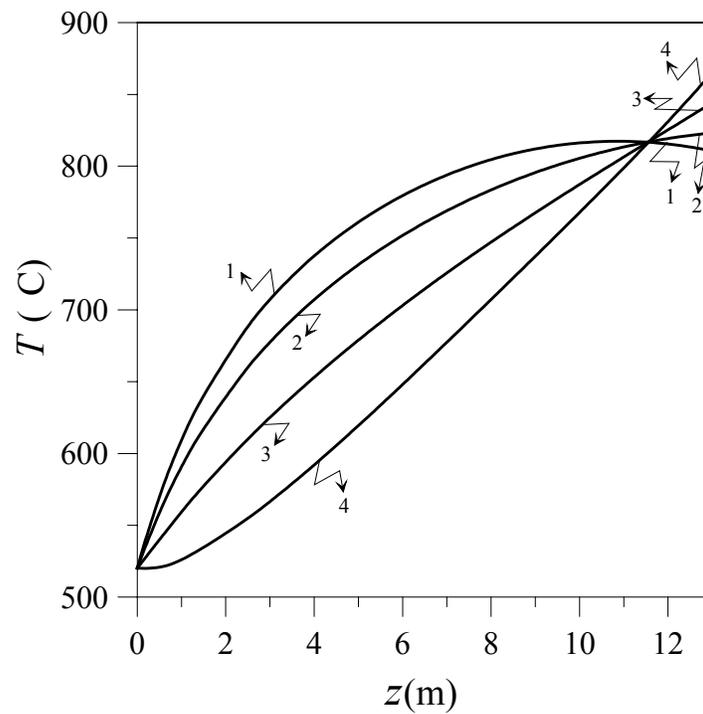


Figura 3-5: Perfiles axiales de temperatura de gas de proceso correspondientes a los puntos operativos 1 a 4 indicados en la Figura 3-1.

En la Figura 3-5 se muestran los perfiles de temperatura de gas para las operaciones en estudio. El punto operativo 1 presenta la mayor temperatura media de gas, lo cual justifica el mayor nivel de conversión encontrado para esta condición (Figura 3-1).

Es interesante notar que el valor de T^L decrece a medida que se imponen pendientes más negativas del perfil de flujo calórico (Figuras 3-1 y 3-5). Este resultado es consistente con el balance global de energía, ya que el flujo calórico medio es constante y la cantidad total de calor consumido por reacción química aumenta con la conversión de metano de salida.

Los perfiles axiales de temperatura de piel de tubo (T_w) se presentan en la Figura 3-6. Cuando se especifican pendientes positivas o nulas del perfil lineal de flujo calórico (puntos 3 y 4), la T_w aumenta monótonamente con la coordenada de avance del reactor y, en consecuencia, los valores críticos (es decir, los máximos) de la temperatura de pared de tubo se localizan a la salida del reactor. Conforme a la naturaleza endotérmica de las reacciones de reformado, el perfil axial de flujo calórico creciente (punto operativo 4) no resulta conveniente. En efecto, en este caso, se suministra mayor energía hacia la salida del reactor donde la cantidad de reactivos disponible es menor. El perfil de temperatura de pared de tubo correspondiente al punto operativo 4 no sería conveniente o posible de implementar en la práctica industrial por las siguientes dos razones principales: a) el perfil de flujo calórico resultaría ineficiente y b) la conducción térmica a lo largo del tubo (que no se contabiliza en el modelo propuesto para simular el reformador) tendería a aplanar el perfil de T_w .

Dybkjaer (1995) y Plehiers y Froment (1989) reportaron perfiles de temperatura piel de tubo ligeramente crecientes para reformadores industriales. Sin embargo, cuando se selecciona una variación lineal para el perfil axial de flujo calórico, el menor valor de $T_{w,max}$ se obtiene con un perfil axial de temperatura de piel de tubo que presenta un leve

máximo en aproximadamente el 70 % de la longitud total del tubo (curva 2, Figura 3-6). Si a la pendiente del perfil lineal simple de flujo calórico se le impone un valor más negativo (por ejemplo, curva 1), el valor de $T_{w,max}$ aumenta y la localización del máximo se desplaza hacia el centro del reactor.

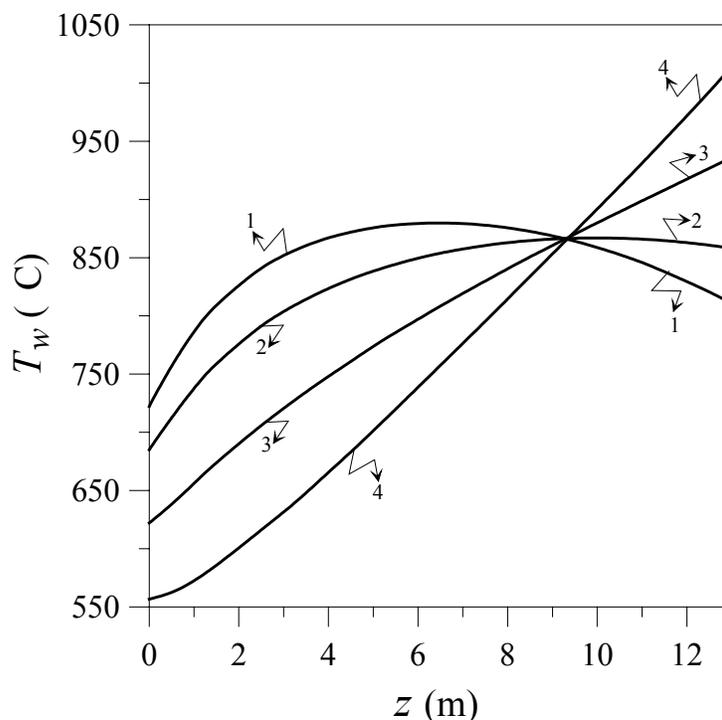


Figura 3-6: Perfiles axiales de temperatura de piel de tubo correspondientes a los puntos operativos 1 a 4 indicados en la Figura 3-1.

En las Figuras 3-7 y 3-8 se muestran los factores de efectividad para las reacciones (2-1) y (2-2) (definidos previamente en la Sección 2.6.1.), respectivamente. Como consecuencia del fuerte control difusional, los factores de efectividad son muy bajos para todos los casos analizados. Los perfiles axiales obtenidos para el factor de efectividad η_l (ver Figura 3-7) son cualitativamente similares a los reportados por Xu y Froment (1989b). No obstante, los valores de η_l calculados son menores, debido probablemente a una mayor severidad en la operación (mayor flujo calórico medio). Para cada posición axial el menor valor de η_l pertenece a la curva 1, la cual se corresponde con la operación de mayor nivel

térmico medio (Figura 3-5). Los perfiles axiales del factor de efectividad η_3 son semejantes (en forma y valor numérico) a los encontrados para la reacción (2-1).

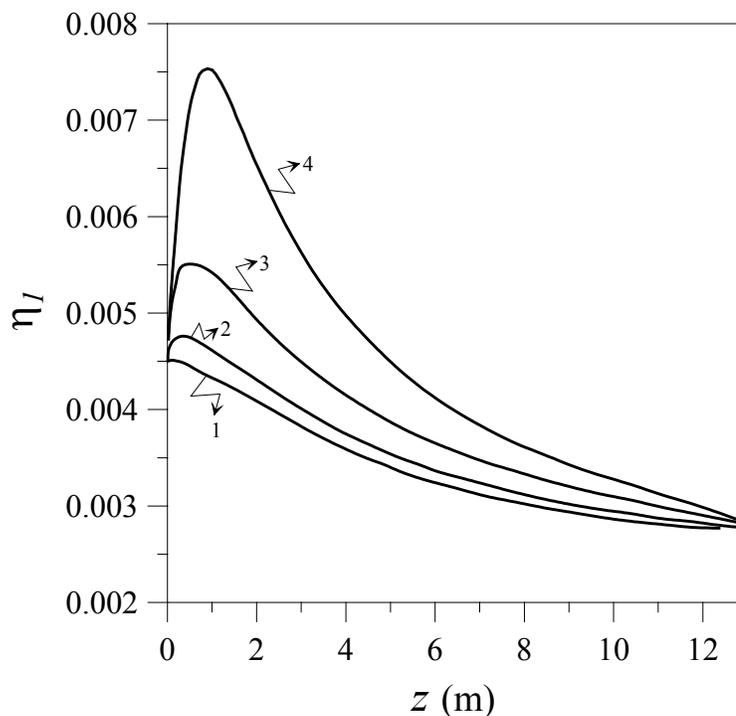


Figura 3-7: Perfiles axiales del factor de efectividad para la reacción (2-1) correspondientes a los puntos operativos 1 a 4 indicados en la Figura 3-1.

En la Figura 3-8 se muestran los factores de efectividad de la reacción de desplazamiento de gas de agua (η_2), para los cuatro puntos operativos seleccionados. Las discontinuidades observadas en estas curvas están causadas por la inversión de la reacción (2-2) sobre la superficie del catalizador. Un comportamiento análogo ha sido reportado por Xu y Froment (1989b) y Elnashaie et al. (1990). A medida que decrece la pendiente del perfil lineal de flujo calórico (A_1), la posición axial donde se produce esta discontinuidad se desplaza hacia la entrada del tubo. Este resultado es una consecuencia de los mayores flujos calóricos en la primer sección del tubo, los cuales conducen a un crecimiento más rápido en las concentraciones de dióxido de carbono e hidrógeno a lo largo de la longitud del reactor. En particular, el caso operativo simbolizado por el punto 1 presenta una

discontinuidad adicional en el factor de efectividad η_2 para una cota axial próxima a la salida del reactor, lo que indicaría una nueva inversión de la reacción (2-2).

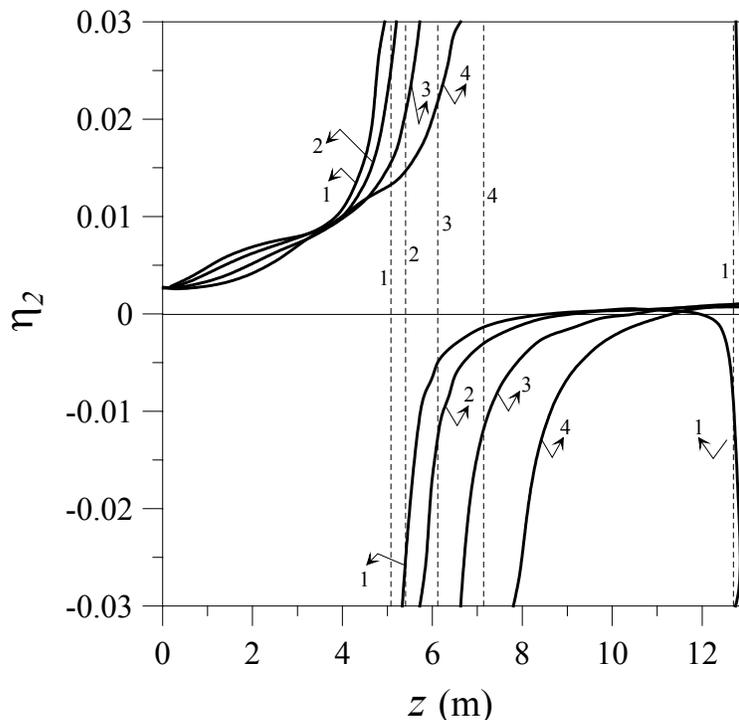


Figura 3-8: Perfiles axiales del factor de efectividad para la reacción (2-2) correspondientes a los puntos operativos 1 a 4 indicados en la Figura 3-1.

En la Figura 3-9 se muestran los perfiles de la presión parcial de metano dentro de la partícula equivalente de catalizador, para la posición axial del reactor $z = 2$ m. Es fundamental notar que el volumen total de la partícula está pobremente utilizado. En efecto, para todos los casos estudiados, la variable p_{s,CH_4} alcanza su valor de equilibrio en una distancia menor al 6 % del total de la coordenada radial equivalente (ξ^*). En concordancia con los resultados presentados en la Figura 3-7 para la posición axial $z = 2$ m, la curva correspondiente al punto operativo 1 muestra la caída en la presión parcial de metano más importante.

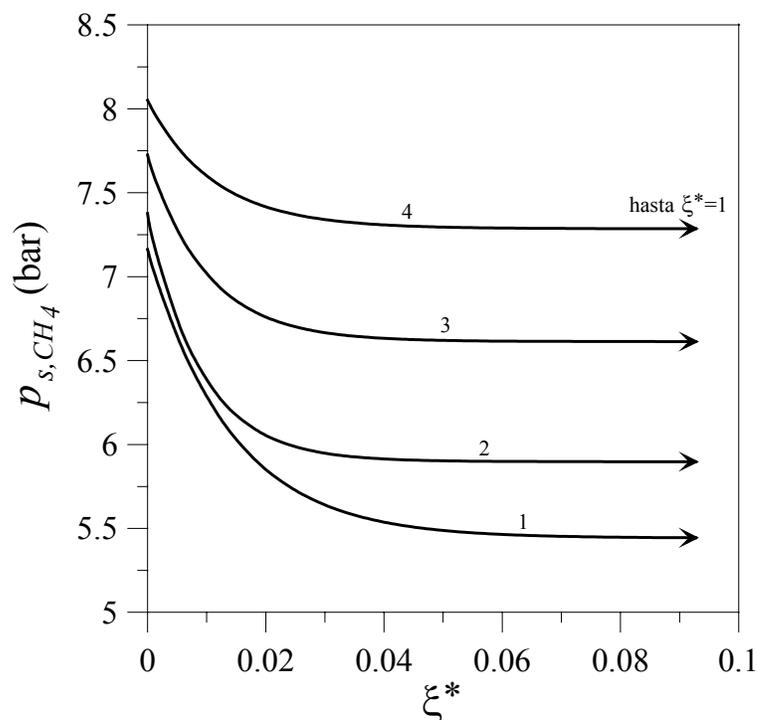


Figura 3-9: Perfiles de presión parcial de metano dentro de la partícula de catalizador, para la posición axial $z = 2$ m, correspondientes a los puntos operativos 1 a 4 indicados en la Figura 3-1.

El perfil simple impuesto para el flujo calórico indica que las variables del proceso varían sensiblemente a lo largo del tubo de reformado y dentro de la partícula de catalizador, cuando se seleccionan distintos caminos para suministrar el mismo flujo calórico medio. Esta conclusión extraída mediante un perfil lineal de flujo calórico motiva optimizaciones basadas en distribuciones de flujos calóricos algo más flexibles (es decir, con un mayor número de parámetros de optimización), las cuales se presentan en la Sección que sigue.

3.3. Distribuciones óptimas de flujo calórico a lo largo del tubo de reformado

Con el propósito de resolver diferentes problemas de optimización de interés práctico para el proceso de reformado de metano con vapor, tales como maximizar la conversión del reactor o la vida útil del tubo catalítico, se define al perfil axial de flujo calórico como

la variable de optimización. El procedimiento propuesto se basa en un modelo matemático riguroso del reformador primario (modelo heterogéneo unidimensional descrito en la Sección 2.5.2.) y en un algoritmo de optimización denominado VMP. Este método de optimización es una variante del método general de optimización “Variable Metric Projection” desarrollado por Murtagh y Sargent (1970) y permite minimizar una función objetivo general sujeta a restricciones lineales o no lineales. El algoritmo de optimización seleccionado, adecuado para resolver problemas no-lineales restringidos, requiere sucesivas simulaciones del reactor para evaluar la función objetivo, las funciones restricciones y los gradientes respectivos, lo cual demanda tiempos de cómputo elevados. Por este motivo, las distribuciones de flujo calórico se idealizan como perfiles lineales a tramos, de modo de minimizar el número de variables de optimización.

3.3.1. Máxima conversión de metano para una dada temperatura de piel de tubo máxima admisible y un flujo calórico medio constante

Especificadas las condiciones de la alimentación, la geometría del reactor y el flujo calórico medio Q_t (Tabla 3-1), el problema de optimización se define como sigue:

$$\max_{Q(z)} x_{CH_4}^L \quad (3-3)$$

$$s.t. \quad T_w(z) \leq T_{w,adm} \quad (3-4)$$

$$\frac{1}{L} \int_0^L Q(z) dz = Q_t \quad (3-5)$$

$$Q(z) \geq 0 \quad (3-6)$$

Si el reactor se subdivide en l secciones de igual longitud, el perfil de flujo calórico en cada sección se expresa según la siguiente relación lineal.

$$Q(z) = A_l z + B_l \quad (3-7)$$

El número de variables de optimización resulta igual a l , a fin de satisfacer tanto la continuidad del perfil de $Q(z)$ entre los distintos subintervalos como el flujo calórico medio constante Q_t .

En la Figura 3-10 se muestran las distribuciones óptimas de flujo calórico que se obtienen cuando se consideran de 1 a 3 secciones lineales para $Q(z)$. Se selecciona un valor máximo admisible ($T_{w,adm}$) para la temperatura de piel de tubo de 925 °C. Esta temperatura es relativamente conservativa según los valores reportados para los reformadores industriales (Rostrup-Nielsen, 1993a; Dybkjaer, 1995; Adris et al., 1996; Rajesh et al., 2000).

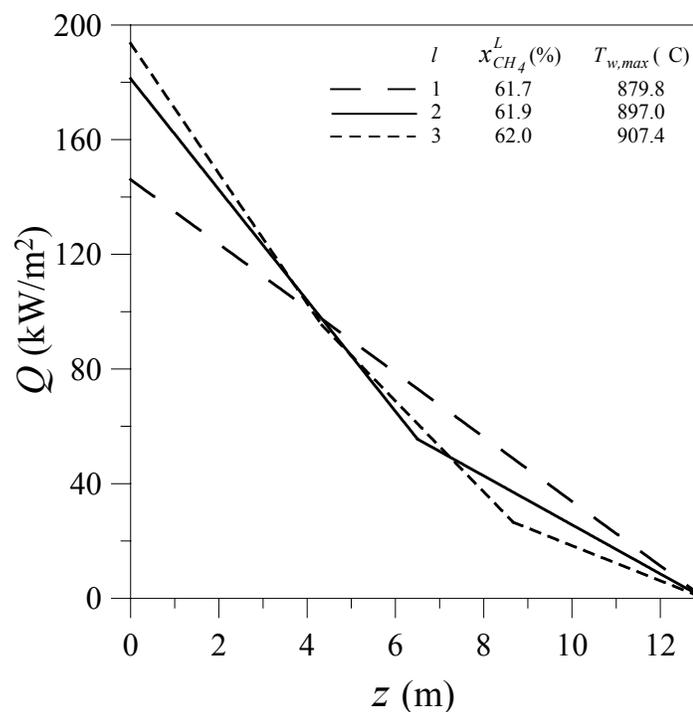


Figura 3-10: Perfiles axiales óptimos de flujo calórico, para máxima conversión de metano a la salida del reactor y $l = 1, 2$ y 3 .

Para el problema de optimización planteado (ecuaciones 3-3 a 3-6), independientemente del número de secciones de optimización (l), las trayectorias óptimas de flujo calórico que maximizan la conversión de metano son funciones decrecientes. Para

todos los casos analizados, las soluciones óptimas indican que no se debería suministrar calor a la salida del reactor. Para l igual a 2 o 3, el valor absoluto de la pendiente del perfil de $Q(z)$ disminuye hacia la salida del reactor. En la Figura 3-10 también se incluyen las conversiones óptimas de metano y los correspondientes valores de $T_{w,max}$, que son menores que el límite superior $T_{w,adm}$. La adición de variables de optimización no mejora significativamente la conversión de metano. La baja sensibilidad que presenta esta función objetivo se puede atribuir a la proximidad de los $x_{CH_4}^L$ óptimos al valor máximo posible de conversión de metano para el flujo calórico medio especificado ($x_{CH_4,eq} = 62.7\%$). En este caso, el ligero incremento obtenido en la conversión para $l=2$ o 3 no justifica el ascenso en $T_{w,max}$ (es decir, la pérdida en la vida útil del tubo).

En la Figura 3-11, se presentan los perfiles axiales de temperatura de piel de tubo (T_w) correspondientes a las soluciones óptimas.

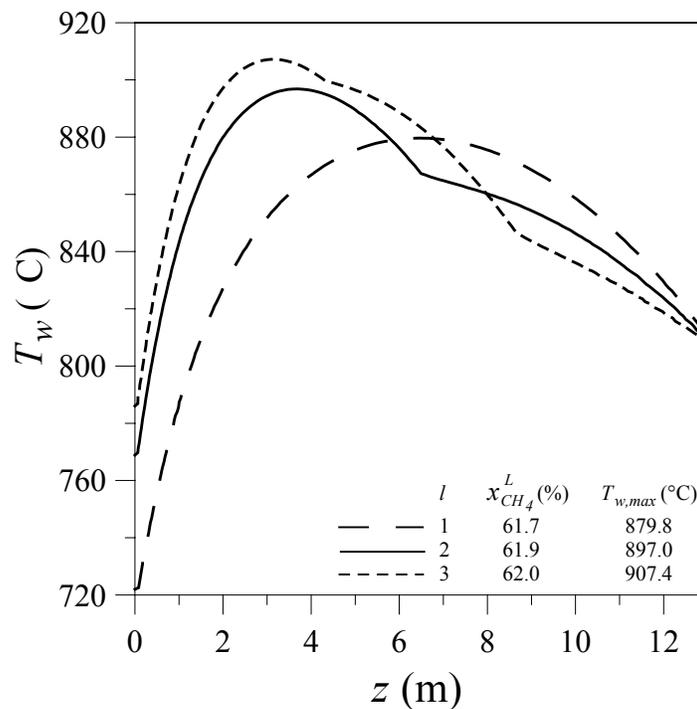


Figura 3-11: Perfiles axiales de temperatura de piel de tubo, para máxima conversión de metano a la salida del reactor y $l = 1, 2$ y 3.

A medida que se consideran más secciones lineales, el máximo observado en las curvas de T_w se desplaza hacia la entrada del reactor, acorde con los mayores flujos calóricos suministrados en la primer sección del tubo.

3.3.2. Mínima temperatura de piel de tubo para una dada conversión de metano y un flujo calórico medio constante

Cuando la velocidad de producción se fija en el nivel deseado, el perfil de flujo calórico puede ser manipulado para reducir la temperatura de piel de tubo, es decir para maximizar la vida útil del mismo. Con esta función objetivo y para las condiciones de la alimentación, dimensiones del reactor y el flujo calórico medio de tallados en la Tabla 3-1, el problema propuesto se expresa como sigue:

$$\min_{Q(z)} T_{w,\max} \quad (3-8)$$

$$s.t. \quad x_{CH_4}^L = x_{CH_4}^{req} \quad (3-9)$$

$$\frac{1}{L} \int_0^L Q(z) dz = Q_t \quad (3-10)$$

$$Q(z) \geq 0 \quad (3-11)$$

En la Figura 3-12 se muestran los perfiles óptimos de flujo calórico para $l = 2$ y diferentes valores de la conversión de metano requerida ($x_{CH_4}^{req}$). Las soluciones tienen distintas formas dependiendo del nivel de conversión especificado. A medida que la conversión deseada aumenta hacia el valor de equilibrio ($x_{CH_4,eq} = 62.7\%$), las distribuciones óptimas de flujo calórico cambian de perfiles axiales con máximo a funciones decrecientes. Estos resultados poseen una cierta analogía con aquellos presentados en la Figura 3-1, en efecto si para una dado flujo calórico medio se requieren

bajas conversiones, la pendiente del perfil de flujo calórico debe ser positiva (por ejemplo, punto 4 Figura 3-1).

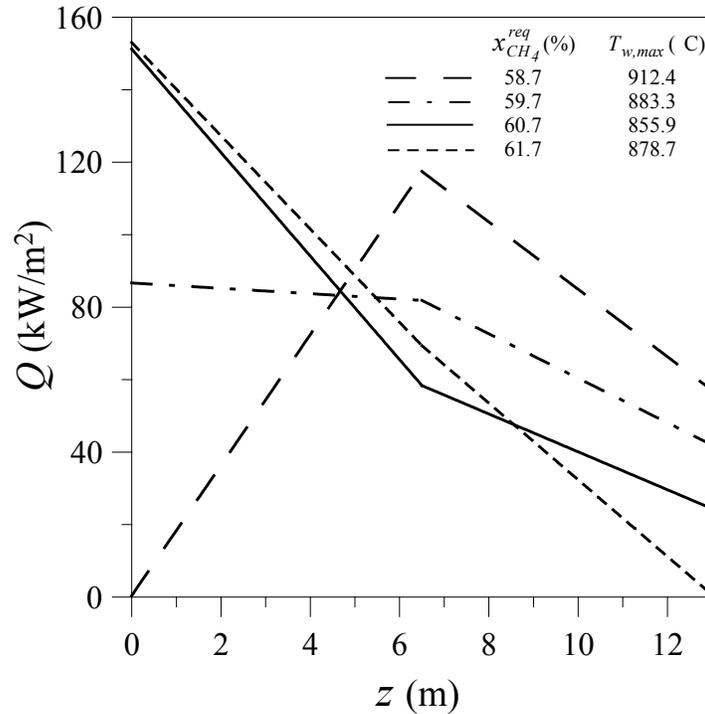


Figura 3-12: Perfiles axiales óptimos de flujo calórico para mínima $T_{w,max}$, dos secciones lineales de optimización y diferentes niveles de conversión requerida.

Es interesante destacar el comportamiento de la máxima temperatura de piel de tubo (ver Tabla incluida en la Figura 3-12). Cuando la conversión requerida aumenta de 58.7 a 60.7%, la $T_{w,max}$ óptima se reduce en aproximadamente 56 °C hasta un valor mínimo de 855.9 °C, que es unos 10 °C menor que el valor mínimo de $T_{w,max}$ encontrado para una única sección lineal (punto 2, Figura 3-1). Para mayores conversiones de salida (por ejemplo, 61.7%), la máxima temperatura de piel de tubo asciende hasta 878.7 °C. A partir de los resultados mostrados en la Figura 3-12, se podría concluir que para un dado flujo calórico medio existiría un nivel de conversión fijo (en este caso, alrededor de 60.7%) para el cual la máxima temperatura de piel de tubo sería mínima. Si por razones de producción el reactor debe ser operado en niveles de conversión menores que 60.7%, el flujo calórico

medio debería ser reducido para evitar un incremento indeseado en el valor de $T_{w,max}$ (es decir un sobrecalentamiento de los tubos).

En la Figura 3-13 se presenta la influencia del flujo calórico medio, para un valor de conversión constante de 61.7%. Cuando el flujo calórico medio se aumenta hasta un 4.5% por encima del valor del caso de referencia (Q_t), la trayectoria óptima de flujo calórico cambia de funciones decrecientes a perfiles con máximo. Aunque el caso de referencia proporciona el nivel de conversión deseado con el menor flujo calórico medio (es decir, con el menor consumo de combustible), su correspondiente $T_{w,max}$ no es la mínima. En consecuencia, para una dada $x_{CH_4}^{req}$ existiría un valor óptimo de Q_t que conduciría a mínima $T_{w,max}$ y máxima vida útil del tubo.

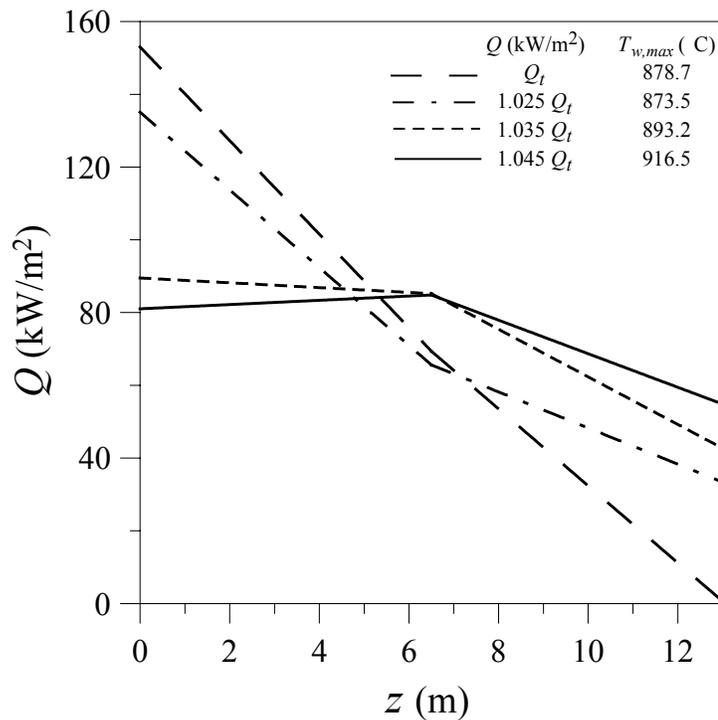


Figura 3-13: Perfiles axiales óptimos de flujo calórico para mínima $T_{w,max}$, dos secciones lineales de optimización, condiciones de conversión constante ($x_{CH_4}^{req} = 61.7\%$) y diferentes flujos calóricos medios.

Para un nivel de conversión de metano fijo de 61.7%, la Figura 3-14 muestra las soluciones óptimas obtenidas con 1, 2 y 3 secciones lineales de $Q(z)$. A medida que se incrementa el número de variables de optimización, se encuentran menores valores de $T_{w,max}$. En efecto, para $l = 3$ el máximo valor de $T_w(z)$ se reduce en 10 °C respecto al caso más simple de $l = 1$. Si se aumentara el número de secciones lineales por encima de $l = 3$, el valor de la función objetivo mejoraría gradualmente y el perfil óptimo de flujo calórico tendería a ser más preciso. Obviamente un mayor número de variables de optimización permitiría, a costa de un tiempo de cómputo más elevado, aproximarse a mejores soluciones del problema de optimización. Sin embargo, la conveniencia de utilizar más variables de optimización (u otros métodos de optimización) debería evaluarse considerando además: a) la realización práctica del perfil óptimo en la operación industrial y b) la magnitud de las mejoras alcanzables en la función objetivo.

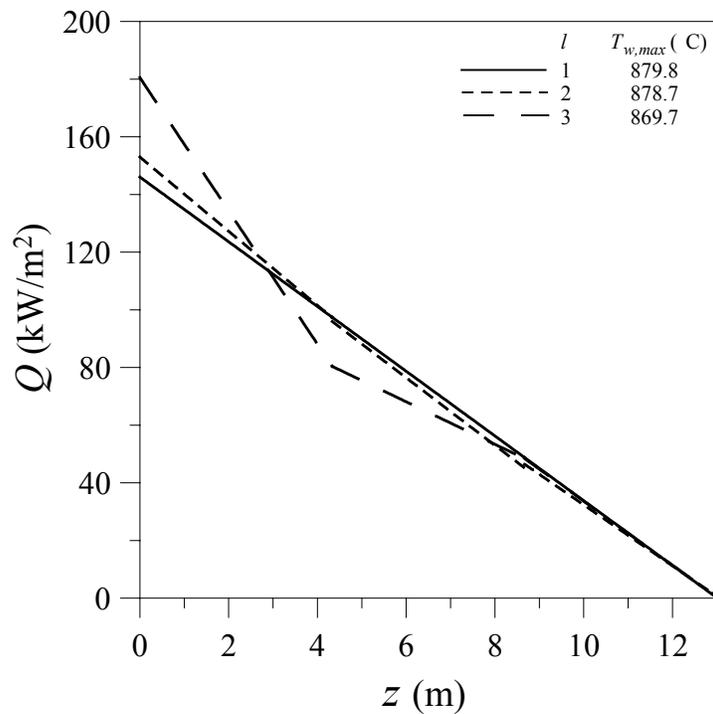


Figura 3-14: Influencia del número de secciones lineales sobre los perfiles axiales óptimos de flujo calórico para mínima $T_{w,max}$, $x_{CH_4}^{req} = 61.7\%$ y $Q_t = 73.09 \text{ kW/m}^2$.

3.4. Distribuciones óptimas de temperatura de pared a lo largo del tubo de reformado

El flujo calórico medio, impuesto como restricción para los problemas planteados en las Secciones anteriores, está relacionado con la capacidad del reformador y el consumo de combustible en los quemadores. Sin embargo, esta variable no resulta una medida muy buena de la severidad operativa a la que se ven sometidos los tubos del reactor. En este aspecto el máximo flujo calórico local también debe ser considerado (Dybkjaer, 1995). En efecto, la integridad esperada para el material del tubo no sólo depende del máximo nivel de temperatura de piel de tubo sino también de las diferencias de temperatura en la pared del tubo, responsables de la tensión térmica a la que se encuentra expuesto el metal (Rostrup-Nielsen, 1984a). El máximo admisible para el flujo calórico local está definido por restricciones mecánicas y metalúrgicas del material seleccionado para los tubos de reformado (Sukumaran Nair, 2000). En la mayoría de los reformadores de fuego superior modernos el flujo calórico medio por unidad de área superficial interna del tubo es de aproximadamente 60 kW/m^2 , aunque en algunos diseños puede ser tan alto como 75 kW/m^2 . El máximo flujo calórico es del orden de 1.4 a 2 veces el flujo calórico medio. Para las configuraciones de fuego lateral, donde los flujos calóricos medios están generalmente comprendidos en el rango de 60 a 85 kW/m^2 , la diferencia entre los flujos calóricos medio y máximo es menor (Appl, 1999).

Debido a que las distribuciones óptimas de flujo calórico presentadas en las Secciones 3.3.1. y 3.3.2. fueron obtenidas sin incluir un valor máximo admisible para el flujo calórico local, no necesariamente podrán ser reproducidas en la práctica industrial. Un ejemplo de lo antedicho son los perfiles óptimos encontrados en el problema de máxima conversión de metano a la salida del reactor cuando se consideran 2 y 3 secciones lineales para $Q(z)$ (curvas para $l = 2$ y 3 de la Figura 3-10). Los datos industriales de flujo

calórico máximo reportados en la literatura ($Q_{adm} \leq 150 \text{ kW/m}^2$) indican que muy probablemente no sea posible implementar distribuciones de flujo calórico próximas a estas trayectorias óptimas teóricas.

Considerando la necesidad de obtener perfiles axiales óptimos de calor o temperatura de pared de tubo que tomen en cuenta la restricción en el flujo calórico máximo admisible, en esta Sección se reformulan los problemas de interés práctico planteados en la Sección 3.3.

3.4.1. El perfil axial de temperatura de piel de tubo como nueva variable de optimización

Dado que en los reformadores industriales la distribución de flujo calórico deseada se establece y controla indirectamente a partir de medidas de temperatura de pared en distintas posiciones a lo largo del tubo, se propone al perfil axial de temperatura de piel de tubo como la nueva variable de optimización. Con el objeto de obtener trayectorias óptimas teóricas continuas y sin quiebres abruptos, la distribución de temperatura de pared externa a lo largo del tubo se idealiza como splines cúbicos en dos intervalos con tres puntos de interpolación. Sean las posiciones axiales z_0 , z_1 y z_2 (con $z_0 < z_1 < z_2$) los puntos de interpolación y T_{w0} , T_{w1} y T_{w2} los valores de la temperatura de piel de tubo en dichos puntos, los splines cúbicos que interpolan estos puntos son funciones $T_w^0(z)$ y $T_w^1(z)$ definidas en $[z_0, z_1]$ y $[z_1, z_2]$ por las ecuaciones (3-12) y (3-13) respectivamente.

$$T_w^0(z) = a_0(z - z_0) + b_0(z - z_0)^2 + c_0(z - z_0)^3 + d_0 \quad z_0 \leq z \leq z_1 \quad (3-12)$$

$$T_w^1(z) = a_1(z - z_1) + b_1(z - z_1)^2 + c_1(z - z_1)^3 + d_1 \quad z_1 \leq z \leq z_2 \quad (3-13)$$

Además, las funciones $T_w^0(z)$ y $T_w^1(z)$ poseen las siguientes propiedades:

a) $T_w^0(z_0) = T_{w_0}$, $T_w^1(z_1) = T_{w_1}$, $T_w^1(z_2) = T_{w_2}$.

b) $T_w^0(z_1) = T_w^1(z_1)$

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT_w^0(z_1)}{dz} &= \frac{dT_w^1(z_1)}{dz} \\ \frac{d^2T_w^0(z_1)}{dz^2} &= \frac{d^2T_w^1(z_1)}{dz^2} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Continuidad en la función, la derivada} \\ \text{primera y la derivada segunda.*} \end{array}$$

* En los demás puntos (excepto z_i) la continuidad está asegurada, por ser $T_w^0(z)$ y $T_w^1(z)$ polinomios y también sus derivadas.

Los coeficientes $a_0, b_0, c_0, d_0, a_1, b_1, c_1$ y d_1 quedan establecidos a partir de: los valores T_{w_0}, T_{w_1} y T_{w_2} , las ecuaciones que se generan al aplicar la propiedad b) y la imposición de $\frac{d^2T_w^0(z_0)}{dz^2} = \frac{d^2T_w^1(z_2)}{dz^2} = 0$ (estrategia comúnmente denominada “spline natural”).

Cuando el perfil axial de temperatura de piel de tubo se expresa a través de las fórmulas (3-12) y (3-13), las variables de optimización son sólo tres: T_{w_0}, T_{w_1} y T_{w_2} , y por lo tanto el número de variables de optimización no se ve incrementado respecto al número utilizado en los problemas resueltos en las Secciones 3.3.1 y 3.3.2. ($l \leq 3$). Se podrían haber usado más puntos de interpolación y por consiguiente más variables de optimización. Sin embargo, al aumentar el número de puntos de interpolación no se obtuvieron mejoras significativas en el valor de la función objetivo (solución óptima) y además las trayectorias óptimas de temperatura de piel de tubo resultaron funciones cada vez más oscilantes.

3.4.2. Modelo pseudohomogéneo unidimensional como representación aproximada del reformador

En la Sección 3.3. se indicó que el algoritmo VMP seleccionado para encontrar las trayectorias óptimas requiere sucesivas simulaciones del reactor. Cuando la operación del reformador primario se simuló mediante el modelo matemático heterogéneo (procedimiento adoptado para resolver los problemas presentados en las Secciones 3.3.1 y 3.3.2), el tiempo de cómputo asociado a cada optimización resultó excesivo (del orden de 12 horas con tres variables de optimización) debido a que este modelo de simulación del reactor requiere en cada iteración un tiempo de cómputo considerable. Por esta razón, se propone para simular la operación del reformador primario un modelo pseudohomogéneo, que será utilizado como una herramienta en la resolución de los problemas de optimización con el fin de reducir los tiempos de cómputo sin perder precisión.

En numerosas oportunidades a lo largo del Capítulo 2 se hizo mención a la importancia de contabilizar a través de un modelo heterogéneo las fuertes limitaciones difusionales dentro de la partícula de catalizador de reformado. En situaciones como éstas, en las que los gradientes de concentración intrapartícula son muy pronunciados, el modelo pseudohomogéneo puede adoptarse sólo si se cuenta con expresiones analíticas al menos aproximadas de los factores de efectividad. Cuando para las reacciones de reformado de metano con vapor se consideran las expresiones cinéticas intrínsecas desarrolladas por Xu y Froment (1989a) (detalladas en la Sección 2.2), es ampliamente conocido que el factor de efectividad η_2 se indetermina en alguna posición axial finita del tubo como consecuencia de una inversión en la dirección de la reacción de desplazamiento de gas de agua (Xu y Froment (1989a); Elnashaie et al., (1992a y b); Figuras 2-10 y 3-8 de la presente Tesis). Sin embargo, como los perfiles axiales de las correspondientes velocidades de reacción

observadas (r_1^{obs} , r_2^{obs} y r_3^{obs} , donde $r_i^{obs} = \eta_i r_i^s$) son curvas continuas (ver Figura 2-11), un modelo pseudohomogéneo basado en expresiones analíticas aproximadas pero confiables de las velocidades de reacción observadas puede ser de relativa fácil implementación y de gran utilidad.

Se supone que las velocidades de reacción observadas poseen la misma dependencia con la temperatura y composición del gas que las expresiones intrínsecas reportadas por Xu y Froment (1989a) (ecuaciones 2-4 a 2-7). Se proponen por lo tanto las siguientes ecuaciones para describir analíticamente a las velocidades de reacción observadas.

$$r_1^{obs} = \frac{k_{11} P_{CH_4} P_{H_2O} - k_{12} P_{H_2}^3 P_{CO}}{P_{H_2}^{2.5} DEN^2} \quad (3-14)$$

$$r_2^{obs} = \frac{k_{21} P_{CO} P_{H_2O} - k_{22} P_{H_2} P_{CO_2}}{P_{H_2} DEN^2} \quad (3-15)$$

$$r_3^{obs} = \frac{k_{31} P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - k_{32} P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{P_{H_2}^{3.5} DEN^2} \quad (3-16)$$

con:

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2} \quad (3-17)$$

Las constantes de adsorción (K_k) se evalúan a partir de las expresiones y coeficientes reportados Xu y Froment (1989a) (ver ecuación (2-9) y Tabla 2-3). Las constantes de velocidad de reacción de avance (k_{i1}) y retroceso (k_{i2}), se representan por las ecuaciones (3-18) y (3-19) tipo Ley de Arrhenius, y se considera a las constantes pre-exponenciales (k_{i1}^∞ y k_{i2}^∞) y a las energías de activación (E_{i1} y E_{i2}) como los parámetros de ajuste.

$$k_{i1} = k_{i1}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_{i1}}{RT}\right) \quad i = 1, 2, 3 \quad (3-18)$$

$$k_{i2} = k_{i2}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_{i2}}{RT}\right) \quad i = 1, 2, 3 \quad (3-19)$$

Para estimar estos parámetros cinéticos se utiliza un conjunto de valores de velocidades de reacción observadas obtenidas resolviendo el modelo heterogéneo riguroso presentado en la Sección 2.5.2. en un amplio rango de condiciones operativas (Tabla 3-2) y utilizando un método de regresión no lineal multiparamétrica basado en el algoritmo VMP.

Tabla 3-2: Condiciones operativas que se utilizan para generar (resolviendo el modelo heterogéneo) el conjunto de datos “experimentales” que se requiere para ajustar los parámetros cinéticos de las ecuaciones (3-14) a (3-16).

Parámetro	Especificación
Flujo calórico medio por unidad de área, Q_t	65.78-80.40 kW/m ² *
Caudal de alimentación, F_t^0	32.06 – 44.06 kmol/h
Temperatura de alimentación, T^0	500-550 °C
Presión total de alimentación, p_t^0	36.7-40.7 bar
$F_{H_2O}^0 / F_{CH_4}^0$	3-3.5
$y_{CH_4}^0 + y_{H_2O}^0$	95.57 %
Fracción molar de hidrógeno, $y_{H_2}^0$	2.796 %
Fracción molar de monóxido de carbono, y_{CO}^0	0.768 %
Fracción molar de dióxido de carbono, $y_{CO_2}^0$	0.157 %
Fracción molar de inertes, $y_{inertes}^0$	0.7029 %

* El flujo calórico medio Q_t se distribuye según perfiles $Q(z)$ típicos de reformadores de fuego lateral y superior.

Para el método seleccionado, el mejor ajuste posible queda definido por aquellos valores de los parámetros que minimicen la suma del cuadrado de las diferencias entre los valores “experimentales” ($r_{i,Exp}^{obs}$) y calculados ($r_{i,Calc}^{obs}$) de la velocidad de reacción observada. Los valores de T , p_{CH_4} , p_{H_2} , p_{CO} , p_{CO_2} , p_{H_2O} determinados por el modelo

heterogéneo permiten calcular la $r_{i,Exp}^{obs}$ a diferentes posiciones axiales. Las $r_{i,Exp}^{obs}$ provistas por el modelo riguroso constituyen los puntos “experimentales” a lo largo del reactor. La temperatura y composición del gas asociadas a cada punto experimental también se utilizan para determinar a través de las ecuaciones (3-14) a (3-17) los valores de $r_{i,Calc}^{obs}$ que se necesitan para evaluar la función objetivo (3-20) a ser minimizada por la rutina de regresión no lineal.

$$\phi = \sum_{j=1}^{N_{exp}} \left[\left(r_{i,Calc}^{obs} - r_{i,Exp}^{obs} \right)^2 \right] \quad (3-20)$$

El procedimiento de ajuste de parámetros descrito se aplica por separado a r_1^{obs} , r_2^{obs} y r_3^{obs} . Los parámetros cinéticos ajustados obtenidos a partir de 350 puntos “experimentales” se presentan en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3: Valores de los parámetros cinéticos de las ecuaciones (3-14) a (3-16) para las velocidades de reacción observadas a incluir en el modelo pseudohomogéneo.

i	k_{i1}^{∞}	k_{i2}^{∞}	E_{i1}	E_{i2}
1	9.7983 kmol bar ^{0.5} /kg _{cat} h	0.2826 kmol /kg _{cat} h bar ^{1.5}	228.71 kJ/mol	19.08 kJ/mol
2	5.3117 kmol /kg _{cat} h bar	0.7635 kmol /kg _{cat} h bar	71.83 kJ/mol	115.04 kJ/mol
3	1.5235 kmol bar ^{0.5} /kg _{cat} h	0.0148 kmol /kg _{cat} h bar ^{1.5}	260.31 kJ/mol	96.43 kJ/mol

Las energías de activación que resultan del ajuste de los parámetros cinéticos no contradicen el carácter endotérmico y exotérmico de las reacciones de reformado (ecuaciones 2-1 y 2-3) y de desplazamiento de gas de agua (2-2), respectivamente. En efecto $E_{11} > E_{12}$, $E_{31} > E_{32}$ y $E_{21} < E_{22}$. Además, son del mismo orden que las energías de activación correspondientes a la cinética intrínseca (Tabla 2-3). Las k_{i1}^{∞} se reducen

drásticamente con respecto a los valores de las constantes pre-exponenciales intrínsecas, como consecuencia de las fuertes limitaciones difusionales.

Las expresiones analíticas aproximadas obtenidas para calcular las velocidades de reacción observada (r_1^{obs} , r_2^{obs} y r_3^{obs}) se incorporan a los siguientes balances de masa y energía, para constituir junto con el balance de cantidad de movimiento (ecuación 2-31) y las condiciones de borde (ecuación 2-32) presentados en la Sección 2.5.2., el modelo pseudohomogéneo que se utilizará como módulo de simulación del reformador primario para resolver los problemas de optimización que se plantean en las próximas Secciones.

Balances de masa

$$\frac{dx_{CH_4}}{dz} = \frac{M \rho_B (r_1^{obs} + r_3^{obs})}{G y_{CH_4}^0} \quad (3-21)$$

$$\frac{dx_{CO_2}}{dz} = \frac{M \rho_B (r_2^{obs} + r_3^{obs})}{G y_{CH_4}^0} \quad (3-22)$$

Balace de energía

$$\frac{dT}{dz} = \frac{M}{G \sum_{k=1}^7 y_k C p_k} \left[\rho_B \sum_{i=1}^3 (-\Delta H r_i) r_i^{obs} + \frac{Q \pi d_{te}}{A_t} \right] \quad (3-23)$$

Para verificar la confiabilidad del modelo aquí propuesto se realizaron numerosas simulaciones en un amplio rango de condiciones operativas y se compararon con resultados del modelo heterogéneo. En todos los casos, la correspondencia entre ambos modelos es altamente satisfactoria. En el Apéndice B se presenta en forma gráfica, la bondad del ajuste para diferentes condiciones operativas.

3.4.3. Búsqueda del perfil axial de temperatura de piel de tubo óptimo que maximice la conversión de metano a la salida del reactor

Considerando los aspectos discutidos al comienzo de la Sección 3.4. y en las Secciones 3.4.1. y 3.4.2., este nuevo problema de optimización se define como sigue:

$$\max_{T_w(z)} x_{CH_4}^L \quad (3-24)$$

$$s.t. \quad T_w(z) \leq T_{w,adm} \quad (3-25)$$

$$Q(z) \leq Q_{adm} \quad (3-26)$$

El perfil axial de temperatura de pared $T_w(z)$ se expresa según las ecuaciones (3-12) y (3-13) y las condiciones de la alimentación y geometría del reactor se resumen en la Tabla 3-1. La temperatura de piel de tubo máxima admisible ($T_{w,adm}$) se asume igual a 925 °C.

Con el propósito de analizar la influencia del máximo flujo calórico local admisible sobre la conversión óptima de metano, se eligen distintos valores de Q_{adm} entre 69.4 y 388.9 kW/m² (basados en el área superficial interna del tubo).

En la Figura 3-15 se presentan las conversiones óptimas de metano para diferentes valores máximos admisibles del flujo calórico local. Asimismo se incluye una línea vertical punteada en $Q_{adm} = 150$ kW/m² para delimitar la región de soluciones óptimas factibles de obtener en la industria ($Q_{adm} \leq 150$ kW/m²) de aquellas correspondientes a Q_{adm} excesivos. Los mayores valores de Q_{adm} se incluyeron para analizar los límites teóricos del problema de optimización planteado.

Cabe destacar que una vez encontradas las soluciones presentadas en la Figura 3-15, se realizó una verificación de la validez de los resultados simulando las condiciones operativas óptimas con el modelo heterogéneo. En todos los casos, los resultados de estas

simulaciones difirieron respecto a los perfiles axiales de conversión de metano y temperatura gas de proceso óptimos como máximo en un 1%, indicando que el modelo pseudohomogéneo resulta una buena herramienta de trabajo para el problema de optimización planteado. Además, el tiempo de cómputo para cada optimización se reduce drásticamente. En efecto, se necesitan aproximadamente 5 minutos para resolver problemas de optimización similares a los que requerían alrededor de 12 horas de cómputo cuando el modelo heterogéneo era usado para simular el reactor.

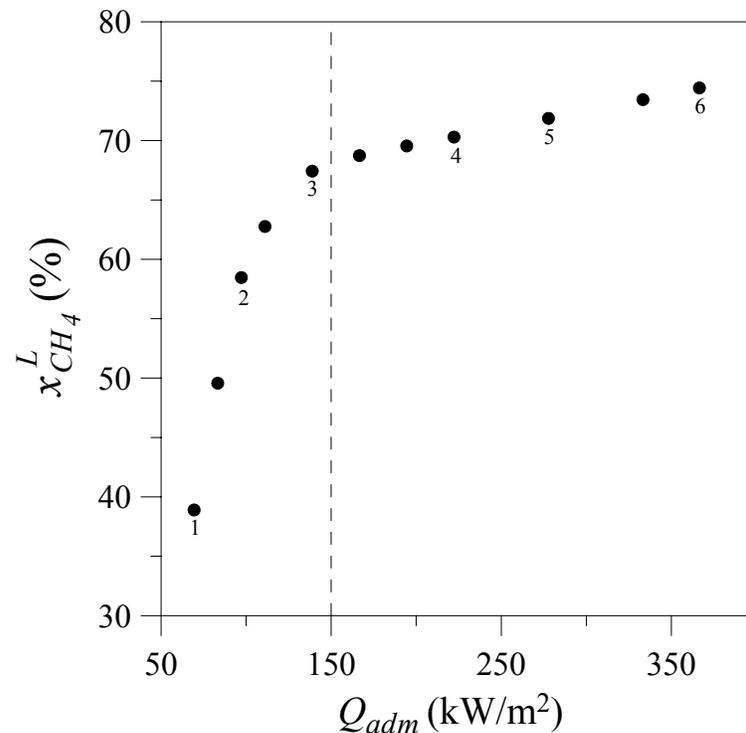


Figura 3-15: Influencia del flujo calórico máximo admisible sobre la conversión óptima de metano a la salida del reactor.

En la Figura 3-16 y 3-17 se muestran los perfiles axiales de temperatura de piel de tubo y flujo calórico que conducen a las soluciones óptimas 1 a 6 de la Figura 3-15, respectivamente. Cuando al flujo calórico máximo admisible se le asigna un valor extremadamente alto (punto 6 de la Figura 3-15), Q_{adm} no actúa como restricción activa y la trayectoria óptima de temperatura de pared de tubo es la solución trivial: una isoterma en

el valor $T_{w,adm}$. Especificado el valor máximo admisible de T_w , el perfil axial de temperatura de piel de tubo constante en $T_{w,adm}$ es el que permite suministrar en cada posición axial la mayor cantidad de calor posible y por lo tanto obtener la máxima conversión de metano. Tal como se muestra en la Figura 3-17, este $T_w(z)$ conduce a una distribución de flujo calórico que decrece continuamente a lo largo del tubo de reformado (curva 6).

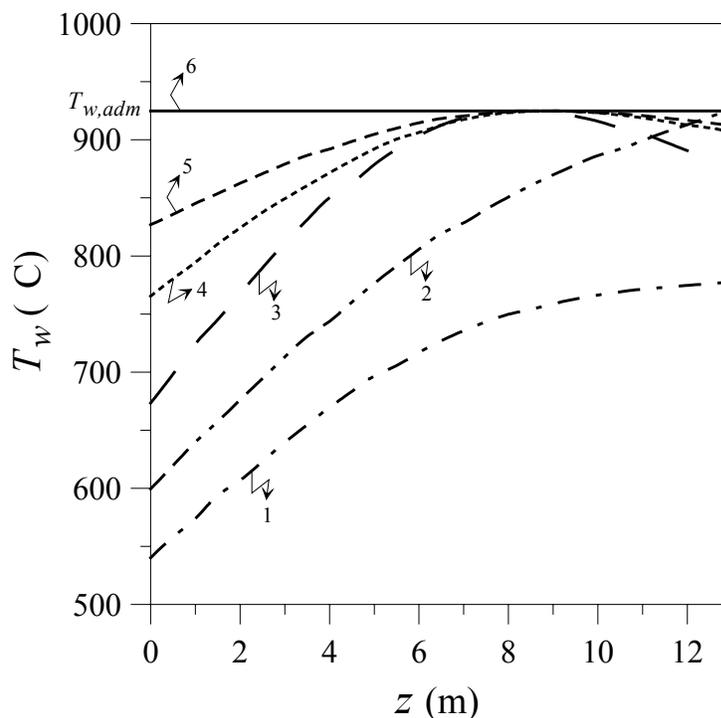


Figura 3-16: Perfiles axiales óptimos de temperatura de piel de tubo que maximizan la conversión de metano a la salida del reactor para los Q_{adm} de los puntos 1 a 6 señalados en la Figura 3-15.

Cuando el flujo calórico máximo admisible se establece en menores valores (puntos 3 a 5 de la Figura 3-15), Q_{adm} resulta una restricción activa al problema de optimización. La cantidad de calor disponible para entregar a la entrada del reactor queda limitada por Q_{adm} e inevitablemente la temperatura de pared de tubo en $z = 0$ m cae por debajo de $T_{w,adm}$ conduciendo a perfiles axiales de temperatura de piel de tubo con máximos (curvas 3 a 5 de la Figura 3-16). Estos máximos coinciden con $T_{w,adm}$ y se desplazan hacia la entrada del

reactor a medida que disminuye el valor de Q_{adm} . Las distribuciones óptimas de flujo calórico siguen siendo curvas decrecientes pero de menor pendiente y tal como se indica en la Tabla incluida en la Figura 3-17, el flujo calórico medio transferido disminuye con el valor de Q_{adm} , lo cual se refleja en la caída del valor óptimo de la conversión de metano (curvas 3 a 5 de la Figura 3-17).

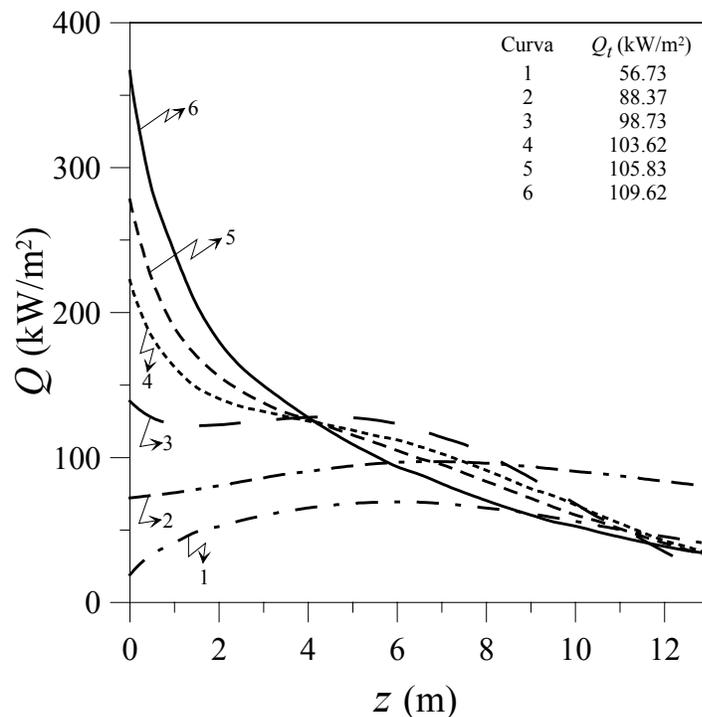


Figura 3-17: Perfiles axiales óptimos de flujo calórico que maximizan la conversión de metano a la salida del reactor para los Q_{adm} de los puntos 1 a 6 señalados en la Figura 3-15.

Cuando al flujo calórico máximo admisible se le imponen valores aún más estrictos pero similares a los encontrados en los reactores industriales, la restricción en T_w deja de ser activa. Las distribuciones óptimas de flujo calórico resultan ser relativamente menos abruptas y los correspondientes perfiles axiales de temperatura de piel de tubo son funciones crecientes (curvas 1 y 2 de las Figuras 3-17 y 3-16, respectivamente).

Los resultados de la optimización aquí planteada indican que cuanto mayor es el valor de Q_{adm} , mayor es el flujo calórico medio transferido y por lo tanto también la

conversión óptima de metano alcanzable. No obstante y como consecuencia de la restricción en T_w , la conversión de metano no podrá ser superior al 74.42% aún cuando se admitan valores de Q_{adm} mayores que aquel correspondiente al punto 6 de la Figura 3-15.

En concordancia con los resultados presentados en la Sección 3.3.1. y con aquellos reportados por Demicheli et al. (1983), cuando se desea que la velocidad de producción sea la máxima posible y se imponen límites relativamente altos al flujo calórico máximo admisible, una función decreciente parece ser la distribución de calor más eficiente a lo largo del tubo de reformado. Sin embargo, cuando el flujo calórico máximo admisible se restringe a valores del orden de los reportados en la literatura abierta para reformadores de gran escala, una distribución del calor más uniforme resulta ser una mejor alternativa.

3.4.4. Búsqueda del perfil axial de temperatura de piel de tubo óptimo que minimice la máxima temperatura de pared

Este nuevo problema de optimización se define como sigue:

$$\min_{T_w(z)} T_{w,\max} \quad (3-27)$$

$$s.t. \quad x_{CH_4}^L = x_{CH_4}^{req} \quad (3-28)$$

$$T_w(z) \leq T_{w,adm} \quad (3-29)$$

$$Q(z) \leq Q_{adm} \quad (3-30)$$

El perfil axial de temperatura de pared $T_w(z)$ se expresa según las ecuaciones (3-12) y (3-13) y las condiciones de la alimentación y geometría del reactor se presentan en la Tabla 3-1. Para la temperatura de piel de tubo máxima admisible ($T_{w,adm}$) se mantiene el valor de 925 °C.

En la Figura 3-18 se muestra la influencia del máximo flujo calórico local admisible sobre la mínima $T_{w,max}$, para un valor constante de conversión de metano requerida $x_{CH_4}^{req} = 61.7\%$. Aquí también se incluye la línea vertical punteada en $Q_{adm} = 150 \text{ kW/m}^2$ para delimitar la región de soluciones óptimas factibles en la práctica industrial ($Q_{adm} \leq 150 \text{ kW/m}^2$).

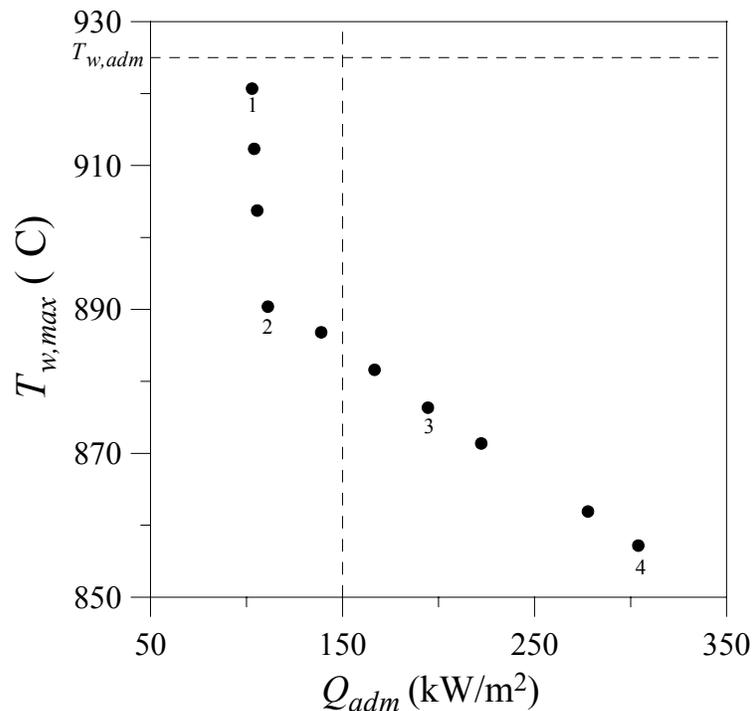


Figura 3-18: Influencia del flujo calórico máximo admisible sobre la mínima $T_{w,max}$ para $x_{CH_4}^{req} = 61.7\%$.

En las Figura 3-19 y 3-20 se grafican los perfiles axiales de temperatura de piel de tubo y flujo calórico correspondientes a las soluciones óptimas 1 a 4 de la Figura 3-18, respectivamente. Cuando al flujo calórico máximo admisible se le asigna un valor extremadamente alto (punto 4 de la Figura 3-18), Q_{adm} no actúa como restricción activa y las trayectorias óptimas de temperatura de pared de tubo y flujo calórico son equivalentes a las presentadas en el problema de máxima velocidad de producción. En efecto, la mínima

$T_{w,max}$ posible ($T_{w,max} = 857 \text{ }^\circ\text{C}$) para el nivel de conversión deseado ($x_{CH_4}^{req} = 61.7 \%$) se obtiene con una isoterma y un perfil axial de flujo calórico decreciente (curvas 4 de las Figuras 3-19 y 3-20). El perfil de temperatura de piel de tubo constante en el valor de mínima $T_{w,max}$ es el que permite alcanzar la conversión de metano requerida con el menor flujo calórico medio (menor consumo de combustible), (ver Tabla incluida en la Figura 3-20).

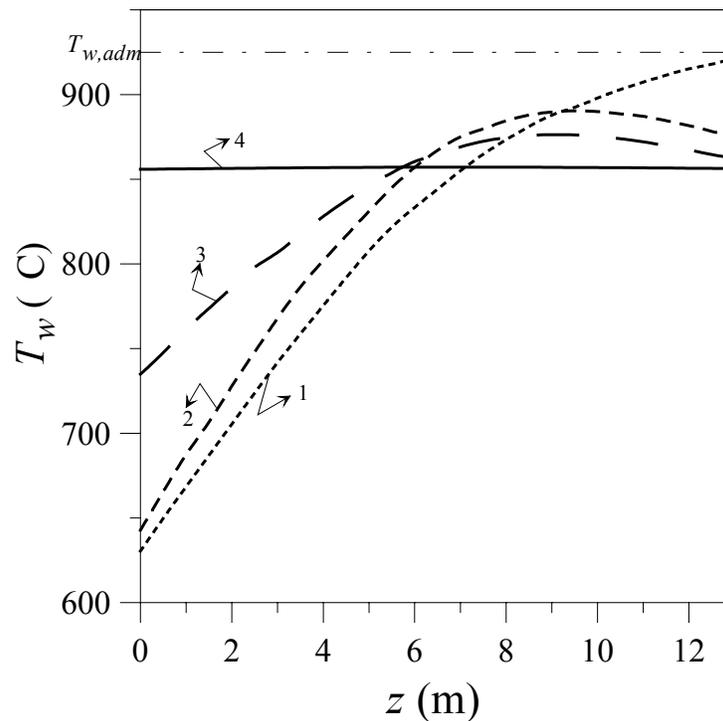


Figura 3-19: Perfiles axiales de temperatura de piel de tubo óptimos que minimizan $T_{w,max}$ para $x_{CH_4}^{req} = 61.7 \%$ y los Q_{adm} correspondientes a los puntos 1 a 4 indicados en la Figura 3-18.

A medida que se restringe el valor de Q_{adm} , las pendientes de las distribuciones de flujo calórico decrecientes disminuyen y las trayectorias óptimas de temperatura de piel de tubo se convierten en funciones con máximos (curvas 2 y 3 de las Figuras 3-19 y 3-20). Si los valores de Q_{adm} se limitan aún más, las distribuciones óptimas de flujo calórico tienden a ser más uniformes (con pequeños máximos) y los perfiles axiales de temperatura de

pared de tubo cambian de funciones con máximo a curvas crecientes (curvas 1 de las Figuras 3-19 y 3-20). Estos comportamientos de $T_w(z)$ y $Q(z)$ con Q_{adm} , son análogos a aquellos presentados en la Figura 3-16 y 3-17 para el problema de máxima conversión de metano.

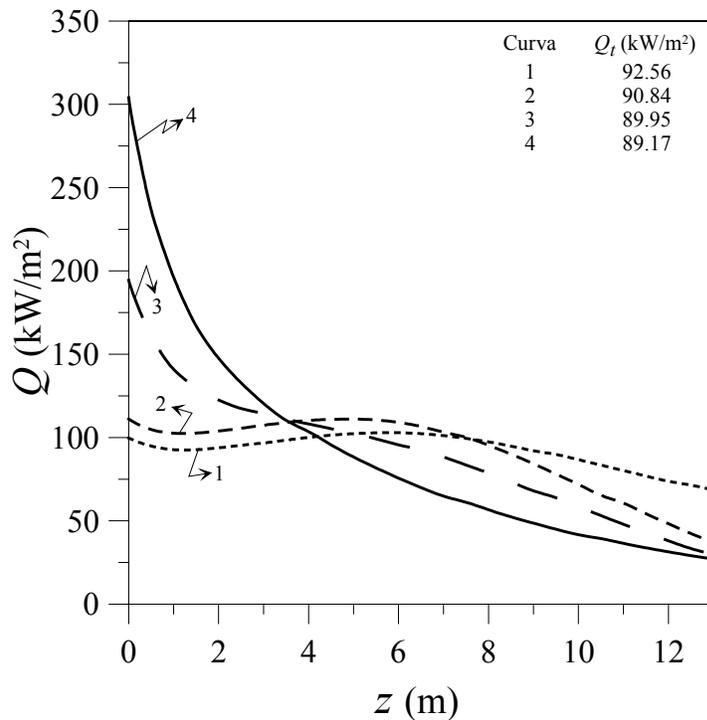


Figura 3-20: Perfiles axiales de flujo calórico óptimos que minimizan $T_{w,max}$ para $x_{CH_4}^{req} = 61.7\%$ y los Q_{adm} correspondientes a los puntos 1 a 4 indicados en la Figura 3-18.

Los resultados presentados en las Figuras 3-18 a 3-20 para $x_{CH_4}^{req} = 61.7\%$ indican que cuanto menor es el valor de Q_{adm} , mayor es el flujo calórico medio transferido y por lo tanto también la $T_{w,max}$. Como consecuencia de la restricción en T_w , la mínima $T_{w,max}$ no podrá ser superior a 925°C aunque se admitan Q_{adm} menores que aquel correspondiente al punto 1 de la Figura 3-18. No obstante, si se desea mantener la conversión de metano en 61.7% , las soluciones óptimas advierten que aún cuando se toleren $T_{w,max} > 925^\circ\text{C}$, los flujos calóricos máximos admisibles no podrán ser inferiores a $Q_{adm} = 102.9 \text{ kW/m}^2$. Este

valor mínimo de Q_{adm} se obtiene asumiendo un perfil axial de flujo calórico constante ($Q(z) = constante$) e iterando con el simulador y distintos $Q(z)$ hasta que $x_{CH_4}^L = x_{CH_4}^{req} = 61.7\%$.

En concordancia con los resultados presentados en la Sección 3.3.2., cuando se desea minimizar la máxima temperatura de pared de tubo con mínimo flujo calórico medio, una función de $Q(z)$ decreciente parece ser la distribución de calor más eficiente a lo largo del tubo de reformado. Sin embargo, esta solución conduce a flujos locales que pueden resultar excesivos, especialmente en la primera sección el tubo.

En la Figura 3-21 se presentan los valores óptimos de $T_{w,max}$ para un flujo calórico máximo admisible de 222.22 kW/m^2 y diferentes valores de la conversión de metano requerida ($x_{CH_4}^{req}$).

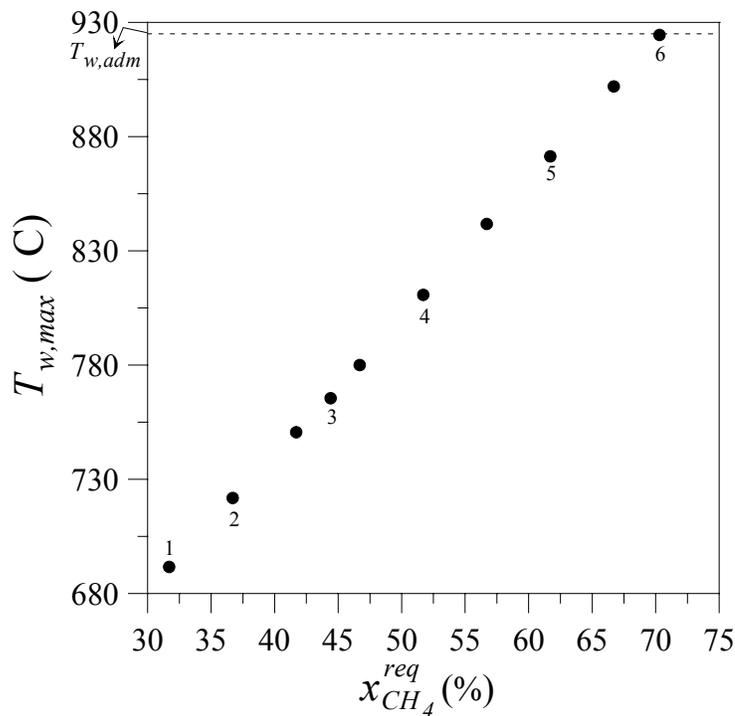


Figura 3-21: Valores óptimos de $T_{w,max}$ para $Q_{adm} = 222.22 \text{ kW/m}^2$ y distintos valores de $x_{CH_4}^{req}$.

Las Figuras 3-22 y 3-23 muestran los perfiles axiales de temperatura de piel de tubo y flujo calórico correspondientes a las soluciones óptimas 1 a 6 de la Figura 3-21, respectivamente. Como el flujo calórico máximo admisible seleccionado es considerablemente alto, cuando los niveles de conversión deseados son relativamente bajos (puntos 1 a 3 de la Figura 3-21) Q_{adm} no actúa como restricción activa y las trayectorias óptimas de temperatura de pared de tubo y flujo calórico son semejantes a las del punto 4 de la Figura 3-18 (problema de mínima $T_{w,max}$ para $x_{CH_4}^{req} = 61.7\%$ y $Q_{adm} = 333.33 \text{ kW/m}^2$). En efecto, para un dada $x_{CH_4}^{req}$ la mínima $T_{w,max}$ posible se obtiene con una isoterma y una distribución de flujo calórico decreciente (curva 1 de las Figuras 3-22 y 3-23). A medida que se aumenta el valor de $x_{CH_4}^{req}$ estos perfiles se desplazan paralelamente hacia valores cada vez más altos hasta que la restricción en $Q(z)$ resulta activa en la entrada del reactor (curvas 2 y 3 de las Figuras 3-22 y 3-23).

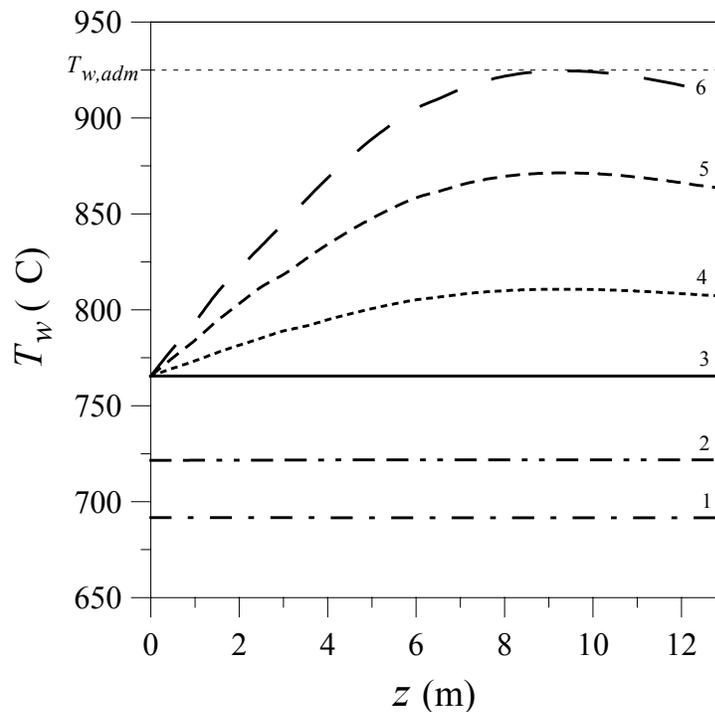


Figura 3-22: Perfiles axiales de temperatura de piel de tubo óptimos que minimizan $T_{w,max}$ para $Q_{adm} = 222.22 \text{ kW/m}^2$ y los $x_{CH_4}^{req}$ correspondientes a los puntos 1 a 6 indicados en la Figura 3-21.

Para obtener mayores conversiones de metano, es necesario suministrar flujos calóricos medios más elevados (ver Tabla incluida en la Figura 3-23). Como a la entrada del tubo de reformado el flujo calórico coincide con el máximo admisible, la cantidad de calor transferido debe ser incrementada hacia la salida del reactor. En consecuencia, las distribuciones más eficientes de flujo calórico siguen siendo perfiles decrecientes pero de menor pendiente y las trayectorias óptimas de temperatura de piel de tubo cambian de isothermas a funciones con máximo en la segunda mitad del reactor (curvas 4 a 6 de las Figuras 3-22 y 3-23). Para $x_{CH_4}^{req} = 70.3\%$ (punto 6), el valor máximo de temperatura de pared de tubo coincide con el máximo admisible ($T_{w,adm} = 925\text{ °C}$). Para $x_{CH_4}^{req} > 70.3\%$, el problema de optimización no tendría solución factible, pues se violaría alguna de las dos restricciones impuesta ($T_{w,adm}$ ó Q_{adm}).

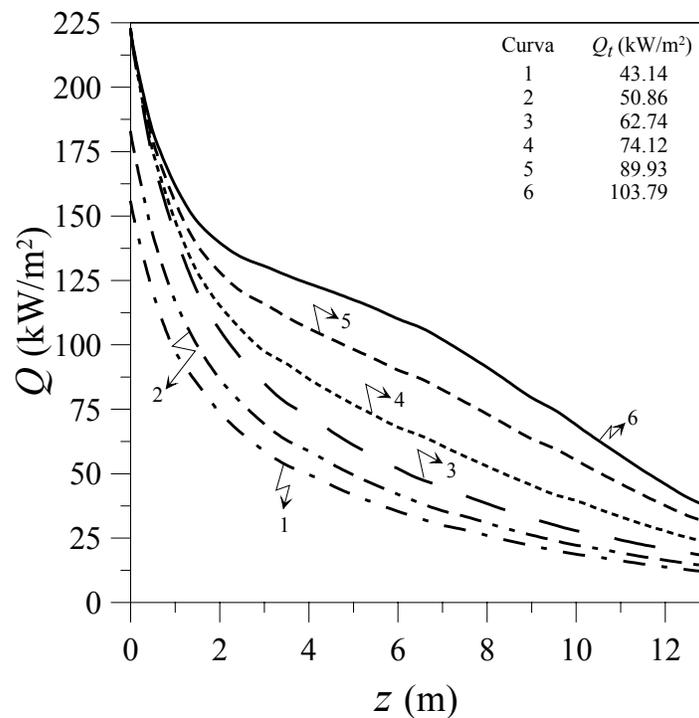


Figura 3-23: Perfiles axiales de flujo calórico óptimos que minimizan $T_{w,max}$ para $Q_{adm} = 222.22$ kW/m² y los valores de $x_{CH_4}^{req}$ correspondientes a los puntos 1 a 6 indicados en la Figura 3-21.

3.5. Conclusiones

Cuando se desea que la velocidad de producción sea la máxima posible y se imponen límites considerablemente altos al flujo calórico máximo admisible, una función decreciente parece ser la distribución de calor más eficiente a lo largo del tubo de reformado. Sin embargo, cuando el flujo calórico máximo admisible se restringe a valores del orden de los reportados en la literatura para reformadores industriales, una distribución más uniforme del calor resulta ser más efectiva.

Para aquellas operaciones en las que la conversión del reactor (es decir, la fuga de metano) debe mantenerse en un valor especificado, la manipulación del perfil de flujo calórico puede reducir sustancialmente la máxima temperatura de piel de tubo permitiendo una extensión importante en la vida útil del tubo. Cuando al flujo calórico máximo admisible se le asigna un valor extremadamente alto, la trayectoria óptima de temperatura de pared de tubo es una isoterma (punto 4 de la Figura 3-19). A medida que se restringe el valor de Q_{adm} , el perfil axial óptimo de temperatura de piel de tubo se convierte en una función con máximo en la segunda mitad del reactor o incluso monótonamente creciente.

Con respecto a los diseños existentes, las soluciones óptimas obtenidas para $T_w(z)$ están más próximas a los perfiles axiales de temperatura de pared reportados para los reformadores de fuego lateral que a los de fuego superior.

La incorporación de la restricción en el flujo calórico máximo conduce a operaciones más seguras, ya que independientemente del valor asignado al flujo calórico máximo admisible, los máximos en temperatura de piel de tubo se obtienen en posiciones axiales donde los flujos calóricos no son máximos.

Aunque la reproducción de los perfiles óptimos de flujo calórico puede no ser exacta en la práctica industrial, el conocimiento de sus formas ofrece información interesante para

mejorar la performance de unidades existentes. La posibilidad de implementar distribuciones de flujo calórico próximas a las óptimas, parece ser más fácil de alcanzar en reformadores de fuego lateral por medio de un adecuado ajuste del consumo de combustible en las distintas filas de quemadores. Para poder hacer uso de los resultados de la optimización cuando no se dispone de un modelo matemático confiable para la cámara radiante del horno, se requeriría un procedimiento de ajuste de los quemadores por prueba y error. Para alcanzar el perfil de temperatura de piel de tubo deseado (óptimo), se necesitarían medidas precisas de temperaturas de pared de tubo tomadas en diferentes posiciones a lo largo del reactor.

4. ANÁLISIS BIDIMENSIONAL DE REFORMADORES PRIMARIOS INDUSTRIALES

4.1. Introducción

Como consecuencia del elevado ingreso de calor a través de las paredes de los tubos del reformador primario y de la fuerte endotermicidad de las reacciones de reformado, los tubos catalíticos suelen estar expuestos a significativos gradientes de temperatura, tanto en la dirección axial como radial (Rostrup-Nielsen, 1984a). Gradientes axiales de temperatura de aproximadamente 200 a 270 °C fueron reportados para diseños de fuego lateral (Xu y Froment, 1989b; Quinta Ferreira et al., 1992; Rajesh et al., 2000). Respecto a los gradientes radiales, para un reformador de fuego lateral escala piloto, diferencias de temperatura entre la pared interna y el eje central del tubo de hasta 80 °C fueron medidas (Rostrup-Nielsen et al., 1988). Estas pronunciadas variaciones radiales de temperatura afectan tanto las velocidades de reacción como la capacidad del reactor. Por lo tanto, deberían estar cuantificadas mediante un modelo bidimensional. El modelo unidimensional es adecuado para estudiar aquellos reactores de reformador de metano con vapor que operan en condiciones no críticas. Sin embargo, no es suficiente para modelar a los reformadores que operan muy exigidos o cerca de los límites de formación de carbón. En estas situaciones, en las que se requiere un análisis detallado de los fenómenos locales, el modelo bidimensional resulta indispensable.

Modelos bidimensionales pseudohomogéneos fueron utilizados para simular la operación de reformadores con vapor en estado estacionario (Rostrup-Nielsen et al., 1988)

y no estacionario (Kvamsdal et al., 1999). Sin embargo, aún cuando estos modelos estén basados en expresiones analíticas aproximadas confiables para predecir las fuertes limitaciones difusionales comúnmente encontradas en los reformadores primarios industriales, dichas expresiones sólo serán válidas en el rango de condiciones operativas en que fueron determinadas y por consiguiente los modelos pseudohomogéneos resultarán apropiados únicamente para estudiar aquellos reactores que operen dentro de ese rango de condiciones. Quinta Ferreira et al. (1992) resolvieron un modelo heterogéneo bidimensional para simular un reformador de metano con vapor con un catalizador de poros grandes, considerando en forma rigurosa las fuertes restricciones internas a la transferencia de masa. No obstante, para representar a las reacciones de reformado adoptaron una reacción única de primer orden, por lo cual obtuvieron una ecuación de difusión-reacción con solución analítica simple. Actualmente, en la literatura abierta hay disponibles cinéticas más precisas para representar a las reacciones de reformado, en particular las expresiones de tipo Langmuir-Hinshlewood (Houghen-Watson) desarrolladas por Xu y Froment (1989a).

En este Capítulo se analizará la operación en estado estacionario de un reformador primario de gran escala mediante un modelo heterogéneo bidimensional que contabiliza en forma rigurosa las fuertes limitaciones difusionales en la partícula de catalizador para cada posición axial y radial en el reactor y considera la cinética reportada por Xu y Froment (1989a). En las secciones que siguen se presentarán las hipótesis simplificadoras a las cuales está sujeto el modelo adoptado, las ecuaciones que lo conforman, la solución numérica de las mismas y las condiciones operativas, parámetros físico-químicos y de diseño necesarios para la simulación. Además, se mostrarán resultados de la simulación con el sólo fin de validar el modelo matemático planteado. Particularmente, se estudiarán

en detalle los perfiles radiales de las velocidades de reacción y de los factores de efectividad. Asimismo, el modelo bidimensional se utilizará para: a) comparar la operación de estado estacionario de dos reformadores industriales típicos (diseños de fuego superior y lateral), b) analizar la influencia del diámetro del tubo de reformado sobre la performance del reactor, c) estudiar la conveniencia de usar diferentes distribuciones de actividad catalítica con el propósito de reducir simultáneamente la máxima temperatura de pared de tubo y la masa de catalizador fresco o de mayor actividad.

Parte de los resultados incluidos en este Capítulo han sido publicados en *Chemical Engineering Journal* (Pedrera et al., 2003).

4.2. Modelo matemático heterogéneo bidimensional

El modelo heterogéneo bidimensional seleccionado, que cuantifica estrictamente las restricciones difusionales dentro de la partícula de catalizador, está sujeto a la validez de las siguientes hipótesis simplificadoras:

- El sistema se encuentra en condiciones de estado estacionario.
- La performance de un tubo de reformado es representativa de cualquier otro tubo del horno (ver Sección 2.5.1.).
- La mezcla de reacción se comporta como un gas ideal (ver Sección 2.5.1.).
- Todos los hidrocarburos más pesados que el metano presentes en la alimentación, se craquean instantáneamente a CH_4 , CO_2 , H_2 y CO y por consiguiente el sistema se describe por las reacciones (2-1), (2-2) y (2-3) presentadas en la Sección 2.2.
- Los fenómenos de dispersión axial de masa y calor y las resistencias externas a la transferencia de masa y calor se consideran despreciables (ver Secciones 2.5.1. y 2.6.3.).
- La partícula catalítica es isotérmica (ver Sección 2.5.1.).

A continuación se presentan los balances de masa, energía y cantidad de movimiento que, a partir de las hipótesis mencionadas, conforman el modelo adoptado para describir a la unidad de reformado representada esquemáticamente en la Figura 2-5.

Fase gas

Balances de masa

$$\frac{\partial x_{CH_4}}{\partial z} = \frac{D_{er} \rho_g}{G} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial x_{CH_4}}{\partial r} + \frac{\partial^2 x_{CH_4}}{\partial r^2} \right] + \frac{\rho_B M}{G y_{CH_4}^0} (r_1^s \eta_1 + r_3^s \eta_3) \quad (4-1)$$

$$\frac{\partial x_{CO_2}}{\partial z} = \frac{D_{er} \rho_g}{G} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial x_{CO_2}}{\partial r} + \frac{\partial^2 x_{CO_2}}{\partial r^2} \right] + \frac{\rho_B M}{G y_{CH_4}^0} (r_2^s \eta_2 + r_3^s \eta_3) \quad (4-2)$$

Balace de energía

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{M}{G \sum_{k=1}^7 y_k C p_k} \left[\lambda_{er} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) + \rho_B \left(\sum_{i=1}^3 (-\Delta H r_i) r_i^s \eta_i \right) \right] \quad (4-3)$$

Balace de cantidad de movimiento

$$\frac{dp_t}{dz} = - \frac{f \rho_g u_s^2}{g d_p} \quad (4-4)$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales se completa con las siguientes condiciones de borde:

$$\text{en } z = 0: \quad x_{CH_4} = x_{CO_2} = 0; \quad T = T^0; \quad p_t = p_t^0 \quad (4-5)$$

$$\text{en } r = 0: \quad \frac{\partial x_{CH_4}}{\partial r} = \frac{\partial x_{CO_2}}{\partial r} = 0 \quad (4-6)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (4-7)$$

$$\text{en } r = \frac{d_{ii}}{2} : \frac{\partial x_{CH_4}}{\partial r} = \frac{\partial x_{CO_2}}{\partial r} = 0 \quad (4-8)$$

$$\lambda_{er} \frac{\partial T}{\partial r} = U(T_w - T_{r=d_n/2}) = Q \quad (4-9)$$

donde el coeficiente global de transferencia de calor U se calcula:

$$\frac{1}{U} = \frac{d_{ii}}{2 \lambda_t} \ln \left(\frac{d_{ie}}{d_{ii}} \right) + \frac{1}{\alpha_w} \quad (4-10)$$

Como se indica en la Sección 2.5.2., para poder resolver el balance de energía de la fase gas se deben especificar el flujo calórico (Q) o la temperatura de piel de tubo (T_w) a lo largo del reactor. Para un dado perfil axial de flujo calórico el correspondiente perfil de temperatura de piel de tubo se calcula a través de la ecuación (4-9) ó viceversa.

Para las expresiones de velocidad de reacción r_1 , r_2 y r_3 se utilizan el modelo de reacción y los parámetros cinéticos propuestos por Xu y Froment (1989a) (ver Sección 2.2.).

El coeficiente de transferencia de calor de la pared (α_w) y la conductividad térmica efectiva radial (λ_{er}) se estiman a partir de las correlaciones reportadas por Dixon y Creswell (1979) y Dixon et al. (1984). La difusividad efectiva radial (D_{er}) se calcula por medio de las expresiones dadas por Froment y Hofmann (1987). El detalle de todas estas fórmulas se incluye en el Apéndice A, junto con las propiedades termodinámicas de la mezcla gaseosa y ciertos parámetros fisico-químicos, como el calor de reacción, utilizados en la simulación del reformador.

La ecuación de momento del modelo bidimensional coincide con la del modelo unidimensional (ecuación 2-31) ya que se considera que la distribución de presión en cualquier sección transversal del lecho catalítico de reformado es uniforme. En consecuencia el factor de fricción (f) y el diámetro equivalente de partícula (d_p) se calculan siguiendo los lineamientos descritos en la Sección 2.5.2.

Partícula Catalítica

Las ecuaciones de continuidad y condiciones de borde que gobiernan el comportamiento dentro de la partícula de catalizador equivalente esquematizada en la Figura 2-4, son idénticas a las del modelo unidimensional presentadas en la Sección 2.5.2.

$$D_{CH_4}^e \frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{dp_{s,CH_4}}{d\xi} \right) = RT [r_1(p_{s,k}) + r_3(p_{s,k})] \rho_p \quad (4-11)$$

$$D_{CO_2}^e \frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{dp_{s,CO_2}}{d\xi} \right) = -RT [r_2(p_{s,k}) + r_3(p_{s,k})] \rho_p \quad (4-12)$$

Para resolver estas ecuaciones se deben considerar las siguientes condiciones de borde:

$$\text{en } \xi = \xi_{in} : \quad p_{s,CH_4} = p_{CH_4}, \quad p_{s,CO_2} = p_{CO_2} \quad (4-13)$$

$$\text{en } \xi = \xi_{eq} : \quad \frac{dp_{s,CH_4}}{d\xi} = \frac{dp_{s,CO_2}}{d\xi} = 0 \quad (4-14)$$

Para el cálculo de las difusividades efectivas (D_k^e), cuyo detalle se presenta en el Apéndice A, se adoptan las expresiones propuestas por Xu y Froment (1989b).

4.3. Solución numérica del modelo matemático planteado

Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales parciales que describe la fase gas, la coordenada radial del reactor se discretiza por medio de diferencias finitas centrales de segundo orden, usando 25 puntos de colocación. El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias resultante se integra a lo largo de la coordenada axial utilizando una rutina de Gear.

El procedimiento de discretización de las ecuaciones diferenciales que representan el comportamiento en la partícula de catalizador y la resolución numérica de las ecuaciones

algebraicas resultantes son análogos a los detallados en la Sección 2.6.1. Sin embargo, en este caso la partícula se resuelve no sólo en 1000 puntos axiales, sino también en 25 puntos radiales para cada posición axial. Una vez calculados los perfiles de presión parcial para todos los componentes dentro de la partícula de catalizador, los factores de efectividad para las reacciones (2-1) a (2-3) se evalúan según la ecuación (2-42).

4.4. Análisis bidimensional de los reformadores primarios industriales

El modelo heterogéneo bidimensional presentado en la Sección 4.2. permite predecir los perfiles radiales y axiales de temperatura y composición del gas de proceso y los gradientes de concentración dentro de la partícula de catalizador. El modelo bidimensional (2D) propuesto se utiliza en primera instancia para simular reformadores de fuego lateral y superior. Las condiciones operativas seleccionadas, correspondientes a unidades de gran escala, se resumen en la Tabla 4-1.

En la Figura 4-1 se muestran los perfiles axiales de temperatura de pared de tubo asumidos para ambos diseños. Estos perfiles fueron reportados por Dybkjaer (1995) y se basan en datos medidos en reformadores industriales de fuego lateral y superior. En la Figura 4-1, también se incluyen la temperatura media radial del gas (\bar{T}) y la temperatura del gas de proceso que se obtiene a partir del modelo unidimensional equivalente (T_{1D}), descrito en la Sección 2.5.2. El modelo unidimensional (1D) se resuelve considerando los mismos perfiles axiales de temperatura de piel de tubo (ver curvas de $T_w(z)$ en la Figura 4-1). Aunque el modelo unidimensional equivalente subestima en estos casos la temperatura de gas (en a lo sumo 12 y 15 °C, para los diseños de fuego lateral y superior

respectivamente) y la conversión de metano de salida, es capaz de seguir adecuadamente el perfil axial de temperatura media radial del gas.

Tabla 4-1: Condiciones operativas y dimensiones del catalizador y del tubo catalítico utilizados para simular mediante el modelo 2D reformadores primarios de gran escala.

Parámetro	Especificación
<i>Tubos de reformado</i>	
Longitud caliente del tubo de reformado, L	13 m _r
Diámetro interno del tubo de reformado, d_{i1}	0.1256 m _r
Diámetro externo del tubo de reformado, d_{e1}	0.152 m _r
Área transversal del tubo, A_t	0.01234 m _r ²
Densidad del lecho catalítico, ρ_B	1016.4 kg _{cat} /m _r ³
Porosidad del lecho catalítico, ε_B	0.49 m _r ³ /m _r ³
Flujo calórico medio por unidad de área, Q_t	73.09 kW/m _r ²
<i>Catalizador</i>	
Densidad de la partícula, ρ_p	1990.6 kg _{cat} /m _{cat} ³
Radio externo de la partícula equivalente, ξ_{eq}	0.002585 m _{cat}
Radio interno de la partícula equivalente, ξ_{in}	0.00158 m _{cat}
<i>Condiciones de entrada por tubo</i>	
Caudal de la alimentación, F_t^0	44.06 kmol/h
Temperatura, T^0	550 °C
Presión total, p_t^0	38.7 bar
<i>Composición de la alimentación</i>	
Fracción molar de hidrógeno, $y_{H_2}^0$	2.796 %
Fracción molar de monóxido de carbono, y_{CO}^0	0.768 %
Fracción molar de dióxido de carbono, $y_{CO_2}^0$	0.157 %
Fracción molar de metano, $y_{CH_4}^0$	22.78 %
Fracción molar de vapor, $y_{H_2O}^0$	72.79 %
Fracción molar de inertes, $y_{inertes}^0$	0.7029 %

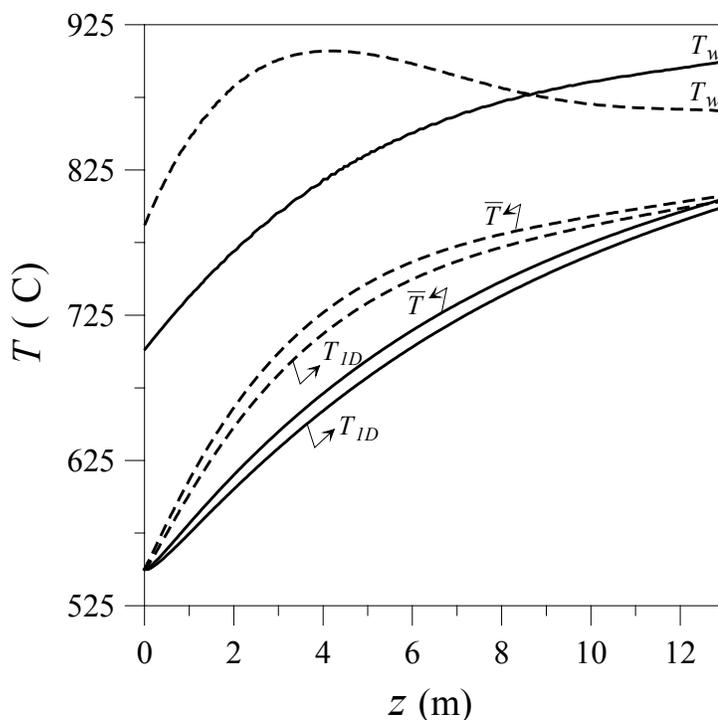


Figura 4-1: Perfiles axiales de temperatura de piel de tubo (T_w), temperatura media radial (\bar{T}) y temperatura del gas de proceso predicha por el modelo 1D (T_{1D}), para reformadores de fuego superior (líneas discontinuas) y lateral (líneas continuas).

En las Figuras 4-2 y 4-3 se presentan los gradientes radiales de temperatura en tres posiciones axiales diferentes del tubo catalítico para los diseños de fuego lateral y superior, respectivamente. Los valores de temperatura media radial también se indican en las Figuras 4-2 y 4-3. Tal como fue reportado (por ejemplo, por Rostrup-Nielsen, 1984a), los gradientes radiales de temperatura ($T_{r=d_{ii}/2} - T_{r=0}$) son significativos a lo largo de todo el reactor. Como consecuencia de los altos flujos calóricos transferidos a los tubos de reformado cerca de la entrada del reactor, el diseño de fuego superior presenta gradientes radiales de temperatura más importantes que la unidad de fuego lateral hasta aproximadamente $z = 6.5$ m. Para ambos diseños, los gradientes radiales de temperatura tienden a decrecer hacia la salida del reactor debido a los menores flujos calóricos locales y a las menores velocidades de las reacciones de reformado.

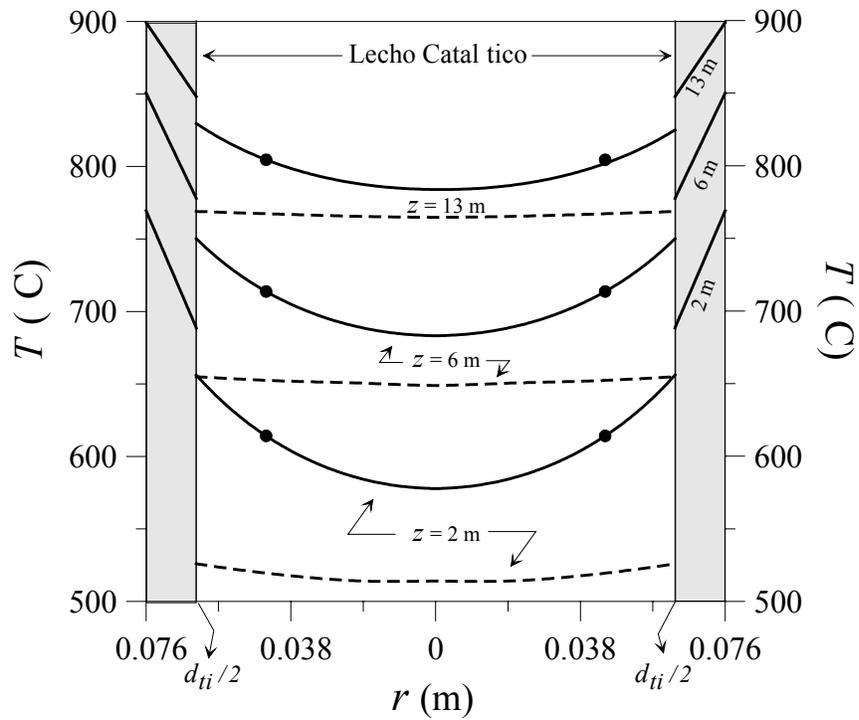


Figura 4-2: Diseño de fuego lateral. Gradientes radiales de temperatura en el tubo catalítico, para tres posiciones axiales diferentes. Líneas continuas: temperaturas de pared y gas, línea discontinua: temperaturas de equilibrio (T_{eq}) y \bullet : temperatura media radial.

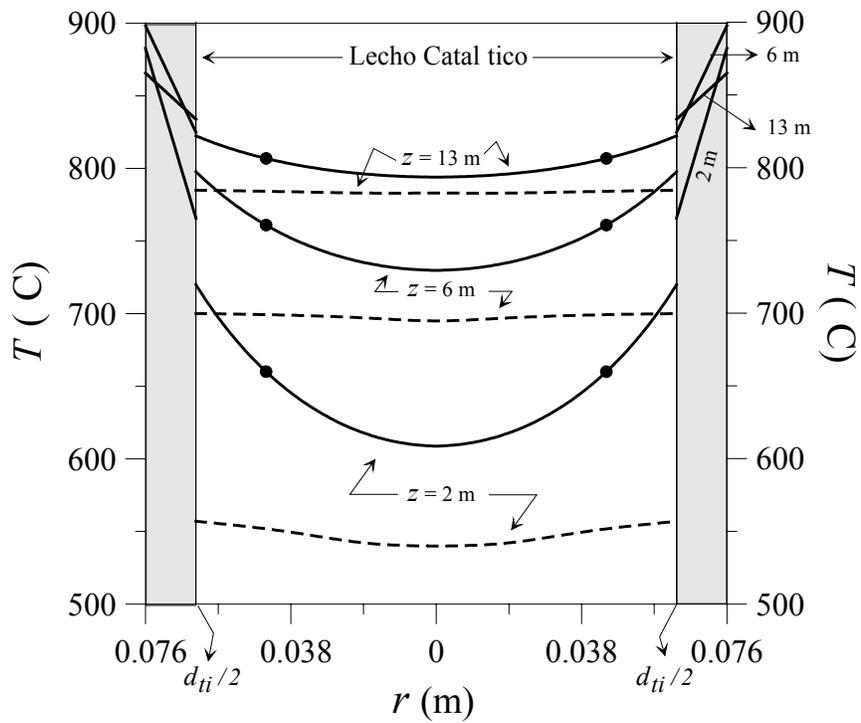


Figura 4-3: Diseño de fuego superior. Gradientes radiales de temperatura en el tubo catalítico, para tres posiciones axiales diferentes. Líneas continuas: temperaturas de pared y gas, línea discontinua: temperaturas de equilibrio (T_{eq}) y \bullet : temperatura media radial.

Las Figuras 4-2 y 4-3 también incluyen las correspondientes curvas de temperaturas de equilibrio (T_{eq}). El valor de T_{eq} es la temperatura necesaria para alcanzar el mismo nivel de conversión de metano que aquel que predice el modelo 2D para cada posición axial y radial, si se asumen condiciones de equilibrio. Los gradientes radiales para T_{eq} son relativamente bajos, pero tienden a ser mayores cerca de la entrada del reactor.

Debido al importante fenómeno de mezclado radial de masa (altos caudales) y en concordancia con Rostrup-Nielsen (1993a), los gradientes radiales de concentración predichos por el modelo 2D propuesto son relativamente suaves para todas las especies químicas (ver Figura 4-4).

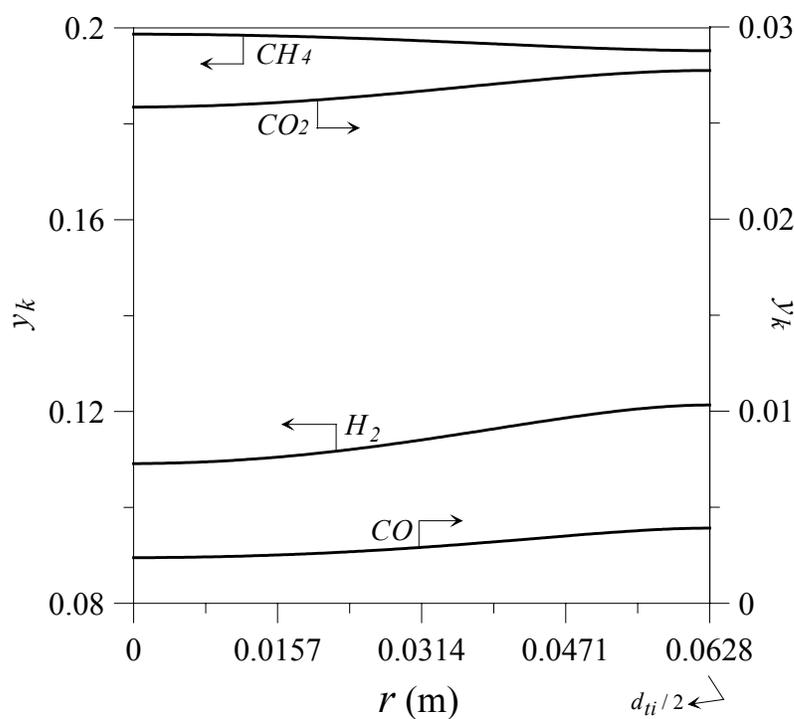


Figura 4-4: Gradientes radiales de las fracciones molares de CH_4 , H_2 , CO y CO_2 en el tubo catalítico para la posición axial $z = 2$ m.

Sin embargo, las pequeñas variaciones radiales de composición calculadas tienden a ser mayores cerca de la entrada del reactor, conduciendo a diferencias en T_{eq} entre la pared y el centro del tubo de alrededor de 20 y 28 °C para los diseños de fuego lateral y superior,

respectivamente. Una mayor aproximación al equilibrio ($T-T_{eq}$) se observa a medida que se avanza hacia la salida del reactor y esta aproximación es máxima en el centro del tubo. En $z = 13$ m (a la salida del tubo) las temperaturas medias radiales para ambos diseños son similares (Figura 4-1), no obstante la aproximación al equilibrio es mayor en el caso del reformador de fuego superior y por lo tanto se obtiene un nivel de conversión de metano más alto ($x_{CH_4}^{sup} = 56.8\%$, $x_{CH_4}^{lat} = 52.6\%$). Esto está en concordancia con el mayor nivel térmico medio observado en la Figura 4-1 para el diseño de fuego superior. Sin embargo, la mejora en las velocidades de producción que se alcanzan utilizando un horno de fuego superior pueden verse balanceadas por la mayor tensión mecánica a la que se encuentra sometido el tubo de reformado debido a la presencia de mayores flujos calóricos en posiciones axiales para las cuales las temperaturas de piel de tubo son relativamente altas (por ejemplo, $z = 2$ m). Para ambos diseños, la lejanía a las condiciones de equilibrio cerca de la pared indica que la operación del reformador puede ser optimizada en el sentido radial.

La forma del perfil radial de temperatura y las diferencias $T_{r=d_{ti}/2} - T_{r=0}$ calculadas para el diseño de fuego lateral a lo largo de toda la longitud del reactor, son similares a aquellas medidas en un mono tubo de una planta piloto, reportadas por Rostrup-Nielsen (1984a). Mas aún, las aproximaciones al equilibrio radiales $[T(r)-T_{eq}(r)]$ están en buen acuerdo con los datos presentados por Rostrup-Nielsen et al., (1988). Los resultados obtenidos con el modelo 2D indican una buena capacidad del modelo para seguir las tendencias observadas experimentalmente de las principales variables operativas.

El modelo heterogéneo bidimensional presentado en la Sección 4.2. permite además investigar las velocidades de reacción de metano, los factores de efectividad y los gradientes de composición dentro de la partícula de catalizador, a lo largo de la coordenada

radial del reactor. Para el diseño de fuego lateral, la velocidad de reacción de metano observada ($r_{CH_4}^{obs} = \eta_1 r_1 + \eta_3 r_3$) muestra una variación importante a lo largo de la coordenada radial (ver Figura 4-5). Básicamente, las velocidades de reacción de metano siguen la tendencia exhibida por el perfil radial de temperatura debido a que los perfiles radiales de composición son relativamente planos. Es importante notar que los valores de $r_{CH_4}^{obs}$ en el centro del tubo son aproximadamente la mitad de la velocidad de reacción observada media radial $\bar{r}_{CH_4}^{obs}$. En consecuencia, el aprovechamiento de la porción de catalizador localizada cerca del eje central del tubo es pobre. Este comportamiento, descrito para $z = 6$ m (Figura 4-5), también fue encontrado para las demás posiciones axiales. El significativo descenso en la velocidad de reacción observada hacia el centro del tubo ocurre a pesar del incremento en los factores de efectividad η_1 y η_3 (Figura 4-5).

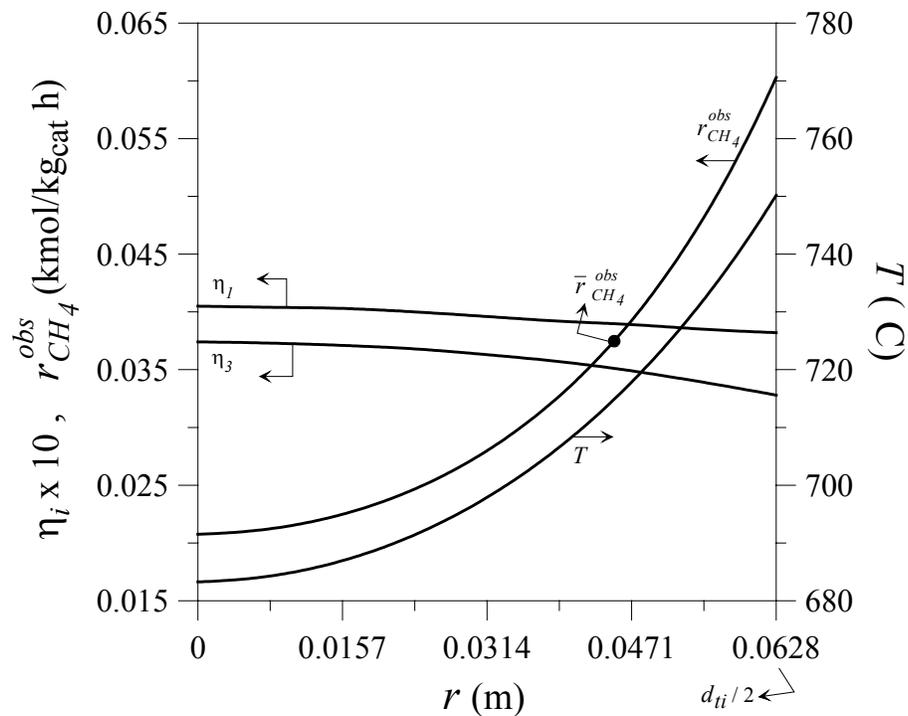


Figura 4-5: Perfiles radiales de la velocidad de reacción de metano observada, de los factores de efectividad de las reacciones (2-1) y (2-3), y de la temperatura del gas de proceso. Posición axial $z = 6$ m.

Los gradientes radiales de temperatura conducen a otro fenómeno interesante, la inversión de la reacción de desplazamiento de gas de agua (2-2) a lo largo de la dirección radial del tubo catalítico. En la Figura 4-6 se muestra la curva de la velocidad de reacción sobre la superficie del catalizador r_2^s en la posición axial $z = 6$ m. Cerca de la pared del tubo, r_2^s cambia de valores positivos a negativos. En consecuencia, el factor de efectividad η_2 presenta una discontinuidad en la cota radial donde $r_2^s = 0$. Xu y Froment (1989b); Elnashaie et al., (1992a y b), entre otros, reportaron un comportamiento análogo a lo largo de la coordenada axial del reactor, sin embargo la inversión en la dirección radial solo fue reportada por Pedernera et al., (2003).

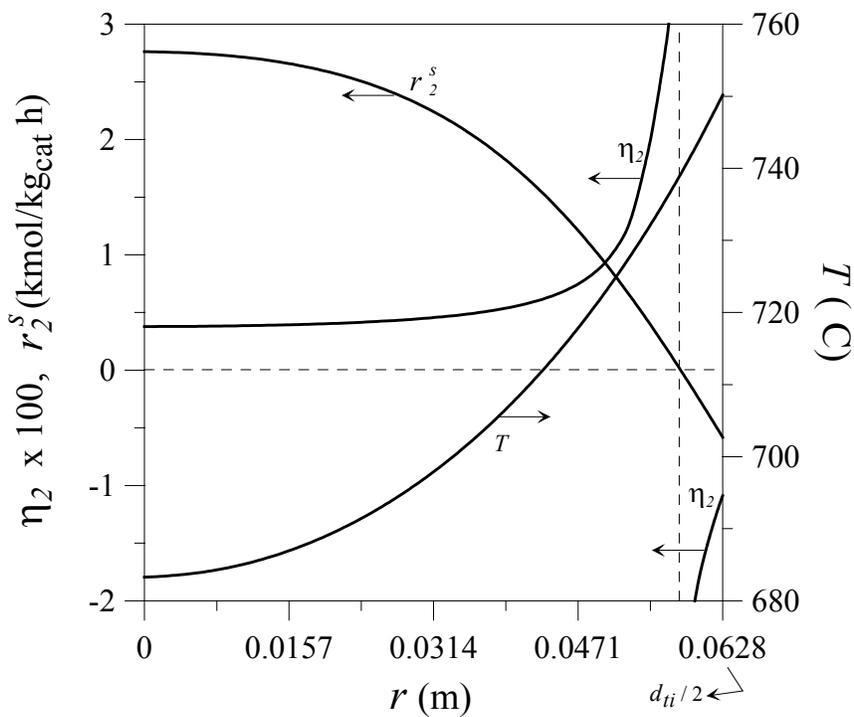


Figura 4-6: Perfiles radiales de la velocidad de reacción intrínseca sobre la superficie del catalizador y del factor de efectividad para la reacción (2-2), y de la temperatura del gas de proceso. Posición axial $z = 6$ m.

La inversión de la reacción (2-2) en la coordenada radial ocurre para $z \geq 5.2$ m. Para la posición axial $z = 5.2$ m, la discontinuidad en el factor de efectividad tiene lugar muy

cerca de la pared del reactor. No obstante, a medida que la temperatura del gas media radial aumenta a lo largo de la coordenada axial, la localización de la discontinuidad se desplaza hacia posiciones radiales más próximas al centro del tubo (por ejemplo, a la salida del reactor, la inversión de la reacción (2-2) se produce en $r = d_{ti} / 4 = 0.0314$ m).

Debido a los fuertes gradientes radiales de temperatura en el tubo de reformado, el comportamiento de las partículas de catalizador es diferente en cada posición radial. En las Figuras 4-7 y 4-8, se muestran los perfiles de velocidad de reacción de metano ($r_{CH_4} = r_1 + r_3$) y de presión parcial de metano (p_{s,CH_4}) dentro de la partícula de catalizador para tres posiciones radiales distintas, respectivamente. En todos los casos, la reacción ocurre en una zona estrecha cercana a la superficie del catalizador, sólo alrededor del 2.5% de la profundidad total de la partícula de catalizador equivalente se usa para la reacción. Para las condiciones seleccionadas, el gas de proceso alcanza prácticamente condiciones de equilibrio químico para $\xi^* > 0.025$ (Figuras 4-7 y 4-8). A medida que se incrementa la posición radial en el reactor (r) hacia la pared del tubo, la temperatura y en consecuencia la velocidad de reacción sobre la superficie del catalizador también aumentan. Además, los cambios de r_{CH_4} dentro de la partícula son más abruptos (Figura 4-7). Asociado a lo anterior, las caídas en la presión parcial de metano dentro de la partícula son mayores cerca de la pared del tubo (Figura 4-8). Los perfiles internos de composición del gas dependen de la posición radial del tubo en la que se ubica la partícula de catalizador. A pesar de ello, para todas las posiciones axiales y radiales en el reactor, se observa un uso deficiente de la partícula de catalizador.

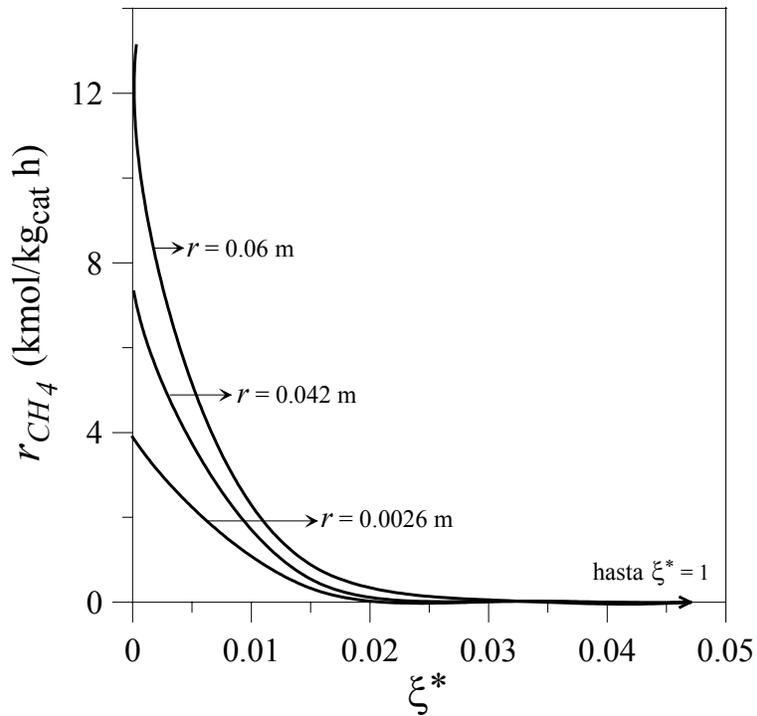


Figura 4-7: Perfiles de la velocidad de reacción de metano ($r_{CH_4} = r_1 + r_3$) dentro de la partícula de catalizador, para tres posiciones radiales en el tubo de reformado y la posición axial $z = 6$ m. Radio interno del tubo = $d_{ii}/2 = 0.0628$ m.

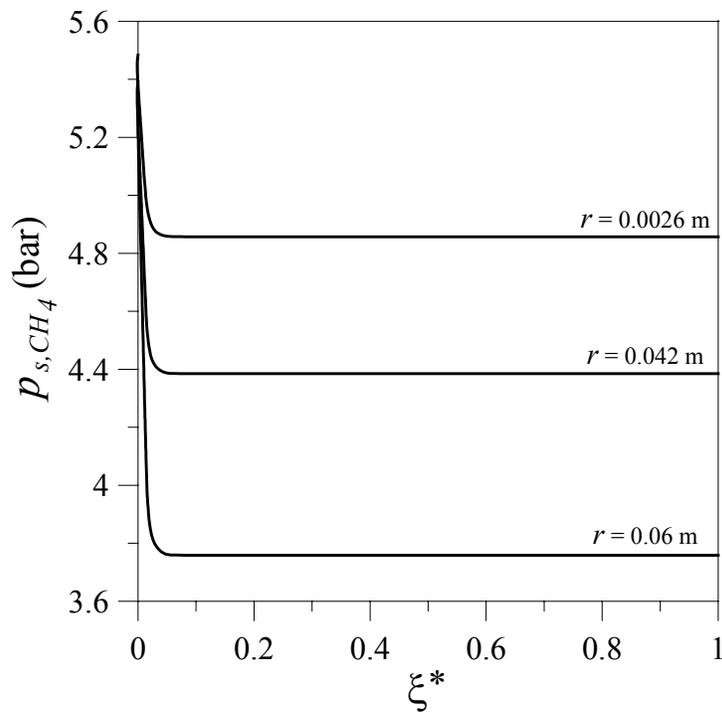


Figura 4-8: Perfiles de presión parcial de metano (p_{s,CH_4}) dentro de la partícula de catalizador, para tres posiciones radiales en el tubo de reformado y la posición axial $z = 6$ m. Radio interno del tubo = $d_{ii}/2 = 0.0628$ m.

4.5. El modelo heterogéneo bidimensional como una herramienta para mejorar la performance de los reformadores primarios industriales

Los resultados de la simulación de los reformadores industriales por medio del modelo 2D muestran que la velocidad de reacción de metano cae significativamente cerca del eje central del tubo, debido básicamente a los importantes gradientes radiales en temperatura. Si bien las partículas de catalizador no son usadas eficientemente en ninguna coordenada axial o radial, el análisis 2D indica que el catalizador localizado en la parte central del tubo de reformado está particularmente subutilizado. Por esta razón, en esta Sección se estudiarán la influencia del diámetro del tubo de reformado y de la distribución de actividad catalítica sobre la performance del catalizador y la operación del reactor industrial.

La geometría de la partícula de catalizador debería ser optimizada para que el volumen de la misma sea mejor empleado por las reacciones de reformado. Este aspecto no será considerado en las Secciones siguientes, sin embargo merece investigaciones futuras.

4.5.1. Influencia del diámetro del tubo de reformado

Para el presente análisis se eligen tres diámetros de tubo diferentes, sus correspondientes diámetros internos y externos se presentan en la Tabla 4-2. Los diámetros seleccionados corresponden a datos geométricos reportados para tubos estándar de reformado (Rostrup-Nielsen et al., 1988).

Tabla 4-2: Caída de presión, conversión de metano y temperatura de gas de salida para tubos de diferentes diámetros.

Diámetro interno, d_{ii}	Diámetro externo, d_{ie}	Conversión de metano, $x_{CH_4}^L$	Temperatura de gas de salida, T^L	Caída de presión, Δp_t
0.084 m	0.100 m	0.64	842.3 °C	5.7 bar
0.126 m	0.152 m	0.52	805.6 °C	5.2 bar
0.155 m	0.175 m	0.48	776.5 °C	5.1 bar

En la Figura 4-9 se muestran los gradientes térmicos radiales que se obtienen para la posición axial $z = 6$ m y los tres diámetros de tubo en estudio. A medida que el diámetro del tubo disminuye los gradientes radiales de temperatura decrecen y el nivel térmico aumenta. Las mayores temperaturas (T^L) y conversiones de metano ($x_{CH_4}^L$) de salida (Tabla 4-2) encontradas para los tubos de menor diámetro se deben a que los flujos calóricos transferidos por unidad de masa de metano alimentado son mayores.

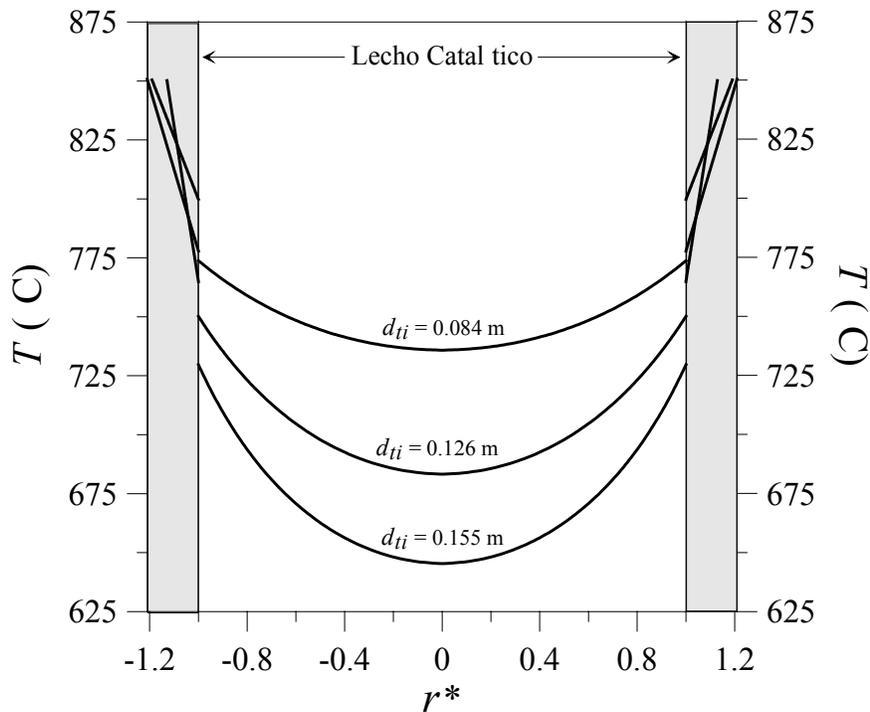


Figura 4-9: Gradientes radiales de temperatura para diferentes diámetros internos y externos de tubo en la posición axial $z = 6$ m.

Aunque se seleccionó el mismo caudal másico específico para todos los diámetros de tubo, la caída de presión aumenta levemente a medida que disminuye el diámetro. Este comportamiento es consecuencia de las menores densidades de gas (y mayores velocidades de gas asociadas), causadas por los mayores niveles térmicos medios presentes en los tubos más pequeños.

En la Figura 4-10 se presentan el número de tubos (N_t) y la masa total de catalizador (W) requeridos para una dada velocidad total de consumo de metano (es decir, del reactor completo), relativos al caso de $d_{ii} = 0.126$ m. Los tubos de menor diámetro permiten obtener mayores conversiones (Tabla 4-2) y por consiguiente, mayores capacidades de reactor por tubo.

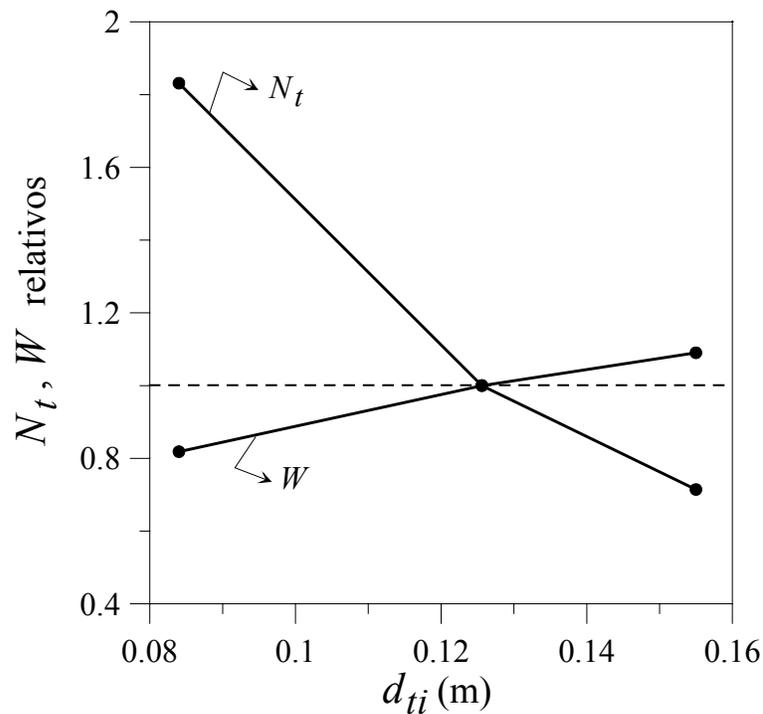


Figura 4-10: Influencia del diámetro del tubo sobre el número de tubos y la masa de catalizador necesarios para mantener una determinada velocidad total de consumo de metano. Las cantidades son relativas al caso base ($d_{ii} = 0.126$ m).

Como consecuencia de un uso más eficiente del catalizador, la masa total de catalizador para una dada capacidad de planta disminuye a medida que el diámetro del tubo decrece. Sin embargo, para mantener constante la velocidad total de producción se necesitan más tubos. La selección del diámetro del tubo de reformado constituye una decisión de compromiso ya que su reducción causa una disminución en el volumen de catalizador necesario, un leve incremento en la caída de presión y un aumento en el tamaño de los complejos sistemas de distribución de entrada y salida como consecuencia del mayor número de tubos.

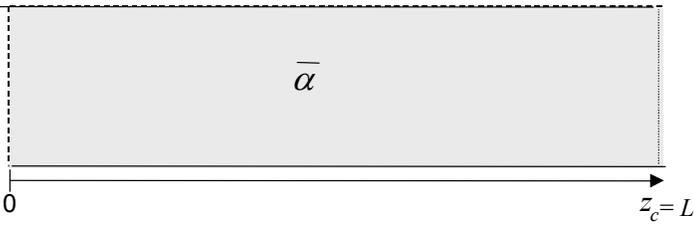
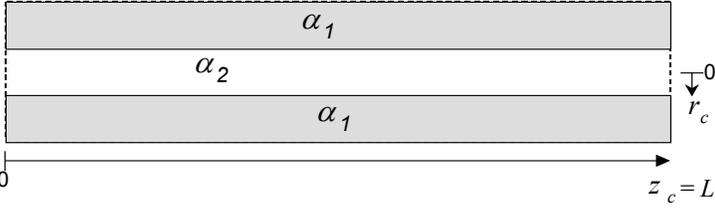
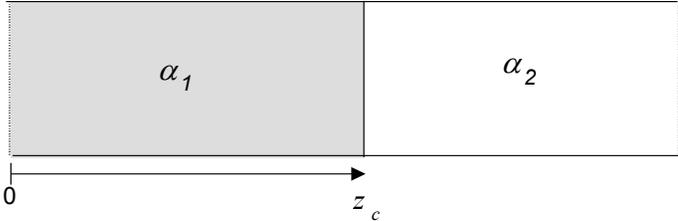
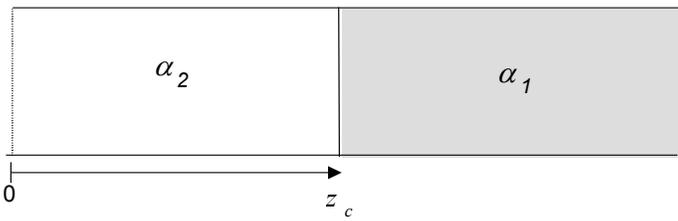
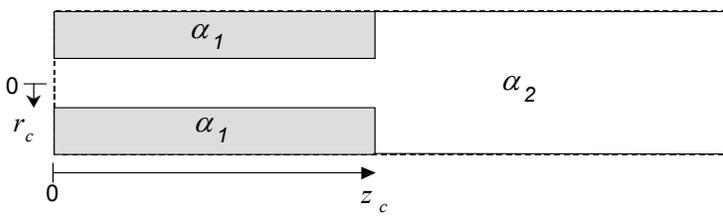
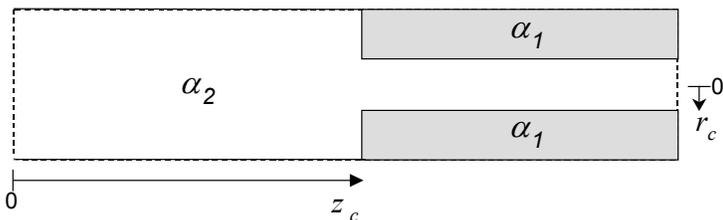
4.5.2. Distribución óptima de actividad catalítica en el tubo de reformado

Con el propósito de mejorar la operación del reactor, se analizan diferentes distribuciones de actividad catalítica. Para este estudio se asume que sólo hay disponibles, para cargar los tubos de reformado, dos catalizadores de idéntica forma de partícula y diferente actividad (α_1 y α_2). Todas las configuraciones consideradas se presentan en la Tabla 4-3. La distribución I corresponde a un lecho catalítico caracterizado por una actividad media constante ($\bar{\alpha}$), la cual se calcula como sigue:

$$\bar{\alpha} = \beta_a \alpha_1 + (1 - \beta_a) \alpha_2 \quad (4-16)$$

donde $\beta_a = V_a/V_R$ representa a la fracción de volumen del reactor empacada con el catalizador de mayor actividad (α_1). Esta distribución de actividad podría alcanzarse en forma aproximada si un volumen V_a de un catalizador de actividad α_1 se mezcla homogéneamente (fuera del reformador) con un volumen ($V_R - V_a$) del catalizador con actividad α_2 . Para la distribución II, el catalizador de mayor actividad (α_1) se localiza en el ánulo externo del tubo, mientras que el catalizador de menor actividad se ubica en el centro del mismo.

Tabla 4-3: Distribuciones axiales y radiales de catalizadores de diferente actividad.

Distribución	Representación esquemática	$\beta_a = V_a/V_R$
I		
II		$1 - r_c^2$
III		z_c
IV		$1 - z_c$
V		$z_c (1 - r_c^2)$
VI		$(1 - z_c)(1 - r_c^2)$

Las configuraciones III y IV representan lechos con distribuciones axiales de catalizadores de diferente actividad. Para el caso III, el catalizador más activo se dispone a la entrada del reactor (hasta z_c), mientras que para el esquema IV las partículas de catalizador con mayor actividad se ubican al final del reactor (desde z_c hasta $z = L = 13$ m). Los casos V y VI son ejemplos de distribuciones axiales-radiales combinadas. Las expresiones para calcular la fracción de volumen del reactor empacada con el catalizador de mayor actividad, para todas las configuraciones consideradas, se resumen en la Tabla 4-3.

La influencia de las distribuciones radiales y axiales de actividad catalítica sobre la performance del reactor se analiza para las siguientes situaciones: a) un catalizador desactivado con una actividad $\alpha_2 = 0.54$ tiene que ser parcial o totalmente reemplazado con un catalizador fresco ($\alpha_1 = 1$), y b) el reformador está operando con un catalizador estándar ($\alpha_2 = 1$) y debe evaluarse la ventaja de utilizar un catalizador de mayor actividad ($\alpha_1 = 2.2$).

4.5.2.1. Caso a: Reemplazo de un catalizador desactivado por uno fresco

Para este estudio se selecciona un reformador de fuego superior y se asume, que todas las distribuciones de actividad catalítica están sometidas a un mismo perfil de flujo calórico. Este perfil axial de flujo calórico se corresponde con aquel reportado por Dybkjaer (1995), con un flujo calórico medio de 78.5 kW/m^2 . En la Figura 4-11 se muestra, para diferentes fracciones de volumen del catalizador de mayor actividad, la máxima temperatura de pared de tubo ($T_{w,max}$) calculada con las distribuciones I a III y V. La $T_{w,max}$ para $\beta_a = 0$ es la máxima temperatura de piel de tubo ($915.6 \text{ }^\circ\text{C}$) que se obtiene con un lecho catalítico totalmente empacado con el catalizador desactivado ($\alpha_2 = 0.54$). Por su parte, un tubo de reformado completamente empacado con un catalizador fresco

($\alpha_1 = 1$) tiene un factor $\beta_a = 100 \%$ y un valor de $T_{w,max}$ de 897 °C. La conversión de metano para β_a igual a 0 y 100 % es de 52.6 y 53.3 %, respectivamente. Las conversiones de metano para todas las demás distribuciones de actividad y fracciones de volumen β_a , están comprendidas entre los límites dados por los casos de β_a igual a 0 y 100 %.

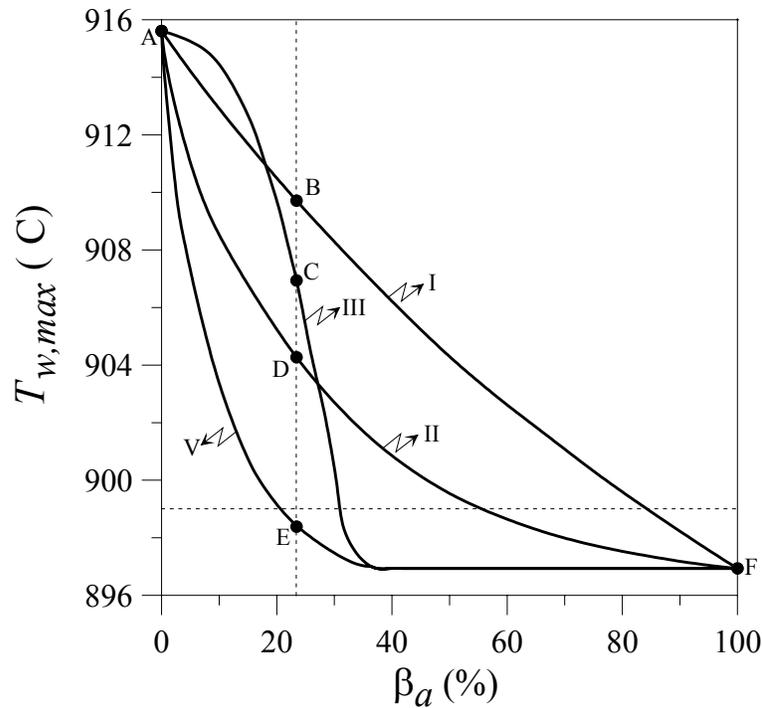


Figura 4-11 Máxima temperatura de pared de tubo para las configuraciones I, II, III y V como función de la fracción de volumen del catalizador de mayor actividad. Diseño de fuego superior.

El reemplazo total del catalizador desactivado causa una disminución de aproximadamente 19 °C en la máxima temperatura de pared de tubo. Este fenómeno es ampliamente conocido, sin embargo una distribución axial y radial permitiría reducir significativamente el valor de $T_{w,max}$, usando volúmenes de catalizador fresco sustancialmente menores.

Para todos los valores de β_a , la distribución anular II conduce a máximas temperaturas de piel de tubo menores que aquellas que se obtienen con la configuración I. En efecto, para la distribución II, el catalizador fresco está selectivamente localizado en

aquellas zonas radiales en las que la velocidad de reacción de metano debe ser maximizada con el objeto de reducir la $T_{w,max}$. Aunque la configuración II constituye una alternativa atractiva, la distribución axial III es claramente superior para β_a mayores que 37 %. Más aún, utilizando este volumen de catalizador activo, la configuración III permite disminuir la $T_{w,max}$ hasta 897 °C, que es el valor mínimo alcanzable con un reactor totalmente empacado con catalizador fresco. El catalizador fresco se usa más eficientemente mediante la distribución III porque se encuentra ubicado a la entrada del reactor, donde se desarrolla la máxima temperatura de piel de tubo (ver Figura 4-1). En consecuencia, para los diseños de fuego superior, el volumen del catalizador más activo debería ser distribuido desde la entrada hasta una posición axial superior a aquella donde tiene lugar la máxima temperatura de pared de tubo.

Tal como se menciona en la Sección 4.4., el análisis bidimensional del reformador indica que las velocidades de reacción son bajas en el centro del tubo y que la $T_{w,max}$ para el horno de fuego superior se localiza en el primer tercio del reactor. Por consiguiente, una distribución de actividad capaz de considerar ambas características esenciales del reformador podría ser superadora. Por esta razón, también se estudia la configuración V con un valor fijo $z_c = 4.81$ m (37% de la longitud total del tubo, $L = 13$ m) y un r_c variable. Tal como se puede observar en la Figura 4-11, la distribución V conduce a menores $T_{w,max}$ que las configuraciones I a III, para todos los valores de β_a . Más aún, la distribución V permite obtener la misma $T_{w,max}$ usando el menor volumen de catalizador activo. Por ejemplo, para un valor máximo de temperatura de piel de tubo de alrededor de 899 °C, el volumen de catalizador más activo requerido por las distribuciones I a III y V es de 82.5, 56.5, 30.5 y 23.4 %, respectivamente. Las configuraciones IV y VI no son convenientes para los diseños de fuego superior, en efecto el volumen activo no está ubicado en las posición axial donde tiene lugar la máxima temperatura de pared de tubo.

En la Figura 4-12 se muestran los perfiles axiales de temperatura de pared obtenidos para las distribuciones de actividad catalítica A a F indicadas en la Figura 4-11.

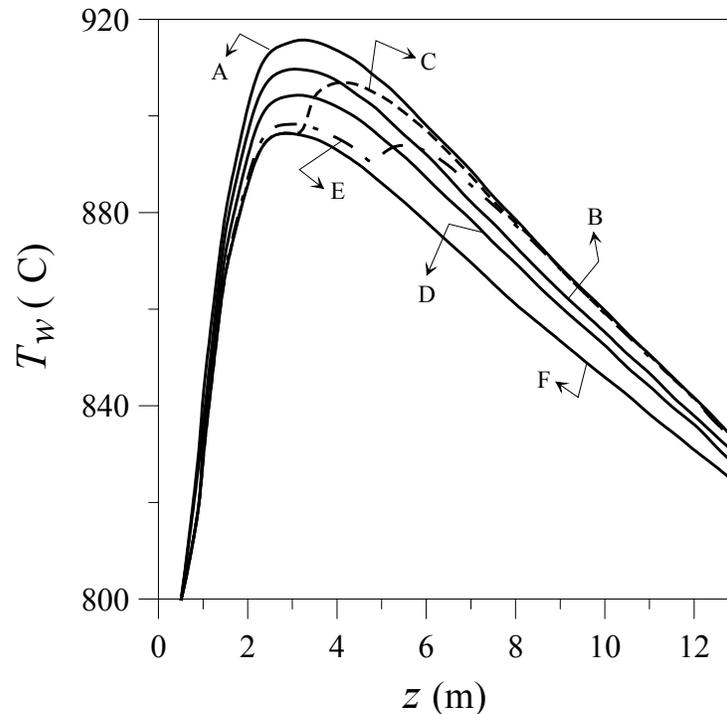


Figura 4-12: Perfiles axiales de temperatura de piel de tubo para las distribuciones de actividad catalítica A a F indicadas en la Figura 4-11.

Para los casos B a E, se usa el mismo volumen del catalizador más activo (es decir, $\beta_a = 23.4\%$). Las bruscas variaciones en las pendientes de las curvas correspondientes a los casos C y E se producen en las posiciones axiales donde tiene lugar una discontinuidad en la actividad catalítica. Para $\beta_a = 23.4\%$, la distribución III (punto C de la Figura 4-11, $z_c = 3.042\text{ m} = 0.234 L$) no es efectiva porque el catalizador más activo no está ubicado en las posiciones de mayor temperatura de pared. No obstante, para la distribución axial V (punto E de la Figura 4-11) la misma cantidad de catalizador fresco (23.4%) se dispone en forma anular hasta $z_c = 4.81\text{ m}$ (37% de la longitud total del tubo $L = 13\text{ m}$), posición axial por encima de la localización de $T_{w,max}$. En otras palabras, una determinada masa del catalizador más activo puede ser usada más eficientemente si se adopta la configuración V.

Un reemplazo del 23.4 % de un catalizador desactivado por uno fresco, seleccionando la distribución V ($z_c = 4.81$ m = 37% de la longitud total del tubo $L = 13$ m), conduce a $T_{w,max}$ (~899 °C) sólo 2 °C más alta que la mínima alcanzable (es decir, 897 °C para $\beta_a = 100\%$).

El *caso a* también fue analizado para un diseño de fuego lateral. Ya que para este tipo de unidades la máxima temperatura de pared tiene lugar a la salida del reactor, el mejor reemplazo del catalizador desactivado por uno fresco fue proporcionado por la configuración VI.

4.5.2.2. Caso b: Uso de un catalizador de mayor actividad

Este caso se ilustra para un reformador de fuego lateral. Para este análisis y todas las configuraciones de actividad catalítica consideradas, también se selecciona un perfil axial de flujo calórico constante, el cual se corresponde con el perfil de flujo calórico medio de 90.6 kW/m² reportado por Dybkjaer (1995). En la Figura 4-13, se muestran las máximas temperatura de pared de tubo calculadas con las distribuciones de actividad I, II, IV y VI. Para un lecho completamente empacado con un catalizador estándar ($\alpha_2 = 1$), la $T_{w,max}$ es de 922.5 °C (ver $T_{w,max}$ para $\beta_a = 0$). El reemplazo total del catalizador estándar por uno más activo ($\alpha_1 = 2.2$) causa una disminución en $T_{w,max}$ de alrededor de 18.3 °C (ver $T_{w,max}$ para $\beta_a = 100\%$). Las conversiones para todas las distribuciones de actividad y fracciones β_a varían entre 57.4 y 58.6 %, que son las conversiones de metano para β_a igual a 0 y 100 %, respectivamente. Como en el *caso a*, el cambio de actividad (de $\alpha_2 = 1$ a 2.2) no introduce cambios importantes en la conversión, lo cual confirma que la velocidad de producción está determinada en gran medida por el flujo calórico entregado al reformador. En la Figura 4-13, también se muestra que la configuración VI (para un valor fijo $z_c = 6.5$ m = 0.5 L) se convierte claramente en la mejor alternativa para reducir simultáneamente el

valor de $T_{w,max}$ y la masa del catalizador de mayor actividad. Por ejemplo, una $T_{w,max}$ de 906 °C puede alcanzarse usando volúmenes de reactor empacados con el material más activo de 26, 47, 52 y 82 % para las distribuciones VI, IV, II y I, respectivamente.

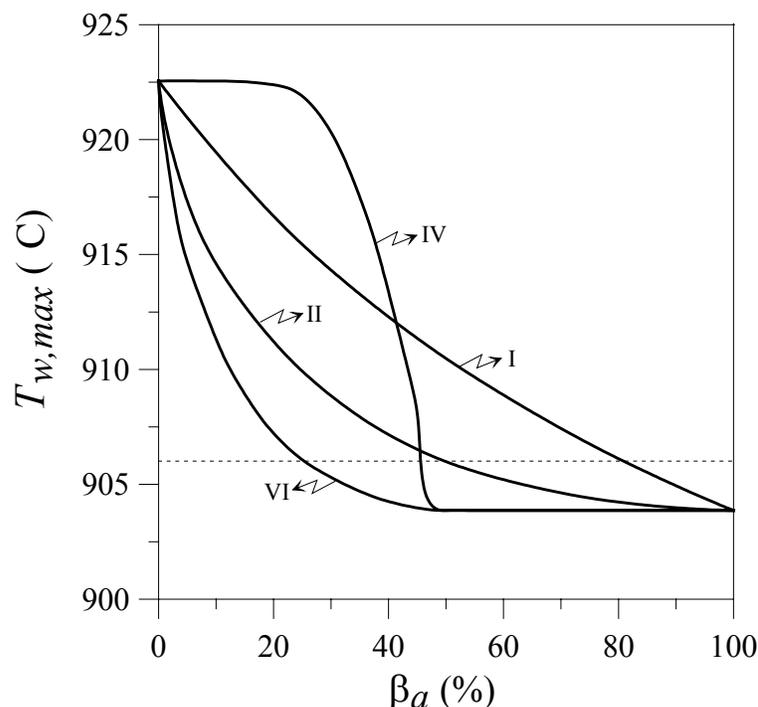


Figura 4-13: Máxima temperatura de pared de tubo para las distribuciones de actividad catalítica I, II, IV y VI como función de la fracción de volumen del catalizador más activo. Diseño de fuego lateral.

Para el caso en estudio (*caso b*), la distribución radial-axial (es decir, la configuración V) también permitió reducir simultáneamente los valores de $T_{w,max}$ y β_a para el reformador de fuego superior.

La distribución de actividad radial-axial combinada ofrece ventajas más significativas para los reformadores de fuego lateral que para los de fuego superior. Aunque las distribuciones radiales de catalizador propuestas resultarían difícil de implementar en la práctica industrial para valores de β_a cercanos al 0 y 100 % (sólo unas pocas partículas pueden ser ubicadas en la sección transversal del tubo), las

configuraciones anulares II, V y IV serían realizables para el rango de valores intermedios de β_a .

4.6. Conclusiones

En el presente Capítulo se estudia la operación de reformadores primarios industriales mediante un modelo heterogéneo bidimensional que contabiliza rigurosamente el problema de difusión-reacción dentro de la partícula catalítica. El modelo 2D propuesto, que no había sido publicado por otros autores, resulta una herramienta útil para identificar las zonas del lecho catalítico y dentro de la partícula de catalizador que están pobremente aprovechadas y para proponer mejoras que permitan obtener un uso más eficiente del catalizador. En efecto permite simular con rigurosidad el comportamiento dentro del pellet catalítico y, por consiguiente, analizar los fenómenos locales (a nivel partícula) para cualquier posición radial y axial en los tubos de reformado.

Para los reformadores de fuego lateral y superior, la velocidad observada de conversión de metano, decrece fuertemente desde la pared hacia el centro del tubo. Debido a que los gradientes radiales de concentración son poco importantes, los perfiles radiales de la velocidad de reacción quedan básicamente determinados por la variación radial de temperatura.

Es ampliamente conocido que la reacción de desplazamiento de gas de agua (reacción 2-2) invierte su dirección en una cierta posición axial del tubo. Este mismo fenómeno se observó a lo largo de la dirección radial en la segunda sección del tubo de reformado. La coordenada radial, a la cual se invierte la reacción (2-2), se desplaza desde la pared hacia el centro del tubo a medida que la posición axial y la temperatura del gas de proceso aumentan.

Para los dos diseños estudiados, los gradientes radiales de temperatura son más significativos cerca de la entrada del reactor. Este efecto es particularmente notable para el horno de fuego superior, el cual presenta mayores flujos calóricos locales cerca de la entrada del reactor. Para ambas configuraciones y todas las posiciones axiales, la aproximación al equilibrio químico es mayor hacia el centro del tubo.

Las fuertes variaciones radiales encontradas para la velocidad de reacción de metano indican que el catalizador localizado en las proximidades al eje central del tubo representa una pobre contribución a la velocidad global de producción. Por esta razón, el diámetro del tubo y la distribución de actividad catalítica tienen una significativa influencia sobre la performance del reactor. Para un determinado caudal másico específico, a medida que el diámetro del tubo disminuye la conversión y la capacidad del reactor aumentan, si se mantiene constante la temperatura de pared. Las distribuciones de actividad catalítica radial-axial combinadas (configuraciones V y VI) permiten reducir significativamente la máxima temperatura de piel de tubo y simultáneamente minimizar la masa del catalizador de mayor actividad. El uso de las distribuciones de actividad combinadas resultó adecuado para catalizadores con diferentes niveles de actividad y los diseños de fuego lateral y superior. Aunque la reproducción de las distribuciones de actividad catalítica propuestas puede no ser exacta en la práctica industrial, el conocimiento de las mismas ofrece información interesante para mejorar la performance de unidades existentes. La posibilidad de implementar las configuraciones anulares II, V y IV, resulta factible para un rango de valores intermedios de β_a , que depende de la relación diámetro de partícula a diámetro del tubo (es decir, del número de partículas que pueden ser ubicadas en la sección transversal del tubo).

5. INFLUENCIA DEL ENVENENAMIENTO DEL CATALIZADOR POR AZUFRE SOBRE LA PERFORMANCE DE UN REFORMADOR PRIMARIO

5.1. Introducción

La operación de un reformador industrial primario está influenciada por diversos factores, entre los que posee particular relevancia el nivel de actividad del catalizador de níquel. El azufre, un componente natural en las corrientes de hidrocarburos, ingresa con la alimentación al reformador a pesar de la etapa previa de desulfurización. Aún en pequeñas cantidades (es decir, en un rango de partes por billón), el azufre reduce gradualmente la actividad del catalizador causando un deterioro de la performance del reformador. La pérdida de actividad catalítica debida a un envenenamiento por azufre disminuye las velocidades de las reacciones endotérmicas de reformado y por consiguiente reduce el consumo de calor, conduciendo a un incremento de las temperaturas del catalizador y de la pared de tubo. Bajo condiciones normales de operación, los tubos son la parte más caliente del reformador y operan cerca de su límite de estabilidad estructural (Sukumaran Nair, 2000). Mas aún, los mayores niveles térmicos causados por la desactivación tienden a aumentar el riesgo de formación de carbón. Bajo condiciones de envenenamiento, la conversión del reactor puede mantenerse constante (dentro de ciertos límites) si se incrementa gradualmente la generación de calor en el horno. Cuando la temperatura de pared de tubo se aproxima a valores inaceptables, la generación de calor no puede aumentarse más y si el catalizador no se reemplaza, la conversión de metano decae.

El equilibrio de adsorción química del azufre depende de la relación H_2S/H_2 y de la temperatura del gas. Isotermas de adsorción tipo Langmuir y Temkin fueron usadas para correlacionar datos experimentales (Christiansen y Andersen, 1980; Alstrup et al., 1981; Rostrup-Nielsen, 1982a; Bak Hansen et al., 1992). Sin embargo, ambas isotermas presentan limitaciones para simular de manera simultánea el fenómeno de envenenamiento por azufre en la partícula de catalizador y la operación del reformador. La isoterma tipo Langmuir no es capaz de cuantificar en forma exacta los datos experimentales. Sin embargo, Christiansen y Andersen (1980) demostraron que el modelo de envenenamiento por azufre representando el fenómeno por una isoterma de adsorción tipo Langmuir, permite seguir la tendencia de datos industriales cualitativamente. La isoterma tipo Temkin, que ajusta razonablemente bien los datos experimentales, falla para valores de cubrimiento por azufre próximos a cero y uno (Rostrup-Nielsen, 1982a). Por lo tanto, para una mejor descripción de la adsorción química de azufre se requieren expresiones adicionales que permitan reproducir los datos experimentales y que sean adecuadas para el modelado dentro de un amplio rango de relaciones H_2S/H_2 posibles de encontrar en un reformador industrial.

Christiansen y Andersen (1980) presentaron un modelo matemático para simular el envenenamiento por azufre en reformadores con vapor, basado en una isoterma tipo Langmuir. Estos autores supusieron en el reactor perfiles axiales de conversión y temperatura de gas invariantes en el tiempo. Además, asumieron constantes la temperatura de gas y la concentración de hidrógeno dentro de la partícula de catalizador. Rostrup-Nielsen (1982a) utilizó el modelo matemático derivado por Christiansen y Andersen (1980), representado al equilibrio de adsorción por una isoterma tipo Temkin. Sin embargo, ninguno de estos dos modelos puede predecir los cambios en composición y

temperatura dentro del tubo de reformado a medida que procede el fenómeno de envenenamiento.

Bak Hansen et al. (1992) simularon el impacto del azufre sobre la operación de un reformador industrial utilizando un modelo matemático que combina tres programas de cómputo que calculan en el tiempo: 1) los perfiles de conversión y temperatura y los límites de formación de carbón, 2) los perfiles de azufre y 3) la actividad efectiva de partículas parcialmente envenenadas. Estos autores mostraron para un reformador de fuego superior algunos resultados referidos a la evolución transitoria de los cubrimientos por azufre (locales y medio) y de la temperatura de piel de tubo. No obstante, los detalles de este modelo (hipótesis, ecuaciones de conservación y condiciones de borde) y los valores de los parámetros usados en la simulación no fueron presentados en el mencionado artículo.

En el presente Capítulo, se resolverán en forma simultánea el modelo matemático unidimensional para el tubo de reformado detallado en la Sección 2.5.2. (que cuantifica en forma detallada las fuertes limitaciones difusionales en la partícula de catalizador) y un modelo que describe la distribución de azufre a lo largo del tubo y dentro del catalizador. Con la excepción del ya mencionado artículo de Bak Hansen et al. (1992), el modelado y la simulación simultánea (partícula y reactor) del fenómeno de envenenamiento por azufre no ha sido reportado en la literatura abierta.

En particular, el modelo propuesto para representar la desactivación del catalizador por azufre en reformadores primarios industriales, se utilizará para analizar el efecto del azufre sobre la performance de la partícula catalítica (entre otras variables, sobre las velocidades de reacción intrínseca y los factores de efectividad). Para determinar la evolución dinámica de las principales variables del reactor (por ejemplo, los perfiles

axiales de temperatura de gas y de pared de tubo, las velocidades de reacción observadas), las velocidades de reacción sobre el catalizador parcialmente desactivado se actualizarán con el progreso del envenenamiento por azufre.

Parte de los resultados presentados en este Capítulo han sido publicados en *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. (Piña et al., 2003).

5.2. Modelo matemático

Para estudiar el fenómeno dinámico de envenenamiento por azufre, se combinan los modelos matemáticos que representan la operación del reformador con vapor y la distribución de azufre en la fase gas y en el catalizador, de acuerdo con el procedimiento de cálculo iterativo que se esquematiza en la Figura 5-1. El caudal, la composición, la temperatura y la presión de la corriente de alimentación y el flujo calórico (ó la temperatura de piel de tubo) son los datos de entrada al módulo *Reformador*. En cada tiempo (modelo pseudo-estacionario), las salidas de este módulo son las distribuciones de composición, temperatura y presión a lo largo del tubo y los perfiles de concentración para todos los componentes dentro de la partícula de catalizador en cada posición axial. Las salidas del módulo *Reformador* son las entradas al bloque *Envenenamiento por Azufre*. Este bloque está constituido por dos módulos: 1) *Distribución Axial de Azufre* (modelo pseudo-estacionario para la fase gas) y 2) *Adsorción Química de Azufre* en la partícula de catalizador (un modelo dinámico que se resuelve para diferentes posiciones axiales en el reactor). En cada tiempo, el módulo *Distribución Axial de Azufre* suministra los perfiles de azufre en la fase gas a lo largo del reactor. Las salidas del módulo *Adsorción Química de Azufre* son las distribuciones de cubrimiento por azufre dentro de la partícula de catalizador.

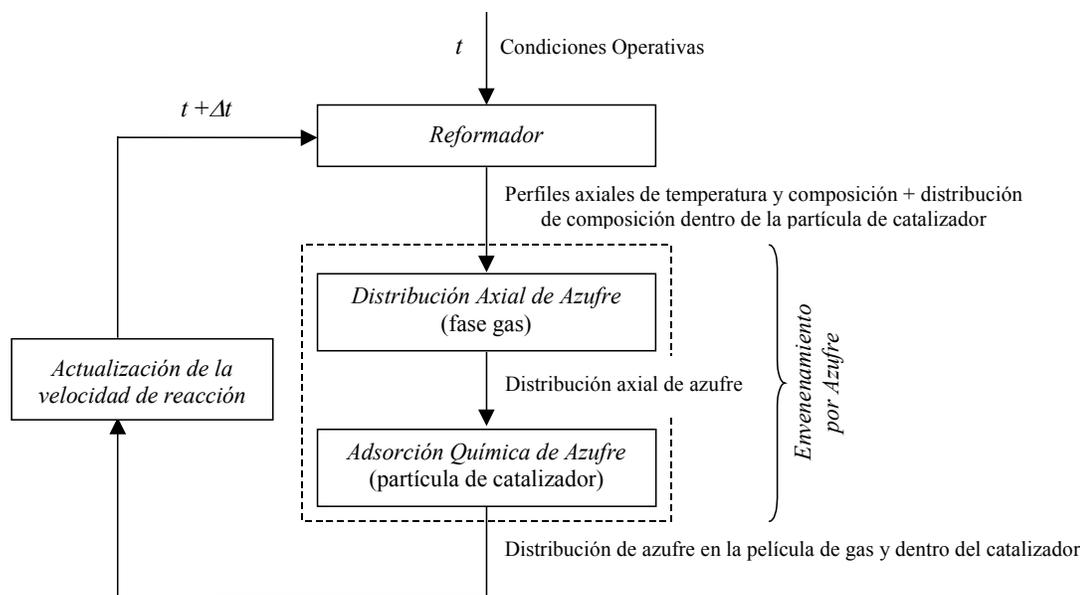


Figura 5-1: Esquema del procedimiento de cálculo iterativo usado para simular el impacto del envenenamiento por azufre sobre la operación de un reformador primario.

Al comienzo ($t = 0$ h), las expresiones de velocidad de reacción utilizadas en el módulo *Reformador* se evalúan en condiciones de catalizador fresco. A medida que el envenenamiento progresa, las expresiones se actualizan en función de la distribución de azufre dentro de la partícula de catalizador para reiniciar el lazo de simulación.

A continuación se presentan los modelos matemáticos correspondientes a todos los módulos que conforman el procedimiento de cálculo descrito en la Figura 5-1.

5.2.1. Módulo Reformador

Para simular al reformador primario, se utiliza el modelo heterogéneo unidimensional presentado en la Sección 2.5.2. (ecuaciones 2-26 a 2-32). Para evaluar las velocidades de reacción en condiciones de catalizador fresco (r_1^{fresco} , r_2^{fresco} y r_3^{fresco}) se consideran las expresiones cinéticas intrínsecas reportadas por Xu y Froment (1989a) (ecuaciones 2-4 a 2-7).

Como se presentó en el Capítulo 4, un modelo bidimensional describe en mayor detalle la operación de un reformador. Para el estudio del envenenamiento por azufre no se selecciona el modelo heterogéneo bidimensional, debido a que la resolución del procedimiento de cálculo iterativo basado en el modelo unidimensional (Figura 5-1), demanda tiempos de cómputo considerablemente elevados (del orden de 10 horas). Sin embargo, se considera que la representación 2D del fenómeno de desactivación del catalizador por azufre puede contribuir significativamente al entendimiento de este problema. Sin duda, los importantes gradientes radiales de temperatura causarán una distribución de azufre a lo largo de la dirección radial del tubo de reformado. Este aspecto merece investigaciones futuras.

5.2.2. Bloque: Envenenamiento por Azufre

Las ecuaciones de continuidad que describen el envenenamiento por azufre en la fase gas y en la partícula de catalizador son las siguientes:

Fase gas

$$\frac{dF_{H_2S}}{dz} = -A_t a_v k_p (p_{H_2S} - p_{s,H_2S}^s) \quad (5-1)$$

Condición de Borde:

$$\text{en } z = 0: \quad F_{H_2S} = F_{H_2S}^0 = y_{H_2S}^0 F_t^0 \quad (5-2)$$

Partícula

$$\frac{\partial w_{H_2S}}{\partial t} = \frac{D_{H_2S}^e}{RT} \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial p_{s,H_2S}}{\partial \xi} \right) \quad (5-3)$$

Condición de Borde:

$$\text{en } \xi = \xi_{\text{in}} : \frac{D_{H_2S}^e}{RT} \frac{\partial p_{s,H_2S}}{\partial \xi} = k_p (p_{H_2S} - p_{s,H_2S}^s) \quad (5-4)$$

$$\text{en } \xi = \xi_{\text{eq}} : \frac{dp_{s,H_2S}}{d\xi} = 0 \quad (5-5)$$

$$\text{en } t = 0 : p_{s,H_2S} = p_{s,H_2S}^{\text{in}}(\xi) \quad (5-6)$$

El coeficiente de transferencia de masa k_p y el área externa superficial de la partícula por unidad de volumen del reactor a_v se calculan usando la correlación propuesta por Gupta y Thodos (1963 y 1964) y modificada por Skelland (1974). La difusividad efectiva del sulfuro de hidrógeno se evalúa por medio de las expresiones dadas por Xu y Froment (1989b). El detalle de todas estas fórmulas se presenta en el Apéndice A.

Si el proceso de adsorción química en la partícula de catalizador se asume en condiciones de equilibrio termodinámico, las concentraciones del sulfuro de hidrógeno en las fases sólida (w_{H_2S}) y gaseosa (p_{s,H_2S}) pueden relacionarse mediante una isoterma de adsorción. En la presente tesis, se consideran la isoterma tipo Langmuir y la constante de adsorción B_{H_2S} dadas por Christiansen y Andersen (1980).

$$\theta = \frac{S_{H_2S}}{S_{H_2S,c}} = \frac{B_{H_2S} p_{s,H_2S} / p_{s,H_2}}{1 + B_{H_2S} p_{s,H_2S} / p_{s,H_2}} \quad (5-7)$$

$$B_{H_2S} = 55 \exp(21300 \text{ kcal/kmol} / R T) \quad (5-8)$$

S_{H_2S} y $S_{H_2S,c}$ representan las cantidades actuales y de saturación de azufre absorbido respectivamente y se expresan en unidades de masa de azufre por masa de catalizador (es decir, $\text{kg}_S/\text{kg}_{\text{cat}}$)

Se selecciona la isoterma tipo Langmuir porque se puede aplicar en condiciones de presiones parciales de H_2S próximas a cero o de cubrimientos por azufre totales ($\theta \cong 1$),

permitiendo así la simulación dinámica del proceso de adsorción para un amplio rango de concentraciones de azufre. Aunque la isoterma tipo Temkin fue sugerida como una mejor representación de los datos experimentales (Rostrup-Nielsen, 1982a), predice valores de cubrimiento por azufre sin significado físico en las frecuentes condiciones de $\theta \cong 0$ ó $\theta \cong 1$ encontradas dentro de la partícula de catalizador.

La concentración del sulfuro de hidrógeno en la fase sólida (w_{H_2S}) se puede expresar en términos del cubrimiento por azufre (θ) mediante la siguiente relación (Christiansen y Andersen, 1980).

$$w_{H_2S} = \frac{\theta S_{H_2S,c} \rho_p}{M_{H_2S}} \quad (5-9)$$

La isoterma de adsorción (ecuación 5-7) se utiliza para relacionar θ con p_{s,H_2S} , de este modo las ecuaciones (5-3) a (5-6) se pueden expresar en función de una sola variable, el cubrimiento por azufre θ .

En consistencia con el modelo matemático del módulo *Reformador*, la concentración de hidrógeno dentro de la partícula de catalizador se asume como variable. Por consiguiente, la ecuación (5-7) se evaluará tomando en cuenta las distribuciones de presión parcial de hidrógeno dentro de la partícula de catalizador en todo tiempo y para cada posición axial requerida por el lazo de simulación.

5.2.3. Módulo: Actualización de la velocidad de reacción

La velocidad de reacción se actualiza correlacionando las velocidades de reacción dentro de la partícula en condiciones de catalizador envenenado con aquellas correspondientes al catalizador en su estado fresco.

$$r_i = r_i^{fresco} (1 - \alpha_{H_2S} \beta_{H_2S} \theta)^{n_{H_2S}} \quad (5-10)$$

En la ecuación (5-10) el parámetro α_{H_2S} expresa el número de átomos de azufre por cada átomo de níquel para el caso de saturación completa de azufre sobre la superficie de níquel, un valor de $\alpha_{H_2S} = 0.5$ es el sugerido por varios autores (Rostrup-Nielsen 1982a; Rostrup-Nielsen, 1984b; Koningen and Sjöström, 1998). La constante β_{H_2S} representa el número de átomos de níquel desactivados por cada átomo de azufre adsorbido, un valor de $\beta_{H_2S} = 2$ es el propuesto en la literatura debido a que cuando el cubrimiento es total ($\theta = 1$) ningún átomo de níquel se encuentra activo (Rostrup-Nielsen 1984b; Koningen and Sjöström, 1998). La constante n_{H_2S} denota el número de átomos de níquel requeridos para la reacción de reformado con vapor, un valor $n_{H_2S} = 3$ es el determinado experimentalmente por Rostrup-Nielsen (1984b).

Por lo tanto, de ecuación (5-10) resulta:

$$r_i = r_i^{fresco} (1 - \theta)^3 \quad (5-11)$$

5.3. Solución numérica del modelo matemático planteado

5.3.1. Módulo Reformador

Para resolver numéricamente el modelo matemático propuesto para representar la operación del reformador primario (modelo heterogéneo unidimensional), se utiliza el procedimiento descrito en la Sección 2.6.1., el cual se ejecuta en cada iteración (es decir, a medida que progresa el envenenamiento).

5.3.2. Bloque: Envenenamiento por Azufre

La ecuación diferencial que describe el comportamiento del azufre en la fase gas (ecuación 5-1) se integra, para cada tiempo, mediante una rutina GEAR (Shampine y Gear,

1979). Para resolver las ecuaciones diferenciales (5-3 a 5-5), la coordenada de la partícula se discretiza por medio de diferencias finitas de segundo orden (grilla de 40 puntos). El sistema resultante (44 ecuaciones diferenciales ordinarias) se integra en el tiempo usando una rutina GEAR, en cada posición axial seleccionada del lecho catalítico. De este modo, se obtienen los cubrimientos por azufre locales y las presiones parciales de sulfuro de hidrógeno dentro de la partícula de catalizador. El cubrimiento por azufre medio para cada posición axial se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\bar{\theta} = \int_0^V \theta \frac{dV}{V} \quad (5-12)$$

5.3.3. Incremento en la coordenada tiempo

El incremento en el tiempo (Δt) se adapta durante el procedimiento de cálculo iterativo para minimizar el tiempo de cómputo sin perder precisión. Al comienzo del fenómeno de envenenamiento los cambios en las variables del reactor son rápidos, razón por la cual a Δt se le asignan valores bajos (del orden de 5 horas). A medida que procede la desactivación el Δt se incrementa hasta alcanzar valores de alrededor de 8000 horas.

5.4. Análisis del fenómeno de envenenamiento por azufre en una partícula de catalizador

En un primer caso, el fenómeno de envenenamiento se estudió para condiciones invariantes del seno de la fase gas. La composición, temperatura y presión del gas seleccionadas son típicas de partículas de catalizador localizadas en la entrada de un tubo de reformado industrial y se resumen en la Tabla 5-1. Además, un contenido de azufre de

entrada $y_{H_2S}^0 = 0.03$ ppm (v./v.) se asume constante por un período de 44000 horas (más de cinco años).

Tabla 5-1: Condiciones operativas y parámetros utilizados para simular un reformador industrial.

Parámetro	Especificación
<i>Catalizador</i>	
Densidad de la partícula, ρ_p	1990.6 kg _{cat} /m _{cat} ³
Capacidad de azufre, $S_{H_2S,c}$	1500 ppm wt.*
Radio externo de la partícula equivalente, ξ_{eq}	0.002585 m _{cat}
Radio interno de la partícula equivalente, ξ_{in}	0.00158 m _{cat}
<i>Condiciones de entrada por tubo</i>	
Caudal de la alimentación, F_t^0	44.06 kmol/h
Temperatura, T^0	550 °C
Presión total, p_t^0	38.7 bar
<i>Composición de la alimentación</i>	
Fracción molar de hidrógeno, $y_{H_2}^0$	2.796 %
Fracción molar de monóxido de carbono, y_{CO}^0	0.768 %
Fracción molar de dióxido de carbono, $y_{CO_2}^0$	0.157 %
Fracción molar de metano, $y_{CH_4}^0$	22.78 %
Fracción molar de vapor, $y_{H_2O}^0$	72.79 %
Fracción molar de inertes, $y_{inertes}^0$	0.7029 %

*Valor reportado por Christiansen y Andersen (1980) para un catalizador comercial de reformado (RKNR de Haldor Topsoe) de composición similar al utilizado en la presente Tesis (R-67-7H de Haldor Topsoe).

En la Figura 5-2 se muestra la evolución transitoria del cubrimiento por azufre local (θ) a lo largo de la coordenada adimensional de la partícula de catalizador. A pesar de que la concentración de azufre en la fase gas es relativamente baja, el cubrimiento por azufre cerca de la superficie del catalizador ($\xi^* \rightarrow 0$) crece rápidamente a valores de alrededor de $\theta = 0.95$ (líneas continuas).

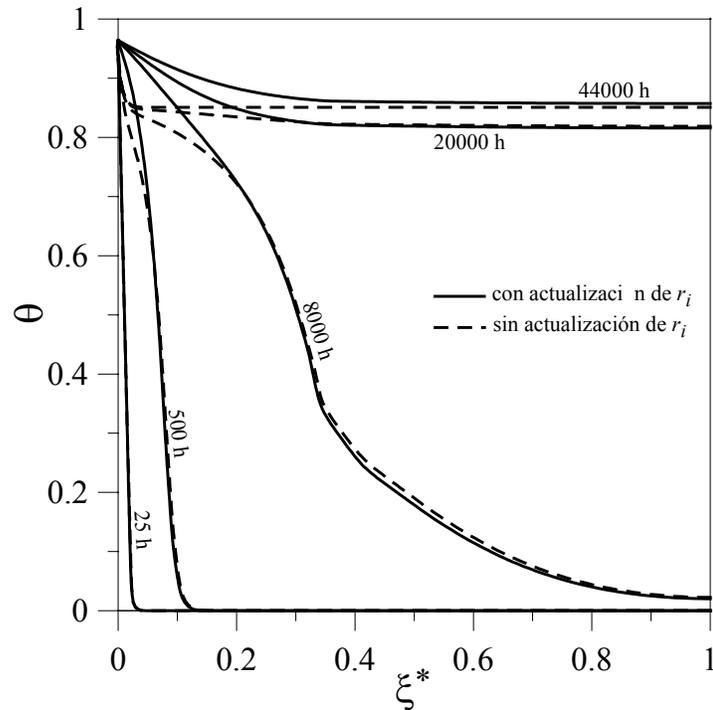


Figura 5-2: Perfiles del cubrimiento de azufre dentro de una partícula de catalizador localizada a la entrada del reactor.

En acuerdo con los resultados reportados por Christiansen y Andersen (1980) y Bak Hansen et al. (1992), se puede observar que al comienzo el azufre se deposita sobre el catalizador siguiendo el modelo tipo “core/shell” como consecuencia de las fuertes restricciones difusionales. En efecto, el cubrimiento por azufre es prácticamente cero en el 96 y 87 % de la profundidad del catalizador después de 25 y 500 horas, respectivamente. Este resultado indica la importancia de contar con una isoterma capaz de predecir el equilibrio de adsorción para el rango completo de posibles valores de θ . A medida que el envenenamiento progresa, el perfil de θ tiende a aplanarse y para $t \geq 20000$ h, se observa un cubrimiento casi homogéneo de la partícula de catalizador.

En la Figura 5-3 se presenta la evolución transitoria de la concentración de hidrógeno dentro de la partícula de catalizador, desde sus condiciones iniciales (de catalizador fresco) hasta condiciones finales de un pellet fuertemente envenenado ($t = 44000$ h).

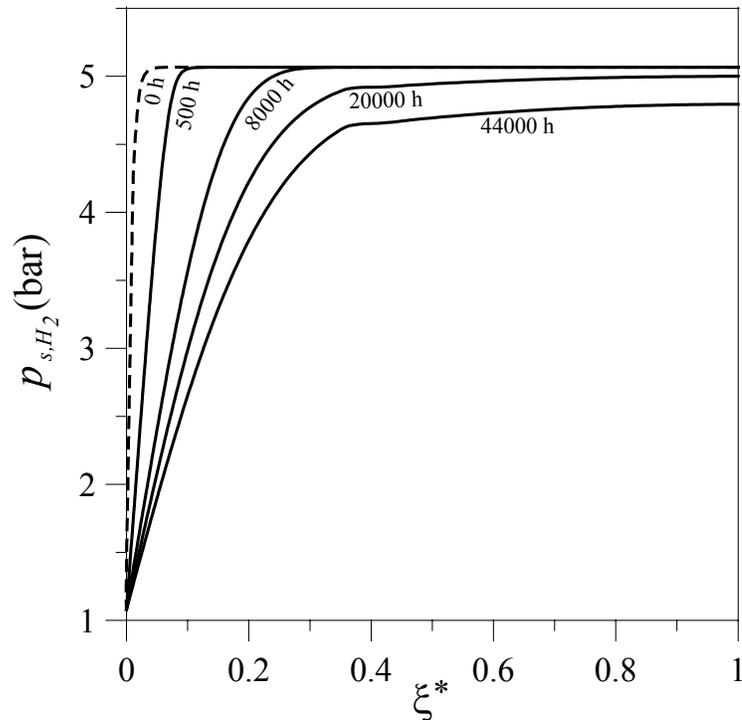


Figura 5-3: Perfiles de la presión parcial de hidrógeno dentro de una partícula de catalizador localizada a la entrada del reactor. Línea discontinua: en condiciones de catalizador fresco.

Al comienzo, la presión parcial de hidrógeno aumenta desde su valor en el seno de la fase gas hasta su valor de equilibrio en sólo el 4% del total de la coordenada de la partícula. A medida que procede el envenenamiento, el perfil de concentración de hidrógeno deja de tener un severo gradiente cerca de la superficie observándose cambios menos abruptos, razón por la cual se utiliza un mayor volumen de catalizador para llevar a cabo las reacciones de reformado. Más aún, después de algo más de dos años de envenenamiento (20000 h) las presiones parciales de hidrógeno cerca del centro de la partícula ($\xi^* \rightarrow 1$) son menores que su respectivo valor de equilibrio.

La Figura 5-4 muestra la evolución transitoria de la velocidad de reacción de metano ($r_{CH_4} = r_1 + r_3$) dentro del catalizador.

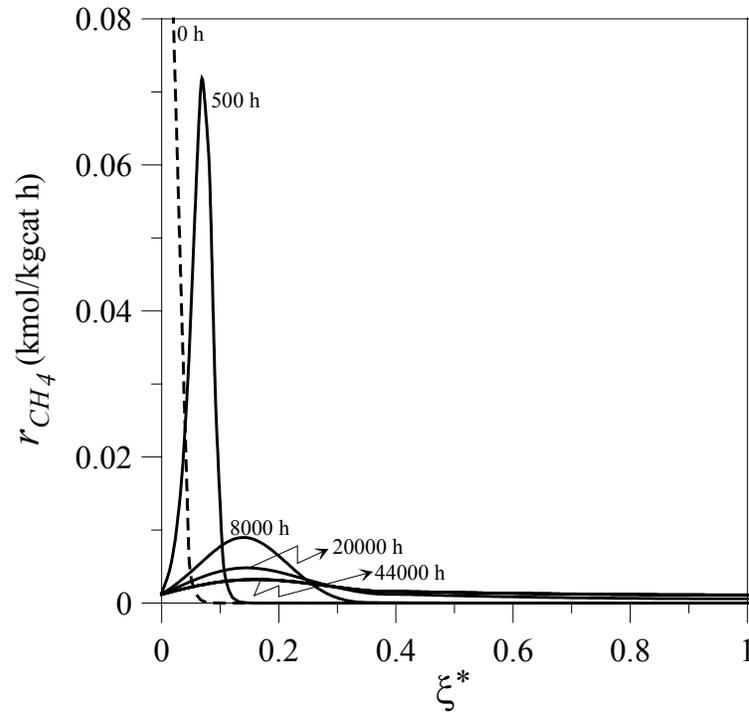


Figura 5-4: Perfiles de la velocidad de reacción de metano dentro de una partícula de catalizador localizada a la entrada del reactor. Línea discontinua: en condiciones de catalizador fresco.

Inicialmente, la velocidad de reacción sobre la superficie del catalizador (línea discontinua) es alta (alrededor de $25 \text{ kmol/kg}_{\text{cat}} \text{ h}$) y decrece abruptamente hacia el centro de la partícula debido a las fuertes limitaciones a la transferencia de masa. Después de un período de tiempo relativamente corto (a partir de las 10 h), el perfil de velocidad de reacción de metano cambia de una función decreciente a una distribución con máximo. Este comportamiento es una consecuencia del rápido envenenamiento cerca de la superficie del catalizador (es decir, $\theta \rightarrow 1$ para $\xi^* \rightarrow 0$, ver Figura 5-2). A medida que progresa el envenenamiento, estos máximos son cada vez menores y se desplazan hacia el interior de la partícula. Después de 20000 h de envenenamiento, no se observan condiciones de equilibrio en ninguna posición del catalizador y las velocidades medias de reacción resultan bajas. Estas son las razones por las cuales la concentración de hidrógeno no alcanza su valor de equilibrio y comienza a decrecer también para $\xi^* \rightarrow 1$ (ver Figura 5-3, $t \geq 20000 \text{ h}$).

En las Figuras 5-5 a y b se presentan las distribuciones de cubrimiento por azufre y de presión parcial de sulfuro de hidrógeno dentro del catalizador, para una situación en la que después de un período de envenenamiento de 500 h bajo un contenido de azufre constante de 0.03 ppm (v./v.), el azufre es removido en forma instantánea del seno de la fase gas.

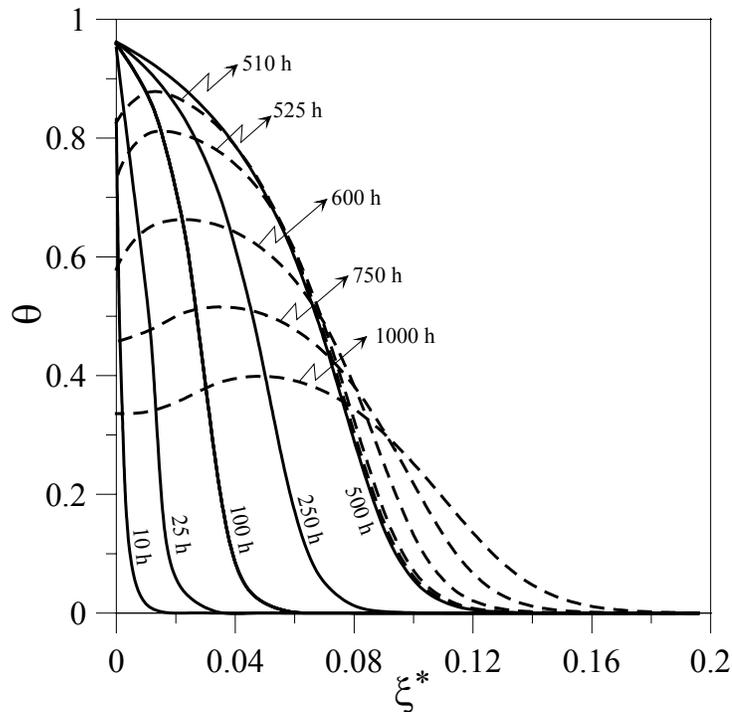


Figura 5-5a: Perfiles del cubrimiento por azufre dentro de una partícula de catalizador localizada a la entrada del reactor. Líneas sólidas: $y_{H_2S}^0 = 0.03$ ppm (v./v.) para $t = 0-500$ h. Líneas discontinuas: $y_{H_2S}^0 = 0$ ppm (v./v.) para $t = 500-1000$ h.

A pesar de que el proceso de adsorción química de azufre es reversible, la regeneración del catalizador es más lenta que el envenenamiento debido a las restricciones internas y externas a la transferencia de masa. En efecto puede observarse que, para un tiempo total de desorción igual al de adsorción, el contenido de azufre no desaparece completamente, existe un valor residual en el catalizador (curvas para $t = 1000$ h de las Figuras 5-5 a y b).

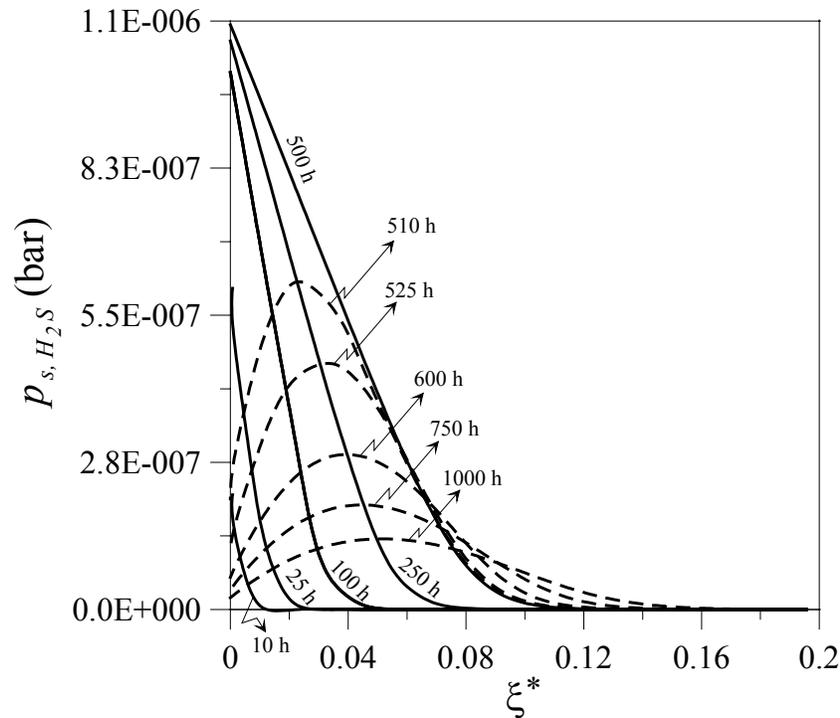


Figura 5-5b: Perfiles transitorios de la presión parcial de hidrógeno dentro de una partícula de catalizador localizada a la entrada del reactor. Líneas sólidas: $y_{H_2S}^0 = 0.03$ ppm (v./v.) para $t = 0-500$ h. Líneas discontinuas: $y_{H_2S}^0 = 0$ ppm (v./v.) para $t = 500-1000$ h.

Como consecuencia de la repentina disminución del contenido de azufre en el seno de la fase gas, el valor de p_{s,H_2S} en la superficie del catalizador decrece inmediatamente (ver por ejemplo, curva para $t = 510$ h, Figura 5-5b) y los perfiles de p_{s,H_2S} exhiben máximos. Bajo estas condiciones, además de la difusión de veneno esperada (desde el interior hacia la superficie del catalizador) se observa una migración de azufre (también por un mecanismo difusivo) desde la localización de los máximos en p_{s,H_2S} hacia el centro del pellet ($\xi^* \rightarrow 1$). En efecto, para las condiciones de regeneración simuladas y $\xi^* > 0.085$, la presión parcial de azufre tiende a aumentar. Las curvas de cubrimiento por azufre (Figura 5-5 a) muestran un comportamiento similar.

Las líneas discontinuas incluidas en la Figura 5-2 representan las predicciones de cubrimiento por azufre cuando las velocidades de reacción dentro del catalizador no se actualizan con el avance de la desactivación. Este modelo simplificado involucra solamente la solución de las ecuaciones del módulo *Reformador* (por única vez a $t = 0$ h) y del bloque de *Envenenamiento por Azufre*. Para esta situación, el perfil de concentración de hidrógeno dentro de la partícula se asume invariante en el tiempo e igual a su distribución en condiciones de catalizador fresco (línea discontinua, Figura 5-3). El modelo simplificado predice menores valores de θ cerca de la superficie del catalizador porque supone mayores valores de la presión parcial de hidrogeno p_{s,H_2} (ver ecuación 5-7). Aunque los valores de θ difieren en las proximidades a la superficie del catalizador, las distribuciones de azufre (p_{s,H_2S}) dentro de la partícula que se obtienen por ambos modelos son muy similares. No obstante y si bien no se ilustra en este Capítulo, el modelo simplificado da resultados menos precisos para las partículas ubicadas en aquellas posiciones axiales en las que las condiciones del seno de la fase gas (valores de temperatura y composición) varían significativamente respecto a sus valores iniciales.

Las descripciones que da el modelo simplificado a lo largo del reactor se discutirán detalladamente en la Sección que sigue a continuación.

5.5. Análisis del fenómeno de envenenamiento por azufre en un tubo de reformado

Para estudiar los efectos del envenenamiento por azufre sobre la operación de reformadores industriales, se seleccionó una condición de referencia, definida por las condiciones del gas de proceso presentadas en la Tabla 5-1, un flujo calórico medio por unidad de área $Q_t = 73.09 \text{ kW/m}^2$ y las características del tubo de reformado que se resumen en la Tabla 5-2.

Tabla 5-2: Características del tubo seleccionadas para simular un reformador industrial.

Parámetro	Especificación
Longitud del tubo de reformado, L	13 m _r
Diámetro interno del tubo de reformado, d_{ii}	0.1256 m _r
Diámetro externo del tubo de reformado, d_{ie}	0.152 m _r
Área transversal del tubo, A_t	0.01234 m _r ²
Densidad del lecho catalítico, ρ_B	1016.4 kg _{cat} /m _r ³
Porosidad del lecho catalítico, ε_B	0.49 m _r ³ /m _r ³

Las líneas discontinuas de la Figura 5-6 representan, para el caso de referencia, las temperaturas de gas y de pared de tubo y el flujo calórico como función de la longitud del reactor, en condiciones de catalizador fresco ($t = 0$ h). El perfil de flujo calórico, que fue mantenido constante durante el proceso de envenenamiento, es típico de un reformador de fuego lateral (Dybkjaer, 1995).

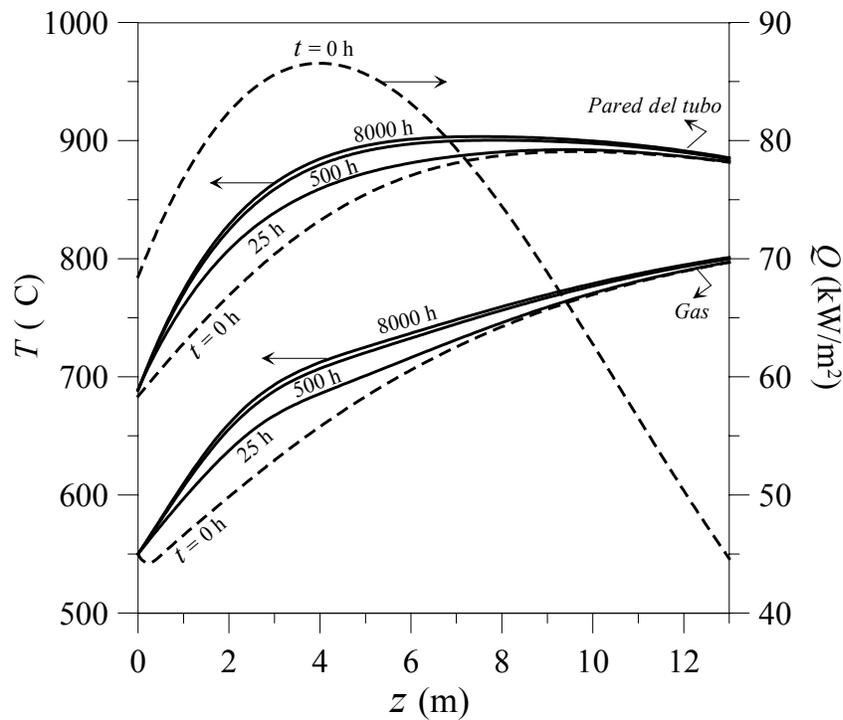


Figura 5-6: Líneas discontinuas: temperatura de gas y de pared de tubo y flujo calórico como función de la longitud del reactor en condiciones de catalizador fresco. Líneas continuas: perfiles axiales transitorios de las temperaturas de gas y de pared.

La Figura 5-6 también muestra los perfiles axiales de temperatura de gas y de piel de tubo a diferentes tiempo a medida que progresa el envenenamiento (líneas continuas). Un contenido de azufre de entrada de $y_{H_2S}^0 = 0.03$ ppm (v./v.) se consideró constante por un período de 44000 horas (más de cinco años). La gradual desactivación del catalizador causa un descenso en las velocidades de las reacciones endotérmicas de reformado y por consiguiente en el consumo de calor. Como resultado, las temperaturas de gas y de pared tubo aumentan progresivamente para todas las posiciones axiales. La evolución transitoria de los perfiles axiales de temperatura de piel de tubo que se obtiene con el modelo aquí propuesto está en acuerdo cualitativo con los datos reportados por Bak Hansen et al. (1992). Estos incrementos de temperatura son particularmente importantes entre las coordenadas axiales $z = 1.3$ m y $z = 5.2$ m. Al finalizar el envenenamiento, los incrementos totales de temperatura (de gas y de pared de tubo) a la salida del reactor no son mayores a 4 °C. Este comportamiento, junto con una leve caída en la conversión de salida (de 54.2 a 53.8%), es consecuencia de la suposición de flujo calórico transferido constante.

En la Figura 5-7 se presenta la evolución dinámica de los perfiles de cubrimiento por azufre medio ($\bar{\theta}$) calculados a partir de la ecuación (5-12) y usando el procedimiento iterativo descrito en la Figura 5-1. El fenómeno de envenenamiento es más significativo en el primer tercio del lecho catalítico, donde las temperaturas son menores. Hacia la salida del tubo de reformado las temperaturas del gas son mayores, resultando en cubrimientos por azufre medios relativamente bajos. Las líneas punteadas de la Figura 5-7 representan las distribuciones axiales de cubrimiento por azufre en la superficie del catalizador (θ^s) para $t = 25$ y 44000 h. Aunque después de 25 h el cubrimiento por azufre en la superficie del catalizador es considerablemente alto, el cubrimiento medio es bajo. Este comportamiento es una consecuencia de las fuertes limitaciones difusionales que afectan el proceso de envenenamiento (ver Figura 5-2, $t = 25$ h).

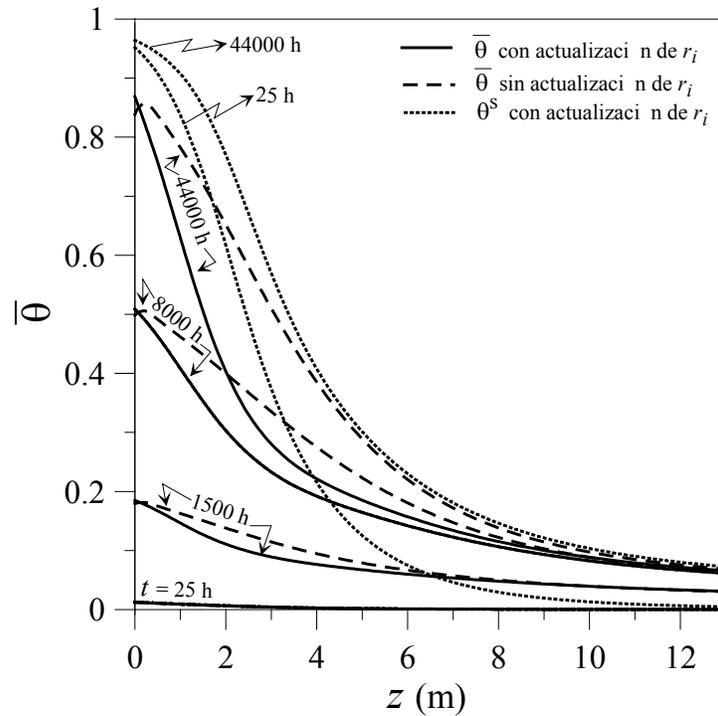


Figura 5-7: Línea continuas: perfiles axiales del cubrimiento por azufre medio, con actualización de las velocidades de reacción. Líneas punteadas: perfiles axiales del cubrimiento por azufre en la superficie del catalizador, con actualización de las velocidades de reacción. Líneas discontinuas: perfiles axiales del cubrimiento por azufre medio, sin actualización de las velocidades de reacción.

Las diferencias entre los perfiles axiales para θ^s y $\bar{\theta}$ tienden a disminuir hacia la salida del reactor y a medida que progresa el envenenamiento, indicando que en la segunda sección del tubo de reformado (o bajo condiciones de catalizador fuertemente desactivado) el modelo tipo “core/shell” no describe apropiadamente el fenómeno de envenenamiento. La Figura 5-7 también muestra las predicciones de cubrimiento medio obtenidas cuando no se actualizan las velocidades de reacción (líneas discontinuas). El modelo simplificado tiende a sobreestimar el cubrimiento por azufre medio. Esta sobreestimación es particularmente importante en la primer sección del reactor y tiende a aumentar a medida que progresa el envenenamiento. La sobreestimación de $\bar{\theta}$ es un resultado de la suposición de temperatura de gas constante, es decir, de no considerar los incrementos de temperatura mostrados en la Figura 5-6.

En la Figura 5-8 se presentan las evoluciones dinámicas del contenido de H_2S en el gas de proceso que sale del reformador (curvas de “breakthrough”) que se obtienen con el modelo propuesto (con actualización de las velocidades de reacción, línea continua) y el modelo simplificado (sin actualización de las velocidades de reacción, línea discontinua). Como se puede observar en la Figura 5-8, el modelo simplificado predice menores contenidos de azufre abandonando el tubo de reformado, debido a que desprecia el aumento gradual de temperatura, que como se mencionó, desplaza el equilibrio hacia la desorción del H_2S . Sin embargo, las diferencias caen dentro del rango de detección de los métodos analíticos comúnmente empleados para determinar la concentración de azufre en el gas de proceso.

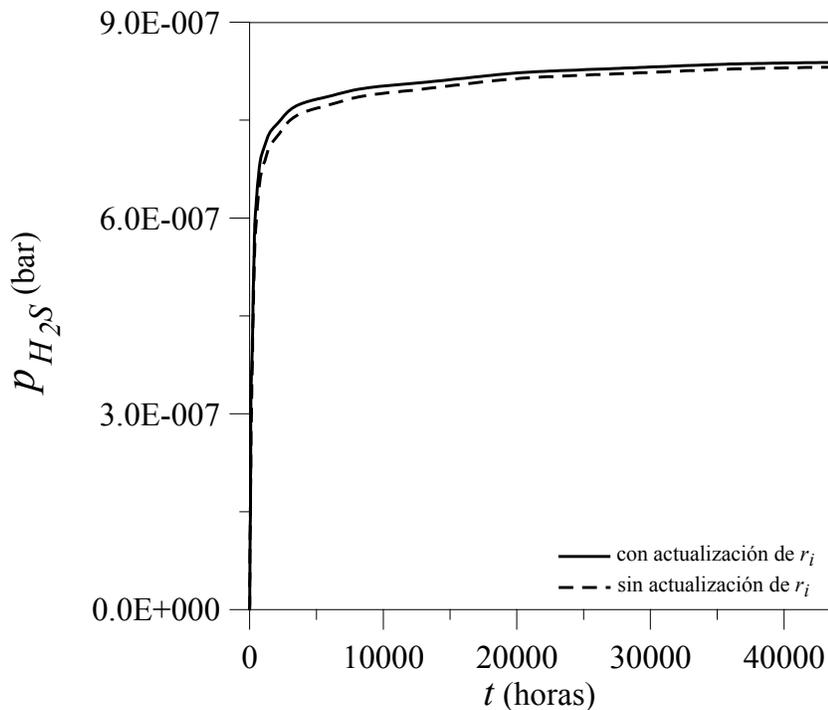


Figura 5-8: Línea continuas: curva de “breakthrough” para el modelo propuesto (con actualización de las velocidades de reacción). Líneas discontinuas: curva de “breakthrough” para el modelo simplificado (sin actualización de las velocidades de reacción).

Las Figuras 5-9 a y b muestran, para diferentes tiempos, los perfiles de velocidad de reacción de metano dentro de partículas de catalizador ubicadas en $z = 1.56$ m y $z = 3.9$ m,

respectivamente. A pesar de que las condiciones de la fase gas no se mantienen constantes, la partícula localizada en $z = 1.56$ m presenta un comportamiento análogo a aquel correspondiente a una partícula de la entrada del reactor (mostrado en la Figura 5-4). En efecto, la forma del perfil de velocidad de reacción cambia de curvas decrecientes a distribuciones con máximo. Este fenómeno se observa hasta posiciones axiales menores que $z = 2.47$ m. Para posiciones axiales mayores, las partículas de catalizador exhiben un comportamiento diferente.

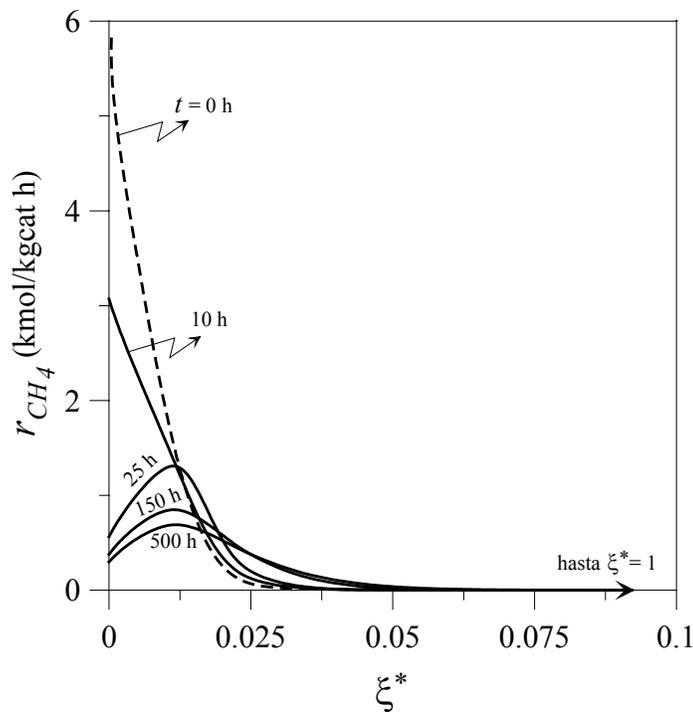


Figura 5-9a: Perfiles transitorios de la velocidad de reacción de metano dentro de una partícula de catalizador localizada en $z = 1.56$ m. Línea discontinua: en condiciones de catalizador fresco.

En la Figura 5-9b se puede observar, para $z = 3.9$ m, que las velocidades de reacción de metano locales son siempre funciones decrecientes. Además, el catalizador parcialmente desactivado presenta velocidades de reacción locales mayores que las del catalizador fresco. Este particular resultado es una consecuencia del importante aumento de temperatura que tiene lugar en el primer tercio del tubo (ver Figura 5-6).

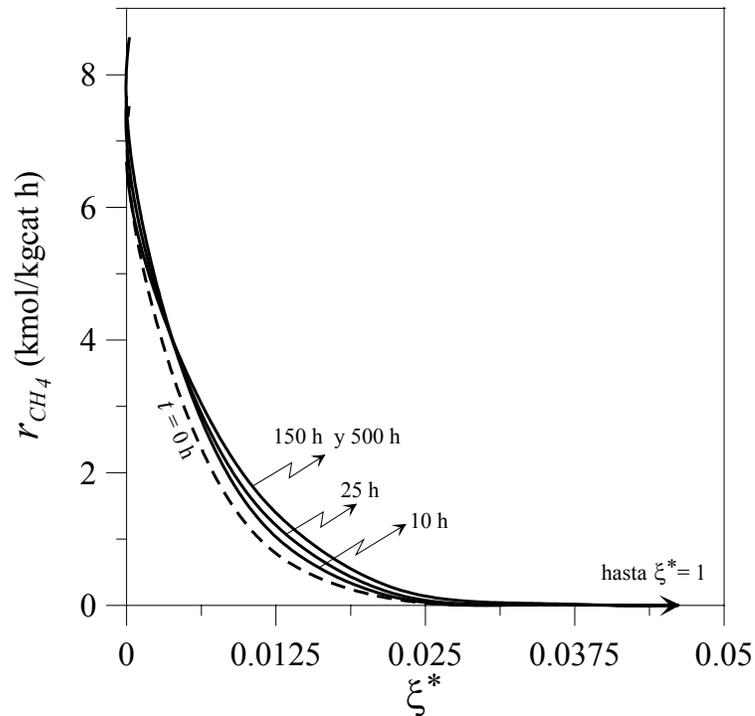


Figura 5-9b: Perfiles transitorios de la velocidad de reacción de metano dentro de una partícula de catalizador localizada en $z = 3.9$ m. Línea discontinua: en condiciones de catalizador fresco.

Las Figuras 5-6 y 5-7 indican que los máximos incrementos de temperatura no ocurren en aquellas posiciones axiales donde los cubrimientos por azufre medio son mayores. Mas aún, al comienzo del proceso de envenenamiento (por ejemplo, $t = 25$ h), los valores de $\bar{\theta}$ son todavía muy bajos para todas las posiciones axiales y los incrementos de temperatura son significativos en el primer tercio del reactor. Estos fenómenos pueden explicarse en términos de la velocidad de reacción de metano observada ($r_{CH_4}^{obs} = \eta_1 r_1 + \eta_3 r_3$) y de los cubrimientos por azufre locales.

En la Figura 5-10 se muestra la evolución transitoria de la velocidad de reacción de metano observada como función de la longitud del reactor. En condiciones de catalizador fresco ($t = 0$ h, líneas discontinuas) los perfiles axiales de $r_{CH_4}^{obs}$ presentan un descenso abrupto cerca de la entrada del reactor (debido a que la presión parcial de hidrógeno aumenta rápidamente). Para $z > 0.4$ m, $r_{CH_4}^{obs}$ no presenta cambios tan bruscos, aumentando

progresivamente hasta $z = 4.95$ m y disminuyendo desde esta posición axial hasta la salida del reactor. A medida que progresa la desactivación, la velocidad de reacción en la primer sección del tubo sufre una caída significativa. Esto se observa aún a $t = 25$ h, tiempo para el cual el catalizador está fuertemente envenenado cerca de la superficie del catalizador (altos valores de θ^s , ver Figura 5-7). Para esta situación los cubrimientos medios son bajos, indicando que ésta no es una variable útil para explicar los importantes aumentos de temperatura observados en el reactor.

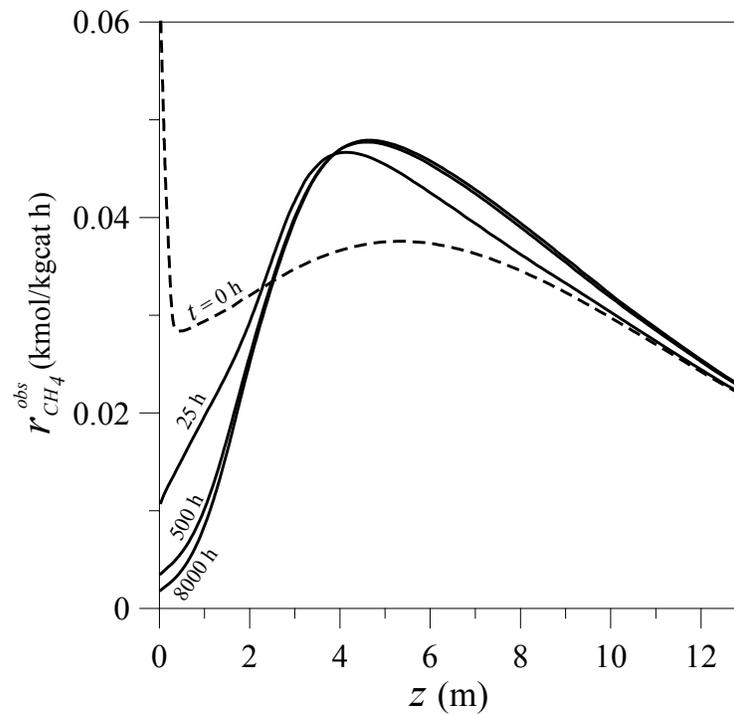


Figura 5-10: Perfiles axiales transitorios de la velocidad de reacción de metano observada. Línea discontinua: en condiciones de catalizador fresco.

La $r_{CH_4}^{obs}$ resulta menor que la velocidad de reacción inicial hasta cierta posición axial, más allá de esta ubicación la $r_{CH_4}^{obs}$ sobrepasa los valores de velocidad de reacción en condiciones de catalizador fresco por dos razones principales: un mayor nivel térmico (ver Figura 5-6) y una concentración de metano más alta. Después de 25 h de envenenamiento y

hasta $z = 2.3$ m, la $r_{CH_4}^{obs}$ y en consecuencia la velocidad de consumo de calor son menores que aquellas correspondientes a la situación inicial ($t = 0$ h). Desde $z = 2.3$ m hasta la salida del reactor, el consumo de calor es mayor que al inicio del proceso. Por lo tanto, para $t = 25$ h el máximo incremento de temperatura de gas tiene que ocurrir en $z = 2.3$ m. Este razonamiento se puede extender a todo el proceso de envenenamiento, es decir que los aumentos de temperatura deben ser máximos en aquellas posiciones axiales en que la $r_{CH_4}^{obs}$ se iguala a las velocidades de reacción inicial (Figuras 5-6 y 5-10). Como resultado de un proceso de desactivación no isotérmico, el coeficiente de actividad catalítica ($a = r_{CH_4}^{obs} / r_{CH_4}^{fresco}$) será menor que la unidad cerca de la entrada del reactor y mayor que uno en la sección restante del reformador (ver Figura 5-10).

La evolución transitoria del factor de efectividad de metano ($\eta_{CH_4} = r_{CH_4}^{obs} / r_{CH_4}^s$) se presenta en la Figura 5-11, para diferentes posiciones axiales en el reformador.

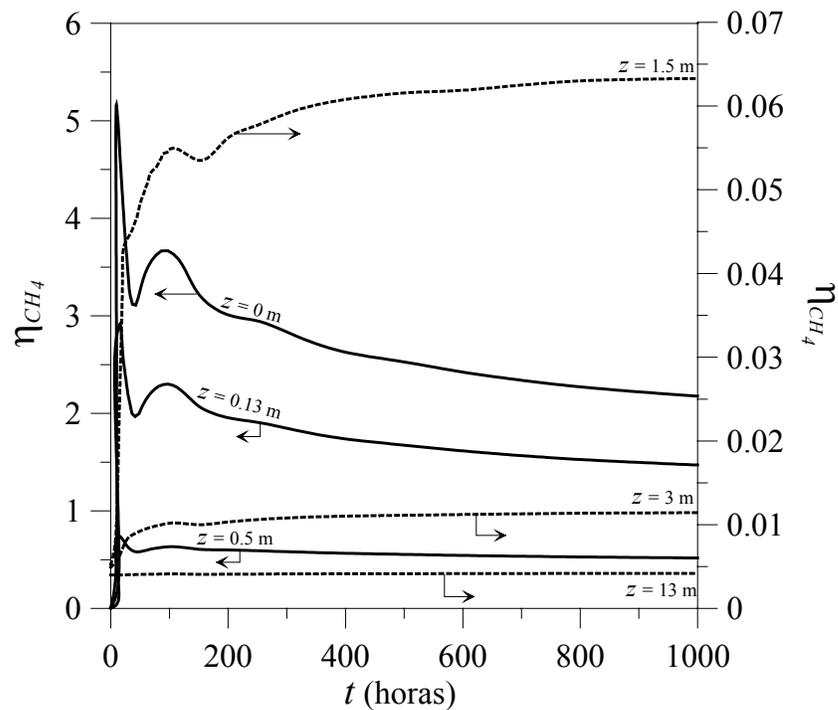


Figura 5-11: Perfiles transitorios del factor de efectividad de metano a diferentes posiciones axiales en el reactor.

El factor de efectividad de metano, expresado como el cociente entre la velocidad de reacción observada y la velocidad de reacción en la superficie del catalizador, representa la eficiencia del catalizador relacionada no sólo con las limitaciones internas a la transferencia de masa de productos y reactivos, sino también con la desactivación debida al envenenamiento por azufre de la partícula.

A la entrada del reactor y después de unas pocas horas de envenenamiento, el factor de efectividad es mayor que la unidad. Para $z = 0$ m, la velocidad de reacción de metano en la superficie del catalizador ($r_{CH_4}^s$) cae rápidamente a valores muy bajos (Figura 5-4), y resulta menor que la velocidad de reacción de metano observada. El fenómeno de desactivación tipo “core/shell” encontrado en la partícula de catalizador conduce a factores de efectividad mayores que la unidad, un resultado que no debe ser atribuido a mejoras en el transporte interno de masa por difusión. Para posiciones axiales menores que $z = 0.14$ m también se observan valores del factor de efectividad mayores que la unidad. Más allá de $z = 0.14$ m los factores de efectividad durante el envenenamiento son siempre menores que uno (ver líneas discontinuas, Figura 5-11), pero mayores que los valores correspondientes a condiciones de catalizador fresco ($t = 0$ h).

5.6. Influencia del contenido de azufre en la alimentación

La concentración de azufre en la alimentación es reconocida como una variable que afecta significativamente la temperatura de pared de tubo y los cubrimientos por azufre medios (Bak Hansen et al., 1992; Christiansen and Andersen, 1980). En el presente estudio se seleccionaron tres contenidos de azufre ($y_{H_2S}^0 = 0.01, 0.03$ y 0.05 ppm v./v.), para los cuales se analiza la operación del reactor.

La Figura 5-12 muestra, para distintas concentraciones de azufre en la alimentación, el perfil axial de la velocidad de reacción de metano observada en condiciones de catalizador fresco (línea discontinua) y después de casi un año de envenenamiento. A medida que aumenta el contenido de azufre en la alimentación, las reacciones de reformado son desplazadas hacia la salida del reactor y se observan mayores diferencias con respecto a la curva de $r_{CH_4}^{obs}$ inicial ($t = 0$ h).

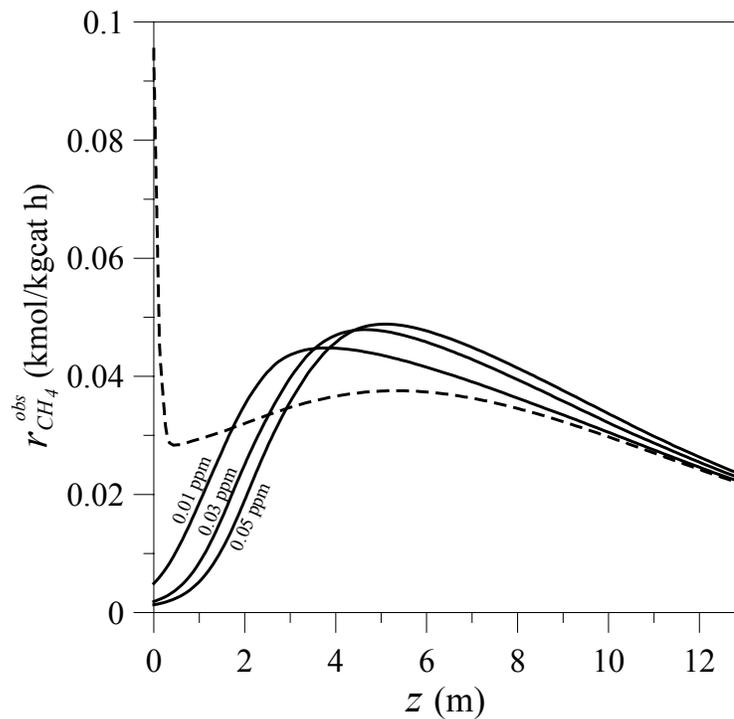


Figura 5-12: Perfiles axiales transitorios de la velocidad de reacción de metano observada, para diferentes contenidos de azufre en la alimentación. Línea discontinua: en condiciones de catalizador fresco. Líneas continuas: después de 8000 h de envenenamiento.

Para los valores elegidos de $y_{H_2S}^0$, en la Figura 5-13 se presenta el incremento en la temperatura de gas (ΔT_g), en cada posición axial y después de 8000 h de envenenamiento, respecto a la situación inicial de catalizador fresco ($t = 0$ h). Los mayores aumentos de temperatura tienen lugar en las mismas posiciones axiales en las que la $r_{CH_4}^{obs}$ se iguala a los valores iniciales de velocidad de reacción (Figuras 5-12 y 5-13). La Figura 5-13 también

muestra los correspondientes perfiles axiales de temperatura de piel de tubo (T_w). Debido a que el perfil axial de flujo calórico se mantiene constante y el coeficiente global de transferencia de calor (U) no varía significativamente durante el envenenamiento, los incrementos en la temperatura de pared de tubo son casi coincidentes con aquellos observados para la temperatura de gas ($\Delta T_w \cong \Delta T_g$). A medida que se incrementa la concentración de veneno en la alimentación, los máximos en las curvas de ΔT_g se desplazan hacia la salida del reactor. Sin embargo, los valores máximos (y a la vez críticos) de la temperatura de piel de tubo (Figura 5-13) se localizan más cerca de la entrada del reactor.

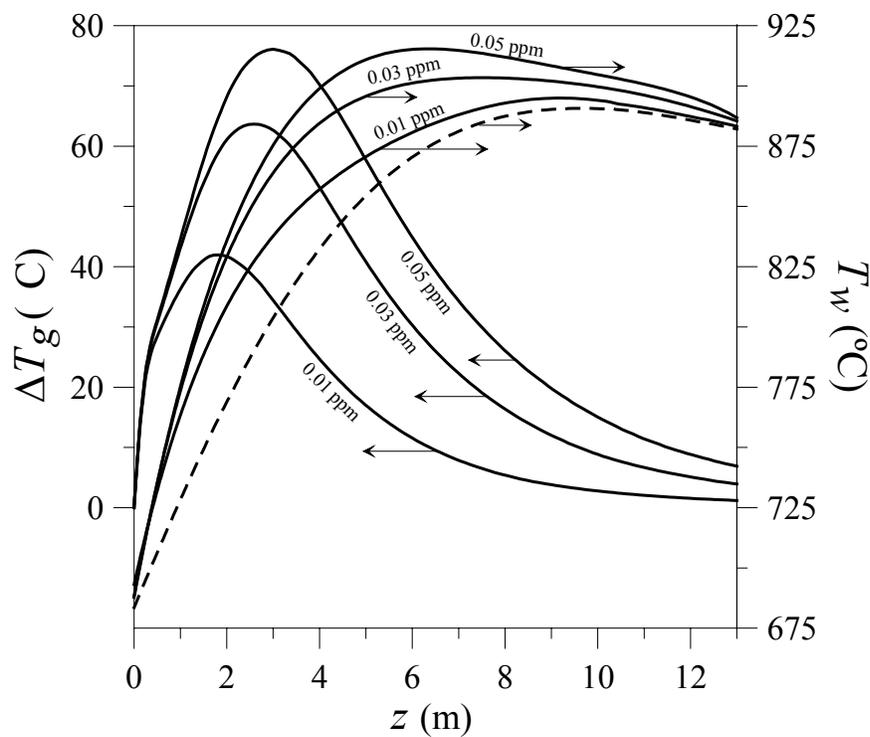


Figura 5-13: Incrementos de temperatura de gas ($\Delta T_g = T_{8000h} - T_{0h}$) y temperatura de piel de tubo (T_w) como función de la longitud del reactor, para diferentes contenidos de azufre en la alimentación. Línea discontinua: en condiciones de catalizador fresco. Líneas continuas: después de 8000 h de envenenamiento.

5.7. Conclusiones

En este Capítulo se presentó un modelo detallado para analizar simultáneamente los efectos del envenenamiento por azufre sobre el comportamiento de una partícula de catalizador y de un tubo de reformado. El modelo predice la evolución transitoria de las variables dentro del pellet (por ejemplo, cubrimientos por veneno y velocidades de reacción) y a lo largo de la posición axial (composición del gas, distribución de azufre y temperaturas de gas y pared de tubo). El modelo propuesto es una herramienta útil para explicar el comportamiento dinámico de las principales variables macroscópicas del reactor en términos de los cambios que tiene lugar dentro de las partículas de catalizador (fenómenos locales). Además, puede utilizarse en la práctica para evaluar variables claves tales como: el “breakthrough” de azufre (para minimizar el envenenamiento de otros catalizadores aguas abajo del reformador), la máxima temperatura de piel de tubo (para extender la vida útil del mismo) y las distribuciones axiales de temperatura y composición del gas (para prevenir la formación de carbón en la sección superior del reactor).

El fenómeno de envenenamiento del tipo “core/shell” junto con las importantes restricciones difusionales encontradas en los poros del catalizador conducen a velocidades de reacción de metano que presentan máximos a lo largo de la coordenada de la partícula y a factores de efectividad mayores que la unidad. Cuando el catalizador se desactiva acorde al modelo “core/shell”, el cubrimiento por azufre medio no resulta una variable útil para explicar los incrementos observados en la temperatura de gas, que dependen de las variables locales del pellet. Cuando el veneno se remueve de la alimentación, en la partícula de catalizador aparecen distribuciones de azufre no monótonas y se observa una migración simultánea del azufre hacia la superficie y el centro del pellet.

Respecto a la distribución de actividad catalítica dentro de la partícula, un catalizador tipo “cáscara de huevo” no resultaría conveniente debido a que la capa de catalizador utilizada por las reacciones de reformado es menor al 10 % bajo condiciones de catalizador fresco pero mayor al 30 % después de un año de envenenamiento (por ejemplo, en la entrada del reactor). Más aún, bajo condiciones de fuerte desactivación, el catalizador podría ser usado completamente.

Asimismo, se simularon condiciones de desactivación no isotérmicas similares a aquellas encontradas en los reformadores industriales donde el suministro de calor se mantiene constante durante todo el proceso de envenenamiento. Los incrementos en las temperaturas de gas y de pared de tubo son máximos en aquellas posiciones axiales donde la velocidad de reacción de metano observada se iguala a su valor en condiciones de catalizador fresco. Esto ocurre normalmente entre 1.5 y 4 m desde el tope del reactor. Más allá de estas posiciones axiales los aumentos en temperatura y concentración de metano superan los efectos del envenenamiento, conduciendo a coeficientes de actividad catalítica mayores que la unidad, y por consiguiente la conversión de metano de salida se mantiene casi constante.

6. EVALUACIÓN CINÉTICA DE LA FORMACIÓN DE CARBÓN EN PROCESOS INDUSTRIALES DE REFORMADO DE METANO

6.1. Introducción

La formación de carbón es un problema muy importante en la operación de los reformadores industriales y por lo tanto requiere particular atención. Conduce a la desactivación del catalizador causando una mal distribución de calor y en consecuencia, el desarrollo de puntos o bandas calientes que debilitan al tubo del reactor aumentando el peligro de falla del material del mismo (Adris et al. , 1996).

La formación de carbón en los catalizadores de reformado puede tener lugar a través de diferentes rutas, cada una de las cuales determina una morfología distinta: carbón filamentosos, encapsulado o pirolítico. Las principales características de estos tres tipos de carbón se resumen en la Tabla 6-1.

El carbón pirolítico puede formarse si los hidrocarburos no logran reformarse completamente en las cercanías de la entrada del reactor (donde las temperaturas son menores). En efecto, las fracciones de hidrocarburos no convertidos pueden ingresar como tales a secciones del tubo de reformado más calientes (es decir, temperaturas superiores a 597 °C). Esta situación es poco probable en operaciones normales con un catalizador relativamente activo, ya que en estas condiciones los hidrocarburos suelen transformarse a CH₄, CO y CO₂ antes de que el gas de proceso alcance altos niveles térmicos. Por otra parte, en condiciones típicas de reformado es casi imposible encontrar hidrocarburos adsorbidos que puedan formar una película que encapsule y desactive a la superficie de

níquel. Por lo tanto, cuando en un reformador tubular ocurren problemas de formación de carbón, normalmente el carbón es de tipo filamentosos (Trimm, 1977; Bartholomew, 1982; Rostrup-Nielsen, 1984a; Snoeck et al., 1997). El carbón filamentosos tiende a desintegrar a la partícula catalítica, causando una mayor caída de presión o más aún la obstrucción total de los tubos (Rostrup-Nielsen, 1984a; Lee, 1997; Snoeck et al., 2003). Por lo tanto, se deben evitar operaciones bajo las cuales se forme este tipo de carbón.

Tabla 6-1: Rutas para la formación de carbón (Rostrup-Nielsen, 1984a)

	Carbón Filamentosos	Carbón Encapsulado	Carbón Pirolític
Formación	Difusión de C a través del cristal de Ni. Nucleación y crecimiento del filamento con un cristal de Ni en la punta.	Polimerización lenta de radicales C_nH_m sobre la superficie de Ni.	Craqueo térmico de hidrocarburos. Deposición de precursores de C sobre el catalizador
Efectos	No hay desactivación de la superficie de Ni. Ruptura del catalizador. Aumento de Δp_t .	Desactivación progresiva.	Encapsulación de la partícula de catalizador. Desactivación. Aumento de Δp_t .
Temperatura	> 447 °C	< 497 °C	> 597 °C
Parámetros críticos que favorecen su formación	Alta temperatura. Baja H_2O/C_nH_m . Baja actividad. Alimentación con hidrocarburos aromáticos.	Baja temperatura. Baja H_2O/C_nH_m . Baja H_2/C_nH_m . Alimentación con hidrocarburos aromáticos.	Alta temperatura. Baja H_2O/C_nH_m . Alta presión. Acidez del catalizador.

Las reacciones termodinámicamente más probables para la formación de carbón filamentosos son las siguientes:



(*) basado en carbón filamentosos formado sobre el catalizador ICI 46-9 (Snoeck et al., 2002).

(**) (Snoeck et al., 2002).

Estas reacciones son reversibles, existiendo una simultánea formación y gasificación de carbón. En condiciones típicas de reformado con vapor, las reacciones (6-2) y (6-3) tienden a gasificar el carbón mientras que la reacción (6-1) tiende a formarlo (Appl, 1999). La reacción de craqueo de CH_4 es endotérmica y tiene lugar preferentemente cerca de la entrada del reformador. Aunque la temperatura no es muy elevada en esta zona del tubo, el craqueo de CH_4 es factible debido a que su concentración es alta. Las temperaturas a la salida del reformador favorecen termodinámicamente la reacción (6-1), sin embargo los niveles de hidrógeno son muy altos y los de metano demasiado bajos como para que esta reacción proceda en el sentido de formación de carbón. Las reacciones de Boudouard y reducción de CO son exotérmicas y por lo tanto, las bajas temperaturas las favorecen. Es menos probable que estas reacciones ocurran ya que a la entrada del tubo de reformado, donde la temperatura es suficientemente baja, la cantidad de CO no es significativa (De Groote y Froment, 1995).

Cuando el dióxido de carbono está disponible en abundancia y a un bajo costo, éste puede utilizarse para reemplazar parte del vapor en la reacción de reformado: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$ (Rostrup-Nielsen, 1993b; Lee, 1997). El reformado con vapor y CO_2 , conocido como “reformado mixto”, permite obtener gas de síntesis con diferentes relaciones H_2/CO (dependiendo del contenido de CO_2 en la alimentación) y por consiguiente puede ser aplicado a una gran variedad de procesos entre los que se encuentran: la producción de metanol (H_2/CO entre 2 y 3), la oxosíntesis (H_2/CO entre 1 y 2) y la síntesis de Fischer Tropsch (H_2/CO entre 2 y 3) (Snoeck et al, 2002). Últimamente el reformado de metano con CO_2 ha cobrado importancia por ser una reacción que consume dos gases que contribuyen significativamente al efecto invernadero (Rostrup-Nielsen, 1993b). Sin embargo, la presencia de CO_2 aumenta el riesgo de formación de carbón (De Groote y Froment, 1995; Lee, 1997) porque, a través de la reacción reversa de

desplazamiento de gas de agua (reacción 2-2) produce grandes cantidades de CO y un consumo sustancial de H₂ (desplazamiento del equilibrio hacia la derecha en reacción 6-1).

La diversidad de razones por las cuales se puede esperar deposición de carbón en los catalizadores de reformado mixto o con vapor y la severidad de los problemas que causa este fenómeno en la operación de los reformadores industriales, establecen una necesidad absoluta de contar con criterios que permitan predecir condiciones que conducirán a la formación de carbón. Criterios termodinámicos basados en el concepto de afinidad han sido utilizados para evaluar la posible deposición de carbón (Rostrup-Nielsen, 1982b; Rostrup-Nielsen, 1984a; Wagner y Froment, 1992). Aunque estos criterios ayudan a identificar y definir condiciones de potencial formación de carbón, resultan demasiado conservativos. En efecto, descartan un amplio rango de alimentaciones que no conducirían a la deposición de carbón debido a que la velocidad de gasificación por alguna de las vías excederá la velocidad de formación de carbón por las demás reacciones. Definitivamente el problema de deposición de carbón no es sólo termodinámico y resulta indispensable considerar los aspectos cinéticos de este fenómeno (Wagner y Froment, 1992; Snoeck et al., 2002). Recientemente, Snoeck y colaboradores (2003) reportaron un modelo heterogéneo unidimensional para reformadores con vapor/CO₂ que comprende cinéticas detalladas de las reacciones principales (desarrolladas por Xu y Froment, 1989a) pero también de las reacciones de formación y gasificación de carbón (derivadas por Snoeck et al., 2002) y que permite evaluar termodinámica y cinéticamente el potencial para la formación de carbón tanto en la fase gas como dentro de la partícula catalítica a lo largo del tubo del reactor.

En el presente Capítulo se utilizará el modelo heterogéneo unidimensional presentado en la Sección 2.5.2. y se evaluarán las velocidades de reacción para la formación y gasificación de carbón a partir de las expresiones desarrolladas por Snoeck et

al. (2002). Los valores de la velocidad neta de deposición de carbón permitirán predecir el riesgo de formación de carbón en procesos industriales de reformado de metano. A continuación se detallarán el mecanismo, las ecuaciones y los coeficientes de la cinética adoptada para calcular la velocidad neta de deposición de carbón y se describirá el procedimiento que sugieren Snoeck et al. (2003) para determinar el valor de esta velocidad en la fase gas y dentro del catalizador a lo largo del reactor. En particular, se estudiará la influencia de la actividad catalítica, el flujo calórico medio y la composición y temperatura de la alimentación en el proceso de formación de carbón filamentosos. Asimismo, el modelo cinético de deposición de carbón será usado para: a) estimar distribuciones óptimas de temperatura de piel de tubo que permitan maximizar la producción del reactor asegurando condiciones de operación libres de carbón; b) analizar los efectos del envenenamiento por azufre sobre la formación de carbón (desactivación combinada) y c) determinar la influencia de las hipótesis de modelado en la predicción de la deposición de carbón.

6.2. Modelo cinético para la deposición de carbón

Tal como se menciona en la Sección 6.1., para calcular la velocidad neta de deposición de carbón se adoptan las ecuaciones cinéticas de formación y gasificación de carbón que derivaron Snoeck et al. (2002) para una mezcla de reformado con vapor y CO_2 (reacciones 6-1 a 6-3). Estos autores estudiaron la formación y gasificación de carbón en una electrobalanza, utilizando un catalizador comercial de níquel libre de álcali (ICI 46-9Q, < 0.1 wt % K_2O), temperaturas de 500 a 550 °C y mezclas de distinta composición dentro del rango comúnmente encontrado para los reformadores industriales. A partir de datos experimentales propios, propusieron la ecuación (6-4) para expresar a la velocidad

neta de deposición de carbón. El primer término del numerador de esta ecuación describe la formación de carbón a partir de CH₄ y su gasificación por H₂ (reacción 6-1), mientras que el segundo término representa la disociación de CO y la gasificación de carbón por oxígeno adsorbido, cuya concentración está determinada por las presiones parciales de H₂O, CO₂ e H₂ y en menor medida por la de CO.

$$r_{C,neta} = \frac{k_M^+ K_{CH_4} \left(p_{CH_4} - \frac{1}{K_{M,av}^*} p_{H_2}^2 \right) + \left(k_O^- K_{CO} p_{CO} - k_O^+ \frac{C_{O-S}}{C_S} \right)}{\left(1 + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{1}{K_r''} p_{H_2}^{3/2} + \frac{C_{O-S}}{C_S} \right)^2} \quad (6-4)$$

donde:

$$k_O^- = k_O^+ \frac{1}{K_{H_2O}^*} \frac{1}{K_{O,H_2O}} \frac{1}{K_{CO}} \quad (6-5)$$

$$K_{H_2O}^* = \frac{K_1}{K_{M,av}^*} \quad (6-6)$$

$$\frac{C_{O-S}}{C_S} = \frac{1}{K_{O,H_2O}} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (6-7)$$

K_1 representa a la constante de equilibrio de la reacción de reformado (2-1) (ver ecuación 2-10). Las constantes de velocidad de reacción (k_j) y de adsorción o equilibrio (K_j) satisfacen las ecuaciones de Arrhenius (6-8) y Van't Hoff (6-9), respectivamente.

$$k_j = A(k_j) \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (6-8)$$

$$K_j = A(K_j) \exp\left(-\frac{\Delta H_j}{RT}\right) \quad (6-9)$$

En la Tabla 6-2 se resumen los coeficientes involucrados en las ecuaciones (6-4) a (6-9). Para los parámetros listados, las unidades de $r_{C,neta}$ resultan mol/g_{cat} h.

Tabla 6-2: Parámetros del modelo cinético de deposición de carbón desarrollado por Snoeck et al., (2002).

k_M^+	A_M^+	7448
	E_M^+ (J/mol)	49578
K_r''	K_r''	$2.93 \cdot 10^6$
	$\Delta H_r^{0''}$ (J/mol)	116215
k_O^+	A_O^+	$1.024 \cdot 10^{10}$
	E_O^+ (J/mol)	161665
K_{O,H_2O}	A_{O,H_2O}	599297
	$\Delta H_{O,H_2O}^0$ (J/mol)	85776
$K_{M.av}^*$	$A_{M.av}^*$	$2.78 \cdot 10^7$
	$\Delta H_{M.av}^*$ (J/mol)	123226
K_{CH_4}	A_{CH_4}	0.188

Si para representar al reformado de metano se consideran las reacciones (2-1) a (2-3) y para la formación de carbón las ecuaciones (6-1) a (6-3), sólo tres reacciones de las seis totales son linealmente independientes. Por consiguiente, para seguir la evolución de todos los componentes del sistema “reformado de metano – formación de carbón” sólo se necesita seleccionar tres reacciones cualesquiera. Se pueden elegir por ejemplo las reacciones de reformado de metano (2-1), de desplazamiento de gas de agua (2-2) y de craqueo de metano (6-1). Sin embargo, tal como lo sugieren Snoeck y colaboradores (2003), si se asume que la cantidad instantánea de metano que se transforma en carbón es tan pequeña que no debe ser contabilizada en la determinación del perfil de composición del gas de proceso, sólo se precisan dos conversiones independientes. Si se eligen aquellas basadas en metano y dióxido de carbono (ecuaciones 2-17 y 2-18), el comportamiento del sistema “reformado de metano – formación de carbón” queda descrito por las ecuaciones (2-26) a (2-32) que conforman el modelo heterogéneo unidimensional presentado en la Sección 2.5.2., al cual se le incorpora la expresión (6-4) para evaluar la velocidad neta de deposición de carbón.

En resumen, la velocidad neta de deposición de carbón en la fase gas y dentro de la partícula catalítica a lo largo del tubo de reformado se calcula a partir de los perfiles de concentración intrapartícula y de las distribuciones axiales de composición y temperatura que se obtienen al resolver el modelo heterogéneo unidimensional descrito en la Sección 2.5.2.

6.3. Influencia de la alimentación, la actividad catalítica y el flujo calórico medio sobre el riesgo de formación de carbón

La actividad del catalizador, el flujo calórico medio, la composición y temperatura de la alimentación han sido reconocidas como variables que afectan significativamente el riesgo de formación de carbón en los procesos de reformado industrial. Para estudiar la influencia de estos parámetros sobre la posible formación de carbón, se seleccionaron, como caso base, las condiciones operativas y de diseño de la Tabla 6-3. Los estudios paramétricos que se plantean son los siguientes: a) diferentes niveles de actividad catalítica a distintos flujos calóricos medios para un proceso de reformado convencional (con vapor); b) diferentes temperaturas de alimentación a distintos flujos calóricos medios para un proceso de reformado mixto (con vapor/CO₂).

Para simular todos estos escenarios y evaluar la velocidad neta de deposición de carbón en cada una de estas situaciones se utiliza el modelo cinético descrito en la Sección 6.2.

Tabla 6-3: Condiciones operativas y dimensiones del catalizador y del tubo de reformado que definen al caso base.

Parámetro	Especificación
<i>Tubos de reformado</i>	
Longitud caliente del tubo de reformado, L	13 m _r
Diámetro interno del tubo de reformado, d_{i}	0.1256 m _r
Diámetro externo del tubo de reformado, d_{e}	0.152 m _r
Área transversal del tubo, A_t	0.01234 m _r ²
Densidad del lecho catalítico, ρ_B	1016.4 kg _{cat} /m _r ³
Porosidad del lecho catalítico, ε_B	0.49 m _r ³ /m _r ³
Flujo calórico medio por unidad de área, Q_t^*	73.09 kW/m _r ² ($\beta = 1$)
<i>Catalizador</i>	
Actividad del catalizador, α	1 (catalizador fresco)
Densidad de la partícula, ρ_p	1990.6 kg _{cat} /m _{cat} ³
Radio externo de la partícula equivalente, ξ_{eq}	0.002585 m _{cat}
Radio interno de la partícula equivalente, ξ_{in}	0.00158 m _{cat}
<i>Condiciones de entrada por tubo</i>	
Caudal de la alimentación, F_t^0	44.06 kmol/h
Temperatura, T^0	550 °C
Presión total, p_t^0	38.7 bar
$F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0$	0.00215
<i>Composición de la alimentación</i>	
Fracción molar de hidrógeno, $y_{H_2}^0$	2.796 %
Fracción molar de monóxido de carbono, y_{CO}^0	0.768 %
Fracción molar de dióxido de carbono, $y_{CO_2}^0$	0.157 %
Fracción molar de metano, $y_{CH_4}^0$	22.78 %
Fracción molar de vapor, $y_{H_2O}^0$	72.79 %
Fracción molar de inertes, $y_{inertes}^0$	0.7029 %

*Para $Q^{base}(z)$ se selecciona un perfil de flujo calórico típico de una reformador de fuego lateral (Dybkaer, 1995).

6.3.1. Reformado con vapor. Formación de carbón para distintas actividades catalíticas y flujos calóricos medios

Para las condiciones del caso base, se estudian diferentes niveles de actividad catalítica en el rango de $0.1 \leq \alpha \leq 1$ (donde $\alpha = 1$ representa la actividad catalítica del catalizador fresco). Además para cada α (asumido invariante dentro del reactor), se seleccionan distintos valores de flujo calórico manteniendo la forma del $Q(z)$ presentado en la Figura 5-6 (es decir, se imponen perfiles axiales de flujo calórico $Q(z) = \beta Q^{base}(z)$, donde $0.1 \leq \beta \leq 2$). A modo de ejemplo, en las Figuras 6-1 a 6-3 se presentan las distribuciones axiales de conversión de metano, temperatura de gas de proceso y velocidad neta de deposición de carbón, para $\alpha = 1$ (catalizador fresco) y $\alpha = 0.1$ (catalizador fuertemente desactivado) y $\beta = 0.5, 1, 1.5$ y 2 .

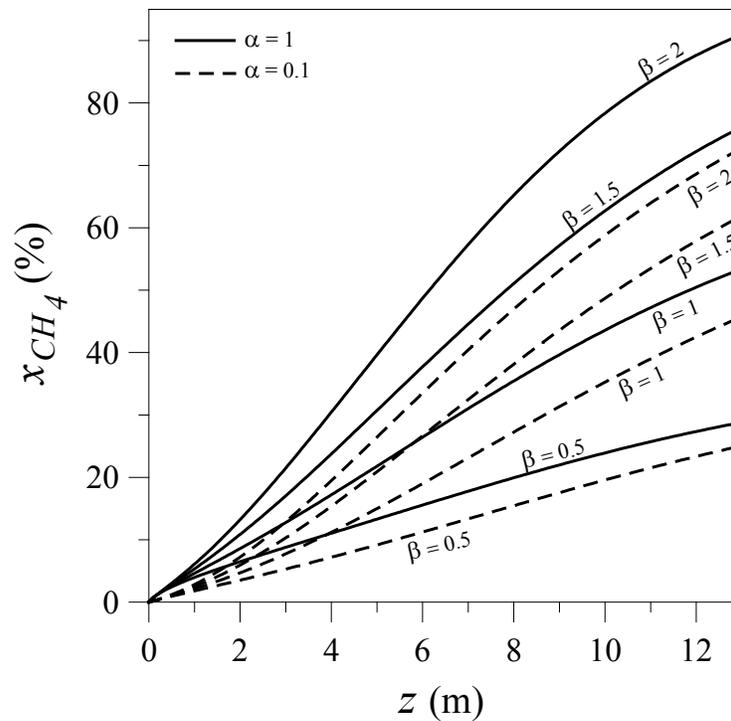


Figura 6-1: Perfiles axiales de conversión de metano para dos niveles de actividad catalítica ($\alpha = 1$, líneas continuas y $\alpha = 0.1$, líneas discontinuas) y diferentes flujos calóricos medios (β).

Es ampliamente conocido que para un dado flujo calórico medio (β fijo) cuando el catalizador se desactiva fuertemente (de $\alpha = 1$ a 0.1), la velocidad global de las reacciones de reformado decae, por lo tanto la conversión de metano disminuye (Figura 6-1) y la temperatura de gas (Figura 6-2) aumenta debido al menor consumo de calor por reacción.

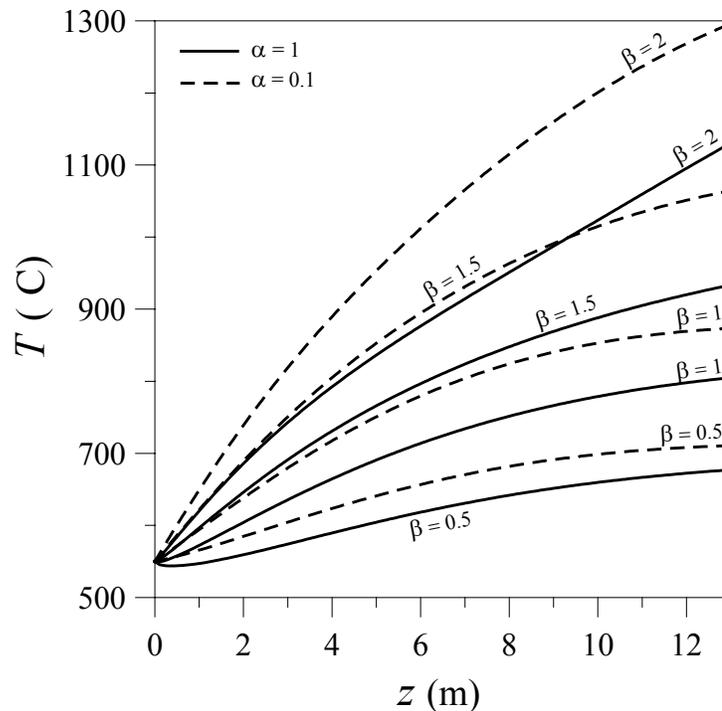


Figura 6-2: Perfiles axiales de temperatura de gas de proceso para dos niveles de actividad catalítica ($\alpha = 1$, líneas continuas y $\alpha = 0.1$, líneas discontinuas) y diferentes flujos calóricos medios ($\beta = 0.5, 1, 1.5$ y 2).

Esta situación conduce a mayores riesgos de formación de carbón (Rostrup-Nielsen, 1984a; Snoeck et al., 2003). En efecto para el catalizador fresco y el flujo calórico medio base ($\beta = 1$), $r_{C,net}$ es negativa a lo largo de todo el tubo de reformado (Figura 6-3a). Por el contrario, para un catalizador fuertemente desactivado y el flujo calórico medio base, $r_{C,net}$ es positiva en la mayor porción del tubo ($\alpha = 0.1$ y $\beta = 1$; Figura 6-3a). En este caso, la velocidad de formación de carbón por craqueo de metano excede a las de gasificación como consecuencia del mayor contenido de CH_4 (es decir, la desactivación del catalizador

limita al reformado), el mayor nivel térmico y la menor concentración de H₂ (Figuras 6-1 y 6-2).

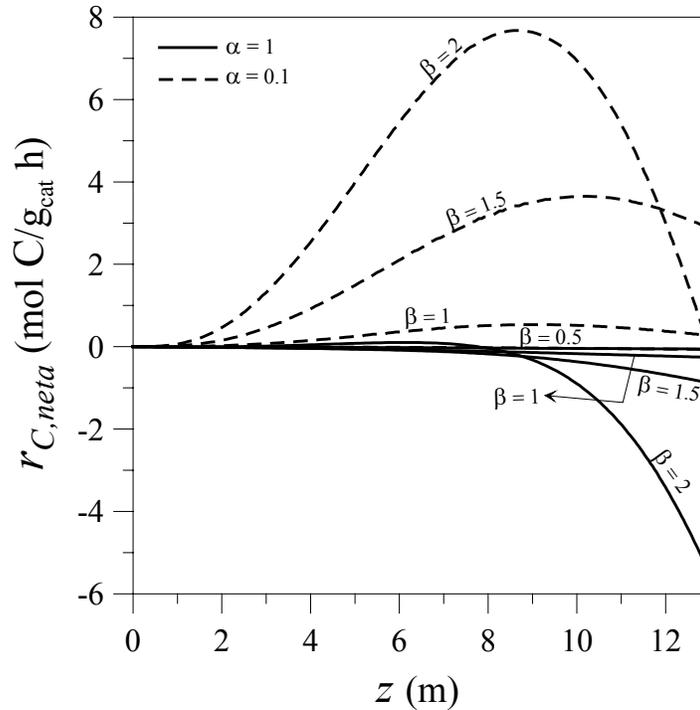


Figura 6-3a: Perfiles axiales de velocidad neta de deposición de carbón para dos niveles de actividad catalítica ($\alpha = 1$, líneas continuas y $\alpha = 0.1$, líneas discontinuas) y diferentes flujos calóricos medios ($\beta = 0.5, 1, 1.5$ y 2).

Como es de esperar, a medida que para un dado nivel de actividad catalítica se imponen mayores flujos calóricos medios, tanto la conversión de metano como la temperatura del gas tienden a aumentar. Sin embargo, el comportamiento de la velocidad neta de deposición de carbón frente a cambios en el flujo calórico medio para un nivel constante de actividad catalítica resulta más complejo. Para una situación en la que $r_{C,net}$ es negativa a lo largo de todo el tubo de reformado (por ejemplo, $\alpha = \beta = 1$) aumentos en el flujo calórico medio conducen inicialmente a un menor riesgo de formación de carbón (es decir, $r_{C,net}(z)$ más negativas, Figuras 6-3a y su ampliación Figura 6-3b para $\alpha = 1$ y $\beta = 0.5$ y 1), indicando que el efecto del menor contenido de CH₄ en la mezcla reactiva

(mayor conversión de metano por efecto del aumento de temperatura) restringe la formación de carbón a pesar de las elevadas temperaturas. Es interesante observar que, para el catalizador fresco, sólo se puede esperar deposición de carbón cuando el flujo calórico medio es por lo menos del doble (para $\alpha = 1$ y $\beta = 2$; Figuras 6-3a y b) y por consiguiente cuando x_{CH_4} y T son extremadamente altas (Figuras 6-1 y 6-2, respectivamente).

Para la situación de catalizador desactivado ($\alpha = 0.1$), la concentración de CH_4 es mayor que la de condiciones de catalizador fresco, lo cual tiende a favorecer el craqueo de metano (reacción endotérmica). En este caso, los incrementos en el flujo calórico medio provocan un aumento del riesgo de formación de carbón, y la deposición de carbón es evitable sólo si el flujo calórico medio se disminuye a la mitad ($\beta = 0.5$, Figura 6-3 b).

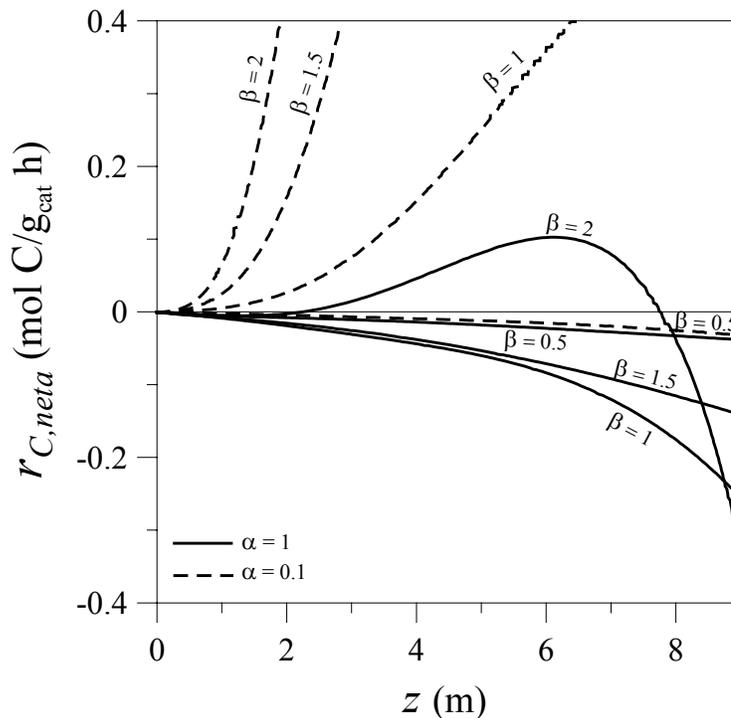


Figura 6-3b: Ampliación de la Figura 6-3a correspondiente a la primer sección del tubo ($L = 13$ m).

Las curvas presentadas en las Figuras 6-3 a y b indican que el flujo calórico medio es un parámetro de gran importancia sobre la posible formación de carbón. En efecto, para cada nivel de actividad catalítica existe un valor límite de β ($r_{C,net,max} = 0$) por encima del cual se debe esperar deposición de carbón (para $\alpha = 1$, $\beta \approx 2$ y para $\alpha = 0.1$, $\beta \approx 0.5$).

Obviamente las condiciones de operación, de modo que resulte un proceso factible, no pueden ser elegidas únicamente para evitar la formación de carbón (es decir, $r_{C,net} < 0$). En efecto, el reformador deberá operar con $r_{C,net}(z) < 0$ y en adición $T_w(z) < T_{w,adm}$ y $Q(z) < Q_{adm}$. Con el objetivo de conocer el máximo nivel de producción ($x_{CH_4}^L$) que puede ser alcanzado para catalizadores de diferente actividad respetando todas las restricciones arriba mencionadas, los perfiles axiales de x_{CH_4} , T , $r_{C,net}$ (Figuras 6-1 a 6-3, respectivamente) y Q y T_w (Figuras 6-4 y 6-5, respectivamente) se construyeron para un amplio rango de pares α - β .

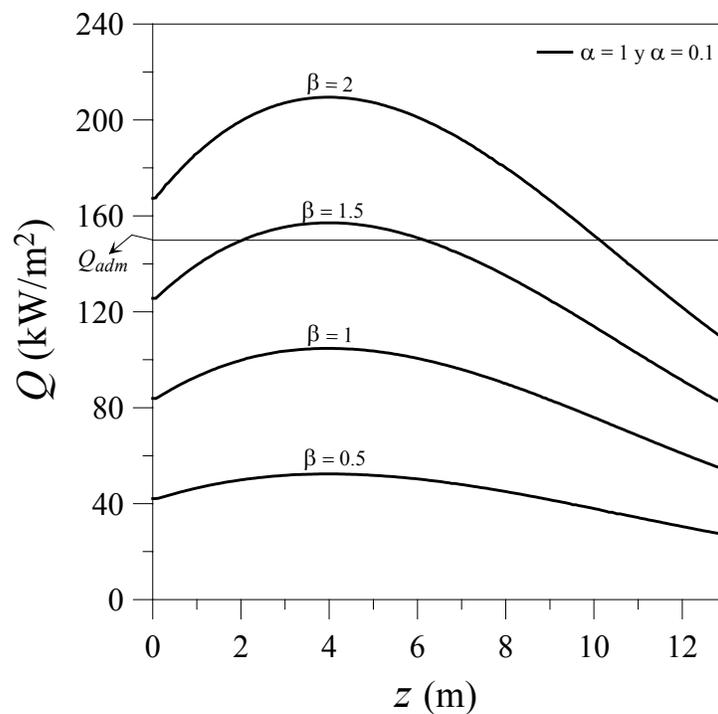


Figura 6-4: Perfiles axiales de flujo calórico para dos niveles de actividad catalítica ($\alpha = 1$ y 0.1) y diferentes flujos calóricos medios (β). $Q_{adm} = 150 \text{ kW/m}^2$.

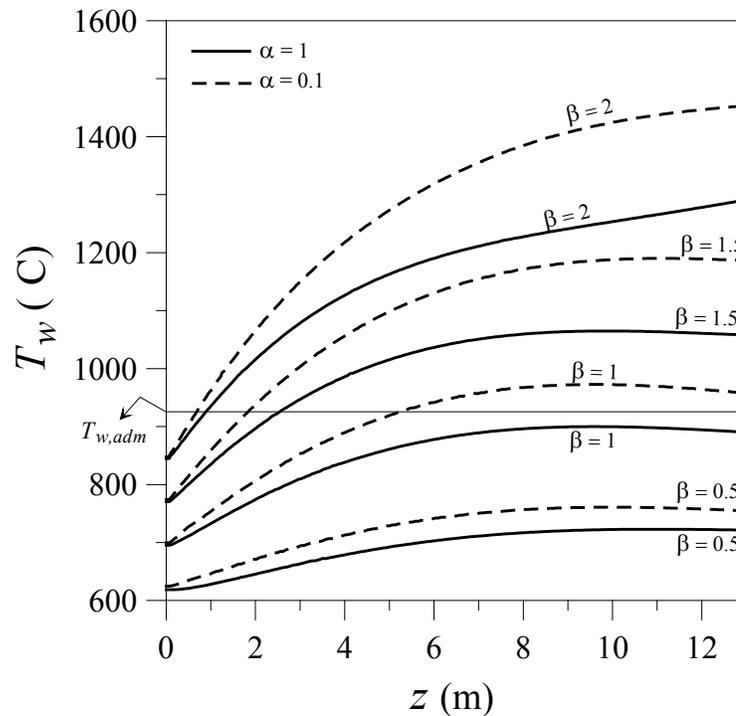


Figura 6-5: Perfiles axiales de temperatura de piel de tubo para dos niveles de actividad catalítica ($\alpha = 1$, líneas continuas y $\alpha = 0.1$, líneas discontinuas) y diferentes flujos calóricos medios (β). $T_{w,adm} = 925$ °C.

Considerando que resultan factibles aquellas operaciones que respetan $r_{C,net}(z) < 0$, $T_w(z) < 925$ °C y $Q(z) < 150$ kW/m², se obtiene la Figura 6-6. Para ilustrar la construcción de esta gráfica se considera la situación de $\alpha = 0.1$. Para $\alpha = 0.1$, la $r_{C,net}$ es negativa si $\beta \approx 0.5$ (Figura 6-3 b), ahora bien para el par $\alpha = 0.1$ y $\beta = 0.5$ el valor de $x_{CH_4}^L$ dado por la Figura 6-1 es aproximadamente 27 %. Este último valor representa la conversión máxima de metano que se puede alcanzar sin violar la restricción de $r_{C,net}(z) < 0$. Utilizando un razonamiento análogo se pueden obtener todas las curvas límites de la Figura 6-6.

Los resultados presentados en la Figura 6-6, indican que, para el conjunto de condiciones operativas y restricciones seleccionadas, y con catalizadores activos, aumentar la conversión de metano a la salida del reactor (lo cual se logra mediante un incremento en el flujo calórico medio), conduce en primera instancia a sobrepasar el valor máximo

admisible de temperatura de piel de tubo. Sin embargo, para catalizadores fuertemente desactivados, la máxima velocidad de producción ($x_{CH_4}^L$) está condicionada por el alto riesgo de formación de carbón.

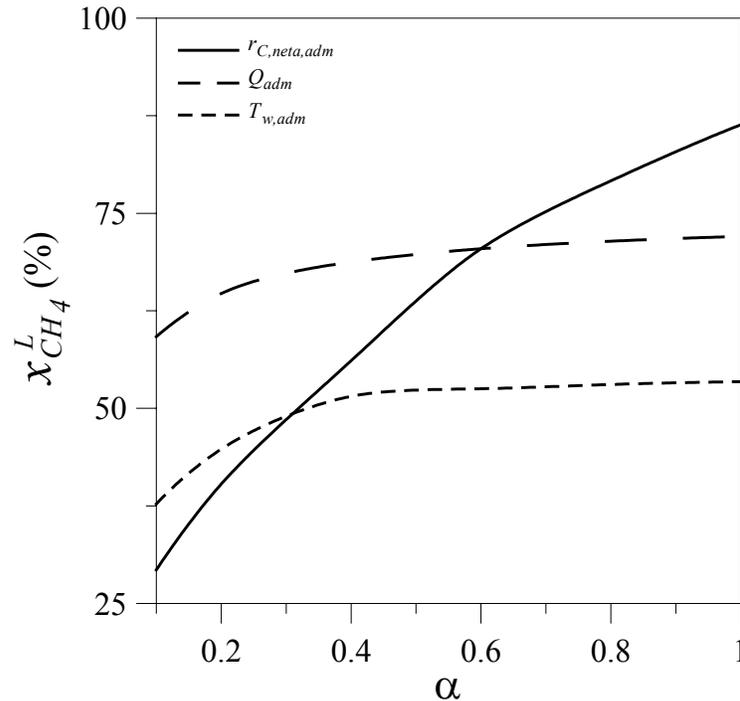


Figura 6-6: Límites operativos impuestos por $r_{C,net,a,dm} = 0$, $T_{w,a,dm} = 925$ °C y $Q_{adm} = 150$ kW/m² sobre la conversión de metano a la salida del reactor, según el nivel de actividad del catalizador.

6.3.2. Reformado mixto. Formación de carbón para distintas temperaturas de alimentación y flujos calóricos medios

Dado que la cantidad de vapor que puede reemplazarse con CO₂ en los procesos de reformado mixto está limitada por el riesgo de formación de carbón, en el presente estudio se seleccionan diferentes mezclas vapor/CO₂ en el rango de $0.00215 \leq F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 \leq 2.2008$, para las cuales se analiza el comportamiento de la velocidad neta de deposición de carbón. Asimismo, al igual que en la Sección anterior, para cada una de estas alimentaciones se asumen distintos flujos calóricos medios manteniendo la forma de $Q(z)$

$(Q(z) = \beta Q^{base}(z)$, donde $0.1 \leq \beta \leq 2$). Las condiciones operativas, exceptuando el contenido de CO_2 y H_2O en la alimentación, corresponden al caso base de la Tabla 6-3.

En las Figuras 6-7 a 6-10 se presentan las distribuciones axiales de conversión de metano, rendimiento a dióxido de carbono, temperatura de gas de proceso y velocidad neta de deposición de carbón, para $F_{\text{CO}_2}^0 / F_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.00215$ (reformado convencional con vapor) y $F_{\text{CO}_2}^0 / F_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.6004$ (reformado mixto) y $\beta = 0.5, 1, 1.5$ y 2 .

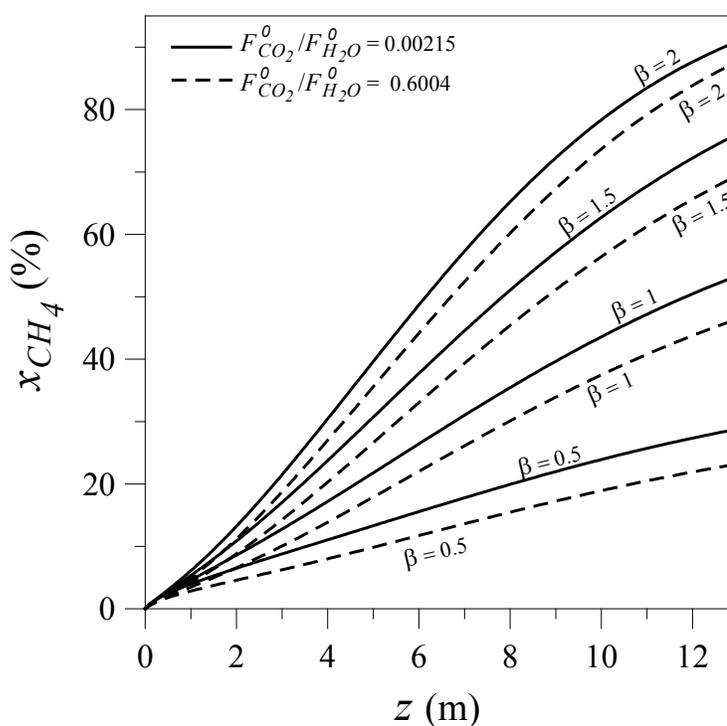


Figura 6-7: Perfiles axiales de conversión de metano para $F_{\text{CO}_2}^0 / F_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.00215$ (líneas continuas), $F_{\text{CO}_2}^0 / F_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.6004$ (líneas discontinuas), distintos flujos calóricos medios ($\beta = 0.5, 1, 1.5$ y 2) y $\alpha = 1$.

Cuando para una dado flujo calórico medio, parte del vapor se reemplaza por dióxido de carbono, la conversión de metano decae como consecuencia de la menor presión parcial de H_2O (Figura 6-7). Asimismo y tal como se observa en la Figura 6-8, el agregado de CO_2 conduce a un descenso en el rendimiento dióxido de carbono, que rápidamente adquiere

valores negativos debido al consumo de CO_2 a través de la reacción reversa de desplazamiento de gas de agua (reacción 2-2).

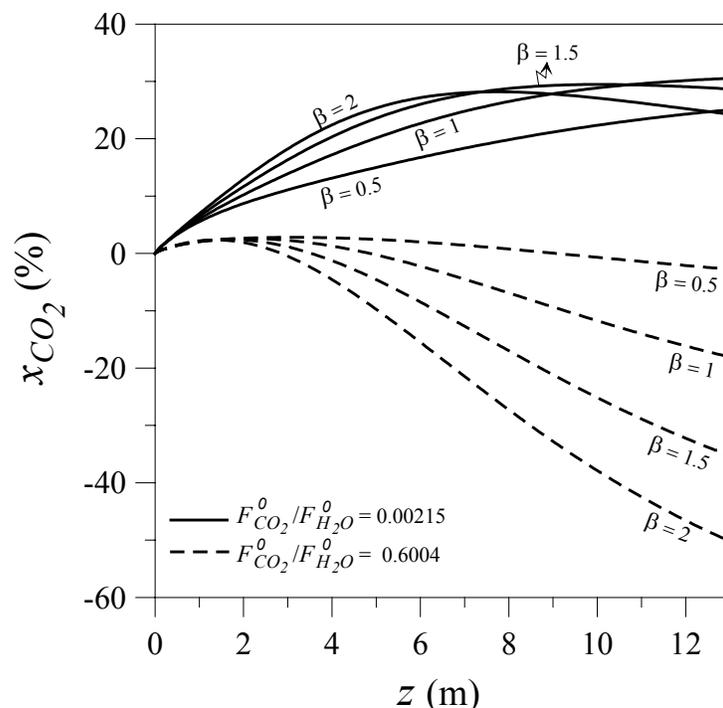


Figura 6-8: Perfiles axiales de rendimiento a dióxido de carbono para $F_{\text{CO}_2}^0 / F_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.00215$ (líneas continuas), $F_{\text{CO}_2}^0 / F_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.6004$ (líneas discontinuas), distintos flujos calóricos medios ($\beta = 0.5, 1, 1.5$ y 2) y $\alpha = 1$.

El efecto de la sustitución de una fracción de vapor por CO_2 sobre la temperatura del gas de proceso es más complejo y está asociado al nivel de flujo calórico impuesto. Cuando los valores de β son bajos (curvas para $\beta = 0.5$, Figura 6-7), la temperatura del gas aumenta con el contenido de CO_2 debido a que las reacciones de reformado consumen una menor cantidad de calor (menor x_{CH_4}). Para β más altos, la temperatura del gas de salida disminuye a medida que se utilizan mezclas más ricas en CO_2 (a pesar de la caída en la x_{CH_4}) como consecuencia de la inversión de la dirección de la reacción (2-2), la cual cambia de un comportamiento exotérmico a uno endotérmico.

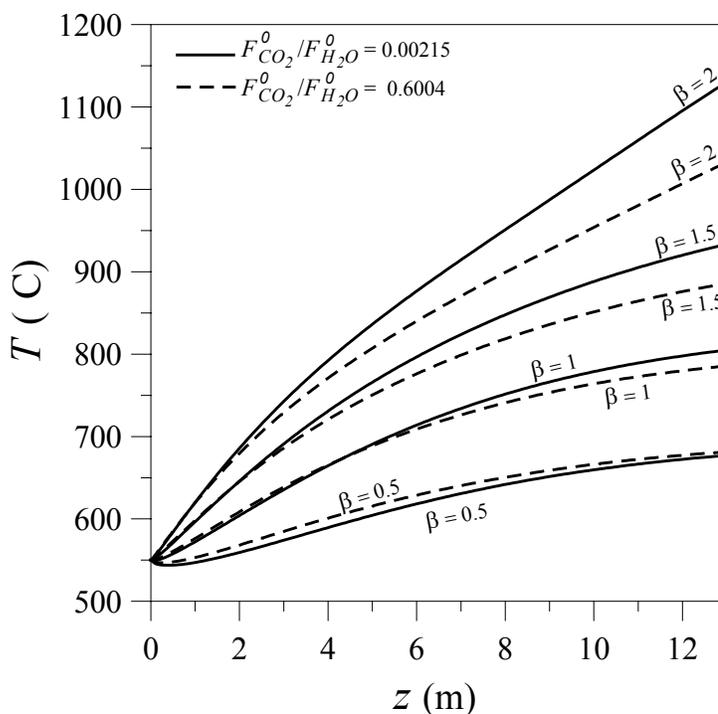


Figura 6-9: Perfis axiais de temperatura de gás de processo para $F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 = 0.00215$ (linhas contínuas), $F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 = 0.6004$ (linhas discontinuas), distintos fluxos calóricos médios ($\beta = 0.5, 1, 1.5$ y 2) y $\alpha = 1$.

Como es de esperar, el riesgo de formación de carbón aumenta con el contenido de CO_2 . En efecto, para la mezcla $F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 = 0.6004$ y $\beta = 1$, la velocidad neta de deposición de carbón es positiva en toda la longitud del reactor (Figura 6-10). El carbón se forma por la reacción de craqueo de metano, la cual se ve favorecida por la mayor concentración de CH_4 (menor x_{CH_4}) y la menor presión parcial de H_2 (debido a un menor avance de las reacciones 2-1 y 2-3 y a un mayor consumo a través de la reacción 2-2).

El comportamiento de la velocidad neta de deposición de carbón frente a cambios en el flujo calórico para una determinada composición de la alimentación es análogo al presentado en las Figuras 6-3 a y b para distintas actividades del catalizador. En efecto, para aquella situación en que $r_{C,net}$ es negativa a lo largo de todo el tubo de reformado (por ejemplo, $F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 = 0.00215$ y $\beta = 1$, Figura 6-10), aumentos graduales en el flujo

calórico medio conducen inicialmente a menores riesgos de formación de carbón. Sin embargo, la deposición de carbón puede darse cuando el flujo calórico medio es por lo menos del doble ($\beta = 2$).

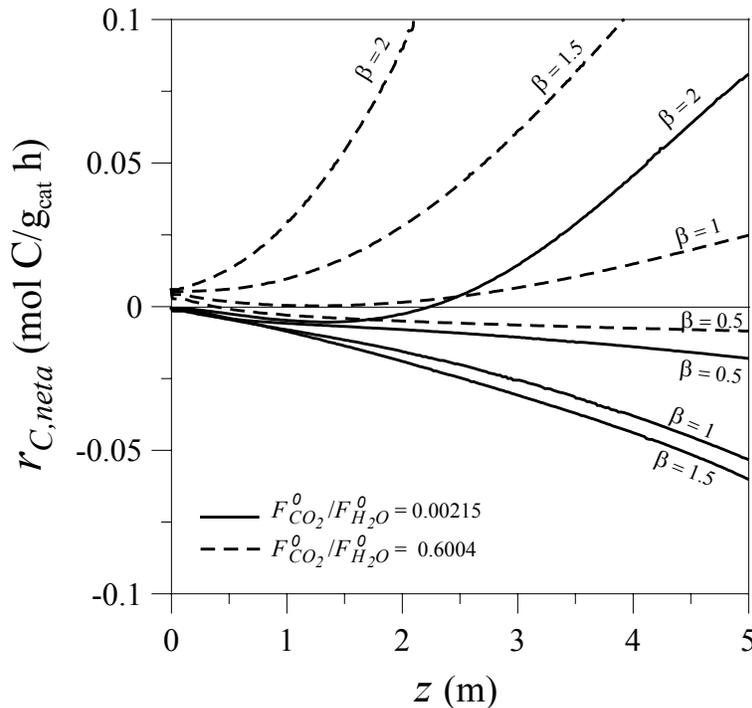


Figura 6-10: Perfiles axiales de velocidad neta de deposición de carbón en la primer sección del tubo de reformado ($L = 13$ m) para $F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 = 0.00215$ (líneas continuas), $F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 = 0.6004$ (líneas discontinuas), distintos flujos calóricos medios ($\beta = 0.5, 1, 1.5$ y 2) y $\alpha = 1$.

Para una situación en la cual $r_{C,net}$ es positiva en una gran sección o en todo el tubo de reformado (por ejemplo, $F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 = 0.6004$ y $\beta = 1$), incrementos en el flujo calórico medio resultan en una mayor formación de carbón. Más aún, en un caso tan particular como éste en que $r_{C,net}$ es positiva a la entrada del reactor, la deposición de carbón es inevitable cualquiera sea el nivel de flujo calórico impuesto. No obstante, y tal como se muestra en la Figura 6-11, si para la mezcla $F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 = 0.6004$ la temperatura de alimentación se reduce de 550 a 500 °C, el perfil axial de $r_{C,net}$ resulta positivo en la mayor parte del tubo pero no a la entrada del reactor y por lo tanto con una disminución en el

flujo calórico medio (por ejemplo de $\beta = 1$ a 0.5) se puede conseguir una operación libre de carbón, aunque obviamente con una pérdida significativa en la conversión de metano.

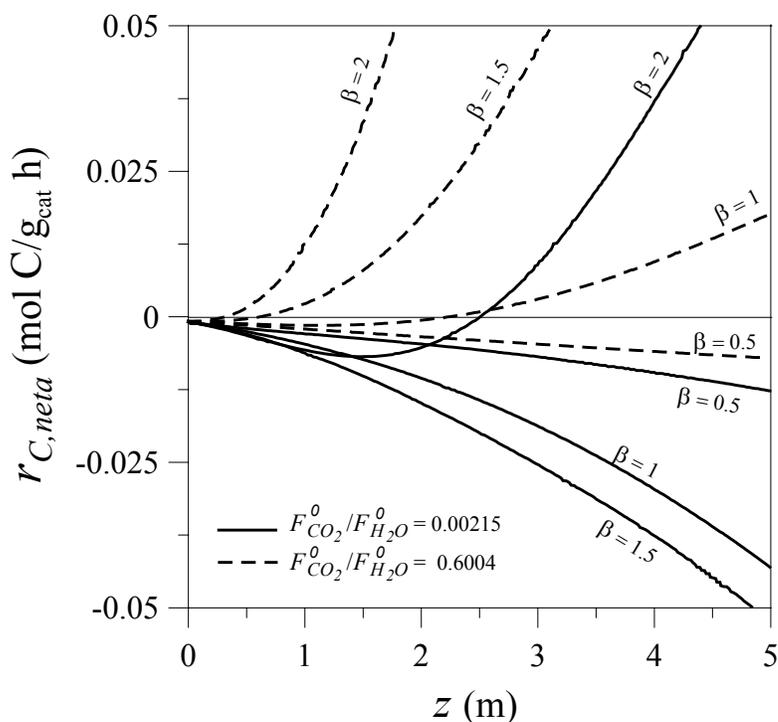


Figura 6-11: Perfiles axiales de velocidad neta de deposición de carbón en la primer sección del tubo de reformado ($L = 13$ m) a $T^0 = 500$ °C, para $F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 = 0.00215$ (líneas continuas), $F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 = 0.6004$ (líneas discontinuas), distintos flujos calóricos medios (β) y $\alpha = 1$.

Los resultados de las simulaciones correspondientes a las diferentes mezclas vapor/ CO_2 seleccionadas ($0.00215 \leq F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 \leq 2.2008$) para $T^0 = 500$ °C y distintos niveles de flujos calóricos medios se resumen en la Figura 6-12 (semejante a la Figura 6-6) con el propósito de mostrar para las distintas relaciones vapor/ CO_2 estudiadas, los rangos de conversión de metano a la salida del reactor ($x_{CH_4}^L$) asociadas a operaciones factibles, es decir a operaciones sin riesgos de formación de carbón ni deterioro del material del tubo de reformado.

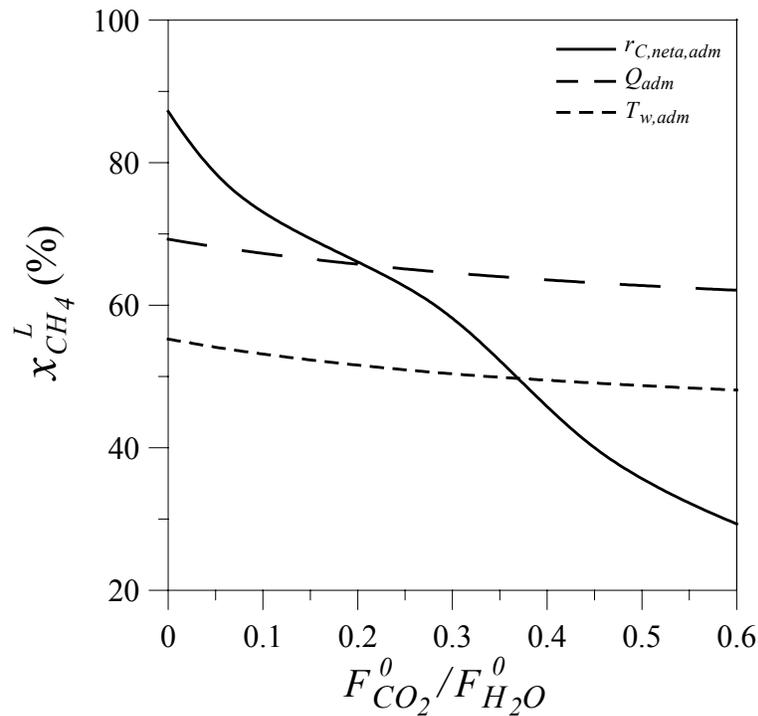


Figura 6-12: Límites operativos impuestos $r_{C,neta,adm} = 0$, $T_{w,adm} = 925$ °C y $Q_{adm} = 150$ kW/m² sobre la conversión de metano a la salida del reactor, según la relación CO_2 /vapor en la alimentación para $\alpha = 1$.

Para el reformado con vapor la máxima velocidad de producción ($x_{CH_4}^L$) está limitada por la temperatura de piel de tubo máxima admisible ($T_{w,adm}$), sin embargo para mezclas reactivas con mayor proporción CO_2/H_2O , la máxima conversión de metano a la salida del reactor está restringida por el riesgo de formación de carbón. La Figura 6-12 indica que el valor máximo alcanzable para $x_{CH_4}^L$ en el reformado mixto es considerablemente menor al que se puede obtener en los procesos convencionales de reformado con vapor (es decir, el flujo calórico debe reducirse sustancialmente para evitar la formación de carbón).

6.4. Distribuciones de temperatura de piel de tubo óptimas para maximizar la conversión de metano sin deposición de carbón

Considerando que el flujo calórico medio es una variable que afecta significativamente el riesgo de formación de carbón y visto que para ciertas condiciones operativas (tales como reformado convencional con catalizadores desactivados o reformado mixto) se puede evitar la deposición de carbón manipulando el calor transferido, en esta Sección se estimarán distribuciones óptimas de temperatura de piel de tubo que permitan, bajo restricciones relativas a la integridad del material del tubo y a la formación de carbón, maximizar la velocidad de producción del reactor (en la Sección 6.3. se obtuvieron soluciones subóptimas ya que la forma del perfil de $Q(z)$ estaba fija). Dadas las condiciones de la alimentación, este nuevo problema de optimización se define como sigue:

$$\max_{T_w(z)} x_{CH_4}^L \quad (6-10)$$

$$s.t. \quad T_w(z) \leq T_{w,adm} \quad (6-11)$$

$$Q(z) \leq Q_{adm} \quad (6-12)$$

$$r_{C,meta}(z) < 0 \quad (6-13)$$

Para resolver este problema se adoptan las condiciones operativas y de diseño de la Tabla 6-3 y se impone un valor de 925 °C para $T_{w,adm}$. La operación del reformador primario se simula mediante el modelo pseudohomogéneo unidimensional presentado en la Sección 3.4.2, al cual se le incorpora la ecuación (6-4) para evaluar la velocidad neta de deposición de carbón en la fase gas a lo largo del tubo de reformado. El problema de optimización planteado se analiza para los siguientes escenarios: a) una alimentación típica de reformado con vapor (dada en la Tabla 6-3), para distintos valores del flujo calórico máximo admisible y b) diferentes alimentaciones de reformado para un $Q_{adm} = 167 \text{ kW/m}^2$.

6.4.1. Máxima conversión de metano para reformado con vapor sujeto a diferentes flujos calóricos máximos admisibles

En esta Sección se estudia el problema de máxima conversión de metano para la alimentación correspondiente al caso base presentado en la Tabla 6-3, seleccionando distintos valores de flujo calórico máximo admisible ($27.7 \leq Q_{adm} \leq 222.22 \text{ kW/m}^2$). En la Figura 6-13 se presentan los perfiles axiales de $r_{C,net}$ que se obtienen cuando el problema de optimización propuesto se resuelve sin considerar la restricción de prevención de formación de carbón (ecuación 6-13), pero incluyendo la evaluación de la velocidad neta de deposición de carbón.

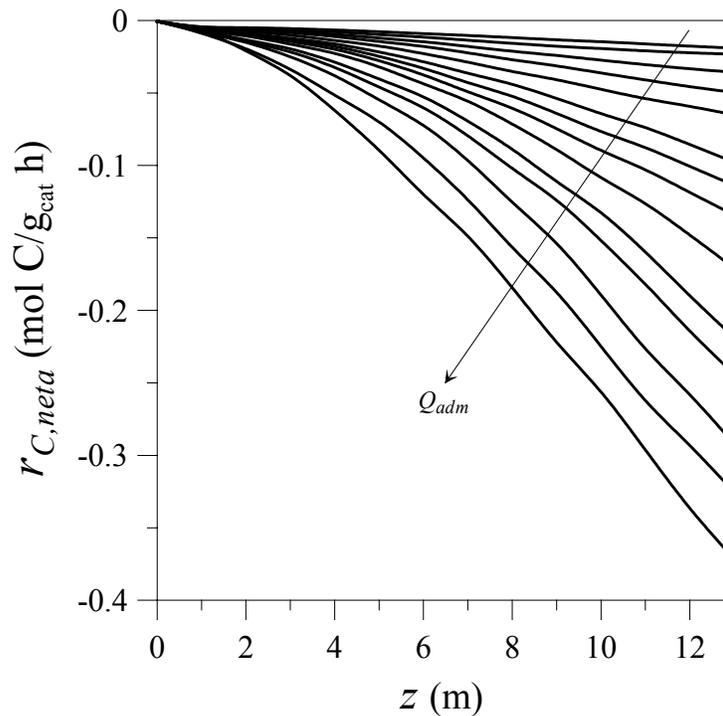


Figura 6-13: Perfiles axiales de velocidad neta de deposición de carbón que maximizan la conversión de metano a la salida del reactor para valores de Q_{adm} entre 27.7 y 222.2 kW/m^2 y $\alpha = 1$, cuando no se considera la restricción $r_{C,net}(z) < 0$.

Para todos los valores de flujo calórico máximo admisible estudiados, las distribuciones óptimas de $T_w(z)$ conducen a velocidades netas de deposición de carbón negativas a lo largo de todo el tubo de reformado. Es decir que si $r_{C,net}(z) < 0$ hubiese sido incorporada como una restricción adicional, habría resultado no activa. Por esta razón, la dependencia de las x_{CH_4} óptimas con Q_{adm} y las correspondientes trayectorias de T_w y Q resultan equivalentes a las presentadas en el Capítulo 3 (Figuras 3-15 a 3-17).

En acuerdo con los resultados mostrados en las Figuras 6-3 a y b, se observa que aumentos en Q_{adm} resultan en este caso en particular en un menor riesgo de formación de carbón.

6.4.2. Máxima conversión de metano para distintas alimentaciones correspondientes a reformado mixto

El problema de máxima velocidad de producción se analiza para un flujo calórico máximo admisible de 167 kW/m^2 , diferentes mezclas vapor/ CO_2 ($0.00215 \leq F_{\text{CO}_2}^0 / F_{\text{H}_2\text{O}}^0 \leq 2.2008$) y una temperatura de alimentación de $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Con el propósito de determinar la influencia de la restricción de formación de carbón, el problema de máxima conversión de metano se resuelve en primera instancia, tal como se hiciera para el problema de optimización anterior, considerando sólo las restricciones en T_w y Q y luego incorporando a $r_{C,net}(z) < 0$ como una restricción adicional. En la Figura 6-14 se presentan las correspondientes curvas de soluciones óptimas ($x_{CH_4}^L$ como función de la relación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$). Cuando la composición de la alimentación es típica de un proceso de reformado con vapor ($F_{\text{CO}_2}^0 / F_{\text{H}_2\text{O}}^0 \leq 0.4$), las soluciones óptimas coinciden indicando que la restricción $r_{C,net}(z) < 0$ resulta inactiva.

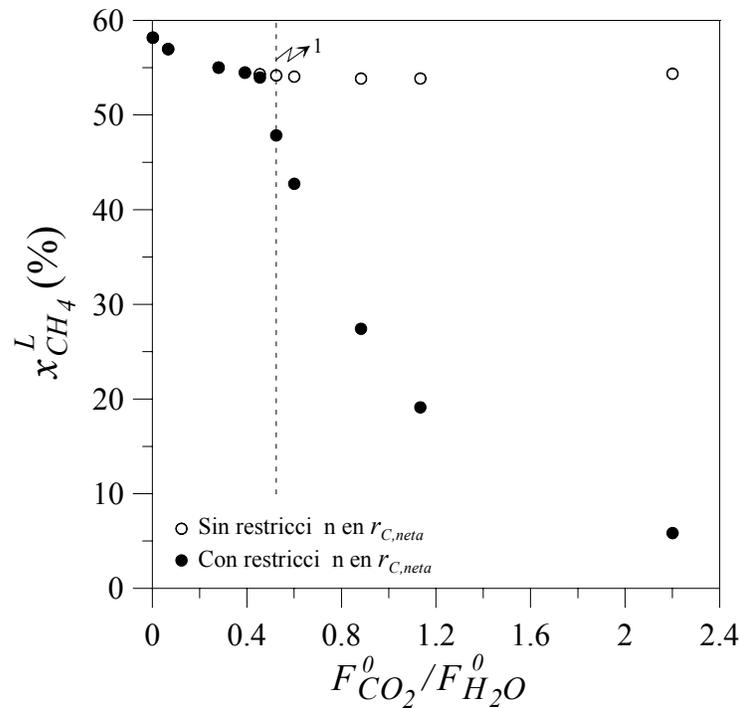


Figura 6-14: Conversión óptima de metano a la salida del reactor como función de la relación CO_2/H_2O en la alimentación, $T^0 = 500$ °C, $T_{w,adm} = 925$ °C, $Q_{adm} = 167$ kW/m² y $\alpha = 1$.

Para aquellas mezclas características de los procesos de reformado mixto ($0.4 \leq F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 \leq 2$), las curvas de $x_{CH_4}^L$ óptimas tienden a separarse a medida que se incrementa el contenido de CO_2 debido a que, como se menciona en la Sección 6.3.2., el problema de formación de carbón es cada vez más importante y por lo tanto más difícil de evitar. Cuando la mayor parte del vapor se reemplaza por CO_2 (condiciones próximas al reformado seco) la deposición de carbón sólo puede eliminarse si se admite una pérdida más que considerable en la velocidad de producción. En consecuencia, la manipulación del perfil de temperatura de piel de tubo (y por consiguiente de la distribución de flujo calórico) resulta una alternativa atractiva sólo en un pequeño rango de relaciones CO_2/H_2O , el cual depende de la temperatura de alimentación (T^0).

En la Figura 6-15 y 6-16 se muestran las trayectorias óptimas de temperatura de pared y flujo calórico y los perfiles axiales de velocidad neta de deposición de carbón respectivamente, correspondientes a $F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 = 0.5242$ (punto 1, Figura 6-14).

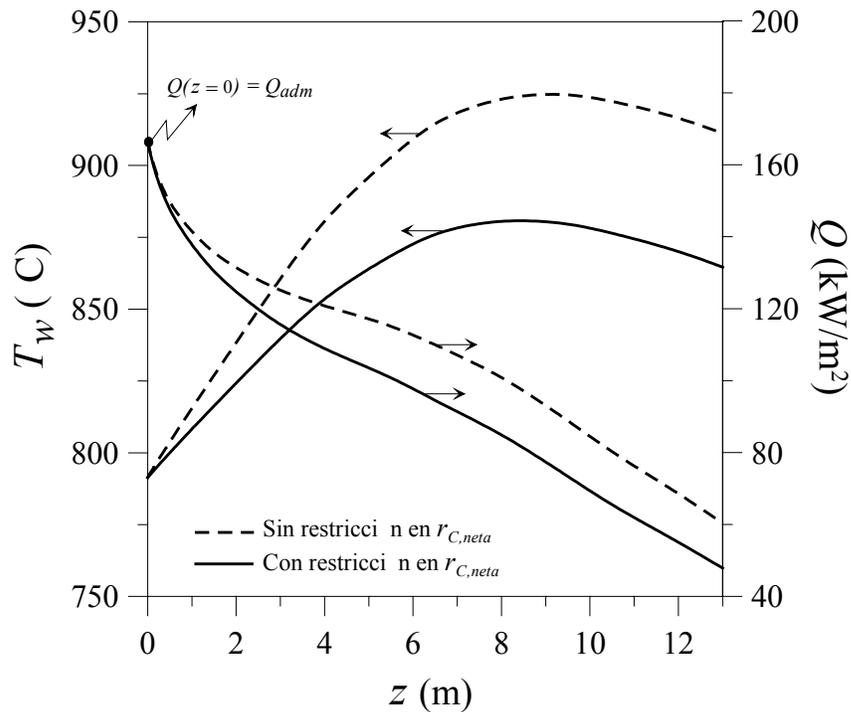


Figura 6-15: Perfiles axiales óptimos de temperatura de piel de tubo y flujo calórico que maximizan la conversión de metano a la salida del reactor para $F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 = 0.5245$ y $\alpha = 1$, considerando o no la restricción en $r_{C,net}$.

La incorporación de la restricción de prevención de formación de carbón asegura operaciones libres de carbón (Figura 6-16) pero en niveles más bajos de conversión de metano (Figura 6-14) como consecuencia de las menores temperaturas de piel de tubo y por consiguiente de los menores flujos calóricos transferidos (Figura 6-15). Teniendo en cuenta que la reacción de craqueo de metano es la responsable de la deposición de carbón en los procesos de reformado con vapor/ CO_2 (Sección 6.3.2.), la eliminación de este fenómeno (que resulta de considerar la restricción $r_{C,net}(z) < 0$) se explica por el descenso en el nivel térmico del gas de proceso (Figura 6-15).

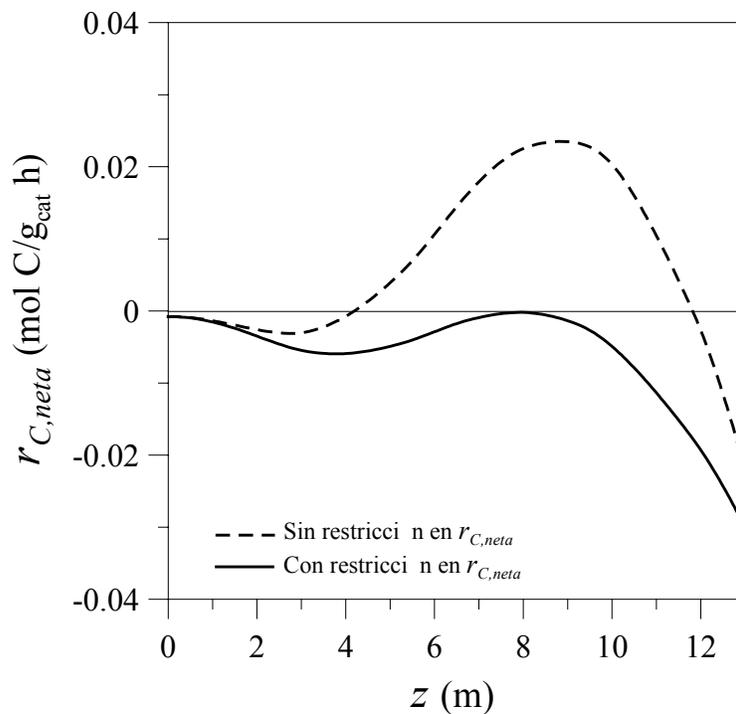


Figura 6-16: Perfiles axiales óptimos de velocidad neta de deposición de carbón que maximizan la conversión de metano a la salida del reactor para $F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 = 0.5245$ y $\alpha = 1$, considerando o no la restricción en $r_{C,net}$.

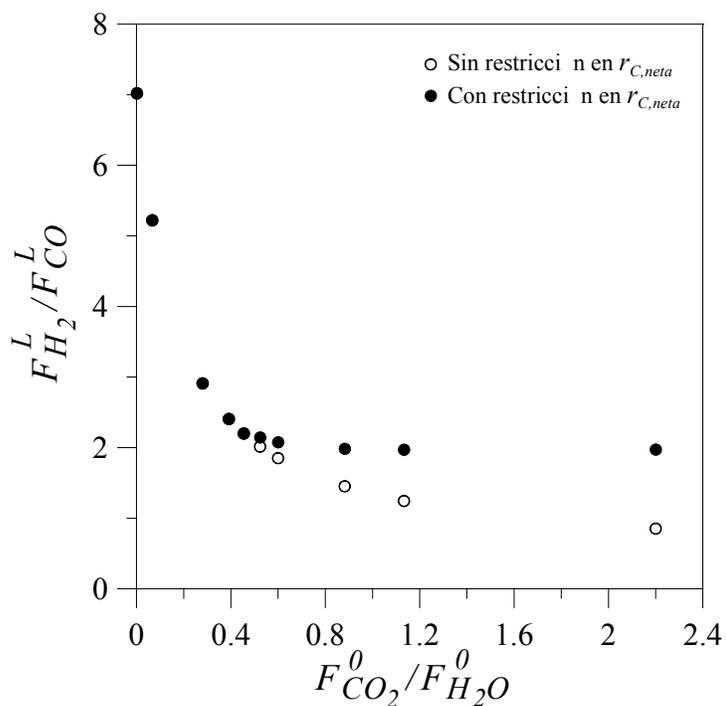


Figura 6-17: Relación óptima H₂/CO a la salida del reformador como función de la relación CO₂/H₂O en la alimentación, $T^0 = 500$ °C, $T_{w,adm} = 925$ °C, $Q_{adm} = 167$ kW/m² y $\alpha = 1$.

Con respecto a la distribución de productos en el gas de proceso que abandona el reformador, en la Figura 6-17 se observa que la disminución en la temperatura de pared, necesaria para prevenir la formación de carbón, conduce a mayores relaciones H_2/CO en el gas de proceso a la salida del reactor.

6.5. Influencia del envenenamiento por azufre sobre la formación de carbón

El envenenamiento por azufre puede causar pérdidas muy significativas de la actividad catalítica, que ocasionan una disminución en las velocidades de las reacciones de reformado y consecuentemente en el consumo de calor. De este modo, cuando se opera en condiciones de flujo calórico medio constante para mantener producción, tanto la presión parcial de metano como la temperatura de gas aumentan con el tiempo, incrementado el riesgo formación de carbón por la reacción de craqueo de metano.

Para analizar los efectos del envenenamiento por azufre sobre la formación de carbón se selecciona una condición de referencia, definida por las variables operativas presentadas en la Tabla 6-3 y un contenido de azufre constante en la alimentación de 0.03 ppm (v./v.). Además se utiliza el modelo presentado en el Capítulo 5, al cual se le incorpora la ecuación (6-4) para evaluar la velocidad neta de deposición de carbón en la fase gas y dentro de la partícula catalítica a lo largo del tubo de reformado. Cabe destacar que el caso elegido como base es apropiado para este estudio porque, en ausencia de azufre en la alimentación, no presenta riesgo de formación de carbón (ver curva para $\alpha = \beta = 1$, Figuras 6-3 a y b).

Es bien sabido que el envenenamiento por azufre inhibe las reacciones de reformado (que requieren un ensamble de tres átomos de níquel) y que las velocidades de estas reacciones principales decrecen con un factor de $(1-\theta)^3$, donde θ representa al cubrimiento por azufre (ecuación 5-11). Con relación a la deposición de carbón, algunos autores

observaron que es posible obtener una operación libre de carbón con un catalizador parcialmente pasivado por azufre bajo condiciones operativas que con catalizador fresco resultarían en formación de carbón (Rostrup-Nielsen, 1982b; Rostrup-Nielsen, 1984b; Bengaard, 2002). Al respecto demostraron que por encima de ciertos valores de θ (entre 0.7 y 0.8) la velocidad de las reacciones de formación de carbón decrece con el cubrimiento por azufre más que la velocidad de las reacciones de reformado, reflejando que el ensamble de átomos de níquel requerido por las reacciones de reformado es menor que aquel necesario para nuclear al carbón filamentosos (Rostrup-Nielsen, 1993b). Para $\theta = 0.77-0.82$, Rostrup-Nielsen (1984b) encontró que la velocidad de las reacciones de formación de carbón es proporcional a $(1-\theta)^{6.3}$.

Dado que al presente no se conoce con certeza la dependencia de la velocidad neta de deposición de carbón con el cubrimiento por azufre para todo el rango posible de cubrimientos por azufre (es decir, $0 \leq \theta \leq 1$), en este estudio se propone representar el impacto del azufre sobre la formación de carbón mediante la siguiente ecuación:

$$r_{C,neta} = r_{C,neta}^{fresco} (1-\theta)^{n_c} \quad (6-14)$$

utilizando distintos valores del exponente n_c . Para evaluar la influencia de n_c se plantean las siguientes situaciones: a) $n_c = 0$, el azufre no inhibe la deposición de carbón y por lo tanto la selectividad hacia las reacciones de formación de carbón es mayor; b) $n_c = 3$, el azufre tiene el mismo efecto sobre ambos grupos de reacciones y c) $n_c = 6.3$ (valor reportado por Rostrup-Nielsen, 1984b), el azufre retarda más la velocidad de las reacciones de formación de carbón que la de las reacciones principales y por consiguiente la selectividad es mayor hacia las reacciones de reformado. A modo de ejemplo, en la Figura 6-18 se presentan los perfiles axiales de la velocidad neta de deposición de carbón que se obtienen para los distintos valores de n_c después de casi un año de envenenamiento ($t = 8000$ h). También se incluye, en trazo discontinuo, la velocidad neta de deposición de

carbón como función de la longitud del reactor, en condiciones de catalizador fresco ($t = 0$ h).

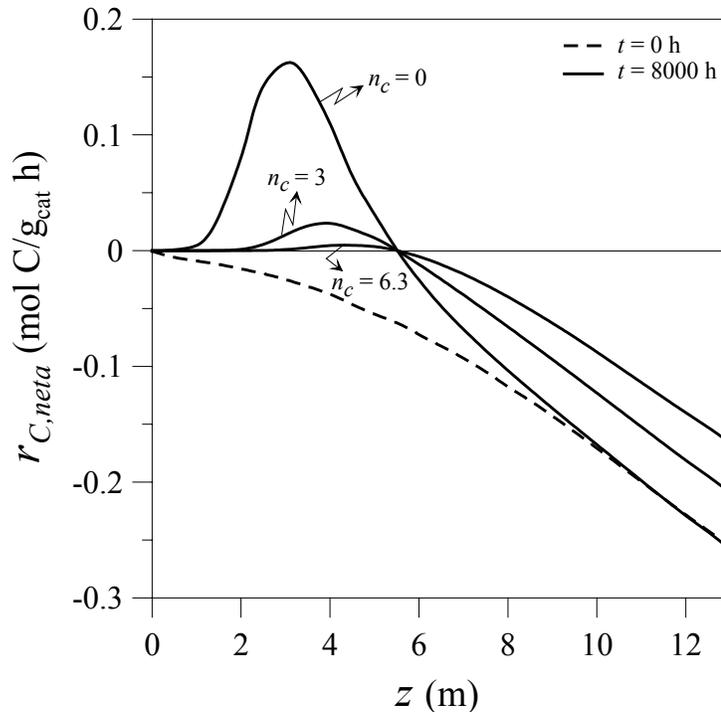


Figura 6-18: Perfiles de la velocidad neta de deposición de carbón como función de la longitud del reactor, para diferentes valores del exponente n_c . Línea discontinua: en condiciones de catalizador fresco. Líneas continuas: después de 8 000 h de envenenamiento.

Indudablemente, la presencia de azufre en la alimentación al reformador favorece la deposición de carbón. Inicialmente (en condiciones de catalizador fresco) la velocidad neta de deposición de carbón es negativa en toda la longitud del reactor, mientras que después de casi un año de envenenamiento la $r_{C,net}$ resulta positiva en una gran sección del tubo. El valor asignado a n_c no afecta el tiempo para el cual comenzaría la deposición de carbón ni la posición axial en que tendría lugar. En efecto para todos los n_c analizados y el caso de referencia, la formación de carbón se detecta en $z = 0.026$ m y luego de 5 horas de envenenamiento. Sin embargo y tal como se muestra en la Figura 6-18, n_c define la pendiente de la curva de velocidad de formación de carbón y por consiguiente la cantidad

de carbón que debe esperarse en cierta posición axial, a un dado tiempo y para una determinada masa de catalizador.

Con el propósito de analizar la influencia de algunas variables de interés, tales como el contenido de azufre en la alimentación ($y_{H_2S}^0$), se asume que el azufre inhibe por igual a las reacciones de reformado y de formación de carbón y por lo tanto se adopta un valor de 3 para n_c . En la Figura 6-19 se presentan los perfiles axiales de la velocidad neta de deposición de carbón para $t \approx 150$ h y tres $y_{H_2S}^0$ diferentes (0.01, 0.02 y 0.03 ppm v./v.). A medida que se incrementa el contenido de azufre en la alimentación el problema de formación de carbón tiende a ser más importante. Además, el tiempo para el cual la formación de carbón resulta incipiente es cada vez menor.

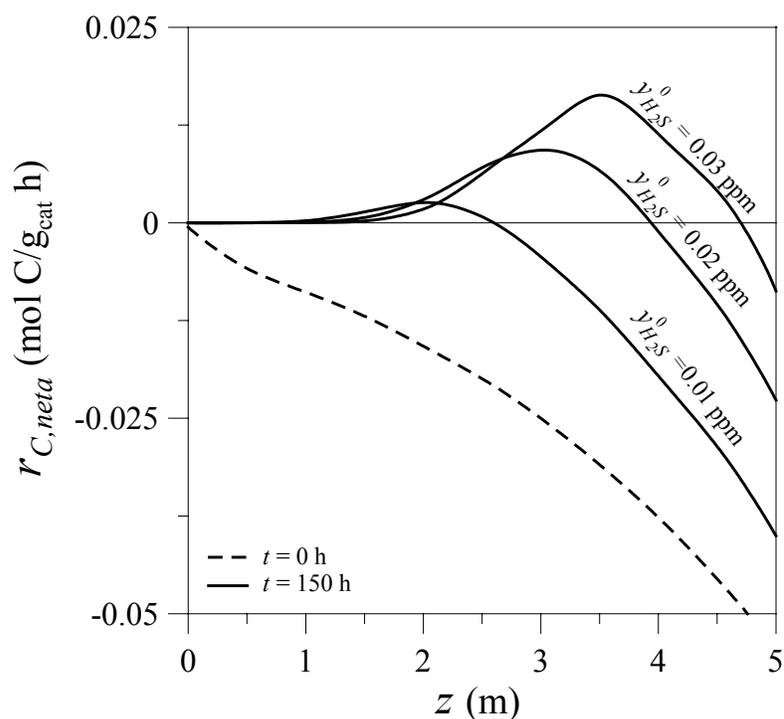


Figura 6-19: Perfiles axiales de velocidad neta de deposición de carbón en la primer sección del tubo ($L = 13$ m), para diferentes concentraciones de azufre en la alimentación. Línea discontinua: en condiciones de catalizador fresco. Líneas continuas: después de 150 h de envenenamiento.

En la Tabla 6-4 se resumen, para los tres valores de $y_{H_2S}^0$ seleccionados (*caso 1*), el tiempo para el cual comienza la deposición de carbón (t_{SC}) y la posición axial z_{SC} donde $r_{C,neto} > 0$. Además se incluye la cantidad de carbón por unidad de masa de catalizador que se espera después de 100 horas de envenenamiento por azufre en la cota axial de 3.4 metros (seleccionada como ejemplo), es decir:

$$\frac{m_C}{m_p} \Big|_{t=100 \text{ h y } z=3.4 \text{ m}} \approx \frac{\int_0^{100 \text{ h}} r_{C,neto}(t) \Big|_{z=3.4 \text{ m}} M_C dt}{100} \quad (6-15)$$

donde M_C representa el peso molecular del elemento carbono.

Tabla 6-4: Influencia de $y_{H_2S}^0$, $y_{H_2}^0$, $F_{H_2O}^0 / F_{CH_4}^0$ y $Q(z)$ sobre la desactivación combinada “azufre + carbón”.

	Parámetro	Especificación	t_{SC}	z_{SC}	$(m_C / m_p) \Big _{t=100 \text{ h y } z=3.4 \text{ m}}$
<i>Caso 1</i>	$y_{H_2S}^0$	0.01 ppm (v./v.)	15 h	0.03	0 wt. %
		0.02 ppm (v./v.)	10 h	0.025	0.104 wt. %
		0.03 ppm (v./v.)	5 h	0.02	0.452 wt. %
<i>Caso 2</i>	$y_{H_2}^0$	3 %	5 h	0.02	0.452 wt. %
		6 %	20 h	0.14	0.166 wt %
		9 %	75 h	0.15	0 wt. %
<i>Caso 3</i>	$F_{H_2O}^0 / F_{CH_4}^0$	3.2	5 h	0.02	0.452 wt. %
		3.5	15 h	0.07	0.338 wt. %
<i>Caso 4</i>	$Q(z)^{**}$	Fuego lateral	5 h	0.02	0.452 wt. %
		Fuego superior	5 h	0.01	1.08 wt. %

** $Q_t = 73.09 \text{ kW/m}^2$

En la Tabla 6-4 también se presentan los valores obtenidos para estos parámetros al estudiar los impactos del envenenamiento por azufre sobre la formación de carbón frente a cambios en: la fracción molar de hidrógeno a la entrada (*Caso 2*), la relación vapor/carbono (*Caso 3*) y la forma del perfil axial de flujo calórico (*Caso 4*). El efecto de

incrementar $y_{H_2}^0$ es opuesto al de aumentar $y_{H_2S}^0$ debido a que cuanto mayor es el contenido de hidrógeno en la alimentación, menores son los cubrimientos por azufre y por lo tanto menos importante la desactivación que causa este veneno. Además, el equilibrio de la reacción de craqueo de metano (6-1) se desplaza hacia la izquierda. El resultado de aumentar la relación vapor/carbono es equivalente al de incrementar $y_{H_2}^0$ ya que, cuanto mayor es la presión parcial de H_2O más alta es la conversión de metano y en consecuencia mayor la concentración de hidrógeno. Cuando para una dado flujo calórico medio, la forma del perfil de $Q(z)$ se modifica de una configuración típica de los reformadores de fuego lateral a una distribución característica de los reformadores de fuego superior, la cantidad de carbón depositado aumenta y el problema se desplaza hacia la entrada del reactor. Esto se explica en términos de la mayor severidad operativa (flujos calóricos más altos, ver Figura 4-1) en la primer sección del tubo de reformado donde prevalece el envenenamiento por azufre (ver Figuras 5-6 y 5-7).

El carácter comparativo de estos estudios paramétricos (basados en una misma aproximación para representar el impacto del azufre sobre la deposición de carbón), permite confirmar que las principales conclusiones de este análisis no dependen del valor seleccionado para n_c . Los valores de t_{sc} (tiempo para el cual comienza la deposición de carbón) presentados en la Tabla 6-4 son considerablemente cortos, debido probablemente a una sobrestimación de la desactivación por veneno (es decir, de los cubrimientos por azufre). De todos modos, la magnitud de este parámetro no modifica las tendencias observadas para el riesgo de deposición de carbón frente a cambios en $y_{H_2S}^0$, $y_{H_2}^0$, $F_{H_2O}^0 / F_{CH_4}^0$ y $Q(z)$.

6.6. Influencia de las hipótesis de modelado en la predicción de la deposición de carbón

Dado que la expresión (6-4) seleccionada para evaluar la velocidad neta de deposición de carbón es una función de la temperatura y composición del gas de proceso, y considerando que los valores estimados para estas variables están estrechamente vinculados a las suposiciones en que se basa el modelo matemático adoptado para representar la operación del reformador, en esta Sección se propone analizar la influencia de las hipótesis de modelado sobre la predicción de la formación de carbón. En este sentido, se evaluará la influencia de las resistencias externas a la transferencia de calor y de los gradientes radiales de composición y temperatura sobre la deposición de carbón.

6.6.1. Resistencias externas a la transferencia de calor

Los resultados presentados en la Sección 2.6.3. (obtenidos al utilizar el modelo heterogéneo unidimensional con y sin resistencias externas a la transferencia de calor), indican que la caída de temperatura en la interfase gas-sólido resulta en una menor conversión de metano y una mayor temperatura en el seno de la fase gas. Como aumentos en la concentración de metano y en el nivel térmico tienden a favorecer la reacción de craqueo de metano, los gradientes interfaciales de temperatura pueden afectar la predicción del riesgo de deposición de carbón.

Para determinar la influencia de esta hipótesis de modelado, se comparan para el caso base (condiciones especificadas en la Tabla 6-3) los perfiles axiales de conversión de metano, temperatura de gas y velocidad neta de deposición de carbón que predicen ambos modelos (es decir, con y sin resistencias externas a la transferencia de calor). El modelo que no tiene en cuenta los gradientes de temperatura en la película de gas que rodea al

catalizador, sobrestima a x_{CH_4} en a lo sumo 2% y subestima a T en no más de 5°C. El modelo con resistencias externas a la transferencia de calor señala que la máxima caída de temperatura en la interfase gas-sólido, del orden de 15°C, tiene lugar a la entrada del reactor.

Los resultados de simulación muestran, tal como se presenta en la Figura 6-20, que las diferencias en las distribuciones axiales de $r_{C,net}$ son mínimas, indicando que el modelo heterogéneo unidimensional sin resistencias externas a la transferencia de calor es aceptable para la estimación de la formación de carbón.

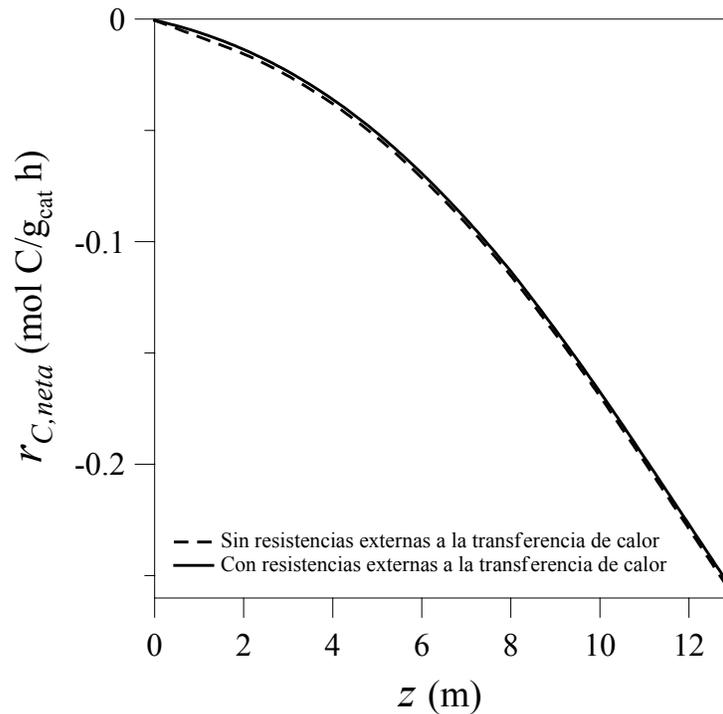


Figura 6-20: Perfiles axiales de velocidad neta de deposición de carbón. Modelo con y sin resistencias externas a la transferencia de calor.

6.6.2. Análisis bidimensional

Los fuertes gradientes radiales de temperatura comúnmente encontrados en los reformadores primarios, pueden resultar en un mayor riesgo de formación de carbón cerca

de la pared del tubo (Rostrup-Nielsen et al., 1988; Rostrup-Nielsen, 1993a). Rostrup-Nielsen (1984a) ha presentado un modelo bidimensional pseudohomogéneo para predecir el riesgo de deposición de carbón, basado en un criterio de afinidad termodinámica para la reacción de craqueo de metano. En esta Sección se utiliza el modelo bidimensional heterogéneo propuesto en la Sección 4.2. (que contabiliza en forma rigurosa las fuertes limitaciones difusionales en la partícula de catalizador) y se computa el riesgo de deposición de carbón a partir de la evaluación de las cinéticas de las reacciones de craqueo de metano (6-1), Boudouard (6-2) y reducción de CO (6-3). Por lo tanto, en el presente estudio se reemplaza la hipótesis conservativa de Rostrup-Nielsen (1984a) que evalúa el riesgo de deposición de carbón mediante consideraciones termodinámicas, por la predicción del riesgo basado en términos de cinéticas de formación y gasificación de carbón.

Para analizar la influencia de las variaciones radiales de composición y temperatura del gas de proceso sobre la deposición de carbón se selecciona como caso base aquel definido por las variables operativas presentadas en la Tabla 6-3, para el cual el modelo unidimensional no predice riesgo de formación de carbón ($r_{C,net}(z) < 0$, curva para $\alpha = 1$ y $\beta = 1$, Figuras 6-3 a y b). En la Figura 6-21 se muestran los perfiles axiales de velocidad neta de deposición de carbón, en el centro ($r = 0$) y la pared del tubo ($r = 0.0628$ m), que provee el modelo bidimensional. También se incluye la distribución de velocidad neta de deposición de carbón a lo largo del tubo de reformado que se obtiene a partir del modelo unidimensional cuando se considera el mismo perfil axial de temperatura de piel de tubo (correspondiente a $Q_t = 73.09$ kW/m², Figura 5-6). Para las condiciones operativas del caso de referencia, el modelo unidimensional resulta no conservativo. En efecto, la distribución axial de velocidad neta de deposición de carbón sobre la pared del tubo indica que existe

una región próxima a la entrada del reactor donde se debería esperar la formación de carbón. ($r_{C,net}(z) > 0$ para $0.026 \text{ m} < z < 0.572 \text{ m}$).

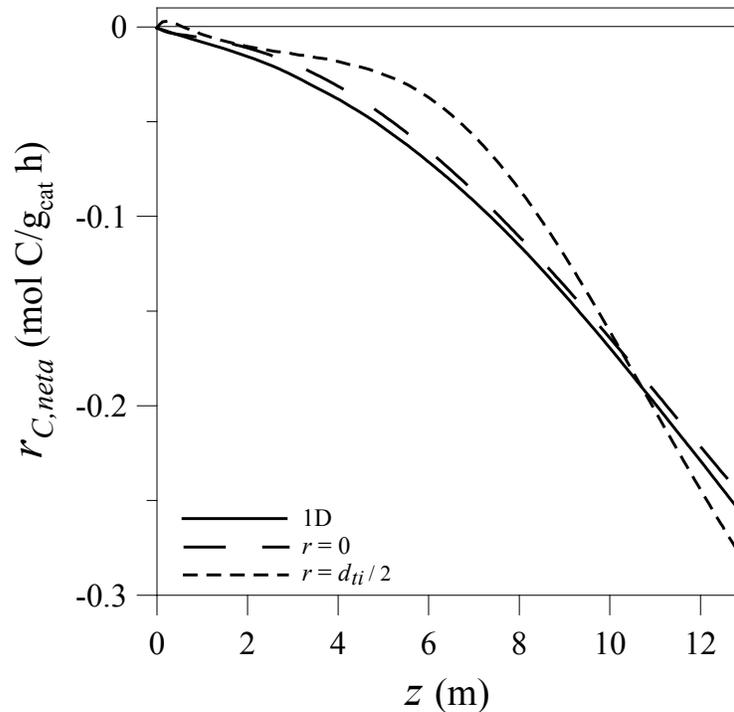


Figura 6-21: Perfiles axiales de velocidad neta de deposición de carbón predichos por los modelos unidimensional (1D) y bidimensional en el centro ($r = 0$) y la pared del tubo ($r = 0.0628 \text{ m}$).

Tal como se menciona en el Capítulo 4, el modelo unidimensional equivalente subestima la temperatura del gas ($T_{1D}(z) < \bar{T}(z)$) en a lo sumo $13 \text{ }^\circ\text{C}$ para $z = 5.577 \text{ m}$. Con el objeto de determinar si las diferencias de predicción de riesgo de formación de carbón son consecuencia de los gradientes radiales de temperatura o de la desviación encontrada en T_{1D} respecto a la temperatura media radial del gas (\bar{T}), se realizó un ajuste del coeficiente de transferencia de calor α_i de modo de conseguir la mayor coincidencia posible entre T_{1D} y \bar{T} . Afectando a α_i por un factor de 1.2 se alcanzaron diferencias máximas entre T_{1D} y \bar{T} de $3.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ($z = 2.912 \text{ m}$) y aún en esta situación el modelo unidimensional predijo velocidades netas de deposición de carbón negativas para toda la longitud del tubo. Por esta razón, se descarta la posibilidad de que las diferencias

encontradas en $r_{C,net}$ se deban a $T_{ID}(z) < \bar{T}(z)$ y en el modelo unidimensional se utiliza el valor de α_i que resulta directamente de las correlaciones detalladas en el Apéndice A.

En la Figura 6-22 se presentan perfiles radiales de velocidad neta de deposición de carbón. Estos gradientes son significativos a lo largo de todo el tubo. No obstante sólo resultan ser positivos en una sección muy pequeña próxima a la entrada del reactor, donde la concentración de metano es relativamente alta.

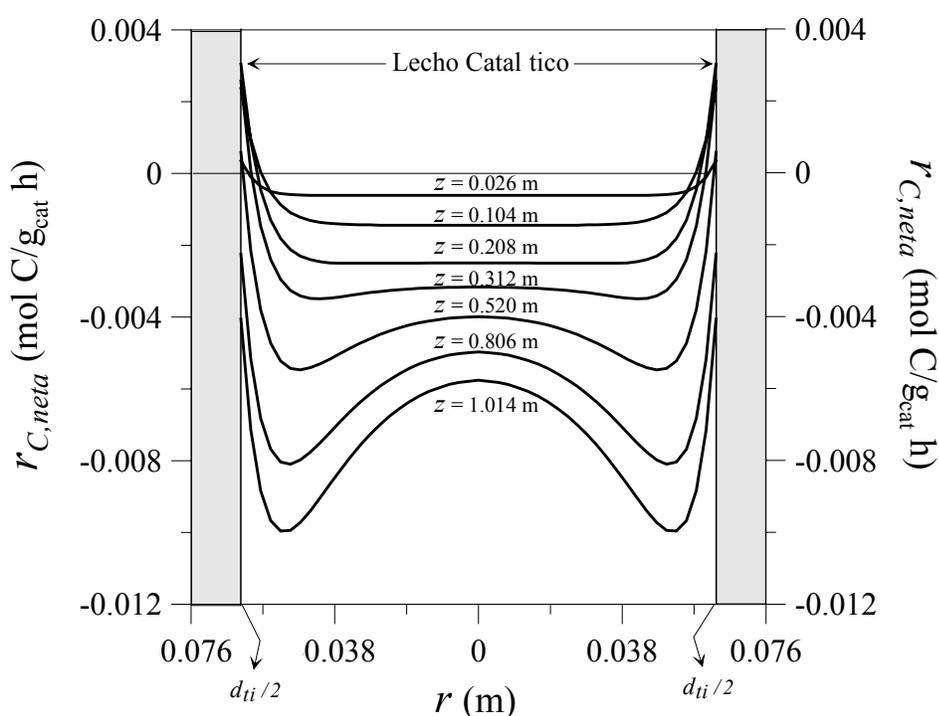


Figura 6-22: Perfiles radiales de la velocidad neta de deposición de carbón, para diferentes posiciones axiales próximas a la entrada del reactor ($d_{ti} / 2 = 0.0628$ m).

Las distribuciones $r_{C,net}(r)$ van cambiando su forma a lo largo del tubo de reformado. A la entrada del reactor ($z < 0.312$ m), donde las presiones parciales de metano son altas y los gradientes radiales de temperatura son más importantes, $r_{C,net}$ aumenta con la distancia radial. Desde $z = 0.312$ m y hasta la salida del tubo los perfiles radiales de $r_{C,net}$ son no monótonos, presentan un máximo relativo en $r = 0$ y un mínimo absoluto en

$r \approx 0.05024$ m. Este mínimo se puede explicar en términos de las variaciones radiales de temperatura y composición. Aunque los gradientes radiales de concentración son relativamente suaves, las fracciones molares de hidrógeno y metano tienden a crecer y decrecer respectivamente hacia la pared del tubo (ver Figura 4-4). Por lo tanto, en el centro del tubo la reacción de craqueo de metano se encuentra favorecida por la composición del gas y en las proximidades de la pared por el nivel térmico. De todas maneras, los mayores valores de $r_{C,neto}$ ocurren cerca de la pared del tubo.

El modelo heterogéneo bidimensional adoptado permite evaluar el riesgo de formación de carbón dentro de la partícula de catalizador, a lo largo de la coordenada radial del reactor. En la Figura 6-23, se muestran los perfiles de velocidad neta de deposición de carbón dentro de la partícula de catalizador para tres posiciones radiales distintas y la posición axial $z = 2$ m.

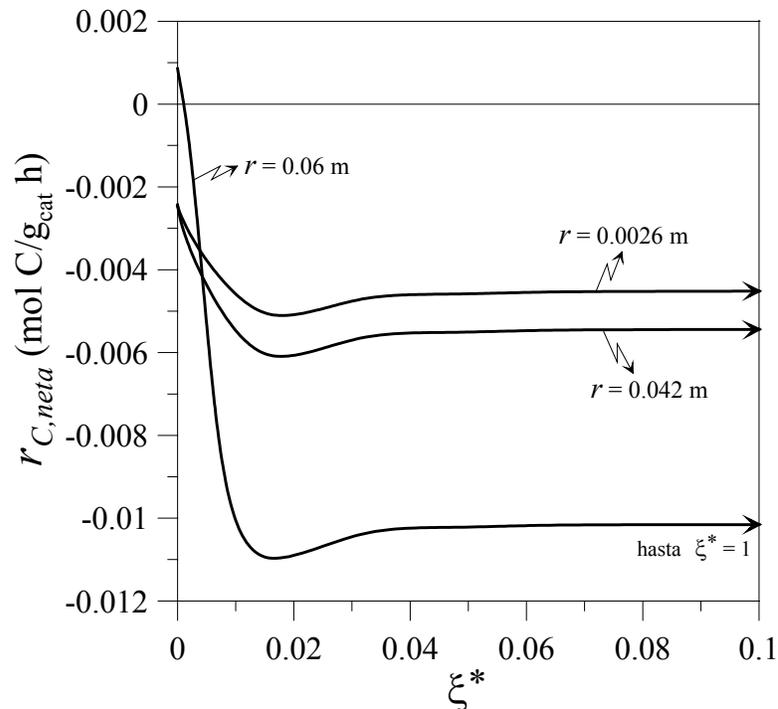


Figura 6-23. Perfiles de la velocidad neta de deposición de carbón dentro de la partícula de catalizador, para tres posiciones radiales en el tubo de reformado y la posición axial $z=2$ m. Radio del tubo de reformado = $d_{ii} / 2 = 0.0628$ m.

En todos los casos $r_{C,net}$ alcanza un valor constante y negativo para $\xi^* > 0.035$ (donde el equilibrio para las reacciones de reformado se encuentra establecido, ver Figura 4-8). A medida que se incrementa la posición radial en el reactor (r) hacia la pared del tubo (de radio interno = $d_{ii} / 2 = 0.0628$ m), la velocidad de deposición de carbón sobre la superficie del catalizador aumenta y para $r = 0.06$ m hay riesgo de formación de carbón (el cual se extiende hasta $\xi^* = 0.0012$).

En las Figuras 6-24 y 6-25 se presentan las predicciones axiales y radiales del riesgo de formación de carbón obtenidas a partir del criterio de afinidad termodinámica para la reacción de craqueo de metano reportado por Snoeck et al. (2003). La afinidad A_{CM} para la reacción de descomposición térmica de metano (ecuación 6-1) se define a través de la siguiente ecuación.

$$A_{CM} = \frac{1}{K_{M,av}^*} \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} \quad (6-16)$$

La reacción puede proceder de izquierda a derecha (de reactivos a productos) cuando $A_{CM} < 1$ y de derecha a izquierda cuando $A_{CM} > 1$. La constante de equilibrio $K_{M,av}^*$ se expresa mediante la ecuación (6-9) y los coeficientes reportados en la Tabla 6-2.

Cuando se aplica este criterio termodinámico, tanto el modelo unidimensional como el bidimensional predicen una zona a lo largo del tubo de posible deposición de carbón ($A_{CM} < 1$). El análisis bidimensional indica además que se debe esperar formación de carbón no sólo en una importante sección longitudinal (hasta $z \approx 7.8$ m) sobre la pared del tubo ($r = 0.0628$ m) sino también en el centro del mismo ($r = 0$) (ver Figuras 6-24 y 6-25).

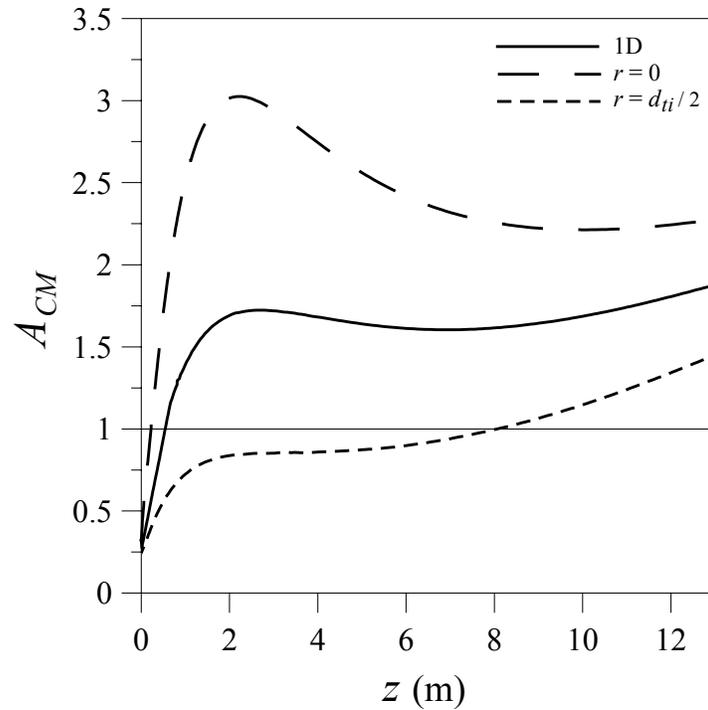


Figura 6-24: Perfiles axiales de afinidad termodinámica para la reacción de craqueo de metano que predicen los modelos unidimensional (1D) y bidimensional en el centro ($r = 0$) y la pared del tubo ($r = 0.0628$ m).

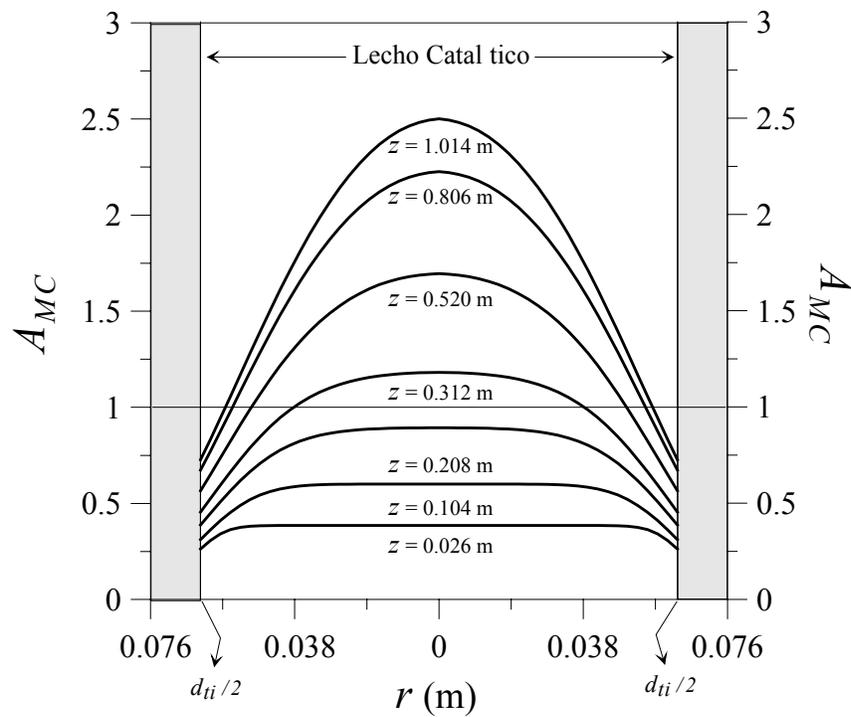


Figura 6-25: Perfiles radiales de la afinidad termodinámica para la reacción de craqueo de metano, para diferentes posiciones axiales próximas a la entrada del reactor, ($d_{ii} / 2 = 0.0628$ m).

Si se comparan las Figuras 6-21 y 6-22 con las Figuras 6-24 y 6-25 respectivamente, puede concluirse que cuando la predicción de formación de carbón se basa en criterios termodinámicos, para la condición definida en la Tabla 6-3, la deposición de carbón se espera que ocurra, a la entrada del reactor, en toda posición radial del tubo. Sin embargo, si el riesgo de formación de carbón es evaluado mediante criterios cinéticos, la deposición de carbón es sólo esperada en las cercanías de la pared del tubo y hasta $z = 0.572$ m.

El criterio termodinámico propuesto por Rostrup-Nielsen (1984a) y basado en la reacción (6-1) es muy conservativo debido a dos razones principales: a) ignora la cinética de la reacción (6-1) y b) no contempla la gasificación de carbón por las reacciones (6-2) y (6-3).

En la Figura 6-26 se presentan las predicciones de formación de carbón por los modelos 1D y 2D para una temperatura de entrada $T^0 = 500^\circ\text{C}$ y las restantes condiciones operativas de la Tabla 6-3.

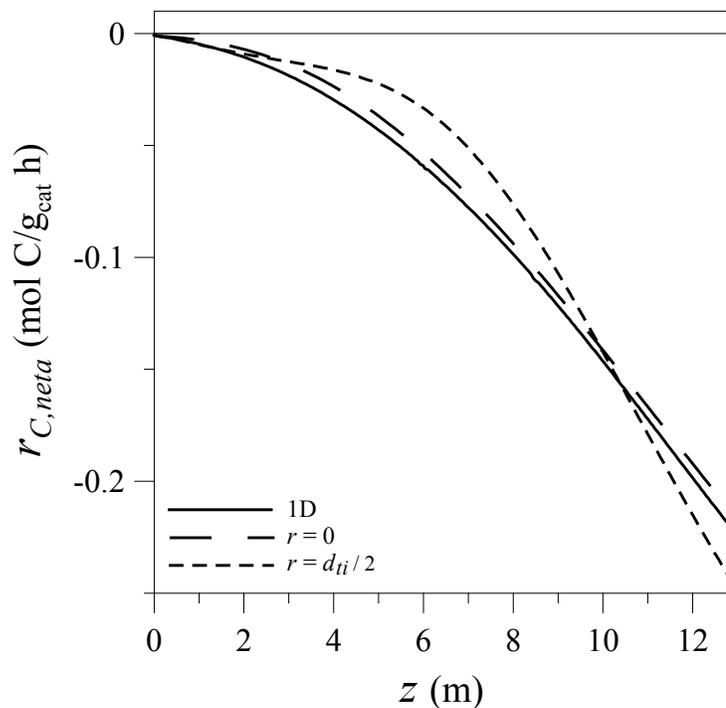


Figura 6-26: Perfiles axiales de velocidad neta de deposición de carbón que predicen los modelos unidimensional (1D) y bidimensional en el centro ($r = 0$) y la pared del tubo ($r = 0.0628$ m) para $T^0 = 500^\circ\text{C}$ y las demás condiciones operativas de la Tabla 6-3.

En esta situación, la menor severidad operativa respecto al caso base mostrado en la Figura 6-21, conduce a que ninguno de los modelos pronostique deposición de carbón.

En contrapartida, para el ejemplo de la Figura 6-27 que representa un remplazo de parte del vapor de la alimentación por CO₂ (de $F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 = 0.00215$ a $F_{CO_2}^0 / F_{H_2O}^0 = 0.5242$), ambos modelos predicen riesgo de formación de carbón.

No obstante, para todas las situaciones estudiadas el modelo unidimensional resulta no conservativo en la predicción del riesgo de formación de carbón respecto al modelo bidimensional.

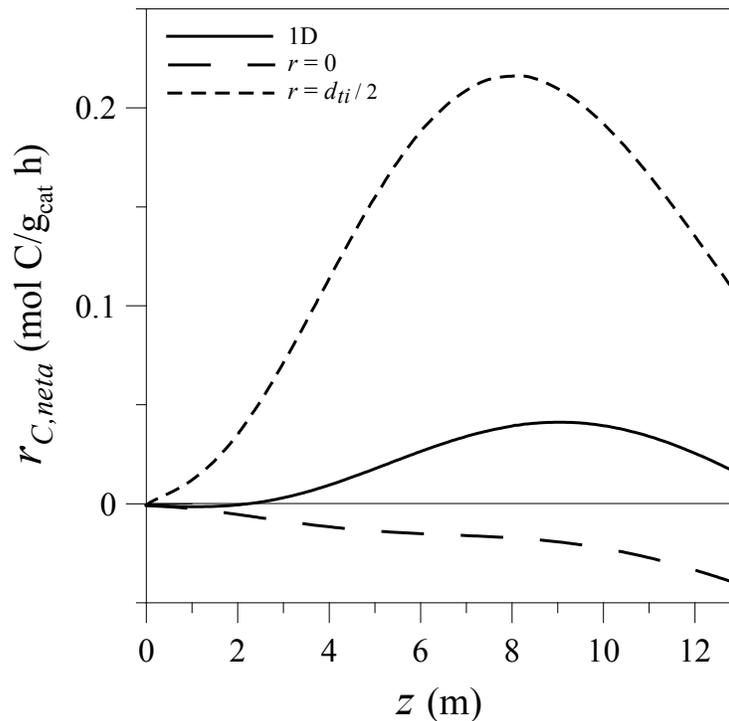


Figura 6-27: Perfiles axiales de velocidad neta de deposición de carbón que predicen los modelos unidimensional (1D) y bidimensional en el centro ($r = 0$) y la pared del tubo ($r = 0.0628$ m) para $F_{CO_2} / F_{H_2O} = 0.5242$ y las demás condiciones operativas de la Tabla 6-3.

Como se menciona en numerosas oportunidades a lo largo del Capítulo 4, los altos flujos calóricos transferidos a los tubos de reformado cerca de la entrada del reactor en los diseños de fuego superior resultan en gradientes radiales de temperatura más importantes

que los correspondientes a las unidades de fuego lateral (ver Figuras 4-1, 4-2 y 4-3). En la Figura 6-28, se presentan los perfiles axiales de velocidad neta de deposición de carbón para perfiles de flujo calórico típicos de configuraciones de fuego superior y lateral y una

$$x_{CH_4}^L = 54.7\%.$$

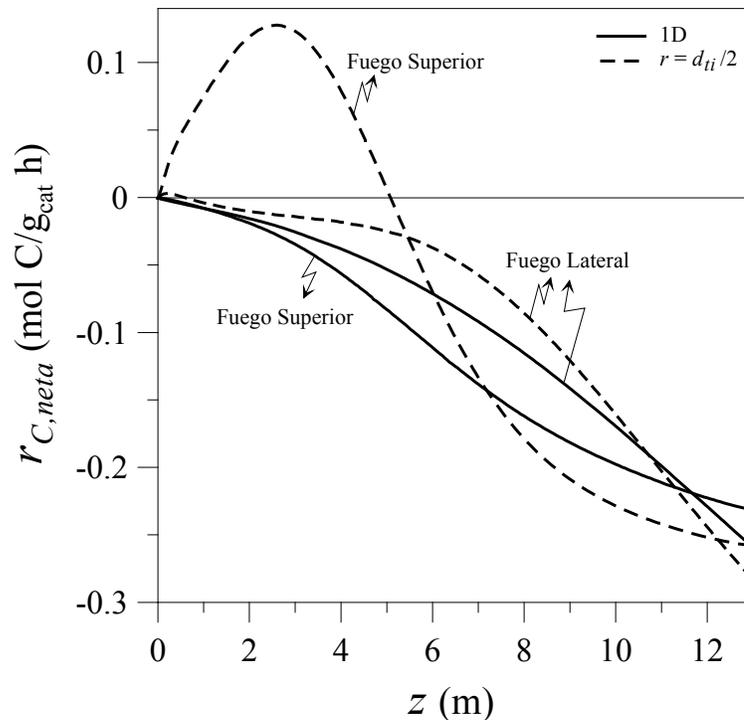


Figura 6-28: Perfiles axiales de velocidad neta de deposición de carbón que predicen los modelos unidimensional (1D) y bidimensional en la pared del tubo ($r = 0.0628$ m) para $Q(z)$ típicos de reformadores de fuego superior y lateral y $x_{CH_4}^L = 54.7\%$.

Aunque para ambos diseños el modelo unidimensional no predice formación de carbón, el modelo bidimensional indica que la forma del perfil de flujo calórico puede afectar notablemente la deposición de carbón. En efecto, los mayores gradientes radiales de temperatura encontrados para la configuración de fuego superior tienden a favorecer la reacción de craqueo de metano sobre la pared del tubo.

6.7. Conclusiones

En el presente Capítulo se utilizó un modelo cinético para predecir el riesgo de formación de carbón en procesos industriales de reformado de metano.

La expresión que permite evaluar la velocidad neta de deposición de carbón se usó en combinación con el modelo heterogéneo unidimensional presentado en la Sección 2.5.2. para analizar la influencia de a) el flujo calórico medio, b) la actividad catalítica, c) la composición y d) temperatura de la alimentación sobre la formación de carbón en la fase gas a lo largo del tubo del reactor. Aunque el flujo calórico medio es una variable de gran importancia sobre la formación de carbón, su efecto está en estrecha relación con otros parámetros críticos tales como el nivel de actividad del catalizador y las condiciones de la alimentación. El estudio paramétrico propuesto puede utilizarse en la práctica para evaluar los rangos de actividad catalítica, flujo calórico y composición de la alimentación (abarcando mezclas de reformado convencional y mixto) que conducen a operaciones factibles, es decir a operaciones sin riesgos de deposición de carbón ni deterioro del material del tubo.

El modelo cinético de formación de carbón también se usó para estimar distribuciones óptimas de temperatura de piel de tubo, que permitan maximizar la producción del reactor. Para los reformadores convencionales de metano con vapor, la incorporación de la restricción adicional de prevención de formación de carbón garantiza operaciones óptimas libres de carbón. Respecto a los procesos de reformado mixto, la manipulación del perfil de temperatura de piel de tubo (y por consiguiente de la distribución de flujo calórico) resulta una alternativa viable para evitar la deposición de carbón sólo en un pequeño rango de relaciones $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Asimismo, la evaluación cinética de la formación de carbón se incorpora al modelo de envenenamiento por azufre presentado en el Capítulo 5, y planteando una expresión para relacionar la velocidad neta de deposición de carbón en condiciones de catalizador envenenado con aquellas correspondientes al catalizador en su estado fresco. El modelo propuesto resulta una herramienta útil para explicar, al menos cualitativamente, el impacto de la desactivación por azufre sobre la posible formación de carbón. Aumentos en la concentración de entrada de sulfuro de hidrógeno conducen a la formación de carbón en menores tiempos de operación y en cotas axiales más próximas a la entrada del reactor. Por su parte incrementos en las fracciones molares de hidrógeno y de vapor de agua en la alimentación, retrasan el fenómeno de deposición en tiempo y posición axial. No se detectó influencia del diseño del reformador (fuego lateral o superior) sobre el tiempo de envenenamiento por azufre que debe transcurrir previo a la detección de formación de carbón.

Finalmente, se estudia la influencia de las hipótesis de modelado en la predicción de la deposición de carbón. La inclusión de los gradientes de temperatura en la película de gas que rodea a la partícula de catalizador no conduce a diferencias apreciables en la estimación del riesgo de formación de carbón, y por lo tanto no justifica una sofisticación del modelo. El análisis cinético bidimensional de la formación de carbón indica que tanto el modelo unidimensional que evalúa la velocidad neta de deposición de carbón, como el bidimensional basado en el criterio de afinidad termodinámica para la reacción de craqueo de metano son no conservativos. El modelo bidimensional resulta adecuado para estudiar el comportamiento de reformadores industriales que operan en condiciones límites respecto a la formación de carbón y permite evaluar en forma precisa el riesgo de deposición de carbón no sólo a lo largo el tubo y en la sección transversal del mismo, sino también dentro de la partícula de catalizador.

Cabe destacar que la predicción de formación de carbón a través del criterio de $r_{C,net} < 0$ es estrictamente válido hasta que $r_{C,net} = 0$. Cuando la velocidad neta de deposición de carbón se hace positiva, las suposiciones de: a) cantidad instantánea de metano transformada en carbón despreciable y b) caída de presión en el lecho catalítico aproximadamente constante, tienden a debilitarse y en consecuencia las curvas de velocidad neta de deposición de carbón pueden perder sentido físico.

7. CONCLUSIONES GENERALES

El presente trabajo de Tesis se ha orientado: a) al desarrollo de módulos de simulación, basados en modelos matemáticos detallados, que permitan representar adecuadamente el comportamiento de los reactores industriales de reformado de metano con vapor y b) a la utilización de estos módulos de simulación para identificar las condiciones críticas del proceso, estimar su impacto sobre la operación del reformador primario, proponer cambios que permitan optimizar su operación, definir ventanas operativas que garanticen una operación segura y eficiente y analizar los problemas operativos más frecuentes.

En lo que respecta a la representación de la operación de los reactores de reformado de metano con vapor se resolvieron modelos matemáticos de distinta complejidad. En primera instancia se presentó un modelo heterogéneo unidimensional, que contabiliza rigurosamente las fuertes limitaciones difusionales internas características de estos procesos y considera las expresiones cinéticas intrínsecas derivadas por Xu y Froment (1989a). Este modelo, que fue validado contra datos provenientes de la literatura, resulta útil para predecir las distribuciones de las principales variables a lo largo del tubo de reformado y estudiar el complejo fenómeno de difusión-reacción dentro de la partícula catalítica.

Asimismo y con el propósito de determinar la importancia de los gradientes interfaciales de temperatura, en una segunda instancia se incorporaron al modelo unidimensional las resistencias externas a la transferencia de calor. Se demostró que pese a que la caída de temperatura en la película de gas que rodea al catalizador es considerable

(3-15 °C), su efecto sobre las variables macroscópicas del reactor (por ejemplo, perfiles axiales de conversión, temperaturas de gas y de piel de tubo) resulta poco significativo.

Con el objeto de evaluar los importantes gradientes radiales de temperatura comúnmente encontrados en los reformadores tubulares, en tercer lugar se planteó un modelo heterogéneo bidimensional. El modelo propuesto, que contabiliza de modo riguroso los gradientes de composición intrapartícula, no ha sido reportado con anterioridad para la simulación de reformadores primarios industriales.

Cabe destacar que a partir de los resultados del modelo heterogéneo unidimensional se obtuvo un modelo pseudohomogéneo también unidimensional, para ser usado en la optimización del reformador primario, siendo éste una herramienta que permite reducir considerablemente los tiempos de cómputo sin perder precisión.

Los nuevos aportes de este trabajo de Tesis surgen de la aplicación de estos modelos matemáticos. El modelo heterogéneo unidimensional se utilizó para analizar la influencia de la forma del perfil de flujo calórico sobre la operación del reactor. Se estimaron distribuciones óptimas de flujo calórico que permiten, bajo restricciones en la máxima temperatura de pared y en el flujo calórico medio, maximizar la conversión del reactor o bien minimizar la máxima temperatura de piel de tubo. Estos problemas de optimización se resolvieron proponiendo trayectorias teóricas de flujo calórico (lineales a tramos). Posteriormente y reconociendo la necesidad de incluir valores máximos admisibles para los flujos calóricos locales, se reformularon los problemas de interés práctico planteados, proponiendo trayectorias teóricas (splines cúbicos) de temperatura de piel de tubo y adoptando el modelo pseudohomogéneo. Los resultados de este estudio indicaron que el perfil de temperatura de pared de tubo, y por consiguiente la distribución de flujo calórico, son variables de gran importancia sobre la operación del reformado. En efecto, una selección adecuada de la distribución de flujo calórico a lo largo del reactor puede conducir

a un aumento en la velocidad de producción y/o una extensión significativa en la vida útil del tubo de reformado. Se puede concluir que en ausencia de restricciones para los flujos calóricos locales, las soluciones óptimas resultan perfiles axiales de temperatura de piel de tubo isotérmicos (o su equivalente, perfiles calóricos decrecientes). A medida que el flujo calórico (local) máximo admisible es disminuido, los perfiles óptimos de temperatura de pared tienden a presentar máximos o ser monótonamente crecientes, lo cual se corresponde con perfiles calóricos más uniformes a lo largo del tubo. Aunque la reproducción de los perfiles óptimos de temperatura de piel de tubo y flujo calórico puede no ser exacta en la práctica industrial, el conocimiento de sus formas ofrece información útil para mejorar la performance de unidades existentes.

El modelo bidimensional propuesto permitió identificar zonas donde el catalizador está pobremente aprovechado. Si bien las partículas catalíticas no son eficientemente utilizadas en ninguna coordenada axial o radial (los factores de efectividad son muy bajos), el catalizador localizado en la parte central del tubo está particularmente subutilizado debido a los importantes gradientes radiales de temperatura. Por esta razón, el modelo 2D se adoptó para analizar la influencia del diámetro del tubo de reformado y de la distribución de actividad catalítica sobre la performance del reactor. Puede concluirse que la selección del diámetro del tubo constituye una decisión de compromiso entre la reducción en el volumen de catalizador, el leve incremento en la caída de presión y el aumento en el tamaño de los complejos sistemas de distribución de entrada y salida causado por el mayor número de tubos. En cuanto al uso de dos catalizadores de diferente actividad, se observó que una distribución adecuada de los mismos a lo largo de las direcciones axial y radial permite disminuir significativamente la máxima temperatura de pared de tubo y simultáneamente minimizar el volumen del catalizador con mayor actividad (es decir, mayor costo). La realización práctica de las distribuciones radiales de

actividad propuestas estará condicionada por la relación entre el diámetro del tubo de reformado y el de la partícula catalítica.

El modelo heterogéneo unidimensional se adoptó también para analizar dos de los problemas operativos más frecuentes y drásticos de los reformadores primarios industriales: el envenenamiento del catalizador por azufre y la formación de carbón filamentososo.

Para estudiar los efectos del envenenamiento del catalizador por azufre, se propuso resolver en forma simultánea el modelo heterogéneo unidimensional, y un modelo que describe la distribución de azufre a lo largo del tubo y dentro del catalizador, adaptando las velocidades de reacción de reformado con el progreso de la desactivación. Este modelo, novedoso si se considera la literatura abierta, permitió predecir la evolución transitoria de las principales variables macroscópicas del reactor en términos de fenómenos locales. Si el calor transferido a través de la pared del tubo se mantiene constante a medida que transcurre el envenenamiento, la conversión de metano a la salida del reactor puede mantenerse casi invariante (la pérdida de actividad catalítica causada por el veneno es compensada por el aumento de temperatura de la mezcla reactiva). Cuando la temperatura de piel de tubo se acerca a los valores máximos admisibles, deberá aceptarse una caída en la velocidad de producción o bien restituirse la actividad catalítica inicial (por un reemplazo total o parcial del catalizador o mediante una regeneración del mismo).

Para predecir el riesgo de deposición de carbón se utilizó, además del modelo heterogéneo unidimensional del reformador, las expresiones cinéticas para las reacciones de formación y gasificación de carbón desarrolladas por Snoeck et al. (2002). Los estudios paramétricos realizados permitieron concluir que el riesgo de deposición de carbón (y el efecto que sobre éste tiene la distribución de flujo calórico) está fuertemente asociado a la composición y temperatura de la alimentación y al nivel de actividad catalítica. Para el

reformado con vapor convencional y el reformado mixto, se calcularon distribuciones óptimas de temperatura de piel de tubo que permiten maximizar la producción del reactor asegurando operaciones libres de carbón. Para el caso de reformado mixto, y dentro de un rango estrecho de composiciones de alimentación, la manipulación del perfil axial de temperatura de pared permite evitar la formación de carbón a costa de caídas significativas de la producción. El reformado con vapor convencional, operando con alimentaciones libres de azufre y relaciones de vapor/metano lo suficientemente altas, no presenta riesgo de formación de carbón.

Además, se incorporó la evaluación cinética de la formación de carbón al modelo de envenenamiento por azufre. Este nuevo planteo permitió estudiar en forma combinada estas dos causas de desactivación del catalizador y estimar la influencia de algunas variables operativas (contenido de azufre, hidrógeno, relación vapor/metano en la alimentación) sobre el riesgo de formación de carbón. Se determinó que operaciones libres de carbón en condiciones de catalizador fresco, pueden tornarse riesgosas conforme avanza el envenenamiento por azufre.

Con respecto a la influencia de las hipótesis de modelado en la predicción de la deposición de carbón, los resultados de simulación señalaron que la inclusión de las resistencias externas a la transferencia de calor no conduce a diferencias apreciables en la velocidad neta de formación de carbón. La estimación del riesgo de formación de carbón mediante el modelo bidimensional, basándose en un criterio de afinidad termodinámica para la reacción de craqueo de metano es demasiado conservativa. Los resultados obtenidos indicaron que el modelo 2D, junto con la evaluación de la velocidad neta de formación de carbón (criterio cinético) resulta ser una alternativa más apropiada para determinar el riesgo de formación de carbón.

NOMENCLATURA

- a = coeficiente de actividad catalítica; $\left[r_{CH_4}^{obs} / r_{CH_4}^{obs, fresco} \right]$.
- a_m = área superficial externa por unidad de masa de catalizador, (m_{cat}^2/kg_{cat}).
- a_v = área superficial externa de la partícula de catalizador por unidad de volumen de reactor, (m_{cat}^2/m_r^3).
- a_0 = primer coeficiente del spline cúbico $T_w^0(z)$, ecuación (3-12); (m^{-1}).
- a_1 = primer coeficiente del spline cúbico $T_w^1(z)$, ecuación (3-13); (m^{-1}).
- A_{CM} = afinidad termodinámica para la reacción (6-1) de craqueo de metano, definida por la ecuación (6-16).
- A_{Cp} = coeficiente para el cálculo de la capacidad calorífica Cp_k mediante la ecuación (A-1).
- \bar{A}_{kj} = parámetro definido por la ecuación (A-23) para el cálculo de λ_g .
- A_t = sección transversal del tubo de reformado, (m_r^2).
- $A(k_i)$ = factor pre-exponencial de la constante de velocidad de reacción k_i , $i = 1, 2, 3$; (igual dimensión que k_i).
- $A(k_j)$ = factor pre-exponencial de la constante de velocidad de reacción k_j , ecuación (6-8); (igual dimensión que k_j).
- $A(K_k)$ = factor pre-exponencial de la constante de adsorción K_k , $k = H_2O, CH_4, CO, H_2$; (igual dimensión que K_k).
- $A(K_j)$ = factor pre-exponencial de la constante de equilibrio o adsorción K_j , ecuación (6-9); (igual dimensión que K_j).

Nomenclatura

A_λ = coeficiente para el cálculo de la conductividad térmica λ_k mediante la ecuación (A-21).

A_μ = coeficiente para el cálculo de la viscosidad μ_k mediante la ecuación (A-45).

A_l = pendiente del perfil lineal de flujo calórico en el subintervalo l , ecuación (3-7); (kW/m³).

b_0 = segundo coeficiente del spline cúbico $T_w^0(z)$, ecuación (3-12); (m⁻¹).

b_1 = segundo coeficiente del spline cúbico $T_w^1(z)$, ecuación (3-13); (m⁻¹).

B_{Cp} = coeficiente para el cálculo de la capacidad calorífica Cp_k mediante la ecuación (A-1).

B_{H_2S} = constante de adsorción de la isoterma tipo Langmuir para el equilibrio de adsorción química de azufre, ecuación (5-7).

B_λ = coeficiente para el cálculo de la conductividad térmica λ_k mediante la ecuación (A-21).

B_μ = coeficiente para el cálculo de la viscosidad μ_k mediante la ecuación (A-45).

B_l = ordenada al origen del perfil lineal de flujo calórico en el subintervalo l , ecuación (3-7); (kW/m²).

c_0 = tercer coeficiente del spline cúbico $T_w^0(z)$, ecuación (3-12); (m⁻¹).

c_1 = tercer coeficiente del spline cúbico $T_w^1(z)$, ecuación (3-13); (m⁻¹).

C_{Cp} = coeficiente para el cálculo de la capacidad calorífica Cp_k mediante la ecuación (A-1).

C_{o-s}/C_s = relación definida por la ecuación (6-7), involucrada en el cálculo de $r_{C,net}$.

Cp_g = capacidad calorífica de la mezcla gaseosa, (kJ/kmol K).

Cp_k = capacidad calorífica del componente k , $k = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{Ar}, \text{N}_2$; (kJ/kmol K).

- C_λ = coeficiente para el cálculo de la conductividad térmica λ_k mediante la ecuación (A-21).
- C_μ = coeficiente para el cálculo de la viscosidad μ_k mediante la ecuación (A-45).
- d_p = diámetro equivalente de la partícula de catalizador (ecuación de momento), (m_{cat}).
- d_{pe} = diámetro externo de la partícula de catalizador R-67-7H de Haldor Topsoe, (m_{cat}).
- d_{pi} = diámetro de los agujeros de la partícula de catalizador R-67-7H de Haldor Topsoe, (m_{cat}).
- d_{te} = diámetro externo del tubo de reformado, (m_r).
- d_{ti} = diámetro interno del tubo de reformado, (m_r).
- d_0 = cuarto coeficiente del spline cúbico $T_w^0(z)$, ecuación (3-12); (m^{-1}).
- d_1 = cuarto coeficiente del spline cúbico $T_w^1(z)$, ecuación (3-13); (m^{-1}).
- D_{Cp} = coeficiente para el cálculo de la capacidad calorífica Cp_k mediante la ecuación (A-1).
- D_{er} = difusividad efectiva radial, (m^2/h).
- D_{er_i} = difusividad efectiva radial basada en la velocidad intersticial, definida por la ecuación (A-30); (m^2/h).
- D_k = difusividad del componente k , $k = CH_4, CO, H_2, H_2O, CO_2, Ar, N_2, H_2S$; definida por la ecuación (A-35); (m^2/h).
- \bar{D}_k = difusividad media del componente k , $k = CH_4, CO, H_2, H_2O, CO_2, Ar, N_2, H_2S$; definida por la ecuación (A-33); (m^2/h).
- D_k^e = difusividad efectiva del componente k , $k = CH_4, CO, H_2, H_2O, CO_2, Ar, N_2, H_2S$; definida por la ecuación (A-30); (m^2/h).
- D_{kj} = difusividad binaria, definida por la ecuación (A-39); (m^2/h).

D_k^K = difusividad de Knudsen del componente k , $k = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{Ar}, \text{N}_2, \text{H}_2\text{S}$; (m^2/h).

D_k^m = difusividad molecular del componente k , $k = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{Ar}, \text{N}_2, \text{H}_2\text{S}$; (m^2/h).

D_λ = coeficiente para el cálculo de la conductividad térmica λ_k mediante la ecuación (A-21).

D_μ = coeficiente para el cálculo de la viscosidad μ_k mediante la ecuación (A-45).

\bar{e}_k = constante de fuerza para el cálculo de \bar{e}_{kj} por la ecuación (A-42).

\bar{e}_{kj} = energía característica de Lennard-Jones, definida por la ecuación (A-42).

E_i = energía de activación de la reacción (2- i), $i = 1, 2, 3$; (kJ/mol).

E_j = energía de activación para el cálculo de la constante k_j , ecuación (6-8); (kJ/mol).

E_{i1} = energía de activación de avance de r_i^{obs} , $i = 1, 2, 3$; (modelo pseudohomogéneo); (kJ/mol).

E_{i2} = energía de activación de retroceso de r_i^{obs} , $i = 1, 2, 3$; (modelo pseudohomogéneo); (kJ/mol).

f = factor de fricción .

F_k = flujo molar del componente k , $k = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{Ar}, \text{N}_2, \text{H}_2\text{S}$; (kmol/h).

\bar{F}_s = coeficiente para el cálculo de \bar{S}_{kj} , ecuación (A-25).

F_t = flujo molar total, (kmol/h).

g = aceleración de la gravedad, (m/h^2).

G = caudal másico específico, ($\text{kg}/\text{m}^2 \text{ h}$).

h = altura en el centro de la partícula de catalizador R-67-7H de Haldor Topsoe, (m_{cat}).

- h_c = altura en la circunferencia de la partícula de catalizador R-67-7H de Haldor Topsoe, (m_{cat}).
- h_f = coeficiente de transferencia de calor fluido-partícula de catalizador, (kW/m_{cat}² K).
- H = altura del lecho catalítico, para evaluar la ecuación (2-15), (m_r).
- $\Delta H r_i$ = calor de la reacción (2- i), $i = 1, 2, 3$; (kJ/kmol).
- ΔH_j = cambio entálpico para el cálculo de la constante K_j , ecuación (6-9); (kJ/mol).
- ΔH_k = cambio entálpico de adsorción del componente k , $k = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$; (kJ/mol).
- ΔH_{298K}^0 = cambio entálpico standard de una dada reacción a $T = 298.15 \text{ K}$, (kJ/mol).
- J_i = calor de la reacción (2- i) a $T = 298.15 \text{ K}$, $i = 1, 2, 3$; (kJ/kmol).
- k = constante de Boltzmann, Apéndice A.
- k_i = constante de velocidad de la reacción (2- i), $i = 1, 3$; (kmol bar^{0.5}/kg_{cat} h).
- k_j = constante de velocidad de reacción definida por la ecuación (6-8).
- k_M^+ = constante de velocidad de avance del paso determinante de la reacción de craqueo de metano, involucrada en el cálculo de $r_{C,neto}$, ecuación (6-4).
- k_O^- = constante de velocidad de retroceso del paso determinante de la reacción de gasificación por oxígeno adsorbido, involucrada en el cálculo de $r_{C,neto}$, ecuación (6-4).
- k_O^+ = constante para calcular k_O^- mediante la ecuación (6-5).
- k_p = coeficiente de transferencia de masa de la interfase gas-sólido basado en fuerzas impulsoras expresadas en término de presiones parciales, (kmol/m²_{cat} bar h).
- k_2 = constante de velocidad de la reacción (2-2), (kmol/kg_{cat} h bar).
- k_{i1} = constante de avance de r_i^{obs} , $i = 1, 3$; (modelo pseudohomogéneo); (kmol bar^{0.5}/kg_{cat} h).

k_{21} = constante de avance de r_i^{obs} , $i = 1, 3$; (modelo pseudohomogéneo); (kmol /kgcat h).

k_{i2} = constante de retroceso de r_i^{obs} , $i = 1, 3$; (modelo pseudohomogéneo); (kmol /kgcat h bar^{1.5}).

k_{22} = constante de retroceso de r_i^{obs} , $i = 1, 3$; (modelo pseudohomogéneo); (kmol /kgcat h bar).

k_{i1}^{∞} = factor pre-exponencial de la constante k_{1i} , $i = 1, 3$; (modelo pseudohomogéneo); (kmol bar^{0.5}/kgcat h).

k_{21}^{∞} = factor pre-exponencial de la constante k_{12} , (modelo pseudohomogéneo); (kmol /kgcat h).

k_{i2}^{∞} = factor pre-exponencial de la constante de retroceso k_{2i} , $i = 1, 3$; (modelo pseudohomogéneo); (kmol /kgcat h bar^{1.5}).

k_{22}^{∞} = factor pre-exponencial de la constante de retroceso k_{22} , (modelo pseudohomogéneo); (kmol /kgcat h bar).

K_e = constante de adsorción de la especie e , $e = \text{CH}_4$; CO; O₂,H₂O; involucrada en el cálculo de $r_{C,neto}$, ecuación (6-4).

K_{H_2O} = constante de adsorción del agua.

$K_{H_2O}^*$ = valor umbral de la constante de gasificación de carbón por agua, definido por la ecuación (6-6).

K_i = constante de equilibrio de la reacción (2- i), $i = 1, 3$; (bar²).

K_j = constante de equilibrio o adsorción definida por la ecuación (6-9).

K_k = constante de adsorción del componente k , $k = \text{CH}_4$, CO, H₂; (bar⁻¹).

- $K_{M,av}^*$ = valor umbral promedio de la constante de la reacción de craqueo de metano, involucrado en el cálculo de $r_{C,net}$, ecuación (6-4).
- K_r'' = constante involucrada en el cálculo de $r_{C,net}$, ecuación (6-4).
- K_2 = constante de equilibrio de la reacción (2-2).
- l = número de secciones lineales del perfil de flujo calórico $Q(z)$, ecuación (3-7).
- L = longitud del tubo de reformado, (m_r).
- m = número de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo C_nH_m .
- m_C = masa de carbón depositado, (kg_C).
- m_p = masa de la partícula de catalizador, (kg_{cat}).
- M = peso molecular promedio de la mezcla reactiva, (kg/kmol).
- M_C = peso molecular del carbono, (kg/kmol).
- M_{H_2S} = peso molecular del sulfuro de hidrógeno, (kg/kmol).
- M_k = peso molecular del componente k , $k = CH_4, CO, H_2, H_2O, Ar, N_2$; (kJ/mol).
- n = número de átomos de carbono en el hidrocarburo $C_nH_{(2n+2)}$ o C_nH_m .
- n_C = exponente asociado al número de átomos de níquel del ensamble que requieren las reacciones de formación de carbón, ecuación (6-14).
- n_{H_2S} = número de átomos de níquel requeridos para la reacción de reformado con vapor.
- N_{exp} = número de corridas realizadas con el modelo heterogéneo para generar el conjunto de datos “experimentales” que permite ajustar los parámetros de las ecuaciones (3-14) a (3-17) del modelo pseudohomogéneo.
- N_t = número de tubos.
- p_k = presión parcial del componente k (fase gas), $k = CH_4, CO, H_2, H_2O, CO_2, Ar, N_2, H_2S$; (bar).
- p_t = presión total, (bar).

Nomenclatura

$p_{s,k}$ = presión parcial del componente k dentro de la partícula de catalizador, $k = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{Ar}, \text{N}_2, \text{H}_2\text{S}$; (bar).

Δp_t = caída de presión, (bar).

P_c = presión crítica del componente k , $k = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{Ar}, \text{N}_2$, (bar).

Pe_{mr} = número de Peclet masa radial, definido por la ecuación (A-31).

Pr = número de Prandtl, $[Cp_g \mu_g / \lambda_g]$.

Q = flujo calórico local por unidad de área, (kW/m_r^2).

Q_{adm} = flujo calórico por unidad de área máximo admisible, (kW/m_r^2).

Q^{base} = flujo calórico local por unidad de área, caso base $\beta = 1$, Capítulo 6; (kW/m_r^2).

Q_t = flujo calórico medio por unidad de área, (kW/m_r^2).

Q_μ = parámetro para el cálculo de μ_k , definido por la ecuación (A-51).

r = coordenada radial del reactor, (m_r).

r_{CH_4} = velocidad de reacción de metano, ($\text{kmol}/\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h}$); $[r_1 + r_3]$.

$r_{\text{CH}_4}^{obs}$ = velocidad de reacción de metano observada, ($\text{kmol}/\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h}$); $[\eta_1 r_1 + \eta_3 r_3]$.

$\bar{r}_{\text{CH}_4}^{obs}$ = velocidad de reacción de metano media radial, ($\text{kmol}/\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h}$).

r_c = cota radial que determina el ánulo del tubo de reformado que se empaca con un catalizador de una determinada actividad catalítica, Tabla 4-3, (m_r)

$r_{C,neta}$ = velocidad neta de deposición de carbón, ($\text{mol}_C/\text{g}_{\text{cat}} \text{ h}$).

$r_{C,neta,adm}$ = velocidad neta de deposición de carbón máxima admisible, ($\text{mol}_C/\text{g}_{\text{cat}} \text{ h}$).

$r_{C,neta,max}$ = máxima velocidad neta de deposición de carbón, ($\text{mol}_C/\text{g}_{\text{cat}} \text{ h}$).

r_i = velocidad de la reacción (2- i), $i = 1, 2, 3$; ($\text{kmol}/\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h}$).

r_i^{obs} = velocidad observada de la reacción (2- i), $i = 1, 2, 3$; ($\text{kmol}/\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h}$).

$r_{i,Calc}^{obs}$ = velocidad observada de la reacción (2- i), $i = 1, 2, 3$; calculada mediante las ecuaciones (3-14) a (3-17) del modelo pseudohomogéneo, (kmol/kg_{cat} h).

$r_{i,Exp}^{obs}$ = velocidad observada de la reacción (2- i), $i = 1, 2, 3$; obtenida con el modelo heterogéneo, puntos “experimentales” para el ajuste de parámetros del modelo pseudohomogéneo, (kmol/kg_{cat} h).

r_{pi} = radio del poro del catalizador, Tabla A-5; (m_{cat}).

R = constante universal de los gases, (kJ/kmol K).

Re = número de Reynolds, $[d_p G / \mu_g]$.

S = sitio libre del catalizador, Tabla 2-2.

Sc_{H₂S} = número de Schmidt para el sulfuro de hidrógeno; $Sc_{H_2S} = \mu_g / \rho_g D_{H_2S}^e$.

S_{H₂S} = cantidad actual de azufre adsorbido, ecuación (5-7); (kg_S/kg_{cat}).

S_{H₂S,c} = cantidad de saturación de azufre adsorbido ó capacidad de azufre del catalizador, ecuación (5-7); (kg_S/kg_{cat}).

\bar{S}_k = constante de Sutherland, definida por la ecuación (A-23).

\bar{S}_{kj} = constante de interacción de Sutherland, definida por la ecuación (A-25).

S_p = área externa de la partícula de catalizador, (m_{cat}²).

S(r_{pi}) = fracción de volumen de vacío correspondiente a los poros con radio comprendido entre r_{pi} y r_{pi+1} , definida por la ecuación (A-34).

t = tiempo, (h).

t_{SC} = tiempo para el cual la formación de carbón resulta incipiente sobre un catalizador parcialmente envenenado por azufre, (h).

Δt = incremento de tiempo usado en el procedimiento de cálculo iterativo esquematizado en la Figura 5-1, (h).

- T = temperatura de gas de proceso, (K).
- \bar{T} = temperatura media radial de gas de proceso, (K).
- T_{bk} = punto normal de ebullición del componente k , $k = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{Ar}, \text{N}_2$; (K).
- T_c = temperatura crítica del componente k , $k = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{Ar}, \text{N}_2$, (K).
- T_{eq} = temperatura de equilibrio, (K).
- T_r = temperatura reducida, definida por la ecuación (A-50), (K).
- T_s = temperatura de gas de proceso dentro del catalizador, (K)
- T_w = temperatura de piel de tubo, (K).
- $T_{w,adm}$ = temperatura de piel de tubo máxima admisible, (K).
- $T_{w,max}$ = máxima temperatura de piel de tubo, (K).
- T_{w0} = temperatura de piel de tubo en el punto de interpolación z_0 del spline cúbico $T_w^0(z)$, ecuación (3-12); (K).
- T_{w1} = temperatura de piel de tubo en el punto de interpolación z_1 del spline cúbico $T_w^1(z)$, ecuación (3-13); (K).
- T_{w2} = temperatura de piel de tubo en el punto de interpolación z_2 del spline cúbico $T_w^1(z)$, ecuación (3-13); (K).
- T_w^0 = spline cúbico de temperatura de piel de tubo en $[z_0, z_1]$, ecuación (3-12); (K).
- T_w^1 = spline cúbico de temperatura de piel de tubo en $[z_1, z_2]$, ecuación (3-13); (K).
- T_{1D} = temperatura de gas de proceso predicha por el modelo 1D, (K)
- ΔT = caída de temperatura en la interfase gas-sólido, (K); $[T - T_s]$.
- ΔT_g = incremento de temperatura de gas después de casi un año de envenenamiento con respecto a la situación inicial de catalizador fresco, (K), $[T_{8000h} - T_{0h}]$.

- ΔT_w = incremento de temperatura de pared de tubo después de casi un año de envenenamiento con respecto a la situación inicial de catalizador fresco, (K);
 $[T_w 8000h - T_w 0h]$.
- u_i = velocidad intersticial, (m_r/h).
- u_s = velocidad superficial, ($m_f^3/m_r^2 h$).
- U = coeficiente global de transferencia de calor, ($kW/m_r^2 K$).
- V = volumen de la partícula de catalizador, (m_{cat}^3).
- V_a = volumen del reactor ocupado por el catalizador más activo, (m_r^3).
- $V_{g,i}$ = volumen de vacío correspondiente a los poros con radio comprendido entre r_{p_i} y $r_{p_{i+1}}$, Tabla A-5, (m_f^3).
- V_g = volumen total de vacío correspondiente a los poros de la partícula de catalizador, Tabla A-5, (m_f^3).
- V_p = volumen de la partícula de catalizador, (m_{cat}^3).
- V_R = volumen total del reactor, (m_r^3).
- w_{H_2S} = concentración de azufre en la fase sólida, ($kmols/m_{cat}^3$).
- W = masa total de catalizador, (kg_{cat}).
- x_{CH_4} = conversión de metano.
- $x_{CH_4,eq}$ = conversión de metano de equilibrio.
- x_{CO_2} = rendimiento de CH_4 a CO_2 .
- y_k = fracción molar del componente k , $k = CH_4, CO, H_2, H_2O, CO_2, Ar, N_2, H_2S$.
- z = coordenada axial del reactor, (m_r).
- z_c = cota axial que determina la longitud del tubo de reformado que se empaca con un catalizador de una determinada actividad catalítica, Tabla 4-3 (m_r).

- z_{SC} = posición axial para la cual aparece la deposición de carbón ($r_{C,neto} > 0$) sobre un catalizador parcialmente envenenado por azufre, (m).
- z_0 = primer punto de interpolación para el spline cúbico $T_w^0(z)$, ecuación (3-12); (m).
- z_1 = segundo punto de interpolación para el spline cúbico $T_w^1(z)$, ecuación (3-13); (m).
- z_2 = tercer punto de interpolación para el spline cúbico $T_w^1(z)$, ecuación (3-13); (m).

Letras Griegas

- α = actividad del catalizador.
- $\bar{\alpha}$ = actividad catalítica media definida por la ecuación (4-17).
- α_{fs} = coeficiente de transferencia de calor fluido/sólido, (kW/m² K).
- α_{H_2S} = número de átomos de azufre por átomo de níquel en condiciones de saturación completa.
- α_i = coeficiente de transferencia de calor convectivo, (kW/m² K).
- α_{rs} = parámetro definido por la ecuación (A-13).
- α_{rv} = parámetro definido por la ecuación (A-12).
- α_w = coeficiente de transferencia de calor en la pared, (kW/m² K).
- α_w^0 = contribución estática del coeficiente de transferencia de calor en la pared α_w , (kW/m² K).
- α_{wf} = coeficiente de transferencia de calor pared/fluido, (kW/m² K).
- α_1 = actividad del catalizador más activo.
- α_2 = actividad del catalizador menos activo.

- β = factor que multiplica al perfil de flujo calórico del caso base, $Q = \beta Q^{base}$,
Capítulo 6.
- β_a = fracción de volumen del reactor empacada con el catalizador de mayor actividad,
[V_a/V_R].
- β_{H_2S} = número de átomos de níquel que son desactivados por cada átomo de azufre
adsorbido.
- β_λ = parámetro definido por la ecuación (A-18).
- Δ = indica la diferencia entre los coeficientes A_{Cp} , B_{Cp} , C_{Cp} y D_{Cp} de los productos y
reactivos de cada reacción, afectados por los correspondientes coeficientes
estequiométricos, ecuación (A-2) para el cálculo de ΔHr_i .
- η_i = factor de efectividad para la reacción (2- i), $i = 1, 2, 3$.
- η_{CH_4} = factor de efectividad de metano; [$r_{CH_4}^{obs} / r_{CH_4}^s$].
- η = momento dipolar del componente k , $k = CH_4, CO, H_2, H_2O, CO_2, Ar, N_2$ (debye).
- η_r = momento dipolar reducido, definido por la ecuación (A-52).
- λ_{er} = conductividad térmica radial efectiva, (kW/m K).
- λ_{er}^0 = contribución estática de la conductividad térmica radial efectiva λ_{er} , (kW/m K).
- λ_{es}^0 = parámetro definido por la ecuación (A-17).
- λ_g = conductividad térmica de la mezcla gaseosa, (kW/m K).
- λ_k = conductividad térmica del componente k , $k = CH_4, CO, H_2, H_2O, CO_2, Ar, N_2$;
(kW/m K).
- λ_{rf} = conductividad térmica radial del fluido, ecuación (A-15); (kW/m K).
- λ_{rs} = conductividad térmica radial del sólido, ecuación (A-16); (kW/m K).
- λ_s = conductividad térmica del sólido, (kW/m K).

- λ_t = conductividad térmica del metal del tubo (kW/m K).
- ζ = relación molar CO₂/CH₄ en la alimentación, Figura 2-6; (kmol CO₂/kmol CH₄).
- ξ = coordenada radial de la partícula de catalizador equivalente, (m_{cat}).
- ξ^* = coordenada radial adimensional de la partícula de catalizador equivalente, (m);

$$\left[\frac{(\xi - \xi_{in})}{(\xi_{eq} - \xi_{in})} \right].$$
- ξ_{in} = radio interno de la partícula de catalizador equivalente, (m_{cat}).
- ξ_{eq} = radio externo de la partícula de catalizador equivalente, (m_{cat}).
- ε = energía característica para el cálculo de Ω mediante la ecuación (A-44).
- ε_B = porosidad del lecho catalítico, (m_f³/m_r³).
- ε_s = porosidad de la partícula de catalizador, (m_f³/m_{cat}³).
- ϕ = función objetivo a ser minimizada por la rutina de regresión no lineal multiparamétrica para el ajuste de parámetros del modelo pseudohomogéneo.
- ϕ_f = factor de forma, ecuación (A-55).
- ρ_B = densidad del lecho catalítico, (kg_{cat}/m_r³).
- ρ_g = densidad del gas, (kg/m_f³).
- ρ_p = densidad de la partícula de catalizador, (kg_{cat}/m_{cat}³).
- σ = diámetro de esfera para el cálculo de μ_k mediante la ecuación (A-43).
- $\bar{\sigma}_k$ = diámetro de colisión para el cálculo de $\bar{\sigma}_{kj}$ mediante la ecuación (A-40).
- $\bar{\sigma}_{kj}$ = diámetro de colisión definido por la ecuación (A-40).
- Ω = parámetro para el cálculo de μ_k mediante la ecuación (A-43), “collision integral”.
- Ω_D = parámetro definido por la ecuación (A-41), “diffusion collision integral”.
- τ = factor de tortuosidad.
- θ = cubrimiento por azufre.

$\bar{\theta}$ = cubrimiento por azufre medio.

μ_g = viscosidad de la mezcla gaseosa, (Pa s).

μ_k = viscosidad del componente k , $k = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{Ar}, \text{N}_2$; (Pa s).

Sub-índices (aplicados a unidades)

cat = catalizador.

C = carbón.

f = fluido.

r = reactor.

S = azufre.

Supra-índices

0 = a la entrada del reactor.

fresco = en condiciones de catalizador fresco.

in = al inicio, $t = 0$ h.

lat = diseño de fuego lateral.

L = a la salida del reactor.

req = valor requerido.

s = sobre la superficie del catalizador.

sup = diseño de fuego superior.

BIBLIOGRAFÍA

Abashar, M.R., Elnashaie, S.S., “Mathematical Modeling of Diffusion-Reaction and Solution Algorithm for Complex Reaction Networks in Porous Catalysts Pellets – Steam Reforming of Natural Gas”, *Mathl. Comput. Modeling*, Vol. 18, No. 7, 85-100, **1993**.

Adris, A.M., Pruden, B.B., Lim, C.J., Grace, J.R., “On the Reported Attempts to Radically Improve the Performance of the Steam Methane Reforming Reactor”, *The Canadian J. of Chem. Eng.*, Vol. 74, 177-185, **1996**.

Afandizadeh, S., Foumeny, E.A., “Design of Packed Bed Reactors: Guides to Catalyst Shape, Size and Loading Selection”, *Applied Thermal Eng.*, Vol. 21, 669-682, **2001**.

Agnelli, M.E., Demicheli, M.C., Ponzi, E.N., “Catalyst Deactivation on Methane Steam Reforming Catalysts: 2. Kinetics Study”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26, 1707-1713, **1987**.

Akers, W.W., Camp, D.P., “Kinetics of Methane Steam Reformers”, *AIChE J.*, Vol. 1, 471-475, **1955**.

Alhabdan, M.A., Abashar, M.A., Elnashaie, S.S.E.H., “A Flexible Computer Software Package for Industrial Steam Reformers and Methanators based on Rigorous Heterogeneous Mathematical Models”, *Mathl. Comput. Modelling*, Vol. 16, No. 11, 77-86, **1992**.

Allen, D.W., Gerhard, E.R., Likins, M.R., “Kinetics of the Methane-Steam Reaction”, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, Vol. 14, No. 3, 256-259, **1975**.

- Al-Ubaid, A.S., “Methane Steam Reforming Activity, Stability and Characterization of Nickel Catalysts”, *Ph.D. Thesis*, University of Notre Dame, Indiana, U.S.A., **1984**.
- Alstrup, J.R., Rostrup-Nielsen, J.R., Roen, S., “High Temperature Hydrogen Sulfide Chemisorption on Nickel Catalysts”, *Applied Catalysis*, Vol. 1, 303-314, **1981**.
- Appl, M., “Ammonia Principles and Industrial Practice”, Wiley-VCH, New York, **1999**.
- Balthasar, W., “Hydrogen Production and Technology: Today, Tomorrow and Beyond”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 2, 649-668, **1984**.
- Bak Hansen, J.H., Storgaard, L, Pedersen, P.S., “Aspects of Modern Reforming Technology and Catalyst”, *AIChE Tech. Man., Ammonia Plant Safety*, Vol. 32, 52 –62, **1992**.
- Bartholomew, C.H., “Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation”, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, Vol. 24, 67-112, **1982**.
- Benggaard, H.S., Nørskov, K.J., Sehested, B.S., Clausen, B.S., Nielsen, L.P., Molenbroek, A.M., Rostrup-Nielsen, J.R., “Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts”, *Journal of Catalysis*, Vol. 209, 365-384, **2002**.
- Bodrov, N.M., Apelbaum, L.O., Temkin, M.I., “Kinetics of the Reaction of Methane with Steam on the Surface of Nickel”, *Kinetica Kataliz*, Vol. 5, 696-705, **1964**.
- Bodrov, N.M., Apelbaum, L.O., Temkin, M.I., “Kinetics of the Reaction of Methane with Vapor catalyzed by Nickel on a Porous Carrier”, *Kinetica Kataliz*, Vol. 8, 821-828, **1967**.
- Bruno, S.P., Barreto, G.F., González, M.G., “Effect of the Geometric Characteristics of Commercial Catalysts for Steam Reforming”, *The Chem. Eng. J.*, Vol. 39, 147-156, **1988**.
- Christiansen, L.J., Andersen, S.L., “Transient Profiles in Sulfur Poisoning of Steam Reformers”, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 35, 314-321, **1980**.

- De Deken, J.C., Devos, E.F., Froment, G.F., "Chemical Reaction Engineering", *ACS Symp. Ser.*, 181-197, **1982**.
- De Groote, A.M., Froment, G.F., "Reactor Modeling and Simulations in Synthesis Gas Production", *Reviews in Chem. Eng.*, Vol. 11, No. 2, 145-183, **1995**.
- De Wasch, A.P., Froment, G.F. "Heat Transfer in Packed Beds", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 27, 567-576, **1972**.
- Deans, H.A., Lapidus, L., "A Computational Model for Predicting and Correlating the Behavior of Fixed-Bed Reactors", *AIChE J.*, Vol. 6, 656-662, **1960**.
- Demicheli, M.C., Ferretti, O.A., Laborde, M.A., "Heat Transfer Effect on the Behavior of Natural Gas Steam Reformers", *Lat. Am. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 7, 281-296, **1983**.
- Dixon, A.G., Creswell, D.L., "Theoretical Prediction of Effective Heat Transfer Parameters in Packed Beds", *AIChE J.*, Vol. 25, No. 4, 663-675, **1979**.
- Dixon, A.G., DiConstanzo, A., Soucy, B.A., "Fluid-Phase Radial Transport in Packed Beds of Low Tube-to-Particle Diameter Ratio", *Int. J. Heat and Mass Transfer*, Vol. 27, 1701-1712, **1984**.
- Dybkaer, I., "Tubular Reforming and Autothermal Reforming of Natural Gas: An Overview of Available Processes", *Fuel Processing Techn.*, Vol. 42, 85-107, **1995**.
- Elnashaie, S.S.E.H., Adris, A.M., Al-Ubaid, A.S., Soliman, M.A., "On the Non-Monotonic Behavior of Methane-Steam Reforming Kinetics", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 45, No. 2, 491-501, **1990**.
- Elnashaie, S.S.E.H., Adris, A.M., Soliman, M.A., Al-Ubaid, A.S., "Digital Simulation of Industrial Steam Reformers for Natural Gas using Heterogeneous Models", *The Canadian J. of Chem. Eng.*, Vol. 70, 786-793, **1992a**.
- Elnashaie, S.S.E.H., Soliman, M.A., Abashar, M.E., Almuhana, S., "Mathematical Modelling and Reaction for Gas-Solid Catalytic Systems with Complex Reaction

- Networks. Negative Effectiveness Factors”, *Mathl. Comput. Modelling.*, Vol. 16, No. 12, 41-53, **1992b**.
- Elnashaie, S.S.E.H., Elshishini, S.S., “Modeling, Simulation and Optimization of Industrial Bed Catalytic Reactors”, *Topics in Chemical Engineering*, Vol. 7, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, **1993**.
- Ergun, S., “Fluid Flow through Packed Columns”, *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 48, No. 2, 89-94, **1952**.
- Fahien, R.W., Smith, J.M., “Mass Transfer in Packed Beds”, *AIChE J.*, Vol. 1, No. 1, 28-37, **1955**.
- Feddersen, M., *Comunicación personal*. “Topsoe Seminar: TØpsoe Ammonia Plant Catalysts from a Theoretical and Operational View Point”, Hotel Austral, Bahía Blanca, Argentina, 24 de Julio, **2001**.
- Ferretti, O.A., Barreto, G.F., Farina, H., “Gas de Síntesis y Gases Reductores: Parte II”, *Procesos*, No. 2, 16-23, **1981**.
- Fogler, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall, New York, **1986**.
- Froment, G.F.; Bischoff, K.B. “Chemical Reactor Analysis and Design”, John Wiley, New York, **1979**.
- Froment, G.F., Hofmann, P.K., “Design of Fixed-Bed Gas Solid Catalytic Reactor”, *Chemical Reactor and Reactor Engineering*, Marcel Dekker, New York, **1987**.
- Gupta, A.S., Thodos, G., “Direct Analogy Between Mass and Heat Transfer to Beds of Spheres”, *AIChE J.*, Vol. 9, 751-754, **1963**.
- Gupta, A.S., Thodos, G., “Transitional Behavior for the Simultaneous Mass and Heat Transfer of Gases Flowing Through Packed and Distended Beds of Spheres”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 3, 218-220, **1964**.

- Hou, K., Hughes, R., “ The Kinetics of Methane Steam Reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ Catalyst”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 82, 311-328, **2001**.
- “HPI Construction Boxscore”, *Hydrocarbon Processing*, 5-54, October **1998**.
- Jenning, J. R., “Catalytic Ammonia Synthesis. Fundamental and Practice”, Plenum Press, New York, **1991**.
- Kirk-Othmer, “Encyclopedia of Chemical Technology”, John Wiley & Sons Inc., Vol. 2, 638-691, **1992**.
- Knudsen, M., “The Kinetic Theory of Gases”, 3rd Ed., 7-33 Methuen, London, **1950**.
- Koningen, J., Sjöström, K., “Sulfur Deactivated Steam Reforming of Gasified Biomass”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 37, 341-346, **1998**.
- Kopsel, R., Richter, A., Meyer, B., “Catalyst Deactivation and Kinetics of Methane Steam Reforming”, *Chem. Tech.*, Vol. 32, 460, **1980**.
- Kvamsdal, H.M., Svendsen, H.F., Hertzberg, T., Olsvik, O., “Dynamic Simulation and Optimization of a Catalytic Steam Reformer”, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 54, 2697-2706, **1999**.
- Lee, S., “Methane and its Derivatives”, Marcel Dekker, New York, **1997**.
- Lindsay, A.L., Bromley, A., “Thermal Conductivity of Gas Mixtures”, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 42, 1508-1511, **1950**.
- Mc Ketta, J., “Encyclopedia of Chemical Processing and Design”, John J. Mc Ketta Ed., Marcel Dekker Inc., New York, Vol. 47, **1994**.
- Mills, A.G., Steffgen, F.W., “Catalytic Methanation”, *Catalysis Review*, Vol. 8, No. 2, 159-210, **1973**.
- Munster, P., Gabka, H.J., “Kinetics of the Steam Reforming of Methane with Iron, Nickel and Iron-Nickel Alloys as Catalysts”, *Journal of Catalysis*, Vol. 72, 279-287, **1981**.

- Murtagh, B.A., Sargent, R.W.H., 7th *International Symposium on Mathematical Programming*, The Hague, **1970**.
- Nitrogen 1988, "Reforming Catalysts for the Production of Ammonia", Ammonia Technology, *Nitrogen*, Vol. 174, 23-34, **1988**.
- Neufeld, P.D., Janzen, A.R., Aziz, R.A., "Empirical Equations to Calculate the Transport Collision Integral for the Lennard-Jones Potential", *J. Chem Phys.*, Vol. 57, 1100-1102, **1972**.
- Paterson, W.R., Carberry, J.J., "Fixed Bed Catalytic Reactor Modeling", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 38, 175-179, **1983**.
- Peckner, D., Bernçstein, I.M., "Handbook of Stainless Steels", McGraw-Hill Inc., New York, **1977**.
- Pedernera, M.N., Piña, J., Borio, D.O., Bucalá, V., "Use of a Heterogeneous Two-Dimensional Model to Improve the Primary Steam Reformer Performance", *Chem. Eng. J.*, **2003**. En Prensa.
- Perry, R.H., Chilton, C.H., "Chemical Engineering Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York, **1973**.
- Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O., "Perry's Chemical Engineering Handbook", 6th Ed., McGraw-Hill Inc., New York, **1984**.
- Piña, J., Schbib, N.S., Bucalá, V., Borio, D.O., "Influence of the Heat-Flux Profiles on the Operation of Primary Steam Reformers", *Ind. Chem. Eng. Res.*, Vol. 40, Iss 23, 5215-5221, **2001a**.
- Piña, J., Borio, D.O., Bucalá, V., Stoklas, C., Cortínez, V., "Modelos Unidimensionales de un Catalizador de Geometría Compleja: Reformado de Gas Natural con Vapor", *XII Jornadas Argentinas de Catálisis*, PLAPIQUI - UNS, Bahía Blanca, Argentina, Octubre 22-25, ACTAS, 399-400, **2001b**.

- Piña, J., Bucalá, V., Borio, D.O., “Influence of the Sulfur Poisoning on the Performance of a Primary Steam Reformer”, *International J. of Chem. Reactor Eng.*, Vol. 1, A11, 1-12, **2003**.
- Plehiers, P.M., Froment, G.F., “Coupled Simulation of Heat Transfer and Reaction in a Steam Reforming Furnace”, *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 12, 20-26, **1989**.
- Quach, P.T., Rouleau, U.D., “Kinetics of the Methane-Steam Reaction over Nickel Catalyst in a Continuous Stirred Tank Reactor”, *J. Appl. Chem. Biotech.*, Vol. 25, 445-459, **1975**.
- Quinta Ferreira, R.M., Marques, M.M., Babo, M.F., Rodrigues, A.E., “Modeling of the Methane Steam Reforming Reactor with Large-Pore Catalyst”. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 47, 2909-2914, **1992**.
- Rajesh, J.K., Gupta, S.K., Rangaiah, G.P., Ray, A.K., “Multiobjective Optimization of Steam Performance Using Genetic Algorithm”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 39, 706-717, **2000**.
- Rase, H.F., “Chemical Reactor Design for Process Plants”, Vol. II, J. Wiley, New York, **1977**.
- Reichenberg, D., “The Indeterminacy of the Values of Potential Parameters as Derived from Transport and Virial Coefficients”, *AIChE J.*, Vol. 19, 854-856, **1973**.
- Reichenberg, D., “New Methods for the Estimation of the Viscosity Coefficients of Pure Gases at Moderate Pressures (with Particular Reference to Organic Vapors)”, *AIChE J.*, Vol. 21, 181-183, **1975**.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., “The Properties of Gases and Liquids”, McGraw-Hill Inc., México, **1987**.

- Rostrup-Nielsen, J.R., "Sulfur Poisoning (Steam Reforming and Methanation)", in: *Progress in Catalyst Deactivation*, J.L. Figuereido Ed, Martinus Nijhoff Publ., The Hague, 209-227, **1982a**.
- Rostrup-Nielsen, J.R., "Criteria for Carbon Formation", in: *Progress in Catalyst Deactivation*, J.L. Figuereido Ed, Martinus Nijhoff Publ., The Hague, 127-149, **1982b**.
- Rostrup-Nielsen, J.R., "Catalytic Steam Reforming", in *Catalysis Science and Technology*, J. R. Anderson and M. Boudard, Eds., Springer, Berlin, Cap. 1, 1-117, **1984a**.
- Rostrup-Nielsen, J.R., "Sulfur-Passivated Nickel Catalysts for Carbon-Free Steam Reforming of Methane", *Journal of Catalysis*, Vol. 85, 31-43, **1984b**.
- Rostrup-Nielsen, J.R., Christiansen, L.J., Bak Hansen, J.H., "Activity of Steam Reforming Catalysts: Role and Assessment", *Applied Catalysis*, Vol. 43, 287-303, **1988**.
- Rostrup-Nielsen, J. R., "Production of Synthesis Gas", *Catalysis Today*, Vol. 18, 305-324, **1993a**.
- Rostrup-Nielsen, J.R., Dybkjaer, J., Christiansen, L.J., "Steam Reforming Opportunities and Limits of the Technology", in *Steam Reforming Opportunities for Environmentally Safe Reactors and Products*, H. de Lasa, Eds., Kluwer Academics Publisher, Netherlands, 249-281, **1993b**.
- Satterfield, C.N., "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", McGraw-Hill Inc., New York, **1991**.
- Scott, D. S., "Hydrogen National Mission for Canada", Report by the Advisor Group on Hydrogen Opportunities, Ministry of Supply and Services Canada, Ottawa, ON Cat. No. M27-86/1987E, **1987**.
- Shampine, L.F., Gear, C.W., "A Users View of Solving Stiff Ordinary Differential Equations", *SIAM Review*, Vol. 21, 1-17, **1979**.

- Singh, C.P., Saraf, S.K., “Simulation of Side-Fired Steam – Hydrocarbon Reformers”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 18, No. 1, 1-7, **1979**.
- Skelland, A.H.P., “Diffusional Mass Transfer”, John Wiley and Sons, **1974**.
- Smith, J.M., Van Ness, H.C., “Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química”, McGraw-Hill, México, **1996**.
- Snoeck, J.-W., Froment, G., Fowles, M., “Filamentous Carbon Formation and Gasification: Thermodynamics, Driving Force, Nucleation and Steady State Growth”. *Journal of Catalysis*, Vol. 169, 240-249, **1997**.
- Snoeck, J.-W., Froment, G., Fowles, M., “Steam/CO₂ Reforming of Methane. Carbon Filament Formation by the Boudouard Reaction and Gasification by CO₂, by H₂ and Steam: Kinetic Study”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 41, 4252-4265, **2002**.
- Snoeck, J.-W., Froment, G., Fowles, M., “Kinetic Evaluation of Carbon Formation in Steam/CO₂ – Natural Gas Reformers. Influence of the Catalyst Activity and Alkalinity”, *International J. of Chem. Reactor Eng.*, Vol. 1, A7, 1-15, **2003**.
- Soliman, M.A., Elnashaie, S.S.E.H., Al-Ubaid, A.S., Adris, A.M., “Simulation of Steam Reformers of Methane”, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 43, No. 8, 1801-1806, **1988**.
- Soliman, M.A., Adris, A.M., Al-Ubaid, A.S., Elnashaie, S.S.E.H., “Intrinsic Kinetics of Nickel/Calcium Aluminate Catalyst for Methane Steam Reforming”, *J. Chem. Tech. Boitechnol.*, Vol. 55, 131-138, **1992**.
- Soltan Mohammadzadeh, J.S., Zamaniyan, A., “Catalyst Shape as a Design Parameter – Optimum Shape for Methane-Steam Reforming Catalyst”, *Trans IChemE*, Vol. 80, Part A, 383-391, May **2002**.
- Strelzoff, S., “Technology and Manufacture of Ammonia”, John Wiley & Sons Inc., Malabar, Florida, **1988**.

- Sukumaran Nair, M.P., "Use Monitoring Programs to Improve Ammonia Plant Uptime", *Hydrocarbon Processing*, 75-83, February **2000**.
- Too, J.R., "Handbook of Heat and Mass Transfer", Vol. 3, *Catalysis, Kinetics, and Reactor Engineering*, Cap. 26, **1989**.
- "Topsøe Steam Reforming Catalysts R-67 Series Catalogue". *HALDOR TOPSØE A/S*. **1998**.
- Toro Numaguchi, Kikuchi Katsutochu, "Intrinsic Kinetics and Design Simulation in a Complex Reaction Network: Steam-methane Reforming", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 43, 2295-2301, **1988**.
- Trimm, D.L., "The Formation and Removal of Coke from Nickel Catalysts", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, Vol. 16, 155-189, **1977**.
- Wagner, E.S., Froment, G.F., "Steam Reforming Analyzed", *Hydrocarbon Processing*, 69-77, July **1992**.
- Wakao, N., Kaguei, S., "Heat and Mass Transfer in Packed Beds", Gordon and Breach Science Publishers, New York, **1982**.
- Wassiljew, A., "Wärmeleitung in Gasmischungen", *Physik. Z.*, Vol. 5, 737-742, **1904**.
- Wilke, C.R., "Diffusional Properties of Multicomponent Gases", *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 46, 95-104, **1950**.
- Wilke, C.R., Lee, C.Y., "Estimation of Diffusion Coefficients for Gases and Vapors", *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 47, 1253-1257, **1955**.
- Xu, J., Froment, G.F., "Methane Steam Reforming, Methanation and Water Gas Shift. I: Intrinsic Kinetics", *AIChE J.*, Vol. 35, 88-96, **1989a**.
- Xu, J., Froment, G.F., "Methane Steam Reforming. II: Diffusional Limitations and Reactor Simulation", *AIChE J.*, Vol. 35, 98-103, **1989b**.

A. REFORMADOR PRIMARIO: PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Para el modelado y la simulación de los tubos catalíticos de reformado con vapor se requieren una gran cantidad de datos físico-químicos. No sólo se necesitan parámetros relacionados a la partícula de catalizador, como las resistencias difusionales, sino también propiedades físicas de la mezcla gaseosa y coeficientes de transferencia de calor. Debido a que en este tipo de reactores industriales la composición y temperatura de la mezcla cambian con el avance de la reacción, las propiedades deben actualizarse a lo largo de los tubos catalíticos. En este Apéndice se resumen los datos físico-químicos necesarios para simular un tubo de un reformador primario industrial.

A.1. Capacidades caloríficas y calores de reacción

A.1.1. Capacidades caloríficas

La capacidad calorífica de cada componente (C_{p_k}) de la mezcla gaseosa en función de la temperatura se calcula de la siguiente forma:

$$C_{p_k} = R \left(A_{C_p} + B_{C_p} T + C_{C_p} T^2 + D_{C_p} T^{-2} \right) \quad (\text{A-1})$$

Los coeficientes A_{C_p} , B_{C_p} , C_{C_p} y D_{C_p} dependen del gas considerado (ver Tabla A-1) y las unidades de C_{p_k} derivan de las unidades elegidas para la constante universal de los gases R .

Tabla A-1: Valores de los coeficientes A_{Cp} , B_{Cp} , C_{Cp} y D_{Cp} para el cálculo de las capacidades caloríficas de los componentes presentes (Smith y Van Ness, 1996).

Componente	A_{Cp}	$10^3 B_{Cp}$	$10^6 C_{Cp}$	$10^5 D_{Cp}$
CH ₄	1.702	9.081	-2.164	-
CO	3.376	0.557	-	-0.031
CO ₂	5.457	1.045	-	-1.157
H ₂	3.249	0.422	-	0.083
N ₂	3.280	0.593	-	0.040
H ₂ O	3.470	1.450	-	0.121

En el rango de temperaturas estudiado, la capacidad calorífica del argón (uno de los componentes presentes en el gas natural, inerte para la reacción de reformado de metano con vapor) puede considerarse constante e igual a 22.8 kJ/kmol K (Perry et al., 1984).

La capacidad calorífica de la mezcla gaseosa (Cp_g) se computa como el promedio molar de las capacidades caloríficas de los componentes individuales (Smith y Van Ness, 1996).

$$Cp_g = \sum_{k=1}^7 y_k Cp_k \quad (A-2)$$

A.1.2. Calores de reacción

El calor de cada reacción (ΔHr_i), en función de la temperatura, se calcula a partir de la forma general que sigue:

$$\Delta Hr_i = J_i + R \left[(\Delta A_{Cp})_i T + \frac{(\Delta B_{Cp})_i}{2} T^2 + \frac{(\Delta C_{Cp})_i}{3} T^3 - \frac{(\Delta D_{Cp})_i}{T} \right] \quad i = 1, 2, 3 \quad (A-3)$$

La constante J_i (ver Tabla A-2) se obtiene al evaluar la ecuación (A-3) a una temperatura dada, comúnmente 298.15 K, para la cual el valor de ΔHr_i se halla tabulado. El símbolo Δ indica la diferencia entre los coeficientes A_{Cp} , B_{Cp} , C_{Cp} y D_{Cp} de los productos y reactivos de cada reacción, afectados por los correspondientes coeficientes estequiométricos. Para la constante universal de los gases R se adopta el valor en kJ/kmol K ($R = 8.314$ kJ/kmol K).

Tabla A-2: Valores de las constantes J_i (Smith y Van Ness, 1996).

Reacción	J_i (kJ/kmol)
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$	189437.7
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-48822.4
$CH_4 + 2 H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4 H_2$	140617.9

A.2. Parámetros de transferencia de calor

A.2.1. Coeficiente de transferencia de calor convectivo

El coeficiente de transferencia de calor convectivo (α_i) se estima a partir de los parámetros de transferencia de calor del modelo bidimensional (α_w y λ_{er}), usando la ecuación (A-4) propuesta por Froment y Bischoff (1979).

$$\alpha_i = \frac{8 \lambda_{er} \alpha_w}{8 \lambda_{er} + \alpha_w d_{ii}} \quad (\text{A-4})$$

donde d_{ii} representa el diámetro del tubo interno.

Las ecuaciones utilizadas para determinar el coeficiente de transferencia de calor en la pared (α_w) y la conductividad térmica efectiva radial del lecho catalítico (λ_{er}) se detallan en las Secciones A.2.2. y A.2.3., respectivamente.

A.2.2. Coeficiente de transferencia de calor en la pared

En los Capítulos 2 y 3, el coeficiente de transferencia de calor en la pared (α_w) se evalúa mediante la ecuación (A-5) reportada por Froment y Bischoff (1979).

$$\alpha_w = \alpha_w^0 + 0.444 \text{ Re Pr} \frac{\lambda_g}{d_p} \quad (\text{A-5})$$

La contribución estática α_w^0 , involucrada en la ecuación (A-5), se computa como sigue (De Wasch y Froment, 1972):

$$\alpha_w^0 = \frac{8.694}{(d_{pi})^{4/3}} \lambda_{er}^0 \quad (A-6)$$

En los Capítulos 4 a 6, el coeficiente de transferencia de calor en la pared (α_w) se estima a partir de la ecuación (A-7) desarrollada por Dixon y Creswell (1979).

$$\alpha_w = 3 \lambda_{er} \frac{\text{Re}^{-0.25}}{d_p} \quad (A-7)$$

Los números de Reynolds (Re) y Prandtl (Pr) se definen según las ecuaciones (A-8) y (A-9), respectivamente.

$$\text{Re} = \frac{d_p G}{\mu_g} \quad (A-8)$$

$$\text{Pr} = \frac{Cp_g \mu_g}{\lambda_g} \quad (A-9)$$

Las expresiones empleadas para determinar la conductividad térmica efectiva radial del lecho catalítico (λ_{er}) y su contribución estática (λ_{er}^0), la conductividad térmica de la mezcla gaseosa (λ_g), el diámetro equivalente de partícula (d_p) y la viscosidad de la mezcla gaseosa (μ_g) se detallan en las Secciones A.2.3., A.2.5., A.4.2. y A.5., respectivamente.

A.2.3. Conductividad térmica efectiva radial

Si para el cálculo de α_w se utiliza la fórmula (A-5), la conductividad térmica efectiva radial del lecho catalítico (λ_{er}) se evalúa mediante la ecuación (A-10) reportada por Froment y Bischoff (1979).

$$\lambda_{er} = \lambda_{er}^0 + 0.14 \text{Re Pr} \lambda_g \quad (A-10)$$

La contribución estática λ_{er}^0 se estima a partir de las fórmulas (A-11) a (A-13) publicadas por Elnashaie y Elshishini (1993).

$$\lambda_{er}^0 = \varepsilon_B (\lambda_g + 0.95 d_p \alpha_{rv}) + \frac{0.95(1 - \varepsilon_B)}{\frac{2/3}{0.2988} + \frac{1}{10 \lambda_g + \alpha_{rs} d_p}} \quad (\text{A-11})$$

$$\alpha_{rv} = \frac{0.1952 (T/100)^3}{1 + \frac{0.25 \varepsilon_B}{2(1 - \varepsilon_B)}} \quad (\text{A-12})$$

$$\alpha_{rs} = \frac{0.1952 (T/100)^3}{3.0} \quad (\text{A-13})$$

Si por el contrario, para el cálculo de α_w se utiliza la fórmula (A-7), la conductividad térmica efectiva radial del lecho catalítico (λ_{er}) se evalúa mediante la ecuación (A-14) reportada por Dixon y Creswell (1979).

$$\lambda_{er} = \lambda_{rf} + \lambda_{rs} \left(\frac{1 + \frac{8 \lambda_{rf}}{\alpha_{wf} d_{ti}}}{1 + \frac{\frac{16}{3} \lambda_{rs} \left(\frac{1}{\alpha_{fs} d_p} + \frac{0.1}{\lambda_s} \right)}{(1 - \varepsilon_B) \left(\frac{d_{ti}}{d_p} \right)^2}} \right) \quad (\text{A-14})$$

La conductividad radial del fluido (λ_{rf}) se computa a través de la fórmula (A-15).

$$\lambda_{rf} = \text{Re Pr} \lambda_g \left(0.1 + \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_B}{\text{Re Pr}} \right) \quad (\text{A-15})$$

La conductividad radial del sólido (λ_{rs}) se estima a partir de las ecuaciones (A-16) a (A-18).

$$\lambda_{rs} = \lambda_g (1 - \varepsilon_B)^{1/2} \frac{\lambda_{es}^0}{\lambda_g} \quad (\text{A-16})$$

$$\frac{\lambda_{es}^0}{\lambda_g} = \frac{2}{1 - \frac{\lambda_g \beta_\lambda}{\lambda_s}} \left\{ \left[\frac{\beta_\lambda \left(1 - \frac{\lambda_g}{\lambda_s}\right)}{\left(1 - \frac{\lambda_g \beta_\lambda}{\lambda_s}\right)^2} \ln\left(\frac{\lambda_s}{\beta_\lambda \lambda_g}\right) \right] - \frac{\beta_\lambda + 1}{2} - \frac{\beta_\lambda - 1}{1 - \frac{\lambda_g \beta_\lambda}{\lambda_s}} \right\} \quad (A-17)$$

$$\beta_\lambda = 1.25 \left(\frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right)^{10/9} \quad (A-18)$$

El coeficiente de transferencia de calor fluido/sólido (α_{fs}) se evalúa a través de la fórmula (A-19) reportada por Dixon y Creswell (1979).

$$\alpha_{fs} = \frac{\lambda_g}{d_p} \frac{0.255}{\varepsilon_B} \text{Pr}^{1/3} \text{Re}^{2/3} \quad (A-19)$$

El coeficiente de transferencia de calor pared/fluido (α_{wf}) se calcula mediante la ecuación (A-20) reportada por Dixon et al (1984).

$$\alpha_{wf} = \frac{\lambda_g}{d_p} \left[1 - 1.5 \left(\frac{d_p}{d_{ii}} \right)^{1.5} \right] \text{Pr}^{1/3} \text{Re}^{0.59} \quad (A-20)$$

Las expresiones empleadas para determinar la conductividad térmica del sólido (λ_s), la conductividad térmica de la mezcla gaseosa (λ_g) y el diámetro equivalente de partícula (d_p) se detallan en las Secciones A.2.4., A.2.5. y A.4.2., respectivamente. Los números Re y Pr se estiman a partir de las ecuaciones (A-8) y (A-9), correspondientemente.

Cabe destacar que, el uso de las correlaciones de Froment y Bischoff (1979) o Dixon y Creswell (1979) y Dixon et al (1984) para el cálculo de α_w y λ_{er} , predice distintos valores de α_i y en consecuencia del coeficiente global de transferencia de calor (U). Sin embargo, se comprobó que los valores de U a lo largo del reactor que se obtienen por una u otra correlación no son significativamente diferentes y por lo tanto las principales conclusiones que surgen de las distintas simulaciones del reactor no dependen de la fórmula seleccionada para evaluar coeficiente de transferencia de calor convectivo (α_i).

A.2.4. Conductividad térmica del sólido

La mayoría de los catalizadores porosos de interés práctico están soportados sobre materiales de tipo oxidado. La porosidad de la partícula de catalizador y la extensión en que el metal está depositado sobre el soporte tienen una influencia relativamente baja sobre la conductividad térmica de estos sólidos. En efecto, un rango de conductividad térmica de 0.13 a 0.24 W/mK fue reportado para distintos catalizadores de níquel soportados (es decir, diferentes materiales soporte, porosidades, tamaños de partícula, etc.) (Satterfield, 1991). En consecuencia, para el desarrollo de la presente tesis, la conductividad térmica del sólido se establece en $\lambda_s = 0.185$ W/mK (valor medio entre $\lambda_s = 0.13$ y 0.24 W/mK).

A.2.5. Conductividad térmica del gas

La conductividad térmica de cada componente de la mezcla gaseosa (λ_k), en función de la temperatura, se calcula de la siguiente forma:

$$\lambda_k = A_\lambda + B_\lambda T + C_\lambda T^2 + D_\lambda T^3 \quad (\text{A-21})$$

donde los coeficientes A_λ , B_λ , C_λ y D_λ dependen del gas considerado (ver Tabla A-3).

La evaluación de la conductividad térmica de la mezcla gaseosa (λ_g) se realiza considerando el aporte de todos los componentes presentes mediante la siguiente relación empírica (Wassiljewa, 1904).

$$\lambda_g = \frac{\sum_{k=1}^7 y_k \lambda_k}{\sum_{j=1}^7 y_j \bar{A}_{kj}} \quad (\text{A-22})$$

Los coeficientes \bar{A}_{kj} se computan a través de la fórmula propuesta por Lindsay y Bromley (1950), derivada del modelo de Sutherland (Elnashaie y Elshishini, 1993).

$$\bar{A}_{kj} = 0.25 \left\{ 1 + \left[\frac{\mu_k}{\mu_j} \left(\frac{M_j}{M_k} \right)^{3/4} \frac{T + \bar{S}_k}{T + \bar{S}_j} \right]^{1/2} \right\}^2 \frac{T + \bar{S}_{kj}}{T + \bar{S}_k} \quad (\text{A-23})$$

donde M_k representa el peso molecular del componente k .

Tabla A-3: Valores de los coeficientes A_λ , B_λ , C_λ y D_λ para el cálculo de las conductividades térmicas λ_k (W/m K) de los componentes presentes (Reid et al, 1987).

Componente	A_λ	B_λ	C_λ	D_λ
CH ₄	-1.869 10 ⁻³	8.727 10 ⁻⁵	1.179 10 ⁻⁷	-3.614 10 ⁻¹¹
CO	5.067 10 ⁻⁴	9.125 10 ⁻⁵	-3.524 10 ⁻⁸	8.199 10 ⁻¹²
CO ₂	-7.125 10 ⁻³	8.015 10 ⁻⁵	5.477 10 ⁻⁹	-1.053 10 ⁻¹¹
H ₂	8.099 10 ⁻³	6.689 10 ⁻⁴	-4.158 10 ⁻⁷	1.562 10 ⁻¹⁰
Ar	2.714 10 ⁻³	5.540 10 ⁻⁵	-2.178 10 ⁻⁸	5.528 10 ⁻¹²
N ₂	3.919 10 ⁻⁴	9.816 10 ⁻⁵	-5.067 10 ⁻⁸	1.504 10 ⁻¹¹
H ₂ O	7.341 10 ⁻³	-1.013 10 ⁻⁵	1.801 10 ⁻⁷	-9.100 10 ⁻¹¹

La constante \bar{S}_k de Sutherland está dada por la ecuación (A-24)

$$\bar{S}_k = 1.5 T_{bk} \quad (\text{A-24})$$

donde el punto normal de ebullición (T_{bk}) depende del gas considerado (ver Tabla A-4).

La constante de interacción de Sutherland (\bar{S}_{kj}) se estima a partir de la expresión (A-25).

$$\bar{S}_{kj} = \bar{S}_{jk} = \bar{F}_s (\bar{S}_k \bar{S}_j)^{1/2} \quad (\text{A-25})$$

donde $\bar{F}_s = 1$, si k y j son CO₂/H₂ y CO₂/N₂, sino $\bar{F}_s = 0.735$.

Tabla A-4: Valores del punto normal de ebullición de los componentes presentes (Reid et al, 1987).

Componente	T_{bk} , K
CH ₄	111.70
CO	81.5
CO ₂	194.6
H ₂	0.
Ar	87.3
N ₂	77.3
H ₂ O	373.15

La ecuación utilizada para evaluar la viscosidad de cada componente de la mezcla gaseosa (μ_k) se detalla en la Sección A.5.

A.2.6. Conductividad térmica del tubo

La conductividad térmica del tubo es una propiedad intrínseca del material del mismo. El acero de alta aleación cromo-níquel HK40 (20Ni/25Cr) ha sido el material standard de los tubos de reformado durante mucho tiempo. Actualmente, existe una tendencia a utilizar, tanto para reemplazos como en plantas nuevas, el material HP modificado (32-35Ni/23-27Cr estabilizado con 1.5% de Nb), de mejores propiedades a altas temperaturas. En esta Tesis se adopta como material del tubo de reformado al acero de alta aleación HK40, cuya conductividad térmica se estima a partir de la curva Tipo HK de la Figura A-1.

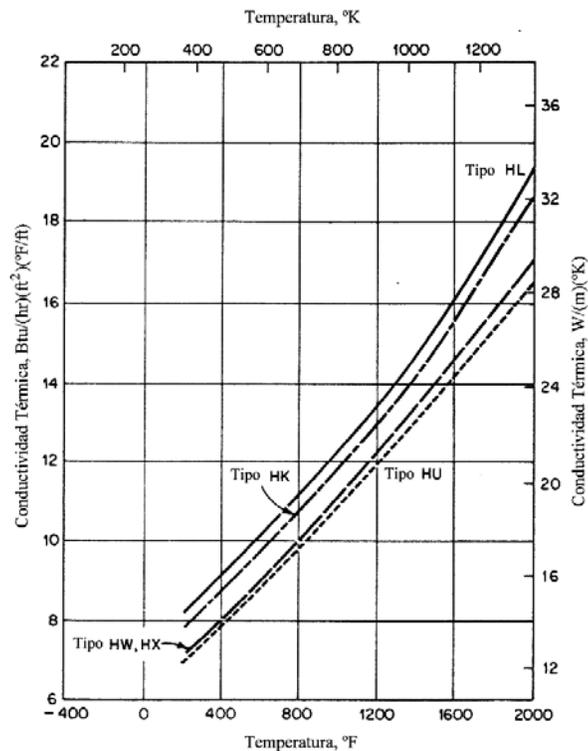


Figura A-1: Conductividad térmica para distintos materiales de tubo como función de la temperatura. (Peckner y Bernstein, 1977).

Para las simulaciones se utiliza un valor medio de $\lambda_t = 13.62$ W/m K, considerando un rango de temperatura de operación típico de los reformadores primarios (750-1100 K).

A.2.7. Coeficiente de transferencia de calor fluido-partícula

El coeficiente de transferencia de calor fluido-partícula h_f y el área superficial externa por unidad de masa de catalizador a_m , ambos necesarios para el cómputo de las restricciones a la transferencia de calor en la película de gas que rodea al catalizador, se calculan a partir de las correlaciones propuestas por Wakao y Kagui (1982).

$$h_f = \frac{\lambda_g}{d_p} (2 + 1.1 \text{Pr}^{1/3} \text{Re}^{0.6}) \quad (\text{A-26})$$

$$a_m = \frac{(1 - \varepsilon_B) S_p}{\rho_B V_p} \quad (\text{A-27})$$

Las expresiones empleadas para determinar la conductividad térmica de la mezcla gaseosa (λ_g) y el diámetro equivalente de partícula (d_p) se detallan en las Secciones A.2.5. y A.4.2., respectivamente. La relación S_p / V_p representa el área externa por unidad de volumen de la partícula de catalizador. Los números Re y Pr se estiman a partir de las ecuaciones (A-8) y (A-9), correspondientemente.

A.3. Parámetros de transferencia de masa

A.3.1. Difusividad efectiva radial

La difusividad efectiva radial, involucrada en el modelo bidimensional, se obtiene de correlaciones de Peclet masa radial (Pe_{mr}) versus Reynolds (Re). En la definición de Pe_{mr} interviene la velocidad intersticial (u_i), por lo tanto de este número adimensional se deriva

D_{er_i} (Froment y Hofmann, 1987). La difusividad efectiva radial basada en la velocidad intersticial D_{er_i} se relaciona con la difusividad efectiva radial basada en la velocidad superficial D_{er} a través de la siguiente expresión:

$$D_{er} = \varepsilon_B D_{er_i} \quad (\text{A-28})$$

Las correlaciones que permiten evaluar la difusividad efectiva radial provienen de datos experimentales. Según Fahien y Smith (1955), para $Re > 10$:

$$Pe_{mr} = \frac{u_i d_p}{D_{er_i}} = 10 \left[1 + 19.4 (d_p / d_{ii})^2 \right] \quad (\text{A-29})$$

La relación d_p / d_{ii} contabiliza la no homogeneidad radial del empaque.

A.3.2. Difusividades efectivas en la partícula de catalizador

La difusividad efectiva de cada componente (D_k^e) de la mezcla gaseosa se calcula de la siguiente forma:

$$D_k^e = \frac{\varepsilon_s}{\tau} \bar{D}_k \quad (\text{A-30})$$

El valor medio de la difusividad de cada componente (\bar{D}_k) se evalúa a partir de la distribución de tamaño de poros del catalizador según la ecuación (A-31).

$$\bar{D}_k = \sum_i D_k(r_{p_i}) S(r_{p_i}) \quad (\text{A-31})$$

donde $S(r_{p_i})$ es la fracción de volumen de vacío correspondiente a los poros con radio comprendido entre r_{p_i} y $r_{p_{i+1}}$

$$S(r_{p_i}) = \frac{V_{g,i}}{\sum_i V_{g,i}} = \frac{V_{g,i}}{V_g} \quad (\text{A-32})$$

Para el catalizador R-67-7H de Haldor Topsoe, la difusividad media para cada componente (\bar{D}_k) se calcula a partir de la distribución de tamaño de poros de un catalizador de Ni/MgAl₂O₄ de Haldor Topsoe (de características similares al catalizador aquí usado) reportada por Xu y Froment (1989b) (ver Tabla A-5).

Tabla A-5: Distribución de tamaño de poros del catalizador empleado por Xu y Froment (1989b).

Diámetro del poro $2r_{pi}$, nm	Δ Volumen de vacíos ΔV_g , cm ³ /g _{cat}
300	0.0040
300-500	0.0250
500-800	0.0262
800-1200	0.0379
1200-2000	0.0573
2000-5000	0.0388
5000-10000	0.0190
10000-100000	0.0290
100000-1000000	0.0136
<i>Suma</i>	0.2508

La difusividad de cada componente (D_k) está relacionada con las difusividades molecular y de Knudsen a través de la ecuación (A-33).

$$\frac{1}{D_k(r_{pi})} = \frac{1}{D_k^m} + \frac{1}{D_k^K(r_{pi})} \quad (\text{A-33})$$

El factor de tortuosidad, involucrado en el cálculo de las difusividades efectivas (ecuación A-30), se establece en $\tau = 3.54$, valor obtenido por Xu y Froment (1989b).

La porosidad de la partícula (ε_s), requerida para el cálculo de D_k^e , se evalúa a partir de la distribución de tamaño de poros dada en la Tabla A-5, utilizando la ecuación (A-34).

$$\varepsilon_s = V_g \rho_p \quad (\text{A-34})$$

Para la partícula de catalizador R-67-7H de Haldor Topsoe ($\rho_p = 1990.6 \text{ kg}_{\text{cat}}/\text{m}_{\text{cat}}^3$) el valor calculado es $\varepsilon_s = 0.49925$.

A.3.2.1. *Difusividades de Knudsen*

La difusividad de Knudsen para cada componente de la mezcla gaseosa (D_k^K) se calcula del siguiente modo (Knudsen, 1950):

$$D_k^K(r_{pi}) = \frac{4}{3} r_{pi} \left(\frac{2}{\pi} \frac{RT}{M_k} \right)^{1/2} \quad (\text{A-35})$$

donde M_k representa el peso molecular del componente k .

Las unidades de D_k^K derivan de la elección de la constante universal de los gases R .

A.3.2.2. *Difusividades moleculares*

Siguiendo los lineamientos propuestos por Xu y Froment (1989b), la difusividad molecular de cada componente en la mezcla gaseosa (D_k^m) se evalúa mediante la ecuación (A-36) reportada por Wilke (1950) para la difusión de un componente k a través de una mezcla con sus demás componentes estancos.

$$\frac{1}{D_k^m} = \frac{1}{1 - y_k} \sum_{j \neq k} \frac{y_j}{D_{kj}} \quad (\text{A-36})$$

La ecuación (A-36) es estrictamente válida para sistemas diluidos, pero puede utilizarse como una aproximación para sistemas multicomponentes (Elnashaie y Elshishini, 1993).

Las difusividades binarias (D_{kj}) requeridas en la ecuación (A-36) se estiman a partir de la siguiente fórmula publicada por Wilke y Lee (1955) (Elnashaie y Elshishini, 1993).

$$D_{kj} = \left[0.00214 - 0.000492 \sqrt{\frac{M_k + M_j}{M_k M_j}} \right] \left[\sqrt{\frac{M_k + M_j}{M_k M_j}} \frac{0.36 T^{3/2}}{p_t \bar{\sigma}_{kj}^2 \Omega_D} \right] \quad (\text{A-37})$$

donde p_t representa la presión total del gas.

El diámetro de colisión $\bar{\sigma}_{kj}$ y la Ω_D (“diffusion collision integral”) dependen de los componente k y j considerados (ver Tabla A-6) y se computan a través de las ecuaciones (A-38) y (A-39), respectivamente.

$$\bar{\sigma}_{kj} = \frac{\bar{\sigma}_k + \bar{\sigma}_j}{2} \quad (\text{A-38})$$

$$\Omega_D = 0.42541 + \frac{(0.82133 - 6.8314 \cdot 10^{-2} / \bar{e}_{kj})}{\bar{e}_{kj}} + 0.26628 \exp(-0.012733 \bar{e}_{kj}) \quad (\text{A-39})$$

donde la energía característica de Lennard-Jones \bar{e}_{kj} está dada por:

$$\bar{e}_{kj} = \frac{T}{\sqrt{\bar{e}_k \bar{e}_j}} \quad (\text{A-40})$$

Tabla A-6: Valores de los diámetros de colisión y las constantes de fuerza, requeridos para el cálculo de las difusividades binarias $D_{k,j}$ (m²/h) (Perry y Chilton, 1973).

Componente	$\bar{\sigma}$, nm	\bar{e}
CH ₄	38.82	136.5
CO	35.90	110.3
CO ₂	39.96	190.0
H ₂	33.05	33.3
N ₂	36.81	91.5
H ₂ O	26.55	363.0

A.3.3. Coeficiente de transferencia de masa fluido-partícula para el azufre

El coeficiente de transferencia de masa fluido-partícula k_p (basado en fuerzas impulsoras expresadas en término de presiones parciales) y el área superficial externa de la partícula de catalizador por unidad de volumen de reactor a_v , ambos necesarios para el cómputo de las restricciones a la transferencia de masa para el sulfuro de hidrógeno en la película de gas que rodea al catalizador, se calculan a partir de las correlaciones propuestas

por Gupta y Thodos (1963 y 1964), modificadas por Skelland (1974) y válidas para $Re > 1900$.

$$k_p = \frac{1.05}{RT} \frac{D_{H_2S}^e}{d_p} \left(2.06 \frac{\phi_f}{\varepsilon_B} Sc_{H_2S}^{1/3} Re^{0.425} \right) \quad \phi_f = 0.79 \quad (A-41)$$

$$a_v = (1 - \varepsilon_B) \frac{S_p}{V_p} \quad (A-42)$$

El número de Reynolds (Re) se calcula a través de la ecuación (A-8) y el número de Schmidt para el sulfuro de hidrógeno se define como sigue:

$$Sc_{H_2S} = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{H_2S}^e} \quad (A-43)$$

Las expresiones empleadas para determinar el diámetro equivalente de partícula (d_p), la difusividad efectiva del sulfuro de hidrógeno ($D_{H_2S}^e$), la viscosidad (μ_g) y la densidad del gas (ρ_g) se detallan en las Secciones A.4.2., A.3.2., A.5. y A.6., respectivamente.

A.4. Parámetros para la ecuación de momento

A.4.1. Factor de fricción

El factor de fricción, requerido para determinar la caída de presión en el lecho catalítico, se calcula a través de la ecuación (A-44) desarrollada por Ergun (1952).

$$f = \frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B^3} \left[1.75 + \frac{150(1 - \varepsilon_B)}{Re} \right] \quad (A-44)$$

El número de Reynolds (Re) se calcula mediante la ecuación (A-8).

La expresión (A-44) puede utilizarse tanto para flujo laminar como turbulento, ya que considera ambas contribuciones.

A.4.2. Diámetro equivalente de partícula

El diámetro equivalente de partícula d_p , involucrado en la ecuación de momento, se define como el diámetro de una esfera con igual área por unidad de volumen que la partícula real (Froment y Bischoff, 1979), es decir:

$$d_p = 6 \frac{V_p}{S_p} \quad (\text{A-45})$$

donde S_p y V_p representan el área externa y el volumen de la partícula real de catalizador, respectivamente.

A.5. Viscosidad del gas

La viscosidad de cada componente (μ_k) de la mezcla gaseosa se calcula por medio de la siguiente ecuación (Reid et al, 1987).

$$\mu_k = 26.69 \cdot 10^{-7} \frac{(M_k T)}{(\Omega \sigma^2)} \quad (\text{A-46})$$

El diámetro de esfera σ depende del gas considerado (ver Tabla A-7) y Ω (“collision integral”) se determina, para cada componente, mediante la ecuación empírica (A-47) propuesta por Neufeld et al (1972), la cual es aplicable a $0.3 \leq (kT/\varepsilon) \leq 100$.

$$\Omega = 1.16145 \left[\frac{k}{\varepsilon} T \right]^{-0.14874} + 0.52487 \exp \left[-0.77320 \frac{k}{\varepsilon} T \right] + 2.16178 \exp \left[-2.43787 \frac{k}{\varepsilon} T \right] \quad (\text{A-47})$$

La energía característica ε también depende del gas considerado (ver Tabla A-7).

Para considerar la dependencia de la viscosidad de cada componente de la mezcla gaseosa con la presión se utiliza la ecuación (A-48) desarrollada por Reichenberg (1973 y 1975).

$$\frac{\mu_k}{\mu_k^0} = 1 + Q_\mu \frac{A_\mu \text{Pr}^{3/2}}{B_\mu \text{Pr} + (1 + C_\mu \text{Pr}^{D_\mu})^{-1}} \quad (\text{A-48})$$

El número de Prandtl (Pr) se evalúa mediante la ecuación (A-9). Las constantes A_μ , B_μ , C_μ y D_μ (expresiones A-49 a A-52) son función de la temperatura reducida T_r (ecuación A-53).

$$A_\mu = \frac{1.9824 \cdot 10^{-3}}{T_r} \exp(5.2683 T_r^{-0.5767}) \quad (\text{A-49})$$

$$B_\mu = A_\mu (1.6552 T_r - 1.2760) \quad (\text{A-50})$$

$$C_\mu = \frac{0.1319}{T_r} \exp(3.7035 T_r^{-79.8678}) \quad (\text{A-51})$$

$$D_\mu = \frac{2.9426}{T_r} \exp(2.9190 T_r^{-16.6169}) \quad (\text{A-52})$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{A-53})$$

El parámetro Q_μ es igual a 1 para los compuestos no polares y para los demás compuestos es una función del momento dipolar reducido η_r .

$$Q_\mu = 1 - 5.655 \eta_r \quad (\text{A-54})$$

$$\eta_r = 52.46 \frac{\eta^2 P_c}{T_c^2} \quad (\text{A-55})$$

El momento dipolar reducido η_r , la presión crítica (P_c) y la temperatura crítica (T_c) dependen del gas considerado (ver Tabla A-7).

La evaluación de la viscosidad de la mezcla gaseosa (μ_g) se realiza considerando el aporte de todos los componentes presentes mediante la ecuación (A-56) propuesta por Wilke (1950).

$$\mu_g = \sum_{k=1}^7 \frac{y_k \mu_k}{\sum_{j=1}^7 y_j \sqrt{\frac{M_j}{M_k}}} \quad (\text{A-56})$$

Tabla A-7: Valores de los parámetros (ε/k), σ , T_c , P_c y η requeridos para el cálculo de la viscosidad de los componentes presentes μ_k (Pa s) (Reid et al, 1987).

Componente	ε/k^* , K	σ , nm	T_c , K	P_c , atm	η , debye
CH ₄	148.6	37.58	190.6	46	-
CO	91.7	36.9	132.9	35	0.1
CO ₂	195.2	39.41	304.2	73.8	-
H ₂	59.7	28.27	33.2	13	-
N ₂	71.4	37.98	126.2	33.9	-
Ar	93.3	35.42	150.8	48.7	-
H ₂ O	809.1	26.41	647.3	220.5	1.8

* $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K (constante de Boltzmann).

A.6. Densidad del gas

La densidad del gas se calcula a partir de la ley de los gases ideales (A-57).

$$\rho_g = \frac{p_t M}{RT} \quad (\text{A-57})$$

El peso molecular de la mezcla gaseosa (M) se computa como el promedio molar de los pesos moleculares de los componentes individuales (M_k) y las unidades de ρ_g derivan de la elección de la constante universal de los gases R .

Como en los procesos industriales de reformado de metano con vapor se opera en rangos intermedios de presión (35-45 atm) se calcularon, para mezclas con composiciones y temperaturas características de las corrientes de entrada y salida de reformadores primarios, los coeficientes de fugacidad de los componentes presentes mediante la ecuación de Soave-Redlich-Kwong. En todos los casos, se obtuvieron valores del coeficiente de fugacidad de aproximadamente uno, corroborando la validez de la ecuación (A-57) para estimar la densidad de la mezcla gaseosa.

B. VALIDACIÓN DEL MODELO PSEUDOHOMOGÉNEO

Con el propósito de validar el modelo pseudohomogéneo propuesto en la Sección 3.4.2., en este Apéndice se presenta en forma gráfica la bondad del ajuste obtenido. Dado que la calidad del ajuste resulta similar para todas las condiciones operativas de la Tabla 3-2, sólo se ilustran aquí dos ejemplos.

Las condiciones operativas de los casos seleccionados, que son considerablemente diferentes, se resumen en la Tabla B-1.

Tabla B-1: Condiciones operativas seleccionadas para ilustrar la bondad del ajuste.

Parámetro	Caso 1	Caso 2
Flujo calórico medio por unidad de área, Q_t	73.09 kW/m ² *	73.09 kW/m ² **
Caudal de alimentación, F_t^0	44.06 kmol/h	38.06 kmol/h
Temperatura de alimentación, T^0	550 °C	520 °C
Presión total de alimentación, p_t^0	38.7 bar	38.7 bar
Relación vapor/carbono de la alimentación $F_{H_2O}^0 / F_{CH_4}^0$	3.2	3-3.5
Fracciones molares de metano más agua, $y_{CH_4}^0 + y_{H_2O}^0$	95.57 %	95.57 %
Fracción molar de hidrógeno, $y_{H_2}^0$	2.796 %	2.796 %
Fracción molar de monóxido de carbono, y_{CO}^0	0.768 %	0.768 %
Fracción molar de dióxido de carbono, $y_{CO_2}^0$	0.157 %	0.157 %
Fracción molar de inertes, $y_{inertes}^0$	0.7029 %	0.7029 %

* El flujo calórico medio Q_t se distribuye según un perfil axial de flujo calórico $Q(z)$ típico de un reformador de fuego lateral.

** El flujo calórico medio Q_t se distribuye según un perfil axial de flujo calórico $Q(z)$ típico de un reformador de fuego superior.

En las Figuras B-1 a B-6 se presentan, para las condiciones operativas de los casos 1 y 2, algunos de los resultados obtenidos a partir del modelo pseudohomogéneo implementado (líneas continuas), contrastados con aquellos provenientes de la simulación del modelo heterogéneo (símbolos). En las Figuras B-1 y B-4 se muestran las evoluciones de la conversión total de metano y del rendimiento de metano a dióxido de carbono a lo largo del reactor, en las Figuras B-2 y B-5 las distribuciones axiales de temperatura de piel de tubo y de temperatura del gas de proceso y en las Figuras B-3 y B-6 la caída de presión en el lecho catalítico, para los *casos 1 y 2* respectivamente.

Caso 1

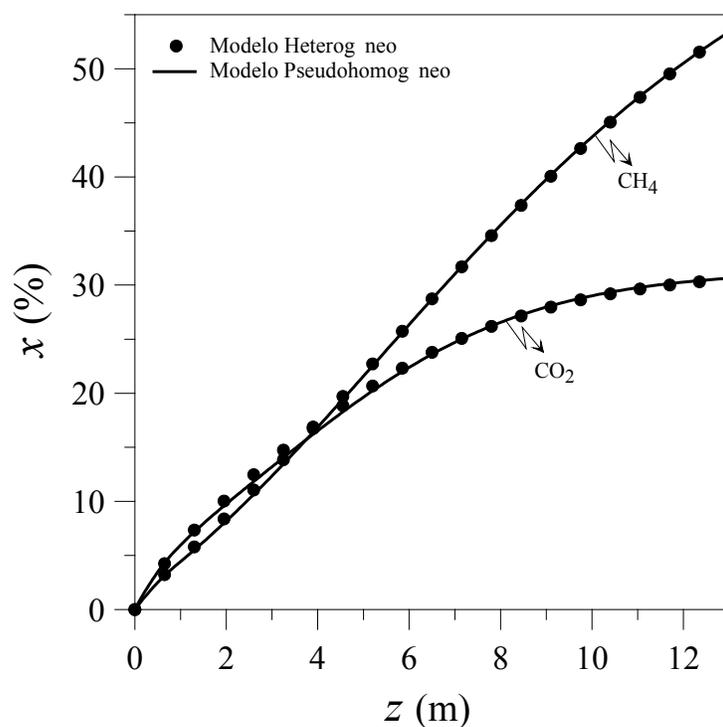


Figura B-1: *Caso 1.* Perfiles axiales de conversión total de CH_4 y de rendimiento de CH_4 a CO_2 . Líneas: modelo pseudohomogéneo. Símbolos: modelo heterogéneo.

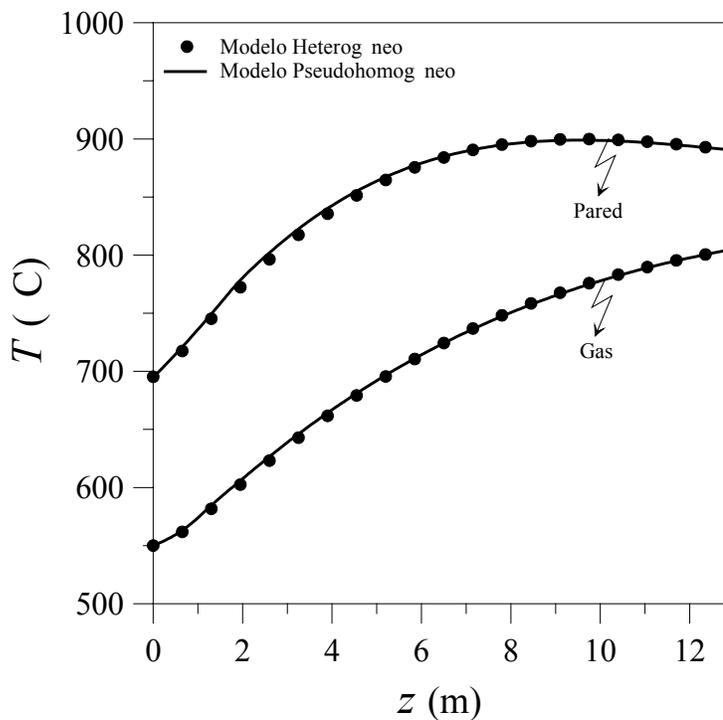


Figura B-2: *Caso 1.* Perfiles axiales de temperaturas de gas y de piel de tubo. Líneas: modelo pseudohomogéneo. Símbolos: modelo heterogéneo.

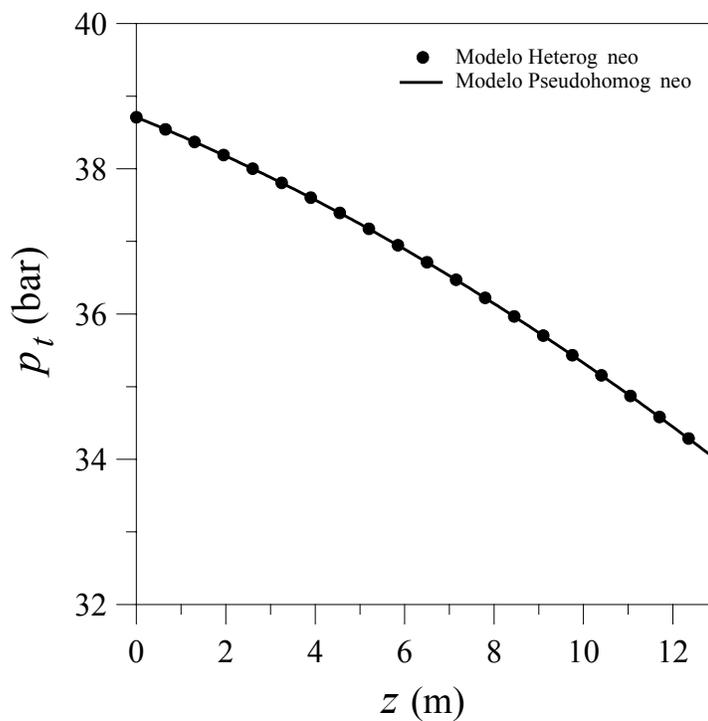


Figura B-3: *Caso 1.* Evolución de la presión total a lo largo del reformador. Líneas: modelo pseudohomogéneo. Símbolos: modelo heterogéneo.

Caso 2

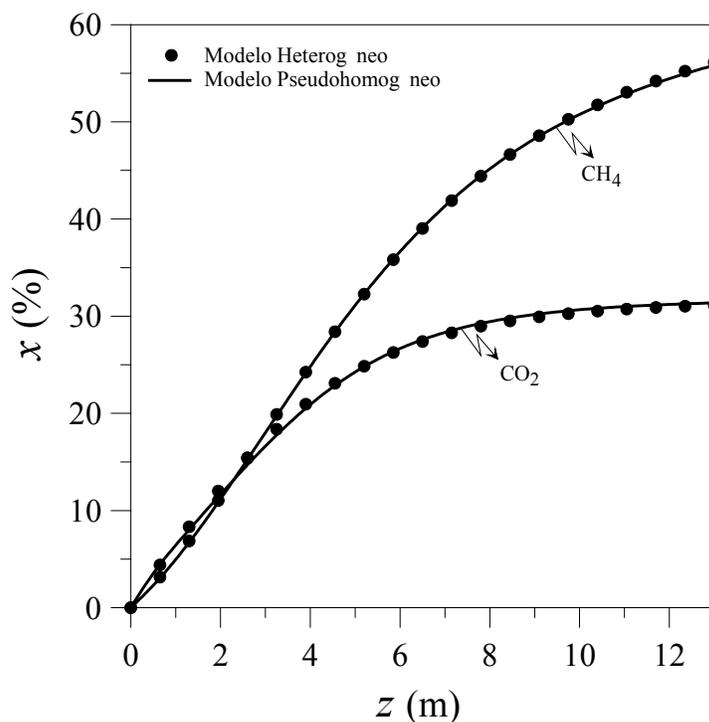


Figura B-4: *Caso 2.* Perfiles axiales de conversión total de CH_4 y de rendimiento de CH_4 a CO_2 . Líneas: modelo pseudohomogéneo. Símbolos: modelo heterogéneo.

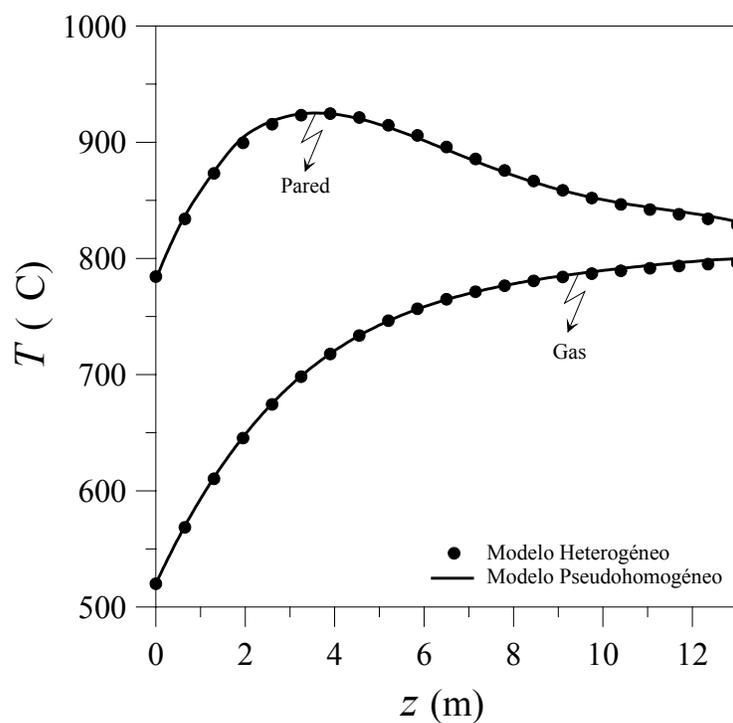


Figura B-5: *Caso 2.* Perfiles axiales de temperaturas de gas y de piel de tubo. Líneas: modelo pseudohomogéneo. Símbolos: modelo heterogéneo.

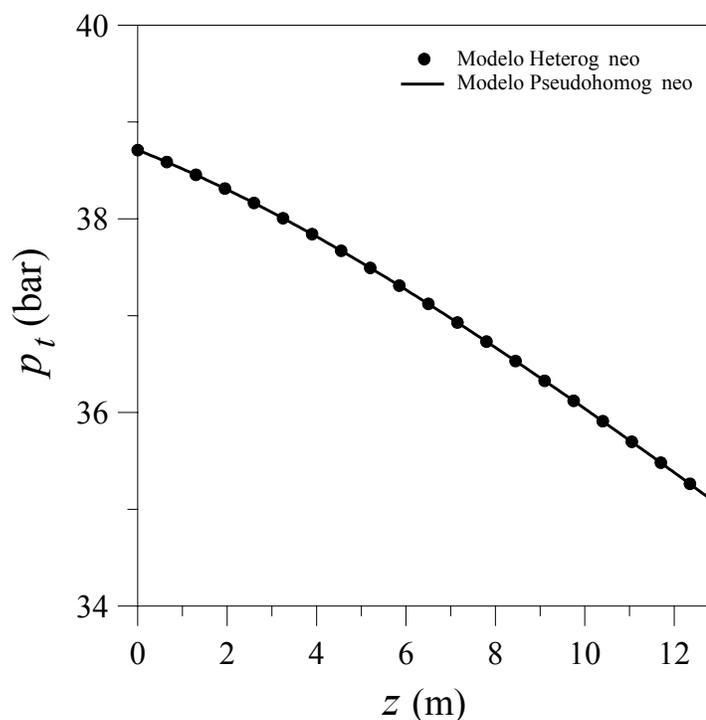


Figura B-6: *Caso 2.* Evolución de la presión total a lo largo del reformador. Líneas: modelo pseudohomogéneo. Símbolos: modelo heterogéneo.

Todos estos resultados indican que el modelo pseudohomogéneo propuesto permite reproducir tanto las tendencias como los valores numéricos de las variables principales a lo largo del tubo de reformado y que por lo tanto es una herramienta útil para simular la operación del reformador primario en la resolución de problemas de optimización que tengan asociados considerables tiempos de cómputo. Obviamente el modelo pseudohomogéneo posee validez dentro del rango de condiciones operativas señalado en la Tabla 3-2. El uso de este modelo simplificado no es recomendado en situaciones donde cambie la actividad del catalizador respecto del caso a partir del cual se ha efectuado el ajuste.