

Universidad Central Marta Abreu de Las Villas

Especialidad Ingeniería Química

Trabajo Diploma



Titulo: “Diseño, Simulación y Análisis de un sistema para la purificación catalítica de Hidrógeno”

Autor: Yenisleidy Batista Álvarez

Tutor: MSc. Luis Ernesto Arteaga Pérez

Dr. Luis M Peralta Suárez

“Año 49 de la Revolución”

## **Resumen**

En el presente trabajo se lleva a cabo el diseño y la evaluación técnica – económica de una instalación para la purificación catalítica de Hidrógeno en una corriente de Gas de síntesis producida por reformado de Bioetanol. La capacidad de trabajo es tal que el efluente cuyo contenido de CO es menor a 20ppm está en condiciones de ser alimentado a una pila de combustible PEM de 200Kw de potencia.

Se obtiene el diseño total de la instalación considerando el equipamiento auxiliar. Los modelos cinéticos empleados para el diseño y simulación de las etapas catalíticas mostraron muy buenos resultados a las condiciones exploradas. Además se reporta la influencia del diámetro de tubo y partícula en el diseño de los reactores.

Se realiza una simulación modular secuencial empleando Aspen Plus 11.1, mediante la cual se demuestra que la etapa de WGSR debe realizarse en operación adiabática con una temperatura de alimentación de 473K y 3atm de presión, mientras que el PROX, por cuestiones de seguridad, debe operarse isotermicamente a temperaturas comprendidas entre 433 y 453K.

Tras evaluar económicamente el proyecto de inversión se encontró que la inversión se recupera en 2.13 años con un VAN ascendente a 0.875MM\$ y una TIR del 26%. La tecnología resulta ser muy sensible al precio del H<sub>2</sub> en el mercado.

**Palabras clave:** Purificación Catalítica, Hidrógeno, Simulación

## **Summary**

The design, simulation and techno-economics evaluation of a catalytic hydrogen purification plant is carried out in the present work. The feedstock of the purification stages is the effluent of a Bioethanol steam reforming plant. The plant capacity is such that the product is a Hydrogen rich gas with <20ppm of CO content, feasible to be used in a 200Kw PEM fuel cells system.

The whole plant detailed design is reported considering auxiliary stages. The kinetic models used in the design and simulation of the catalytic purification processes shown very good results at the explored conditions. The influence of tube and pellets diameters is reported too.

The WGSR should be operated at adiabatic conditions with a feed temperature of 473K and the COPROX must be carried out in an isothermal reactor (433-453K) considering the process security, the above mentioned was proved by means of the modular –sequential simulation of this stages.

The process is economically feasible considering that the NPV calculated was around 0.875MM\$, the payback period is 2.13 years and the IRR of 26%. Also the feasibility is highly affected by the hydrogen selling price.

**Key Words:** Catalytic Purification, Hydrogen, Simulation

<b>INDICE</b>	<b>Pág.</b>
Introducción.....	1
<b>Capítulo I. Estudio Bibliográfico</b>	
1.1 Fuentes Renovables de Energía.....	4
1.2 Generalidades sobre el Hidrógeno como combustible.....	6
1.3 Características Fundamentales de las Pilas de Combustible.....	7
1.4 Procesos de Purificación de Hidrógeno.....	9
1.4.1 Clasificación de los Procesos de Purificación.....	9
1.4.2 Selección de la Tecnología de Purificación.....	11
1.5 Cinéticas de las Reacciones WGS y COPROX. Catalizadores Empleados....	12
1.5.1 Reacción de WGS. Catalizadores y Cinética.....	12
1.5.2 Reacción de Oxidación Selectiva.....	16
1.6 Los Procesos Catalíticos en la Purificación de Gases. Equipos y Condiciones de Operación.....	18
1.7 Simulación de Procesos Químicos.....	18
1.8 Conclusiones Parciales.....	24
<b>Capítulo II. Diseño y Simulación de las Etapas del Proceso</b>	
2.1 Descripción del Proceso.....	25
2.1.1 Corriente de alimentación. Composición y Condiciones.....	26
2.2 Diseño de las etapas de purificación catalítica.....	27
2.2.1 Esquema de reacción y patrón cinético. Etapas de WGS y COPROX.....	28
2.3 Modelo matemático de los reactores. ....	29
2.4 Resultados y Discusión.....	31
2.4.1 Influencia del Número de Tubos. Reactor WGS y COPROX.....	31
2.4.2 Influencia del Diámetro de tubos y diámetro de partículas.....	33
2.4.3 Conclusiones del Diseño.....	35
2.5 Diseño del Equipamiento Auxiliar.....	36
2.5.1 Equipos de Enfriamiento.....	36
2.5.2 Métodos de Diseño para equipos de enfriamiento.....	37
2.5.3 Resultados y Discusión. Enfriadores.....	37
2.5.4 Transporte y Compresión de fluidos.....	38
2.5.5 Compresores de Flujo Continuo.....	39
2.6 Simulación de las Etapas Fundamentales del Proceso.....	39
2.6.1 Simulación de Reactores empleando Aspen 11.1.....	40

---

2.6.2 Condiciones Analizadas en la Simulación.....	41
2.7 Resultados y Discusión.....	42
2.7.1 Efecto de la Temperatura. Operación Adiabática.....	42
2.7.2 Efecto de la Presión. Operación Adiabática.....	44
2.7.3 Efecto de la Concentración de CO: Reactor WGSR en operación adiabática.....	45
2.7.4 Efecto de la Temperatura. Operación Isotérmica.....	46
2.8 Conclusiones Parciales.....	47
<b>Capítulo II. Evaluación Económica</b>	
3.1 Estimación de Costos. Aspectos Teóricos.....	48
3.1.1 Capital Total Invertido.....	49
3.1.2 Depreciación del Equipamiento.....	50
3.2 Costo Total de Producción.....	51
3.3 Valor de la Producción y Ganancia.....	53
3.4 Cálculo de Indicadores Dinámicos Económicos.....	54
3.5 Análisis de los Resultados.....	55
3.6 Conclusiones Parciales.....	56
3.7 Nomenclatura del Capítulo III.....	57
<b>Conclusiones.....</b>	<b>58</b>
<b>Recomendaciones.....</b>	<b>59</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>60</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>65</b>

### Introducción

La disminución progresiva de las reservas de combustibles fósiles y los problemas de contaminación ambiental asociados a su combustión, han atraído la atención de los investigadores hacia la búsqueda de nuevas alternativas energéticas. Durante la última década ha surgido un notable interés por el uso de la energía del hidrógeno. El interés del hidrógeno ha crecido en paralelo con la tecnología de las pilas de combustible, resultado este que está (>80%) vinculado a la elevada eficiencia en la conversión energética y a los índices prácticamente nulos de emisiones que muestran estos dispositivos durante su operación.

Es conocido que aunque el hidrógeno es el elemento más abundante en la naturaleza, no se encuentra en estado libre, sino que forma parte de moléculas más complejas tales como: hidrocarburos, agua, alcoholes y fracciones de combustible sin reaccionar, por lo que el carácter limpio y no contaminante del mismo está directamente relacionado con el tipo de materia prima que se emplee para su obtención y la energía utilizada para separarlo de sus portadores primarios.

En la actualidad se conocen varias vías para la obtención del hidrógeno, pero las que mayor desarrollo tienen por sus potencialidades en la producción a gran escala son: la Reformación de Combustibles Fósiles y la Electrólisis del Agua; siendo la segunda variante más costosa desde el punto de vista energético.

En Cuba, se realizan investigaciones acerca de la utilización del Bioetanol y la Biomasa, en general, para la producción de Hidrógeno, con el fin de generar electricidad de bajo costo (ambiental y energético) y suplir algunas necesidades en la industria azucarera o en las destilerías donde se produce el Bioetanol. Esta es una variante potencial y prometedora, debido a la elevada productividad y compatibilidad ambiental de dichos compuestos, que al acoplarse a sistemas generativos de alta eficiencia conforman un ciclo natural con emisiones de CO<sub>2</sub> fácilmente asimilables por el medio ambiente. Además, poseen carácter renovable, fácil transportación, aprovechamiento de infraestructuras existentes para su distribución y producción, fácil extinción en caso de incendio y baja toxicidad.

Hoy en día se conocen varias formas para la producción de hidrógeno empleando Bioetanol, pero las más utilizadas son las conocidas *vías reformativas\**, y en

especifico la utilización de la reformación húmeda se ha dado a llamar el proceso que en general tiene mayores perspectivas en cuanto a eficiencia, productividad y facilidad de implementación.

El grado de pureza con el que se obtiene el hidrógeno a partir de la tecnología antes mencionada es muy importante, pues define su futura aplicación. Cuando la producción de H<sub>2</sub> está destinada a la generación eléctrica con pilas combustible tipo PEM se hace necesaria la purificación del gas de reformado (gas de síntesis), pues los electrodos de estos dispositivos (Pt) son ultrasensibles al contenido de CO (>20ppm) el cual tiende a adsorberse sobre la superficie y restringir la eficiencia de operación.

Por lo que se considera como un **problema científico** de importancia mayor, el hecho de que actualmente no se ha diseñado ni evaluado una tecnología para la purificación de hidrógeno producido por reformado de bioetanol con vistas a ser utilizado en sistemas de generación de electricidad de mediana capacidad que empleen celdas de combustible poliméricas.

Planteada la problemática puede establecerse como **hipótesis** de solución a la misma que:

“Mediante el empleo de técnicas de modelación y simulación de procesos puede obtenerse el diseño de una instalación para la purificación de hidrógeno con vistas a la generación de electricidad empleando celdas de combustible poliméricas”.

### **Objetivo General**

Diseñar y evaluar técnica y económicamente un sistema para la purificación de Hidrógeno con vistas a generar electricidad empleando celdas de combustible poliméricas.

### **Objetivos específicos**

1. Realizar un estudio teórico referente a las diferentes tecnologías para la purificación de hidrógeno
2. Definir desde el punto de vista teórico la tecnología más adecuada para la purificación de hidrógeno producido por reformado de bioetanol

3. Diseñar y simular las etapas de purificación seleccionadas
4. Obtener un modelo general de la planta y evaluar el comportamiento de la misma para diferentes condiciones operacionales.
5. Evaluar el impacto económico de la tecnología propuesta.

## **Introducción al Capítulo I**

Las tecnologías de Purificación de Hidrógeno se han ido desarrollando en la medida que se ha hecho necesaria la búsqueda de fuentes renovables de energía. La obtención de hidrógeno a partir de materias primas renovables y su aplicación en celdas de combustibles no dejan de ser una alternativa prometedora; con el empleo de las celdas se puede pensar en la generación distribuida de la electricidad evitándose las limitaciones de la centralización, además estas pueden aplicarse en la industria automotriz generando probadas ventajas en cuanto a contaminación sonora, por gases y eficiencia en operación. Cuando el hidrógeno se obtiene a partir de fuentes renovables de energía tiene el potencial de formar un sistema energético prácticamente sin emisiones contaminantes. En gran medida la búsqueda de este sistema “nulo en emisiones” es lo que ha motivado la presente investigación.

### **1.1 Nuevas Fuentes Renovables de Energía.**

Se pueden definir las fuentes renovables de energía como aquellas que se regeneran y son tan abundantes en la Tierra que perdurarán por cientos o miles de años, las usemos o no; además, su impacto sobre el entorno es mínimo por lo que se les considera energías limpias.

Los beneficios sociales de la utilización de estas fuentes están relacionados con el mejoramiento en la calidad de vida; disminución en la emisión de contaminantes nocivos para la salud humana y oportunidades locales de empleo.

La búsqueda incesante de fuentes renovables de energía ha ido en aumento a lo largo de los años y esto se debe a diferentes razones:

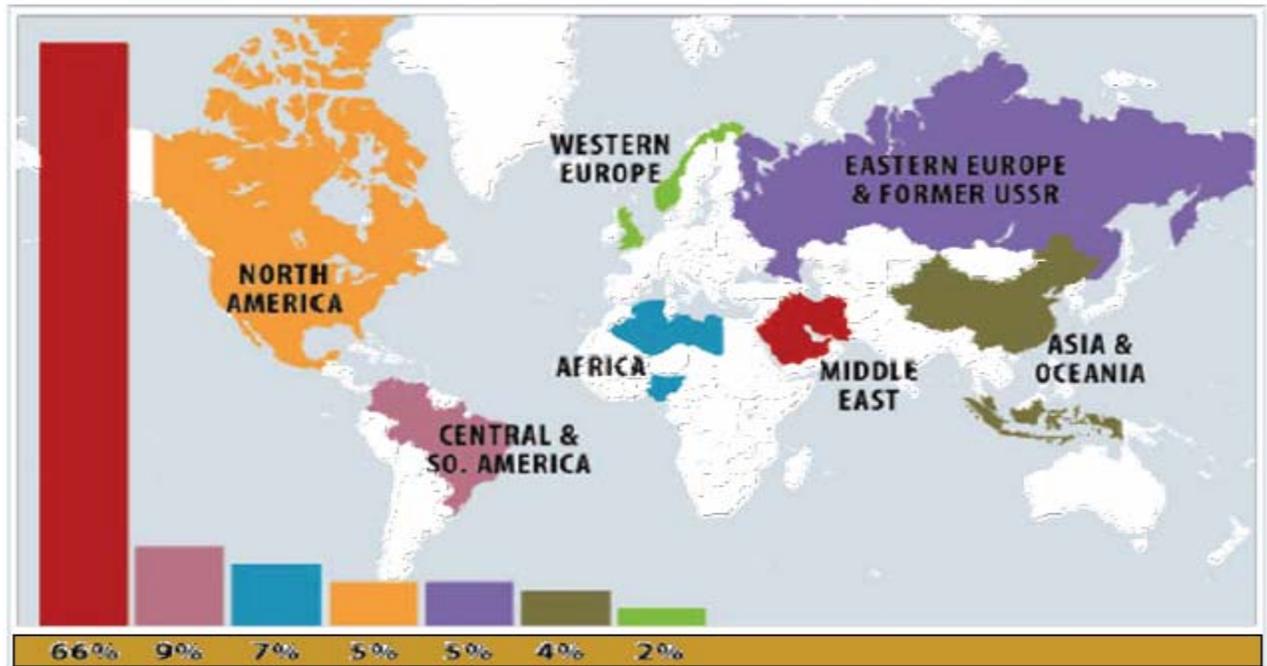
1. El hecho de que el petróleo no es un recurso renovable, y que los países con la mayor reserva (66% aproximadamente) se encuentran en el Medio Oriente, que el 9% se localiza en el norte de América del Sur y que EEUU solo dispone apenas del 5%, se puede intuir la magnitud que alcanzarán los conflictos internacionales por controlar las mencionadas reservas (Fig.1).  
*Laborde et al., (2006); Manzini et al., (2004).*

2. La dependencia casi total que el sector del transporte aún mantiene respecto al petróleo y sus requerimientos crecientes de energía.
3. Las afectaciones que los recursos energéticos fósiles generan sobre el medio ambiente y sobre la salud humana.

Con relación a las afectaciones que los recursos energéticos fósiles provocan deben señalarse dos sectores que generan emisiones masivas a la atmósfera; el primero de ellos es la generación termoeléctrica, altamente dependiente del carbón, el petróleo y el gas natural, y el segundo sector que más emisiones genera es el transporte, que además de depender mayoritariamente de combustibles provenientes del petróleo, añade el carácter ubicuo y disperso de los vehículos automotores, lo que hace que sus emisiones sean difíciles de controlar. *Manzini et al., (2004) y Vegas, (2003).*

Estos dos sectores emanan al medio ambiente grandes cantidades de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) el principal gas generador del efecto invernadero; siendo esta una de las razones fundamentales por la que se buscan métodos alternativos para generar energía.

Fig.1 Reservas de Petróleo Mundial. *Laborde et al., (2006). www.cyted.org*



Existen diversas fuentes renovables de energía, entre las que se encuentran la solar, eólica, hidráulica, oceánica y la energía del hidrógeno entre otras. *Manzini et al., (2004), Rifkin, (2002).*

Como se puede apreciar las fuentes de energía que podrían ser utilizadas son disímiles, sin embargo cuando se emplean energías naturales (Eólica, Solar, Hídrica) en muchas ocasiones el factor climático se contrapone a la producción continua que requeriría una infraestructura energética de alto consumo, por otro lado se requiere de la creación de un sistema de procesos de elevada compatibilidad para las diferentes escalas de aplicación a fin de disminuir las pérdidas eléctricas por concepto de transportación, siendo este último factor una limitante en la utilización de electrolizadores los cuales por regla general son equipos de gran tamaño que requieren trabajar con agua tratada.

En esta investigación se analizará la alternativa de obtener purificar hidrógeno para obtener energía empleando celdas combustibles poliméricas. Además, en Cuba existe un desarrollo acelerando en la producción de bioetanol, el mismo puede ser utilizado como materia prima en la obtención del hidrógeno, empleándose tecnologías muy eficientes que actualmente se ponen en práctica como es la reformación con vapor.

## **1.2 Generalidades sobre el hidrógeno como combustible.**

El hidrógeno es un combustible con un alto contenido energético en base a masa, que proporciona 28.6696 kcal por cada gramo, frente a 11.953 kcal/gr del gas natural, 10.780 kcal/gr de la gasolina, 10.932Kcal/gr del butano y 10.0792 Kcal/gr del propano.

Debido a su alto contenido energético (en base másica) ha sido considerado como un vector energético alternativo con importantes ventajas medio-ambientales y de disponibilidad por sobre los combustibles fósiles tradicionales (*Hydrogen economy, 2004*).

El carácter limpio y no-contaminante del hidrógeno como combustible dependerá del proceso y la materia prima que se emplee para su obtención.

Si bien el hidrógeno es actualmente producido por reformado con vapor de derivados del petróleo, en particular del gas natural, este procedimiento incrementa la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera. La posibilidad de utilizar alcohol en lugar de gas natural se ha transformado en una alternativa promisoriosa y es objeto de una creciente atención a nivel mundial.

Las principales ventajas en el uso del Bioetanol como fuente de hidrógeno, parten de su carácter renovable, fácil transportación, aprovechamiento de infraestructuras existentes para su distribución y producción, fácil extinción en caso de incendio y baja toxicidad (*Comas, et al (2004)* y *Llorca et al., (2004)*), además de ser una materia prima renovable ya que puede obtenerse de residuos lignocelulósicos, municipales, mieles etc.

### **1.3 Características fundamentales de las Pilas combustibles**

Las celdas de combustible presentan la ventaja de convertir eficientemente la energía química de combustibles ricos en H<sub>2</sub> en energía eléctrica sin etapas intermedias de combustión y prácticamente con emisión cero de NO<sub>x</sub> Y SO<sub>x</sub>. *Laborde et al., (2006)*, *(Walmark, C. 2004)* y *(Brown, K. 2004)*.

Otras de sus características favorables son:

- Gran eficiencia independientemente de la escala.
- Confiables y silenciosas, ya que no tienen partes móviles.
- No se desgastan y proveen energía en forma continua.
- Flexibles con respecto a diferentes combustibles.
- Fácil instalación.
- Simplicidad de escalado respecto a la demanda energética.

Las celdas se clasifican según el tipo de electrolito. Se conocen actualmente cinco tipos, cuyas características se resumen en la Tabla 1.1 *Hirschenhofer et al., 2002*

**Tabla 1.1** Características de las celdas combustibles.

	Alcalina (AFC)	Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	Ácido fosfórico (PAFC)	Carbonato fundido (MCFC)	Óxido sólido (SOFC)
<b>Electrolito</b>	KOH	Membrana de intercambio protónico	Ac. Fosfórico	Mezcla de carbonatos	Oxido de Zirconio e Ytrio
<b>T operación [°C]</b>	90-100	60-100	175-200	600-1000	600-1000
<b>Electrodo</b>	Níquel	Platino	Platino	Níquel	Perovskitas
<b>Eficiencia de conversión eléctrica (%)</b>	40-50	40-50	40-45	50-60	50-60
<b>Máximo contenido de CO [ppm]</b>	-	10-50	500	Sin límite	Sin límite

Las pilas de membrana polimérica (PEM) han alcanzado un gran desarrollo a nivel mundial, las mismas son adecuadas para aplicaciones de mediana capacidad y son las más apropiadas para vehículos debido a su alta densidad de potencia (*González, E. et al., 2005*). (Un orden de magnitud superior al del resto de las pilas de combustible) y a su capacidad de satisfacer cambios bruscos en la demanda de potencia en fuentes móviles. Este tipo de celdas opera normalmente a bajas temperaturas (333 – 373K) lo que hace innecesario el aislamiento térmico para evitar el daño a personas u otros equipos. Como desventaja, operar a estas temperaturas facilita la adsorción de CO en el electrodo de platino de la pila, disminuyendo su eficiencia. Por esta razón, el hidrógeno que ingresa al ánodo debe tener una concentración de CO menor a 20 ppm.

Debido a que el empleo de las pilas tipo PEM alimentadas con hidrógeno como combustible se encuentra limitado por el contenido de monóxido de carbono, si se desea obtener energía por esta vía, será necesario incorporar una etapa de purificación (limpieza de CO) antes de ser alimentado a las mismas, ya que del

proceso de reformado de etanol con vapor se obtiene un gas que es rico en hidrógeno pero además está compuesto por CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, y H<sub>2</sub>O. De aquí que en la actualidad se están investigando distintas variantes de purificación.

## **1.4 Procesos de Purificación de Hidrógeno**

### **1.41 Clasificación de los Procesos de Purificación.**

Existen varias tecnologías para la purificación de hidrógeno obtenido por reformado con vapor de Bioetanol, principalmente encaminadas a la eliminación de CO. Atendiendo al método de operación, se pueden clasificar en tres grandes grupos:

**Métodos Catalíticos**, en los que se lleva a cabo una reacción química catalítica. En este grupo se engloban la reacción de Metanación, la reacción de WGS y la reacción de Oxidación Selectiva (COPROX).

(a) **Métodos de Difusión**, en los que se engloba la Separación Selectiva mediante Membranas.

(b) **Métodos físicos**, en los que se usan diferencias entre ciertas propiedades físicas para llevar a cabo la separación. A este grupo pertenecen la Adsorción por Cambio de Presión (PSA), la Separación Criogénica y la Absorción.

En general los dos últimos métodos son más apropiados para producciones de hidrógeno a gran escala, mientras que la aplicación de métodos catalíticos se aconseja a menor escala: Ej. Vehículos o plantas estacionarias de media potencia.

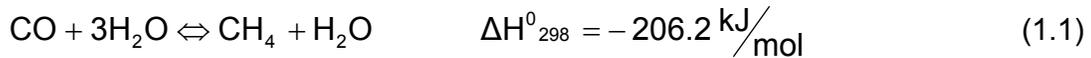
*Laborde et al., (2006)*

Según la conclusión anterior y dado el caso que esta es una producción de hidrógeno para estaciones de media potencia, se analizarán los métodos catalíticos para la purificación del mismo.

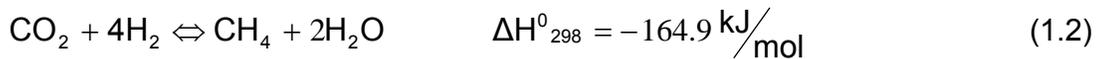
Características Generales de los Métodos de Purificación Catalíticos.

- Metanación de CO

La reacción de metanación de CO es una alternativa a tener en cuenta para la eliminación de CO en corrientes donde se encuentra en concentraciones bajas. La reacción es reversible y exotérmica como se muestra en la ecuación:

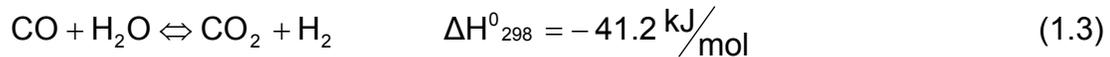


Como se puede observar es una reacción catalítica donde se consumen 3 moles de hidrógeno molecular por cada mol de CO eliminado. En los casos donde el contenido de CO es muy bajo (por ejemplo, en el efluente de los reactores WGS, con  $\leq 1\%$  CO) el consumo de hidrógeno en términos absolutos, sería tolerable. Además cuenta con la ventaja de que no se introduce ningún gas a la mezcla de reacción (lo que si ocurre en el proceso de COPROX); sin embargo si en la alimentación, además de CO en la mezcla hay  $\text{CO}_2$  puede ocurrir también la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$ , en el que se consumen 4 moles de hidrógeno por cada mol de  $\text{CO}_2$ :



- Reacción de WGS

En los últimos años, la reacción de WGS ha ido ganando en interés debido a su aplicación en el acondicionamiento de la alimentación a las PEMFC. La reacción de WGS es reversible y moderadamente exotérmica (*Jacobs, (2003), Kima, (2002)*):

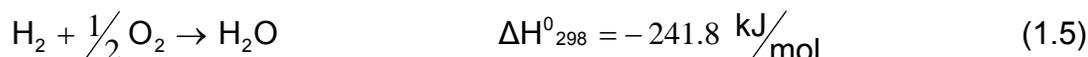
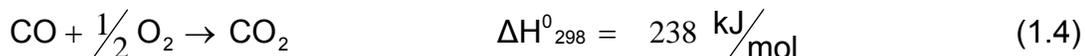


Cuando el contenido de CO es  $\leq 3\%$  mol [Fig.13 *Laborde et al., (2006)*] se propone una etapa de WGS a bajas temperaturas con la que se puede obtener un efluente con una concentración de CO inferior al 1% operando en reactores adiabáticos.

El efluente de los reactores WGS contiene  $\sim 1\%$  CO, que es demasiado elevado para la alimentación a una PEMFC. Por lo tanto, es necesaria una etapa adicional para eliminar el contenido de CO hasta niveles  $\sim 20$  ppm. Entre las tecnologías más prometedoras se encuentra la Oxidación Selectiva o Preferencial de CO (COPROX).

- Reacción de Oxidación Selectiva (COPROX).

Esta reacción catalítica consiste en la adición de oxígeno molecular (aire) para oxidar el CO, evitando la oxidación del H<sub>2</sub>.



Como el efluente del reactor WGS contiene cantidades considerables de agua y CO<sub>2</sub>, también es posible que ocurran reacciones WGS (lo que es beneficioso en el sentido directo pero contraproducente en el sentido inverso) y metanación de CO y CO<sub>2</sub> (ambas contraproducentes, por consumir hidrógeno). El catalizador para la reacción COPROX debe mostrar ciertas características, entre las que se destacan la elevada actividad y selectividad para oxidar el CO, tener un amplio intervalo de temperaturas de operación y tolerar contenidos de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O manteniendo la actividad y la selectividad (*Martinez, (2000), Manasilp (2002)*). Además para evitar el uso excesivo de intercambiadores de calor, es deseable que el intervalo de temperaturas de operación esté cercano a la temperatura de operación del reactor LTWGS (393-523K) o a la temperatura de operación de la pila PEM (333 - 373) *Laborde et al., (2006)*

Para disminuir la concentración de CO desde un 1% hasta ~ 20 ppm es preciso que ofrezcan una conversión total de (95-99%). La conversión de CO está favorecida por la cantidad de oxígeno (cuanto más oxígeno se alimenta mayor es la conversión que se alcanza), sin embargo la selectividad es inversamente proporcional a ella (por la reacción paralela de oxidación de hidrógeno). Por tanto, el catalizador idóneo debe requerir la mínima cantidad de oxígeno para convertir todo el CO, manteniendo así la selectividad en valores aceptables. Además para evitar controles exhaustivos de la temperatura del reactor es preciso que mantenga la actividad y la selectividad en sus valores más altos en un amplio intervalo de temperaturas.

#### 1.4.2 Selección de la tecnología de purificación.

Resulta imposible usar la Metanación como alternativa de purificación por la siguiente razón, en el efluente del reformado con vapor de etanol o de la reacción

de WGS existe una cantidad considerable de CO<sub>2</sub> y como se había planteado anteriormente, cuando en la alimentación además de monóxido de carbono existe gran cantidad de dióxido de carbono puede ocurrir también la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>, en el que se consumen 4 moles de hidrógeno por cada mol de CO<sub>2</sub>, en este caso se hace inviable la eliminación de CO por esta vía, por consumir excesiva cantidad de hidrógeno.

Tomando en consideración que la concentración de CO en el efluente del reformado con vapor de etanol es bajo (<3% mol) y que posee grandes cantidades de CO<sub>2</sub>, la alternativa de purificación más adecuada es la combinación de las reacciones catalíticas de WGS y de Oxidación Selectiva (COPROX), las cuales por sus características son capaces de disminuir la concentración de monóxido de carbono hasta niveles aceptables por las celdas tipo PEM (20 ppm).

### **1.5 Cinética de las reacciones de WGS y COPROX. Catalizadores empleados.**

La reacción de WGS empleada para la reducción de la cantidad de CO en corrientes ricas en hidrógeno es históricamente conocida, en los últimos años esta reacción ha estado directamente ligada a la producción de hidrógeno con vistas a la generación de energía por medio de celdas combustibles.

Es de destacar que el empleo de la reacción de conversión de monóxido (WGSR) en la purificación de hidrógeno con fines energéticos, adicional a la reducción del CO incrementa el rendimiento de hidrógeno. Esta reacción tiene como limitación fundamental su inhibición a elevadas temperaturas por la termodinámica y además es dependiente de la actividad intrínseca del catalizador.

#### **1.5.1 Reacción de WGS. Catalizadores y Cinética**

##### **Catalizadores.**

Los catalizadores tradicionales para la WGSR fundamentalmente están compuestos por mezclas binarias de CuO-ZnO y ternarias de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los óxidos de zinc y cromo tienen función estabilizadora y promotora, mientras que el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aunque inactivo se añade para mejorar la dispersión del catalizador (*Li et al., 2000*).

Algunos autores (*Koryabkina et al., 2003, Jacobs et al., 2005, Ruettinger, et al., (2003 y Li et al., 2000)*) proponen el empleo de formulaciones catalíticas modernas dopadas con otros elementos metálicos (Ce, Ba, Au, Pt) a fin de incrementar la estabilidad y actividad de las mencionadas con anterioridad, sin embargo ha quedado demostrado que la reacción sobre catalizadores de Pt no es simple sino que depende críticamente de la oxidación del CO por el OH<sup>-</sup> y el H<sub>2</sub>O adsorbidos superficialmente, principalmente por la vía del intermediario carboxílico y el uso de Ce aunque arroja resultados alentadores por medio de un mecanismo REDOX (*Hillarie et al., 2001*) se ve limitado por la deposición de especies carbonadas sobre la superficie del Ce, las cuales pueden ser descompuestas aunque la velocidad de su descomposición depende de la ruptura de los enlaces estables C-H (*Jacobs et al., 2005*). Además estudios profundos en la temática han hecho concluir a los expertos que en realidad la viabilidad del proceso se soporta en el empleo de formulaciones que empleen metales comercialmente competitivos (*Giunta et al., 2005*), por lo que el presente diseño se soporta en el empleo de un catalizador comercial Sud-Chemie (Cu/ZnO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) operando en el rango intermedio de temperaturas (393-523K) (*Choi et al., 2003*).

#### Generalidades sobre la Cinética de la WGSR

Una gran gama de ecuaciones de velocidad se han reportado en la literatura para la WGSR (ec. 1.6) sobre varios catalizadores definidas fundamentalmente por diferentes mecanismos, pasos elementales de la reacción y aproximaciones sobre la reacción en los sitios activos del catalizador, un resumen de estas expresiones se expone en la Tabla 1.2 (*Choi et al., (2003), Mhadeshwar et al., (2005), Giunta et al, (2005)*).



Durante las últimas décadas y a pesar de los estudios realizados en el tema aun prevalecen desacuerdos en cuanto al mecanismo que rige el proceso y se habla muy fuerte sobre la existencia de un mecanismo adsorptivo donde los reactantes (CO y H<sub>2</sub>O) se adsorben sobre la superficie del catalizador formando un intermediario que resulta en la desorción de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. El otro mecanismo que ha tenido gran aceptación es el mecanismo regenerativo o REDOX mediante el cual el

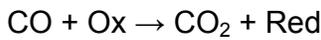
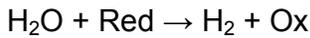
agua es adsorbida y disociada en un primer paso sobre los sitios reducidos de la superficie catalítica, produciendo de esta forma hidrógeno y oxidando un sitio sobre el cual se adsorbe el CO y queda oxidado (CO<sub>2</sub>).

Mecanismos de Reacción

*Adsorptivo:*



*Regenerativo:*



**Tabla 1.2** Resumen de expresiones cinéticas publicadas en la literatura moderna. *Mhadeshwar et al., (2005)*

Catalizador	Expresión ( $\alpha = \text{CO}$ , $\beta = \text{H}_2\text{O}$ , $\delta = \text{H}_2$ , $\gamma = \text{CO}_2$ )
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$r = k \cdot P_{\text{CO}}^{0.8} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.08}$
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r = k \cdot P_{\text{CO}}^{0.58} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.04}$
Cu(1 1 1)	$r = k \cdot P_{\text{CO}}^\alpha \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^0 : \alpha = 0.5 - 1$
Pt/CeO <sub>2</sub>	$r = \frac{k_1 k_2 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{k_1 P_{\text{CO}} + k_2 P_{\text{H}_2\text{O}}} : \alpha = 1 \text{ y } \beta = 0 \text{ con exceso de H}_2\text{O}$
Cu-Ni/CeO <sub>2</sub>	$r = \frac{k_1 k_2 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{k_1 P_{\text{CO}} + k_2 P_{\text{H}_2\text{O}}} : \alpha = 1 \text{ y } \beta = 0 \text{ exceso de H}_2\text{O } \alpha = 0 \text{ y } \beta = 1$ exceso de CO
Pd/ CeO <sub>2</sub>	$r = k \cdot P_{\text{CO}}^0 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5} \cdot P_{\text{CO}_2}^{-0.5} \cdot P_{\text{H}_2}^{-1}$
Rh/CeO <sub>2</sub>	$r = k \cdot P_{\text{CO}}^0 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^1$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r = k \cdot P_{\text{CO}}^1 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^0$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r = k \cdot P_{\text{CO}}^{1.1} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.53} \cdot P_{\text{CO}_2}^0 \cdot P_{\text{H}_2}^0 \cdot (1 - \mu)$
Cu-	$r = k \cdot P_{\text{CO}}^{0.8} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.8} \cdot P_{\text{CO}_2}^{-0.7} \cdot P_{\text{H}_2}^{-0.8} \cdot \left(1 - \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{\text{Keq} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}\right) :$
Nb, Ca y Ni	$r = k \cdot P_{\text{CO}}^{0.5} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}$
Noble/Cerio	$r = k \cdot P_{\text{CO}} - \frac{k}{\text{Keq}} P_{\text{CO}_2}$

### Expresión Cinética

Como se destacó con anterioridad este trabajo soporta su análisis en el empleo de un catalizador comercial (Sud-Chemie: Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), para el cual *Choi et al.*, (2003) desarrollaron un amplio análisis cinético explorando diferentes mecanismos y expresiones de velocidad llegando a la conclusión de que varias expresiones de velocidad pueden ajustarse favorablemente a los mismos datos experimentales independientemente del mecanismo de reacción que esté rigiendo el proceso. De esta forma el autor plantea que los datos pueden ajustarse indistintamente a una expresión que responde a un mecanismo REDOX simple (ec. 1.7) y otra correspondiente a un mecanismo tipo Lagmuir-Hishelwood de doble centro (ec. 1.8).

$$r = \frac{kP_{CO}P_{H_2O}(1-\beta)}{1 + \sum_{i=1}^4 K_i P_i} \quad i = 1, 2, 3, 4: \text{ para CO, H}_2\text{O, CO}_2, \text{H}_2 \quad (1.7)$$

$$r = \frac{k_1 k_2 P_{CO} P_{H_2O} (1-\beta)}{k_1 P_{CO} + k_2 P_{H_2O} + k_3 P_{CO_2}} \quad (1.8)$$

Siendo:

P<sub>i</sub>: Presiones parciales de los compuestos (i).

K<sub>i</sub>: Constantes de equilibrio de adsorción de los compuestos (i).

K<sub>p</sub>: Constante de equilibrio termodinámico.

k<sub>i</sub>: Constantes de velocidad de adsorción de los compuestos (i).

k: constante de velocidad de reacción (mol gcat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> atm<sup>2</sup>).

r: Velocidad de reacción (mol gcat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>).

$$\beta = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{P_{H_2O} \cdot P_{CO} \cdot K_P}$$

A pesar de disponer de estas ecuaciones, se selecciona para el diseño y la simulación mediante una ecuación empírica más sencilla (ec. 1.9) que las anteriores pero con las mismas características de ajuste:

$$r = kP_{\text{CO}}P_{\text{H}_2\text{O}}(1 - \beta) \quad (1.9)$$

### **1.5.2 Reacción de Oxidación Selectiva (COPROX).**

#### **Catalizadores**

Cuales quieran que sean las sustancias que se utilicen como catalizadores para la COPROX, estas deberán ser selectivas a la oxidación del monóxido de carbono y minimizar la posibilidad de ocurrencia de reacciones paralelas no deseadas para todo el intervalo de operación. Las reacciones que por lo general afectan la oxidación de CO de forma selectiva son fundamentalmente, la oxidación de hidrogeno, la metanación, reacciones de formación de carbón y la WGSR (RWGS) por lo que estas deben tenerse en cuenta a la hora de elegir el catalizador y establecer las condiciones de operación a utilizar (*Korotkikh, (2000), Guangwuen, 2005*).

La oxidación selectiva del CO por lo general se lleva a cabo utilizando formulaciones conformadas por metales nobles (Au y Pt) (*Mariño, (2004), Wootsh, (2004), Dudfield, (2001), Korotkikh, (2000)*), de aquí que se tenga amplio conocimiento del proceso cuando se utilizan dichos catalizadores; sin embargo recientemente ha surgido un creciente interés por el desarrollo de nuevas formulaciones que empleen metales de transición (*Mariño, (2005), Liu, (2004), Wong, (2004)*), sin que se pierda la eficiencia en la limpieza del gas, ganando de esta forma en economía de materiales.

#### **Generalidades sobre la Cinética de la reacción de COPROX.**

Para predecir el comportamiento cinético de un sistema de reacción donde evolucione el proceso de COPROX se hace necesario evaluar en paralelo las diferentes reacciones que toman lugar durante el proceso (ec 1.11 a 1.12) a fin de lograr un ajuste adecuado del patrón cinético. En este sentido se tiene referencia de varios trabajos (Tabla 1.3) donde se ha obtenido la cinética de oxidación del CO, y del H<sub>2</sub> de forma separada, sin embargo existe poca evidencia del estudio del proceso a través del análisis simultaneo de dichas oxidaciones con la WGSR, a pesar de tenerse pruebas fehacientes de la ocurrencia de la misma a elevadas temperaturas sobre los catalizadores de COPROX (>453K)



**Tabla 1.3.** Expresiones empíricas para oxidación del CO e H<sub>2</sub>

<b>Para la oxidación del CO:</b> $r = K_0 \exp(-E/RT) P_{\text{O}_2}^\alpha P_{\text{CO}}^\beta$				
Catalizador	$\alpha$	$\beta$	$\text{Ln}(K_0)$	$E \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$
	0.8	-0.4		72 - 76
Pt/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	-1.5	-	55
	0.7	-0.1		67 - 71
Pt/SiO <sub>2</sub>	1	-1 a 0		56 - 80
Cu <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.9</sub> O <sub>2-y</sub>			11.8	57.2
<b>Para la oxidación del H<sub>2</sub>:</b> $r = K_0 \exp(-E/RT) P_{\text{H}_2}^\gamma P_{\text{O}_2}^\delta$				
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0.8		21.9
Pt/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	1	-	20.9 – 58.8
Pt	-	0.59	-	14.3 – 47.0

Como se puede apreciar en la Tabla 1.3 cuando se realiza un ajuste empírico suponiendo ecuaciones tipo ley de potencia; el orden de reacción para el CO en la reacción de oxidación es menor que cero para todas las citas analizadas, esto concuerda completamente con el análisis teórico realizado recientemente por *Bisset (2005)*. Por otro lado la oxidación del H<sub>2</sub> es prácticamente independiente de la presión parcial de este gas en la corriente de alimentación.

Ecuaciones cinéticas más complejas que refieren un mecanismo tipo Lagmuir - Hishelwood han sido reportadas también, sin embargo poseen el mismo problema relacionado con el análisis aislado de la reacción de oxidación de CO, tal es el caso de los trabajos reportados por *Sedmark et al., (2003)*.

En referencia a este último planteamiento se puede destacar el trabajo de *Choi et al (2004)*, donde se hace un ajuste de los parámetros cinéticos para varias condiciones operacionales valorando la acción de un catalizador de Pt-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ante una corriente gaseosa rica en H<sub>2</sub> pero que contiene además H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, a

373<T< 573K, o sea la composición típica del gas que se produce en un proceso reformativo luego de una etapa de purificación intermedia (WGSR), el caso de análisis en el presente proyecto.

### **1.6 Los procesos catalíticos en la purificación. Equipos y condiciones de operación.**

La mayor parte de los procesos catalíticos industriales se llevan a cabo en reactores de lecho fijo, otra variante que se estudia con mucho interés es el empleo de reactores de membranas mesoporosas de paladio las cuales permiten ajustar el efecto negativo del equilibrio aunque su reproducibilidad a nivel industrial aún esta limitada.

Se consideran como variables fundamentales en la operación:

1. Composición del gas proveniente de la reformación (gas de síntesis).
2. Flujo de gas alimentado al reactor.
3. La temperatura a la salida del reformador.

Desde el comienzo de su utilización, en la década de los 40, hasta la actualidad, su desarrollo ha sido espectacular y más si se tiene en cuenta que dicho desarrollo ha tenido lugar, en gran parte, en los últimos 20 años.

Las reacciones de WGS y Oxidación selectiva de CO forman un sistema heterogéneo gas-sólidos catalíticos, por lo que los diseños mas difundidos son los de reactores de lecho fijo.

Los reactores de cama fija consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador, que operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de tamaño y forma: granulares, cilíndricas, esféricas, etc. Estos reactores pueden operar de forma adiabática, isotérmicos, no adiabáticos-no isotérmicos.

### **1.7 Simulación de Procesos Químicos**

Podemos considerar a la tarea de simulación como aquella en la cual proponemos ciertos valores de entrada al simulador o programa de simulación para obtener ciertos resultados o valores de salida, tales que estiman el comportamiento del sistema real bajo esas condiciones (*Chung, (2004)*).

El simulador una vez incorporados los datos, genera rápidamente resultados (en segundos, o por lo menos en un lapso que no supera horas de trabajo, según la complejidad del problema). En consecuencia, en poco tiempo de trabajo se generará una gran cantidad de información que deberá procesarse. Además, la información que se obtiene es crucial, ya que implica el basamento para el posterior diseño de los equipos, la selección de una alternativa para el proceso, etc. *Scenna et al., (1999)*

La utilización de programas de simulación permite ensayar cambios que se deseen introducir a un proceso ya existente, sin necesidad de realizar corridas de prueba en la planta industrial real. Esto ahorra tiempo de productividad y los ensayos en el simulador son de menor costo, pudiendo realizarse un gran número de pruebas. Además los perfiles de concentración de reactantes y productos y de temperatura en el interior de los reactores pueden visualizarse por medio de estas técnicas; en general estas variaciones son difíciles y muchas veces imposibles de medir en plantas industriales. *(Arteaga, 2006)*

En general las ventajas del uso de las herramientas apropiadas de la simulación en el desarrollo de procesos son: *(Herbet, 2005)*

1. Mejor entendimiento de los procesos (incluyendo los aspectos de seguridad)
2. Ahorro de tiempo.
3. Incremento del factor de escalado.
4. Reducción de los costos debido a menor número de pruebas a escala piloto.
5. Optimización de los procesos de control.

Hoy el término de Simulación tiene una amplia gama de interpretaciones; matemáticamente la simulación se puede dividir en dos grandes grupos. Los procesos estacionarios y dinámicos.

La simulación en estado estacionario y la simulación en estado dinámico, ambas se enmarcan dentro de la simulación cuantitativa. La simulación cuantitativa, es aquella que describe numéricamente el comportamiento de un proceso, a través de un modelo matemático del mismo. Para ello se procede a la resolución de los balances

de materia, energía y cantidad de movimiento, junto a las ecuaciones de restricción que imponen aspectos funcionales y operacionales del sistema.

La solución de los balances en los sistemas estacionarios no involucra la variable temporal, todo lo contrario al sistema dinámico donde se tiene una dependencia total con el tiempo, en este caso, el modelo matemático estará constituido por un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias cuya variable diferencial es el tiempo.

Para los reactores con comportamiento de Flujo Pistón las propiedades varían con la longitud del equipo, por lo que en la simulación de este proceso deben emplearse los simuladores en estado estacionario.

Existen numerosos programas para tratar con los problemas de los diagramas de flujo, los cuales están disponibles en las universidades, industria, etc. (Ver Tabla 1.4 y 1.5) (Herbet, 2005)

**Tabla 1.4** Programas de Simulación para Sistemas Estacionarios.

Nombre	Referencia
ASPEN PLUS	Aspen Technology Inc. Combridge (MA). USA
CHEMASIN	BASF AG Ludwigshafen, Germany
CHEMCAD	Chemstations Gmbh Engeneering Software www.chemstations.de [Chemcad 1996]
DESING II	Chemshare.
FLOWPACK	ICI
HYSYS	HYPROTECH Dusseldorf, Germany www.sofware.aeat.com
VTPLAN (CONTI)	BAYER AG Leverkusen, Germany
PROCESS	Simulation Science Inc.
Pro / II	Fullerton (CA), USA

**Tabla 1.5** Programas de Simulación para Sistemas Dinámicos.

Nombre	Referencia
CHEMAD YN	BASF AG Ludwigshafen, Germany
DIVA	Prof. Gilles Stuttgart University
SIMUSOLV	DOW Company Midland (MI), USA
ASPEN Custon Model.	Prosys Tehcnology Ltd.

Cuando se desarrolla una simulación ya sea de un equipo individual o del proceso en general, se recomienda seguir la siguiente metodología: (*Herbet, 2005*)

Formulación de la tarea o problema.

1. Selección del Software
2. Selección del Hardware
3. Entrar la información esencial.
  - a. Trazar el diagrama de flujo
  - b. Seleccionar los componentes Químicos.
  - c. Selección de los modelos termodinámicos.
  - d. Datos de las mezclas binarias.
  - e. Datos fisicoquímicos de las sustancias puras.
  - f. Especificar las corrientes.
  - g. Especificación de las operaciones unitarias (unidades).
  - h. Unión entre las corrientes y unidades.

Los simuladores de procesos estacionarios pueden dividirse en los siguientes tipos:

- Simuladores globales u orientados a ecuaciones

- Simuladores secuenciales modulares

En los simuladores modulares secuenciales, el método de cálculo se programa como una estrategia de diagrama de simulación. Esto trae como consecuencia las siguientes ventajas y desventajas: (*Herbet, 2005*)

Ventajas.

1. Se pueden preparar grandes diagramas de flujo debido a que las unidades son calculadas de forma individual.
2. La simulación puede ser comprendida por ingenieros "no especialistas en simulación".
3. Métodos de convergencia robustos (Sustitución Directa, Wegstein, etc.)
4. La información ingresada por el usuario (relacionable con equipos o corrientes) resulta fácilmente chequeable e interpretable.

Desventajas:

1. Problemas de convergencia en los diagramas de flujo con muchas corrientes de recirculación.
2. La convergencia tiene un comportamiento incomprensible en grandes diagramas de flujos.
3. Lento para grandes diagramas de flujo con muchas corrientes de recirculación y con especificaciones de diseño complejas.

Las operaciones unitarias individuales son calculadas sobre la base de las corrientes de salida que le preceden. La secuencia del cálculo corresponde aproximadamente con la dirección del flujo en la planta. (*Herbet, 2005*)

Simulación global u orientada a ecuaciones.

La simulación global u orientada a ecuaciones, se plantea el modelo matemático que representa al proceso construyendo un gran sistema de ecuaciones algebraicas que representa a todo el conjunto o planta a simular. De esta forma el problema se traduce en resolver un gran sistema de ecuaciones algebraicas, por lo general altamente no lineales. Como ejemplo puede citarse que en problemas típicos de simulación de columnas de destilación por métodos rigurosos el sistema de

ecuaciones puede llegar a contener más de mil variables. De ello se desprende la magnitud del sistema que represente el modelo de una planta completa típica.

Ventajas:

1. Óptima convergencia en diagramas de flujo con muchas corrientes de recirculación.
2. Comportamiento seguro en la convergencia
3. Mayor velocidad de convergencia.

Desventajas:

1. Requiere grandes espacios de almacenamiento.
2. Presenta dificultad para encontrar los errores.
3. Es necesario especificar valores iniciales.
4. A mayor complejidad, menor confiabilidad en los resultados y más problemas de convergencia (soluciones sin sentido físico).
5. Más difícil de usar por "no especialistas".

Teniendo en cuenta las características de estos dos tipos de simuladores, analizando las ventajas y desventajas que ambos presentan, tomando en consideración que el proceso de purificación de hidrógeno empleando las etapas de reacción química WGS y COPROX no se caracteriza por formar grandes diagramas de flujos con muchas corrientes de recirculación, pues la mejor alternativa es emplear un simulador modular secuencial.

## **1.8 Conclusiones Parciales.**

1. El hidrógeno es un portador energético con grandes potencialidades para la generación a cualquier escala por medio de celdas combustibles.
2. La purificación de hidrógeno, empleando las reacciones de WGS y COPROX es el proceso con mayores posibilidades de obtener un hidrógeno de calidad en comparación con las demás variantes.
3. Existe mucha incertidumbre alrededor de los mecanismos cinéticos por los cuales ocurren los procesos de WGS y COPROX, sin embargo se cuenta con expresiones cinéticas de calidad para obtener un diseño robusto de dichos equipos.
4. El empleo de reactores de cama fija es la variante técnica de mayor potencial para desarrollar el proceso, siempre y cuando se cuente con un modelo cinético de calidad.
5. El desarrollo del proceso debe concebir el empleo de métodos de modelación y simulación que permitan evaluar el sistema de forma integral.

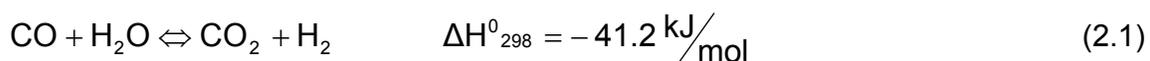
## **Introducción al Capítulo II**

En el presente capítulo se describen de forma detallada los procedimientos empleados para diseñar un sistema de purificación de gas de síntesis obtenido por el reformado húmedo de Bioetanol. Además se lleva a cabo la simulación estacionaria de una planta prototipo (caso base) empleando técnicas de simulación modular secuencial.

Son considerados los aspectos de la transferencia de calor y masa; en conjunto con las ecuaciones y fundamentos de la ingeniería de las reacciones químicas en las etapas de purificación catalítica y son evaluadas alternativas de operación y diseño con el objetivo de estudiar a profundidad el problema abordado.

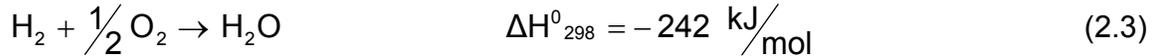
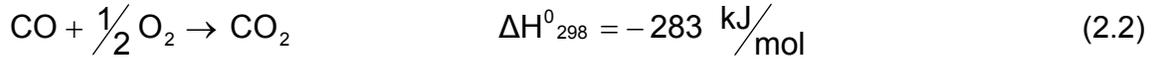
### **2.1 Descripción del Proceso**

El gas de síntesis compuesto por H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O, proveniente de la reformación de etanol con vapor a una temperatura de 773K y una presión de 1atm; primeramente pasa por una etapa de compresión isentrópica para elevar su presión hasta 3atm (condición de trabajo del reactor WGS), producto de las condiciones de operación se eleva su temperatura hasta 1053K por lo que el gas comprimido es sometido a un enfriamiento hasta 473K, quedando acondicionado para pasar a la primera sección de purificación en el reactor WGS de baja temperatura, en el mismo ocurre la reacción 2.1 en condiciones adiabáticas empleando como catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Producto de las características moderadamente exotérmicas de la reacción y la caída de presión en la cama catalítica el efluente de este reactor sale a 504K y 2.9 atm de presión aproximadamente. Posteriormente este gas es mezclado con aire (efluente de la primera etapa de enfriamiento) y enfriado hasta 421K para que se desarrolle la reacción de oxidación del monóxido de carbono (segunda sección de purificación) con la cual se logra reducir la concentración de CO a valores aceptables por la pila PEM, aproximadamente a 20 ppm.

En teoría las reacciones que deben ocurrir en la segunda purificación son las siguientes:



Sin embargo como se destacó anteriormente cuando se está en presencia de un gas de síntesis rico en H<sub>2</sub>O puede producirse la reacción de conversión de agua (WGSR).

La descripción anterior se representa gráficamente en el Anexo 1.

### 2.1.1 Corriente de alimentación. Composición y condiciones.

La composición del gas de síntesis producido por reformado de Bioetanol, según lo reportado por Santos, A. (2006), se corresponde con los datos reportados en la

**Tabla 2.1:**

**Tabla 2.1.** Composición aproximada del gas de síntesis.

Compuesto	Valor	U/M
H <sub>2</sub>	30 - 45	%
CH <sub>4</sub>	2 - 6	%
H <sub>2</sub> O	39 - 48	%
CO	2 - 8	%
CO <sub>2</sub>	7 - 12	%

En el presente trabajo se utiliza como referencia una corriente de reformado producida a partir de Bioetanol a 773K y presión atmosférica; cuya composición es reportada por Arteaga, (2006) y mostrada en la Tabla 2.2:

**Tabla 2.2.** Características del Gas de síntesis. Tomado de Arteaga, (2006)

Compuesto	Valor	U/M
H <sub>2</sub>	0.337	%

CH <sub>4</sub>	0.061	%
H <sub>2</sub> O	0.47	%
CO	0.028	%
CO <sub>2</sub>	10.4	%
Presión	101.325	Kpa
Temperatura	773	K

## **2.2 Diseño de las etapas de purificación catalítica.**

El diseño de un reactor para procesos químicos es un proceso complejo que involucra todos los fenómenos físicos y químicos de la reacción en sí. De aquí que a lo largo de la historia se ha desarrollado una amplia gama de métodos, mediante los cuales se pueden diseñar estos aparatos (*Missen, (2003), Nauman, (2002) y Schmidt (1998)*).

En general se conocen varios métodos para diseñar de forma efectiva un reactor químico, sin embargo las principales formas en que se lleva a cabo es por medio de escalado o modelación matemática basada en los fenómenos de transporte, estando la primera variante limitada a la necesidad de un gran número de datos de laboratorio que permitan ir aumentando las dimensiones del equipo (*Green y Perry, 1999, Smith, 1991, y Fontes, (2003)*). Cuando se utilizan técnicas de modelación y simulación acopladas a datos de laboratorio se logra un procedimiento mucho más rápido y que tiene grandes ventajas en la validación de las ecuaciones desarrolladas. *Arteaga et al., (2007)*.

Para llegar al diseño del reactor más adecuado a una finalidad concreta, es necesario:

- 1.) Poder predecir la respuesta del sistema reaccionante a los cambios en las condiciones de operación (como cambian las velocidades y conversiones en equilibrio con la temperatura y la presión)

2.) Comparar los resultados de diseños diferentes (funcionamiento adiabático frente al isotérmico, reactor simple frente a reactor múltiple, sistema de flujo frente a sistema discontinuo)

3.) Estimar la economía de las distintas alternativas.

Solo entonces podemos estar seguros de que llegaremos al diseño más adecuado para el fin propuesto. *Levenspiel O. (1999)*

### **2.2.1 Esquema de reacción y patrón cinético. Etapas de WGS y COPROX.**

#### **Reacción de WGS:**

La reacción de WGS es muy empleada en la purificación de gases de reformado con el objetivo de incrementar el rendimiento a hidrógeno y reducir el contenido de CO en la corriente gaseosa, pues este compuesto resulta en un veneno para catalizadores que comúnmente se emplean en procesos de síntesis empleados aguas abajo (amoníaco y deshidrogenación) y en la generación de electricidad empleando celdas de combustible de membrana polimérica.

El proceso fundamentalmente se lleva a cabo en reactores de cama fija en operación adiabática. Como se destacó en el Capítulo 1 del presente proyecto cuando el contenido de CO en el reformado no rebasa el 3%(mol/mol) una sola etapa de WGS operando a temperatura moderada puede resolver el problema. *Laborde et al., (2006)*.

Por otra parte los mecanismos y las expresiones cinéticas empleadas para describir la WGS son variados y dependen mucho de las condiciones de operación y las formulaciones catalíticas empleadas. La expresión cinética desarrollada por *Choi et al. (2004)* representa de forma adecuada la operación para un amplio rango de temperaturas (393-523K) sobre catalizadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabla 2.3).

#### **Reacción de COPROX:**

En la oxidación selectiva del monóxido de carbono ocurren dos reacciones de oxidación fundamentales. Sin embargo cuando se estudia el proceso de oxidación selectiva para corrientes de reformado de Bioetanol debe considerarse que en las mismas además de H<sub>2</sub> y CO hay presentes cantidades considerables de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> por lo que si se quiere analizar de forma detallada el proceso desde el punto de

vista cinético debe añadirse otra reacción al esquema general (WGSR). En este sentido el trabajo publicado por *Choi et al. (2004)* es muy profundo y toma en consideración aspectos tales como el contenido de agua e hidrógeno en la efectividad del proceso, la relación O<sub>2</sub>/CO en la alimentación y la temperatura de operación por lo que es tomado como referencia para resolver los problemas de diseño vinculados a esta etapa (Tabla 2.3).

**Tabla 2.3.** Datos generales sobre las etapas de purificación.

Etapa	Operación	Catalizador	Reacciones	Exp. Cinética
WGS	Adiabático T=472K P=3atm	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO + H <sub>2</sub> O ↔ CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	r <sub>CO</sub> =kP <sub>CO</sub> P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (1-β)
COPROX	Isotérmico T=421K P=2atm	Pt-Fe/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO + 1/2O <sub>2</sub> ↔ CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> O CO + H <sub>2</sub> O ↔ CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> =k <sub>1</sub> P <sub>O</sub> <sup>0.5</sup> P <sub>CO</sub> <sup>-0.1</sup> r <sub>2</sub> =k <sub>2</sub> P <sub>O</sub> <sup>0.5</sup> r <sub>3</sub> =k <sub>3</sub> P <sub>CO</sub> P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (1-β)
Notas: $\beta = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O} K_{eq}}$				

### 2.3 Modelo matemático de los reactores

El establecimiento del modelo cinético de la purificación de hidrógeno mediante las reacciones de WGS Y COPROX es a penas el paso inicial en el diseño de la etapa. El diseño del aparato parte de los principios fundamentales de la ingeniería de las reacciones químicas aplicados a reactores de lecho fijo (*Green y Perry, 1999* y *Smith, 1991*). En el presente trabajo el comportamiento de los reactores de WGS y COPROX se aproxima al modelo de flujo en pistón ajustando para ello los parámetros constructivos (Lr/Dp>50 y Dt/Dp>10), verificando módulo de dispersión (D/uL → 0) y resolviendo los balances de masa, energía y momentum en todo el entorno de modelación por medio de la integración de las ecuaciones fundamentales (BM, BE, BC) (*Parisi, (2003)* y (*Lucas, K. 1962*)).

#### Balance de Masa. (BM)

$$\frac{dn(z,j)}{dz} = A_t(1-\epsilon) \sum_i \alpha(j,i) \cdot r(z,i) \quad (2.4)$$

Siendo:

j: Especies químicas.

i: Reacción química.

Balance de Energía. (BE)

El balance de energía fué resuelto en conjunto con el balance de masa integrando las siguientes expresiones:

Por el Interior de los Tubos:

$$\frac{dT_m(z)}{dz} = \frac{A_t}{G_m \cdot C_{p_m}} \cdot \left[ \frac{4U_t}{D_{to}} (T_{tw}(z) - T_m(z)) - (1 - \epsilon) \sum_i \alpha(j,i) \cdot r(i) \cdot \Delta H_r(i) \right] \quad (2.5)$$

Por el Interior de la Coraza:

$$\frac{dT_g(z)}{dz} = \frac{A_s}{G_g \cdot C_{p_g} (D_s^2 - D_{to}^2)} \left[ 4U_t \cdot N_{tub} \cdot D_{to} \cdot (T_g(z) - T_m(z)) + 4U_s \cdot D_s \cdot (T_g(z) - T_a) \right] \quad (2.6)$$

Estas ecuaciones fueron resueltas de forma detallada en conjunto con la ecuación del coeficiente global de transferencia de calor (*ec. 11-2. Green y Perry, 1999*).

El modelo incluye también la variación de las propiedades: calor específico de la mezcla de gases, viscosidad y conductividad térmica efectiva con la composición y la temperatura a través de la cama.

Caída de Presión en la Cama (BC)

La operabilidad de los reactores de cama fija está muy restringida por las limitaciones de pérdidas de carga, dichas pérdidas son cuantificadas por la ecuación de Ergun modificada para procesos de transporte y reacción heterogénea en lechos fijos (*Walas, 1990*), considerando estos criterios se realiza el estudio de carga por medio de la siguiente expresión:

$$\frac{dP(z)}{dz} = - \frac{G_m^2}{\rho_m \cdot A_t^2 \cdot D_p} \cdot \left( \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^3} \right) \cdot \left[ 1.75 + 4.2 \cdot Re^{0.833} \cdot \frac{1 - \epsilon}{Re} \right] \cdot \frac{1}{1013250.1} \quad (2.7)$$

Empleando las ecuaciones deducidas con anterioridad y las técnicas de simulación computacional para procesos químicos, se puede analizar detalladamente la

purificación del hidrógeno empleando dos reactores catalíticos de cama fija. El procedimiento utilizado en el presente trabajo integra las ecuaciones de diseño fundamentales con las expresiones cinéticas del proceso, logrando un modelo muy robusto capaz de tomar cuenta de todos los efectos operacionales que inciden sobre la reacción química y los fenómenos que la acompañan.

## 2.4 Resultados y Discusión

Para efectuar el diseño y la elección de la mejor variante de reactor, se efectúa un proceso de evaluación de alternativas en cuanto a los parámetros fundamentales de diseño para el equipo en cuestión, a través de una simulación computacional Tabla 2.4.

**Tabla 2.4.** Rango de estudio para las variables de diseño

Variable	Rango	UM
Dt	$3.81 \times 10^{-2} - 7.62 \times 10^{-2}$	m
Dp	$1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3}$	m
X <sub>CO<sub>WGS</sub></sub> (%)	>90	%
X <sub>CO<sub>COPROX</sub></sub> (%)	>98	%
T <sub>WGS</sub> (K)	453 - 523	K
T <sub>COPROX</sub> (K)	373 - 473	K
ΔP	$\frac{(P_{in} - P_{out})}{P_{in}} \leq 0.3$	atm

### 2.4.1 Influencia del número de tubos. Reactor WGS y COPROX.

La variación en el número de tubos en los reactores es un factor que afecta ostensiblemente el comportamiento hidráulico del equipo, aspecto este que se refleja claramente si se analizan los datos de caída de presión referidos en la Fig. 2.1 (Ver detalles en tablas de los Anexos 2 y 3). La redistribución de un mismo flujo en un número mayor de conductos (manteniendo constante el tiempo espacial) conduce a la disminución drástica de la caída de presión, sin embargo esto puede ir en detrimento del establecimiento del patrón de flujo en pistón (Ver Tablas 2.5 y 2.6). Las alternativas de emplear 50 o 40 tubos resultan ser atractivas en el caso del reactor WGSR, únicamente se encuentran diferencias de poca importancia en la caída de presión y en el módulo de dispersión. Si consideramos que los cambios

efectuados son meramente estructurales, por lo que el costo material permanece prácticamente inalterable, se puede concluir en que el empleo de 40 tubos de 0.60m de longitud pudiera ser una variante atractiva para desarrollar el proceso de WGSR un caso similar se muestra para el reactor COPROX (Véase la Fig. 2.1) entre las alternativas de 30 y 40 tubos las diferencias resultan ser competitivas en cuanto a funcionalidad por lo que la alternativa de 30 tubos de 0.42m de longitud se emplea en el análisis.

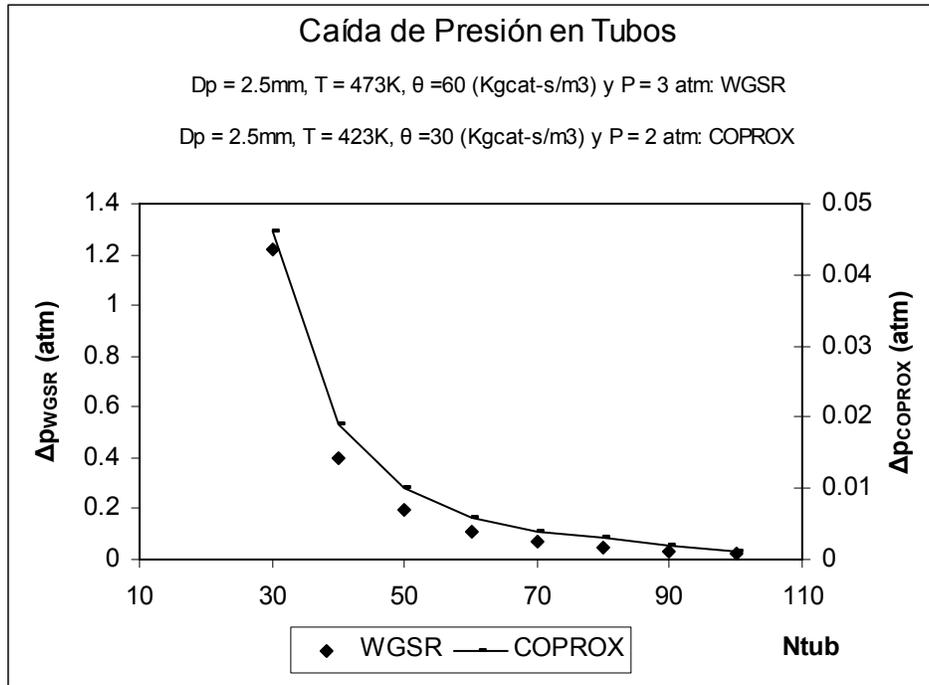


Figura 2.1. Influencia del número de tubos. WGSR y COPROX

Tabla 2.5. Criterios de flujo en pistón. WGSR

Nt	Lt/Dt	Dt/Dp	D/uL <sub>1</sub>	D/uL <sub>2</sub>
30	319.88	20.32	0.001111	0.0009
40	239.92	20.32	0.001482	0.00131
50	191.92	20.32	0.001852	0.0018
60	159.92	20.32	0.002223	0.00215
70	137.08	20.32	0.002593	0.0025
80	119.96	20.32	0.002964	0.0031

90	106.6	20.32	0.003334	0.004
100	95.96	20.32	0.003678	0.0047
<b>Nota:</b> Los subíndices 1 y 2 en el modulo de dispersión se refieren a los reportes de <i>Andrigo et al. (1999)</i> y <i>Levenspiel O. (1999)</i> respectivamente.				

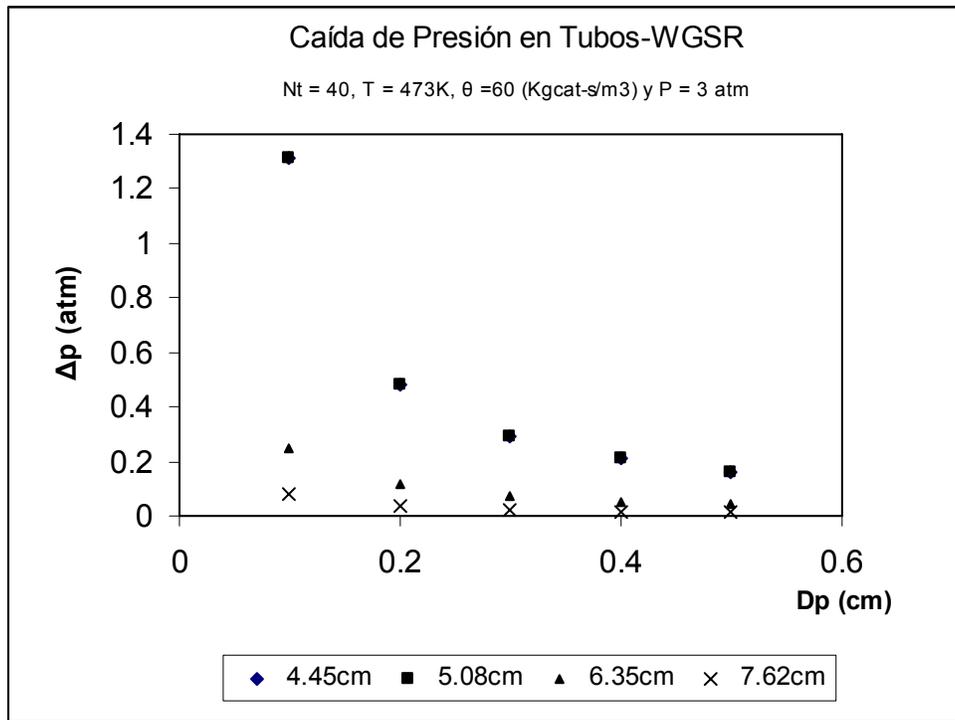
**Tabla 2.6.** Criterios de flujo en pistón. COPROX.

Nt	Lt/Dt	Dt/Dp	D/uL <sub>1</sub>	D/uL <sub>2</sub>
30	168	20.32	0.00222	0.0019
40	128	20.32	0.00295	0.0030
50	104	20.32	0.00366	0.0034
60	84	20.32	0.00438	0.0044
70	72	20.32	0.0051	0.0050
80	64	20.32	0.00581	0.0062
90	56	20.32	0.00652	0.0070
100	52	20.32	0.00722	0.0073
<b>Nota:</b> Los subíndices 1 y 2 en el modulo de dispersión se refieren a los reportes de <i>Andrigo et al. (1999)</i> y <i>Levenspiel O. (1999)</i> respectivamente.				

#### **2.4.2 Influencia del diámetro de tubos y diámetro de partículas.**

El empleo de tubos con  $D > 1.5''$  en equipos de intercambio de calor no es muy recomendable, pero sin embargo, cuando se habla de procesos de reacción química sobre camas catalíticas, en muchas ocasiones el incremento en el diámetro del tubo favorece a la distribución interna del catalizador, permite el trabajo en condiciones de caída de presión permisibles, facilita el área de intercambio de calor necesaria para los requerimientos del proceso y afecta el acercamiento al comportamiento ideal (Flujo en pistón) por lo que un estudio en este sentido bien vale la pena. Si se analizan cuidadosamente los resultados mostrados en las Figuras 2.2 y 2.3 (Ver detalles Tablas Anexo 3) se puede afirmar que la influencia del diámetro de tubos y de partículas sobre la operación del reactor es meramente hidráulica, o sea el incremento en el área de flujo (Dt) supone una menor velocidad del fluido

produciéndose de esta forma la disminución en la caída de presión en el equipo, esto afecta de forma negativa el establecimiento del patrón de flujo en pistón cuando el diámetro de tubos excede los 0.0762m condición para la cual  $D/uL > 0.01$ . En cuanto al diámetro de partículas se exhibe coincidencia total entre los reportes teóricos y los resultados obtenidos a través del modelo desarrollado. El diámetro de partículas según las consideraciones tomadas en el modelo favorece la reducción de la caída de presión, sin embargo también afecta la efectividad del proceso de reacción por lo que no deben emplearse valores extremos de esta variable, solamente son inoperables equipos que empleen partículas muy pequeñas (1 mm) distribuidas en conductos de diámetro reducido (0.0381 m). En el presente trabajo se propone utilizar un diámetro de partículas intermedio (2.5 mm) distribuidas en 40 conductos de 0.0508m para el reactor de WGS y 30 tubos de 0.0508m para el reactor de COPROX, considerando las pérdidas de carga.



**Figura 2.2.** Influencia del diámetro de tubos y partículas. WGSR.

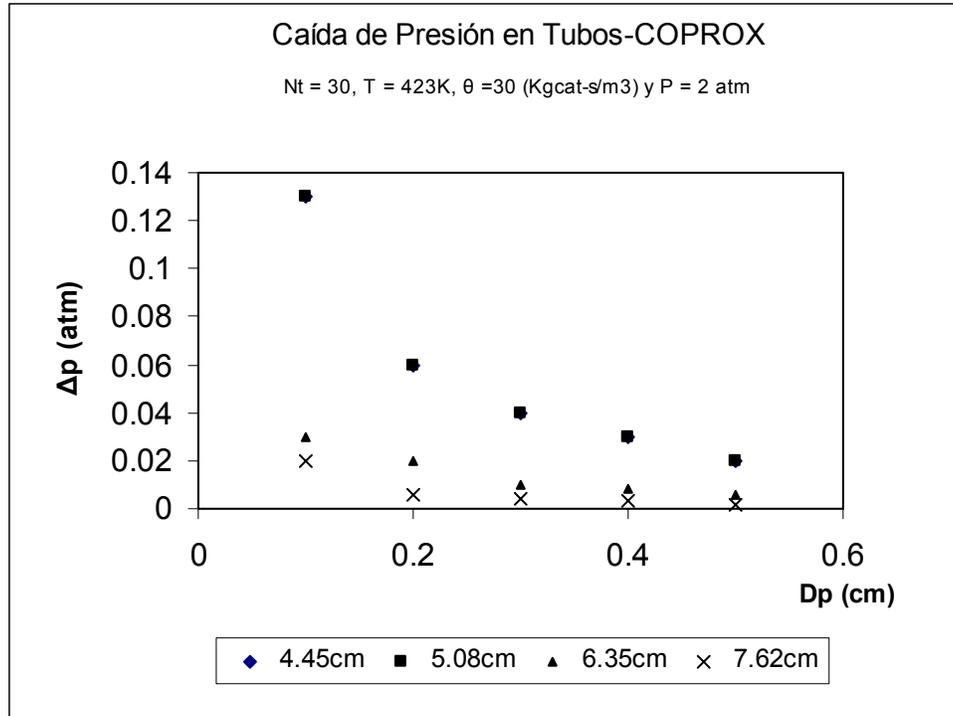


Figura 2.3. Influencia del diámetro de tubos y partículas. COPROX.

### 2.4.3 Conclusiones del diseño.

Tomando en consideración las aproximaciones realizadas para el diseño y los resultados obtenidos de la evaluación de alternativas se proponen dos reactores para realizar la purificación catalítica de la corriente de reformado descrita en el acápite 2.2 (Ver Tabla 2.7), estos prototipos son empleados en la simulación del proceso con vistas a evaluar alternativas de operación considerando la interacción entre todas las etapas del proceso.

Tabla 2.7. Parámetros fundamentales de diseño.

Parámetros	Símbolo	UM	WGSR	COPROX
Longitud	Lt	m	0.60	0.42
Diámetro de Tubo	Dt	cm	5.08	5.08
Diámetro de partícula	Dp	cm	0.25	0.25
Temperatura	T	K	473	421

Presión	P	Atm	3	2
Numero de Tubos	Nt	---	40	30
Área de Transf. calor	Atc	m <sup>2</sup>	4.86	2.55
Volumen total del Reactor	Vtr	Lts	48.63	26.12

## **2.5 Diseño del equipamiento auxiliar**

Como se destacó en el epígrafe 2.1 el proceso de purificación de hidrógeno involucra varias etapas intermedias de acondicionamiento con el objetivo de alcanzar las condiciones de operación adecuadas para lograr el funcionamiento del sistema sobre especificaciones. En los subsiguientes epígrafes se muestran los procedimientos empleados para dimensionar el equipamiento auxiliar.

### **2.5.1 Equipos de enfriamiento.**

Aspen Hetrán es un programa para el diseño térmico, chequeo y simulación de intercambiadores de calor de tubo y coraza, el mismo está soportado sobre el software profesional Aspen B-JAC 11.1 adjunto a los módulos de diseño del Aspen Plus 11.1. El mismo está en concordancia con las normas internacionales empleadas en todas las aplicaciones industriales de intercambiadores de calor, incluyendo la mayoría de las combinaciones de fluidos incluso que involucren cambio de fase. En modo de diseño el software Aspen Hetrán realiza una optimización del diseño para satisfacer las condiciones del proceso dentro de los límites establecidos de caída de presión, velocidad permisible, diámetro de coraza, longitud de tubos entre otras restricciones especificadas por el usuario. Las alternativas evaluadas en cada camino de optimización se brindan de forma alternativa lo que facilita el análisis de los resultados. El proceso de diseño puede refinarse analizando los resultados tras resolver cada caso y eliminar los mensajes de incongruencia emitidos por el programa.

### **2.5.2 Métodos de diseño para equipos de enfriamiento.**

En modo de diseño el programa realiza evaluaciones de alternativas con el objetivo de encontrar el óptimo equipo, sin embargo el usuario debe proveer los límites de trabajo y realizar cambios posibles en los parámetros de construcción de modo que el óptimo real pueda alcanzarse:

La búsqueda del diseño se corresponde con la optimización multi-objetivo por lo que debe satisfacer las siguientes restricciones:

- Suficiente área de transferencia
- Caída de presión y velocidades dentro de los límites permisibles
- Tamaño físico dentro de límites aceptables
- Práctica construcción y adecuado mecánicamente

Además se realiza un estimado del costo del equipo y en la mayoría de los casos un análisis de vibraciones, sin embargo estos elementos no afectan la optimización.

A continuación se destacan los parámetros que se optimizan automáticamente:

- Diámetro de coraza
- Espaciado entre baffles
- Longitud de tubo
- Número de tubos
- Intercambiadores en serie o paralelo
- Pases por tubo

Los demás datos deben ser brindados a través del buen juicio del ingeniero (tipo de coraza, orientación, etc).

### **2.5.3 Resultados y discusión. Enfriadores.**

Las condiciones de trabajo para los equipos de enfriamiento diseñado se resumen en la Tabla 2.8. Se realizaron ajustes en las dimensiones de los equipos para compensar los problemas acústicos de operación y proveer el intercambio térmico para obtener las condiciones especificadas.

El diseño detallado puede verse en los Anexo (4 y 5) donde se muestra el esquema constructivo de los equipos así como la hoja de norma para su pedido, un resumen de estas características se muestra en las Tablas 2.8 – 2.9.

**Tabla 2.8.** Condiciones de diseño. Enfriadores de Gas.

Parámetro	UM	Intercambiador 1		Intercambiador 2	
		Caliente	Frío	Caliente	Frío
Fluido	---				
Flujo	kg/s	0.15367	0.9278	0.1539	0.1556
Temperatura de alimentación	K	1052.9	298.15	503.92	298.15
Presión de Trabajo	atm	3	1	2.386	1
Calor Intercambiado	kW	219.72		28.702	

**Tabla 2.9.** Características de los enfriadores

Parámetro	UM	Intercambiador 1	Intercambiador 2
Diámetro de Coraza	m	0.508	0.3239
Long. De Tubo	m	2.3	2
Caída de Presión. C	atm	0.107	0.049
Caída de Presión. T	atm	0.007	0.006
Espaciado baffles	m	0.0921	0.1365
Numero baffles	---	20	10
Pases por Tubo	---	1	1
Número de tubos	---	80	61
Precio	Dólar(US)	24490	10280
RhoV2 Problema		no	no
Problemas Acústicos		no	no

**2.5.4 Transporte y compresión de fluidos.**

En el sistema analizado se manejan fluidos compresibles, por lo que el balance de energía mecánico efectuado toma en consideración este aspecto a fin de definir las características del equipo de impulsión que debe colocarse a la entrada de los reactores WGSR y COPROX para los cuales deben garantizarse presiones de

alimentación de 3 atm y 2 atm respectivamente. Para desarrollar la operación se propone utilizar equipos de flujo continuo.

### **2.5.5 Compresores de flujo continuo.**

Para seleccionar compresores debe tomarse en consideración toda la experiencia que se tenga al respecto y considerar los criterios de expertos pues son equipos muy importantes en los procesos y muy sensibles. Los compresores continuos o de flujo son ampliamente empleados en la industria química y del petróleo en específico. Estos son mucho más compactos y producen menos vibraciones que su contraparte los llamados compresores de desplazamiento positivo. Se clasifican en dos tipos:

a) Compresores axiales

b) Compresores centrífugos

Los compresores centrífugos son empleados para grandes relaciones de compresión y pequeños flujos, mientras que los compresores axiales se emplean en el caso opuesto. La relación de presiones en estos puede variar ampliamente y para un compresor de procesos de una sola etapa puede ser de 1.2:1, en la industria petroquímica pueden encontrarse compresores hasta de 9 etapas, en muchas ocasiones se emplea enfriamiento intermedio para disminuir el consumo de energía para la compresión entre etapas. La mayoría de los compresores en la industria petroquímica trabajan con velocidades desde 9000-15000 rpm. En la Tabla 2.10 se resumen las condiciones de trabajo y las alternativas a emplear en las etapas de compresión.

**Tabla 2.10.** Aspectos técnicos de las etapas de compresión.

<b>Fluido</b>	<b>Flujo (m<sup>3</sup>/s)</b>	<b>RC (atm/atm)</b>	<b>Compresor (Tipo)</b>	<b>Etapas</b>
Entrada al WGS	0.6342	3	centrifugo	3
Entrada al PROX	1.44 x 10 <sup>-3</sup>	2.4	centrifugo	2

### **2.6 Simulación de las etapas fundamentales del proceso.**

Como se ha descrito en el capítulo anterior el empleo de programas de simulación permite ensayar cambios que se deseen introducir a un proceso sin necesidad de realizar corridas de prueba en la planta industrial real (*Koleen (2002)*). Esto ahorra

tiempo de productividad y los ensayos en el simulador son de menor costo, pudiendo realizarse un gran número de pruebas.

En el presente acápite se lleva a cabo la simulación de los resultados del diseño previamente desarrollado.

El modelo empleado integra completamente las etapas sujetas a análisis y permite tener un flujo de información continuo y actualizado con el cual se puede interactuar.

Como guía de trabajo se establecen los siguientes objetivos:

1. Analizar la operación de la planta para el estado estacionario.
2. Realizar un estudio de sensibilidad de las etapas de purificación catalítica.

Se emplea el simulador modular secuencial Aspen plus 11.1 el cual permite integrar la solución de cada una de las etapas de forma detallada con las ventajas destacadas a continuación:

- 1) *Información compartida y sin fronteras.*
- 2) *Todas las aplicaciones utilizan modelos termodinámicos comunes.*
- 3) *Todas las aplicaciones emplean una misma topología de diagrama de flujo.*
- 4) *Se puede lograr integración entre la simulación y el diseño.*

#### **2.6.1 Simulación de reactores empleando Aspen 11.1**

Para modelar las etapas con reacción química se consideraron los aspectos termo-cinéticos, los problemas estructurales y de conformación del reactor. Las consideraciones generales tomadas en cuenta se exponen a continuación:

- El reactor es tubular y consiste en un banco de tubos paralelos.
- El campo de flujo se modela según un flujo en pistón ideal, lo que implica que la corriente es radialmente isotrópica (sin gradientes de masa ni energía).
- Como los reactantes fluyen en sentido de la longitud del reactor, son consumidos constantemente y habrá una variación axial en la concentración.
- La velocidad de reacción está en función de la concentración y varía axialmente (excepto para reacciones de orden cero).

- Además las expresiones cinéticas se consideran como expresiones tipo Ley de Potencia, adaptando las mismas a la forma preestablecida en el software empleado.

Estas consideraciones permiten el uso del modulo PFR de Aspen para estudiar la etapa, cuyas características se muestran a continuación:

1. Requiere de que el usuario provea la ecuación cinética para la reacción química que está tomando lugar. Además el modelo puede ser utilizado en dos modos:
  - Para determinar el volumen del reactor dada una determinada conversión.
  - Para determinar la conversión que se alcanza en un reactor de tamaño conocido.
2. Son considerados equipos de geometría cilíndrica para los cuales las condiciones varían en una sola dimensión (en la dirección del flujo). La dispersión axial se desprecia, por lo que no existen gradientes radiales de concentración, temperatura, presión y en la dirección axial no ocurre transferencia de masa por difusión. Estos reactores pueden simularse en operación adiabática, isotérmica o no adiabática - no isotérmica, para la cual la transferencia de energía ocurre a lo largo del equipo.

### **2.6.2 Condiciones analizadas en la simulación**

*Variables Independientes:* Las variables independientes tomadas en la simulación efectuada son:

- Tipo de operación [Isotérmica y Adiabática]
- Temperatura
- Presión
- Concentración de CO en la alimentación [WGSR].

El rango de análisis se muestra en la Tabla 2.11.

**Tabla 2.11.** Rango de análisis para las variables Independientes.

<b>Variable</b>	<b>WGSR</b>	<b>COPROX</b>	<b>U/M</b>
Temperatura	423 - 573	423-573	K
Presión	1 - 3	1-3	atm
Concentración de CO	2-7	-	%
Tipo de operación	Adiabática-Isotérmica	Adiabática-Isotérmica	

## **2.7 Resultados y Discusión**

### **2.7.1 Efecto de la Temperatura: Operación adiabática.**

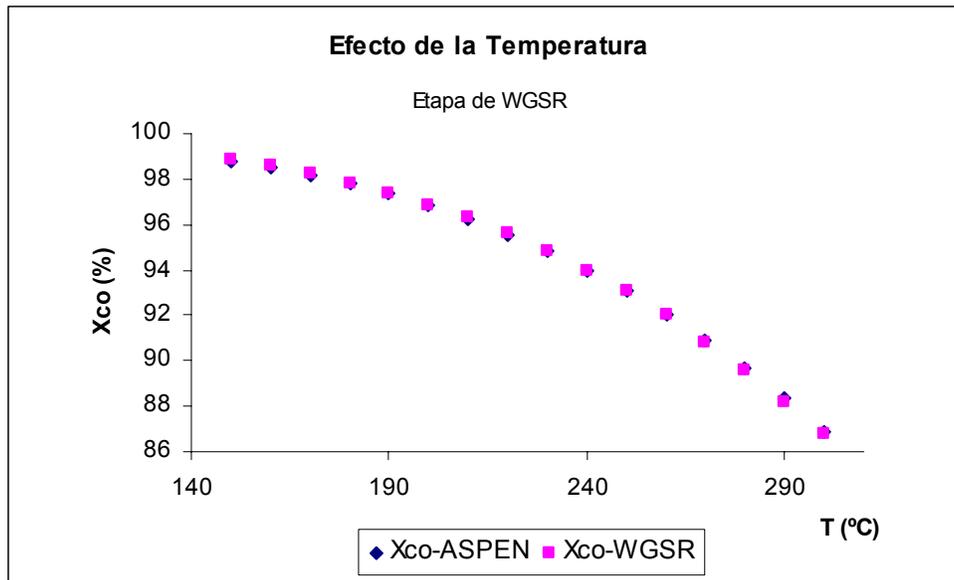
En el caso de la reacción de conversión de agua (WGSR) se realiza una validación aproximada del modelo empleado en la simulación:

Para dicha validación se asume que la reacción ocurre en estado de equilibrio y los cálculos se realizan tomando en consideración la metodología empleada en el software profesional Hysys 3.2 en el cual se toma la reacción de WGS archivada en la librería de reacciones de equilibrio. Como se puede apreciar el nivel de coincidencia entre el modelo empleado y los cálculos desarrollados asumiendo condiciones de equilibrio es muy elevado, los resultados del análisis estadístico se muestran en la Tabla 1a del Anexo 6, se empleó el software statgraphics 4.1 para comparar las dos muestras y analizar el nivel de coincidencia mediante el coeficiente de regresión entre las mismas  $R^2$  (Ver Figura 2.4), además de resumirse las características de la comparación estadística entre las dos muestras, donde se corrobora la exactitud en la predicción, ambas muestras se encuentran uniformemente distribuidas (Kolmogorov-Smirnov) por lo que la prueba t-student y F-Fisher rinden valores confiables (Tabla 1b Anexo 6).

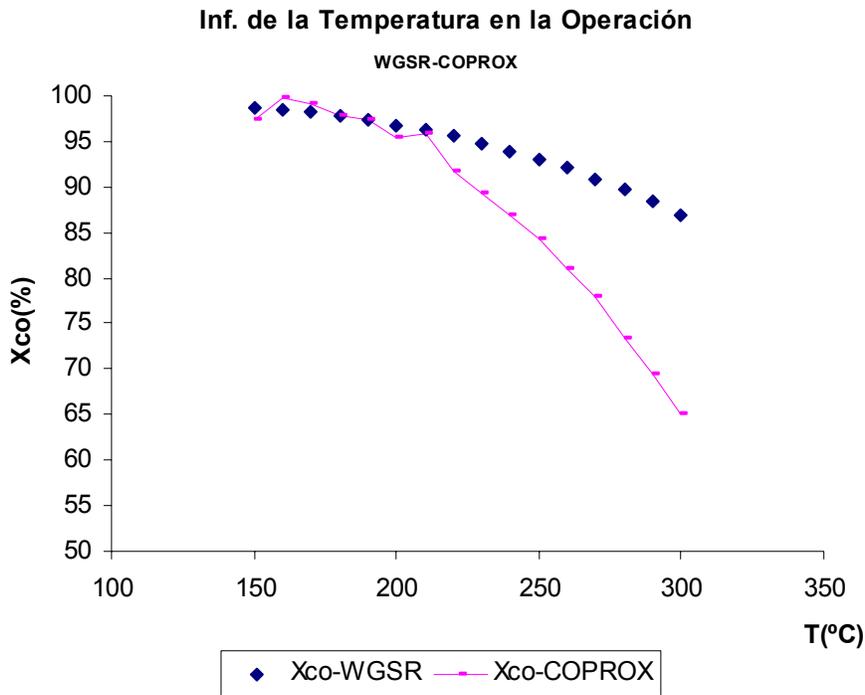
Como se puede apreciar el efecto de la temperatura en el rango estudiado es completamente negativo (Anexo 6 Tabla 2 y Fig. 2.5 ) pues esta variable provoca la elevación de la velocidad de reacción alcanzándose el estado de equilibrio

rápidamente, en muchas ocasiones esta situación suele resolverse con enfriamientos intermedios para lograr un perfil óptimo de temperatura sin embargo los niveles de conversión alcanzados entre los 473K y 523K suelen ser suficientes debido a que el refinamiento del gas requiere de una etapa posterior para la conversión total del CO; para la cual la temperatura tiene un efecto similar puesto que con su incremento la probabilidad de que se produzca la WGSR reversa es elevada y esto produce dos fenómenos que se consideran negativos:

- 1- El consumo de H<sub>2</sub> por lo que la selectividad de CO cae. (Resultados similares se refieren por *Mariño et al., (2005)* y *Wong et al (2004)*).
- 2- Caída de la conversión de CO por efecto de equilibrio de la R-WGSR.



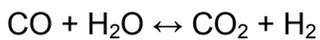
**Fig. 2.4** Influencia de la Temperatura de alimentación sobre la conversión y la temperatura a la salida del reactor.



**Fig. 2.5** Influencia de la Temperatura de alimentación en la operación de los reactores WGSR-COPROX.

### 2.7.2 Efecto de la Presión: Operación adiabática.

Si se analiza la estequiometría de la reacción de WGSR se puede apreciar que no existe variación en el número de moles entre productos y reactantes:



Considerando el principio de Lechatelier-Brown se puede explicar claramente por qué la conversión en el reactor no cambia prácticamente con la presión de trabajo en el mismo, sin embargo se considera muy favorable el trabajo a 3atm de presión pues se reduce considerablemente el flujo volumétrico de gas a tratar en el reactor y por tanto favorece la disminución de las perdidas de carga en el mismo. Un comportamiento similar se muestra para el equipo de COPROX pues el mismo se acoge al principio anteriormente descrito, sin embargo la variación total del número de moles es diferente de cero por lo que el aumento en la presión favorece levemente la formación de productos (4moles) de aquí que se produzca un ligero incremento en la conversión como resultado del aumento en la presión de trabajo.

Los resultados descritos anteriormente pueden observarse en la Fig. 2.6 y en la Tabla 1 del Anexo 7.

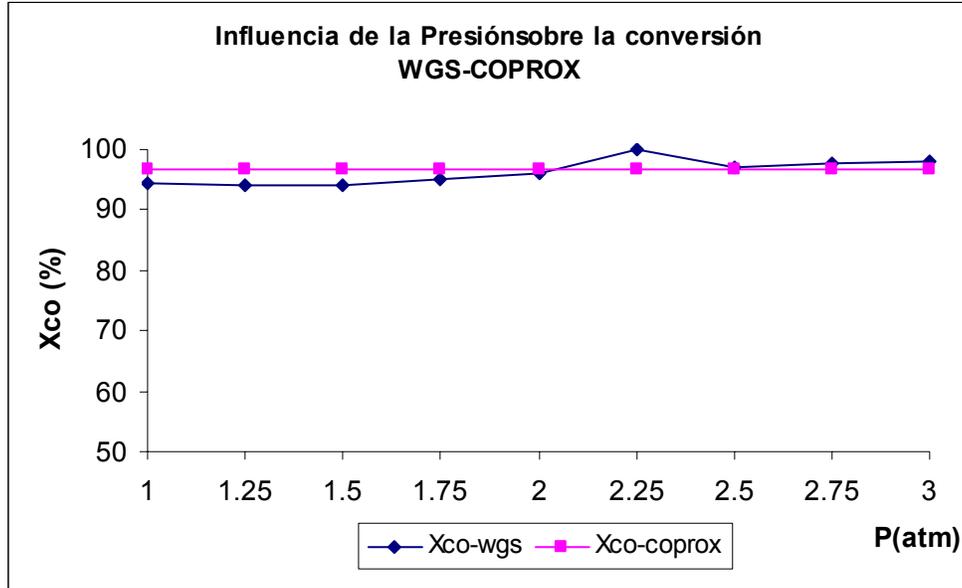
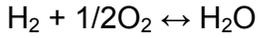
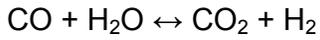


Fig. 2.6 Influencia de la Presión sobre la conversión: WGS-COPROX.

### 2.7.3 Efecto de la Concentración de CO: Reactor WGS en operación Adiabática

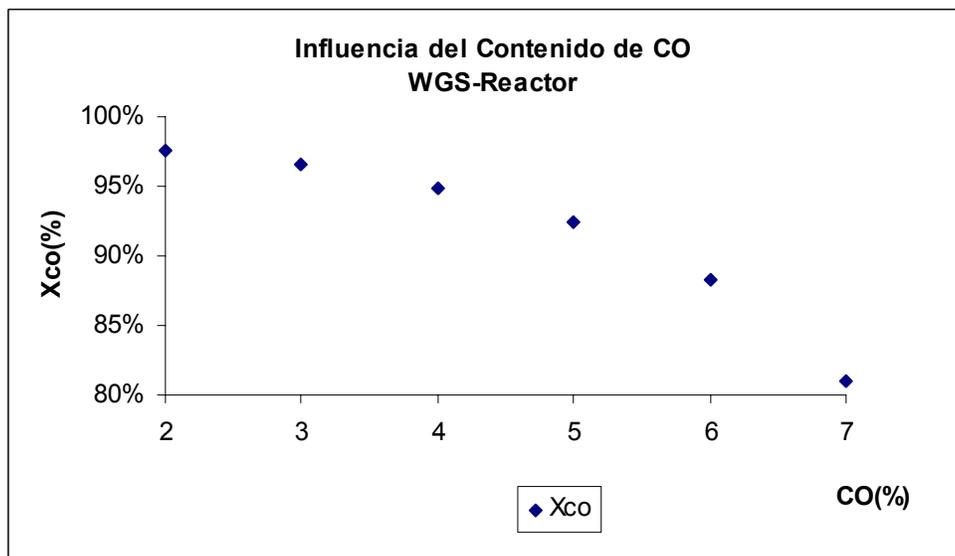
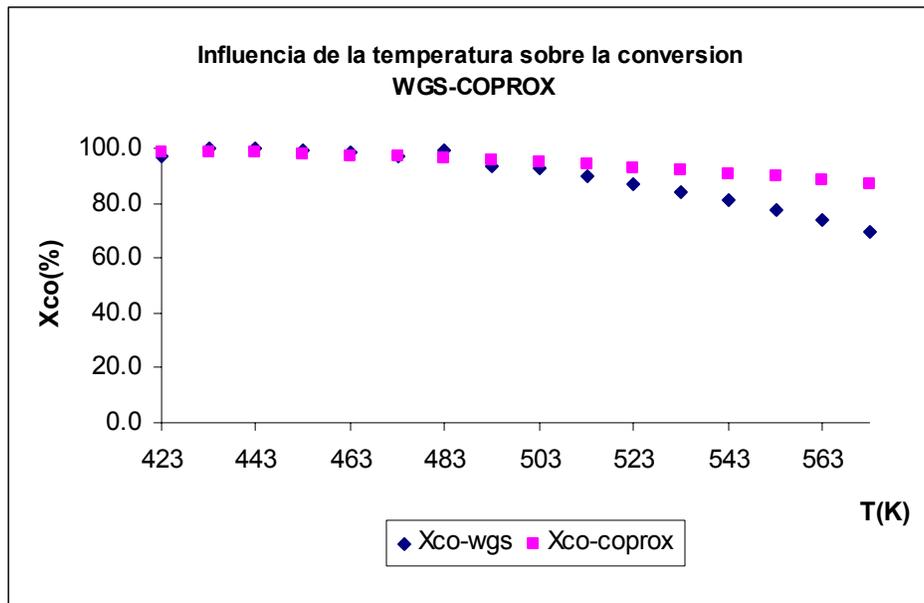


Fig. 2.7 Influencia del contenido de CO sobre la conversión en el reactor.

La concentración de CO que se alimenta a los reactores de WGSR es dependiente totalmente de la eficiencia con que se lleve a cabo la reformación del combustible primario. El estudio desarrollado en el presente trabajo (Fig. 2.7 y Tabla 1 del Anexo 8) permite afirmar que el prototipo de reactor diseñado es capaz de trabajar de forma adecuada con mezclas gaseosas que contengan entre 1 y 5% de CO de carbono, la operación a niveles superiores requerirá de una mayor conversión en la etapa de purificación posterior (COPROX).

#### 2.7.4 Efecto de la Temperatura: Operación isotérmica.



**Fig. 2.8** Influencia de la temperatura sobre la conversión en los reactores.

Como se afirmó en el primer capítulo del presente informe la operación adiabática en reactores de WGSR e isotérmica en la COPROX son consideradas las variantes más atractivas desde el punto de vista de la transferencia de calor. Considerando las limitaciones de equilibrio de la WGSR este tipo de operación debe analizarse cuidadosamente en cada diseño y en la etapa de COPROX el carácter exotérmico del sistema reaccionante debe ser controlado para evitar caídas de selectividad por oxidación de  $H_2$  pues a elevadas temperaturas la reacción de oxidación de  $H_2$  se favorece sobre el resto de las etapas involucradas. Como se muestra en la Tabla 3 del Anexo 6 cuando se opera de forma isotérmica el reactor de WGSR a 473K y presión de 3atm la conversión alcanzada es de 98.55% o sea aproximadamente un

2% mayor que en operación adiabática sin embargo se evita el empleo de agentes de enfriamiento y todo el sistema auxiliar que acompaña este servicio por lo que se puede concluir en que la operación adiabática es potencialmente una buena alternativa, un resultado similar es reportado por *Giunta, et al. (2005)*.

Para el reactor de oxidación de monóxido el efecto es similar al descrito en operación adiabática o sea el incremento de la temperatura de operación va en detrimento de la conversión en el equipo, del estudio desarrollado puede inferirse que los mejores resultados se obtienen para temperaturas de operación comprendidas entre 433K y 453K, sin embargo la operación isotérmica ayuda a garantizar la seguridad en el equipo puesto que cualquier anomalía en la cantidad de monóxido alimentado puede provocar un aumento desmedido de la temperatura y por ende las pérdidas de hidrógeno.

## **2.8 Conclusiones Parciales**

1. Se diseñan dos etapas de purificación catalítica de gas de síntesis, para producir H<sub>2</sub> de alta pureza.
2. El equipamiento auxiliar de la instalación se diseña y evalúa por medio de simulación modular secuencial.
3. Se define como mejor alternativa de operación para la WGS un reactor de cama fija en operación adiabática a una Temperatura de alimentación de 473K y 3atm de presión.
4. La operación del COPROX debe ser isotérmica a temperaturas entre 433 y 453K y una presión de alimentación entre 2.5 – 3atm.
5. El prototipo de reactor WGSR diseñado es capaz de trabajar de forma adecuada con mezclas gaseosas que contengan entre 1 y 5% de CO de carbono, la operación a niveles superiores requerirá de una mayor conversión en la etapa de purificación posterior (COPROX).

### **Introducción al Capítulo III**

En el presente capítulo se persigue evaluar cómo se comportan algunos indicadores económicos para la tecnología diseñada en el Capítulo 2 y así de esta forma tener una visión sobre el proceso y su aplicabilidad en Cuba. Se evalúan los aspectos económicos considerando criterios de valor del dinero en el tiempo (inflación), sensibilidad del periodo de pago al precio de venta del producto. El método empleado para determinar el capital total invertido se basa en el uso de indicadores referidos al costo total de adquisición del equipamiento referido por *Peter, (2003)* y *Ulrich (1990)*.

#### **3.1 Estimación de costos. Aspectos Teóricos.**

##### **3.1.1 Capital Total Invertido (CTI)**

Para la estimación del CTI *Peter, (2003)*, propone el Método C o Método del porcentaje de costo de compra de los equipos. Este método requiere del conocimiento del costo de adquisición de los equipos (CA). Los elementos incluidos en el costo total de la Planta se estiman como un por ciento del CA.

Los componentes adicionales del costo de inversión se basan en porcentajes promedios del Costo Directo de la Planta (CDP), Costo Indirecto (CI) y capital total invertido (CTI). La ecuación 6.4 de *Peter, (2003)* resume todo lo expuesto anteriormente:

$$C_n = \sum(E + f_1 \cdot E + f_2 \cdot E + \dots + f_n \cdot E) = E \cdot \sum(1 + f_1 + f_2 + \dots + f_n) \quad (3.1)$$

Donde  $f_1$ ,  $f_2$  y  $f_n$  son factores de multiplicación para costos de tuberías, eléctricos, indirectos, etcétera. Los factores empleados para realizar una estimación deben determinarse sobre la base del tipo proceso en que se trabaja, complejidad del diseño, materiales utilizados, localización de la Planta, experiencias y otros elementos que dependen del problema en cuestión. Valores promedios de estos porcentajes se presentan en la Tabla 3.1. Este tipo de estimación rinde mejores resultados cuando se aplica entre proyectos de configuración semejante y para plantas de capacidades similares, encontrándose un error del 30 al 50% aproximadamente.

**Tabla 3.1** Porcentajes para la estimación del Costo Total Invertido.

<b>Aspecto</b>	<b>Porcentaje</b>
Costo de adquisición (CA)	X
Costo de Instalación	0.47X
Instrumentación y control	0.36 X
Tuberías	0.68 X
Sistema Eléctrico	0.11 X
Facilidad de Servicios	0.7 X
Edificios	0.10 X
Jardinería	0.05 X
<b>Costos Total Directo (CTD)</b>	<b>3.6 X</b>
Ingeniería y Supervisión	0.33 X
Gastos de Construcción	0.41 X
Gastos Legales	0.04 X
Contrataciones	0.22 X
Contingencias	0.44 X
<b>Costo Total Indirecto (CT<sub>Ind</sub>)</b>	<b>1.44 X</b>
<b>Capital Fijo Invertido (CFI)</b>	<b>4.76 X</b>
<b>Capital de Trabajo (CT)</b>	<b>0.89 X</b>
<b>Capital Total Invertido (CTI)</b>	<b>5.65 X</b>

El Capital Total Invertido (CTI) es calculado como:

$$CTI = CT + CFI \tag{3.2}$$

$$CFI = CTD + CT_{Ind} \tag{3.3}$$

Los elementos destacados en la Tabla 3.3, fueron sujetos a modificaciones considerando que la planta que se pretende instalar estaría ubicada como aplicación *anexa en un complejo Fábrica de Azúcar – Destilería*, lo que permite emplear los servicios y edificaciones existentes en dicha instalación evitando inversiones adicionales por este concepto.

El costo de adquisición de los equipos de transferencia de calor y los reactores multitubos como una analogía de estos, se determinaron utilizando los modelos encontrados por *Albernas, (2005)*, basándose en los criterios planteados por *Peter, (2003)*.

### **3.1.2 Depreciación del Equipamiento**

La depreciación puede ser una función lineal: Donde se considera que la pérdida de valor que sufre un equipo o planta es constante en el tiempo y esta dada por la siguiente expresión (*Blank, (1999)*):

$$\text{Dep} = \frac{\text{Co} - \text{Cf}}{\text{Vida útil}} \quad (3.4)$$

Es muy común emplear determinado valor residual cuando se trata de equipos que se sustituyen periódicamente por lo que pueden ser empleados en otras aplicaciones de menor envergadura, de aquí que pueda asumirse determinado valor residual del aparato (valor que tiene luego de ser sustituido). En aplicaciones industriales se emplea un valor residual nulo al concluir el periodo útil de la instalación por lo que dicho criterio se tomó en el presente trabajo considerando un periodo de vida útil de 20 años.

La depreciación puede ser una función no lineal cuando se representa el costo anual de la depreciación por una anualidad tal, que al final del período de la vida útil produzca un monto igual a la depreciación del objeto.

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados de los costos de adquisición y la depreciación para todo el equipamiento empleado. La Tabla 3.3 resume los elementos tomados en consideración para determinar el Capital Total Invertido y el impacto de cada parámetro como función del costo de adquisición del equipamiento.

**Tabla 3.2.** Costo de adquisición del equipamiento.

<b>Equipo</b>	<b>Costo Original (\$)</b>	<b>Costo actual (\$)</b>	<b>Depreciación (\$/a)</b>	<b>Referencia</b>
Enfriador 1	24490.00	26770.94	3400	<i>Aspen Plus (11.1)</i>
Enfriador 2	10280.00	11237.45	200	<i>Aspen Plus (11.1)</i>
WGS	119492.73	130621.98	1224.5	<i>Arteaga (2006)</i>

COPROX	113183	123724.51	514.0	<i>Arteaga (2006)</i>
Compresor 1	68000.00	78374.52	5974.6	<i>Fig 12:30 Peter</i>
Compresor 2	4000.00	4610.27	5659.1	<i>Fig 12:30 Peter</i>
Total	339445.66	375339.67	16972.28	-

**Tabla 3.3.** Fracciones de costo empleadas en la evaluación del capital total invertido.

<b>Elemento Evaluado</b>	<b>Fracción</b>	<b>Valor</b>
Costo Total de Adquisición	1	401461.97\$
Fracción de Perdida por adquisición	0.06	24087.72\$
Subtotal	x	425549.69\$
Costo de Instalación	0.4	170219.88\$
Instrumentación y control	0.18	76598.94\$
Tuberías	0.34	144686.89\$
Sistema Eléctrico	0.11	46810.47\$
<b>Costo Total Directo</b>	<b>2.06</b>	<b>863865.87\$</b>
Ingeniería y Supervisión	0.3	127664.91\$
Gastos Legales	0.04	17021.99\$
Contrataciones	0.11	46810.47\$
Contingencias	0.22	93620.93\$
<b>Costo Total Indirecto</b>	<b>0.67</b>	<b>285118.29\$</b>
<b>Capital Fijo Invertido (CFI)</b>	<b>2.76</b>	<b>1148984.16\$</b>
Capital de Trabajo ( 15% del CFI)	0.89	378739.2\$
<b>Capital Fijo Invertido (CFI + Inf)</b>	<b>Inf. = 2%</b>	<b>1180236.53\$</b>
Capital Total Invertido	<b>3.65</b>	1527723.38\$

### 3.2 Costo Total de Producción (CTP)

La determinación del costo total de producción se basa en la metodología tradicional descrita en *Peter, (2003)*. (Ec 3.5 -3.6).

$$CTP = C_{Fab} + GG \quad (3.5)$$

$$C_{Fab} = CD + CF + Sup \quad (3.6)$$

Los elementos considerados en cada caso se exponen las Tablas (3.4-3.7).

**Tabla 3.4.** Datos adicionales para los costos de producción.

<b>Datos</b>	<b>Valor</b>	<b>U/M</b>
Precio del Gas de Síntesis	0.02	\$/m <sup>3</sup>
Flujo de Gas de Síntesis	0.634	m <sup>3</sup> /s
Tiempo de operación	8	h
Días de trabajo en el año	300	días
Salario básico del operario	9.62	\$/8h
Número de operarios	3	-----

**Tabla 3.5** Costos Directos.

<b>Aspecto</b>	<b>%</b>	<b>Costo (\$/a)</b>
Materia prima	---	109600
Mano obra	---	8712
Utilidades	----	35614.08
Mantenimiento	2 % CTI	23604.73
Requerimientos del Proceso	0.5 % CTI	118.0237
Total	---	177648.8

**Tabla 3.6** Cargos fijos

<b>Aspecto</b>	<b>%</b>	<b>Costo (\$/a)</b>
Depreciación	Lineal	16972.28
Tasas	2% CFI	23604.73
Impuestos	1% CFI	0
Seguro	0.4 % CFI	11802.37
Total	---	52379.38

**Tabla 3.7** Gastos Generales.

Aspecto	%	Costo (\$/a)
Administración.	2 % CTP	6463.35
Distribución y venta	2 % CTP	0
Investigación y Desarrollo	2 % CTP	9281.30
Total	---	15744.64

**Tabla 3.8** Resultados del análisis del CTP.

Aspecto	Valor (\$/a)
Costos Directos	177648.8
Cargos Fijos	52379.38
Gastos Generales	15744.64
Costo Total de Producción	245772.82

### 3.3 Valor de la Producción y Ganancia

Para estimar el valor de la producción, y la ganancia unitaria deben considerarse elementos del costo y el mercado tales como: Costo de producción, precio de venta del producto y subproductos generados, volumen de producción etc.

$$VP = P_{H_2} \times Q_{H_2} \quad (3.7)$$

$$G = VP - CTP \quad (3.8)$$

$$P = \frac{CTI}{G} \quad (3.9)$$

$$\%R = \frac{G}{CTI} \times 100 \quad (3.10)$$

**Tabla 3.9** Datos y Resultados fundamentales.

Aspecto		U/M	Ref.
Precio de venta del H <sub>2</sub>	0.62	\$/m <sup>3</sup>	Mark et al.,(2005)
Producción Anual de H <sub>2</sub>	1287360	m <sup>3</sup> /a	---
Valor de la producción	797936.63	\$	
Ganancia	552163.81	\$	

Periodo de Pago	2.13	años	
% Retorno	20.2	%	

**3.4 Cálculo de Indicadores dinámicos económicos.**

El cálculo de los indicadores dinámicos VAN (Valor actual neto) y TIR se realizó con la ayuda del *Microsoft Excel*. De esta forma se comprueba si es efectiva la inversión propuesta.

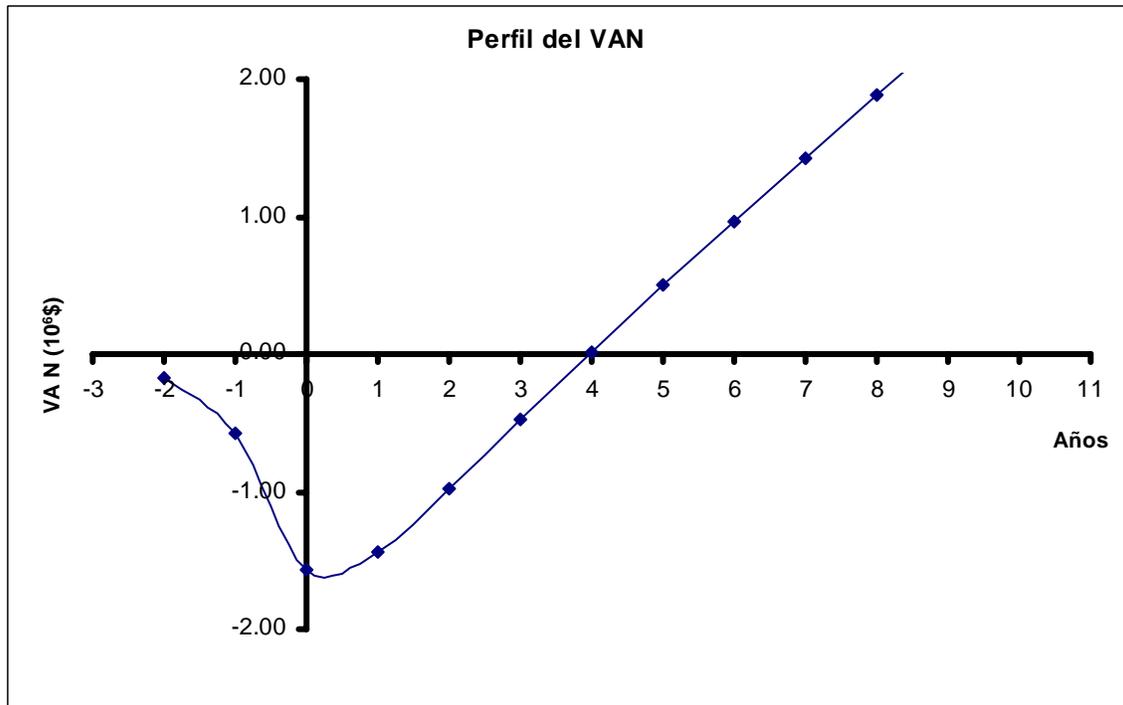
$$VAN = \frac{\sum FC}{(1+i)^n} \tag{3.11}$$

Donde FC es el flujo de caja (\$), i es la tasa de actualización y n es el año en cuestión.

La tasa de actualización se tomó por defecto como un 12% y se encontraron los siguientes resultados para un periodo de vida útil de 10 años:

VAN = 874,733.64\$ (0.875MM\$).

Perfil del VAN



**Figura 3.1.** Perfil del VAN

La tasa interna de retorno obtenida fue de un 26% empleando la función IRR del MSExcel.

### 3.5 Análisis de los resultados

Como puede apreciarse el comportamiento del VAN y la tasa de retorno dan fe de la posibilidad certera de realizar la inversión propuesta. Es muy importante aclarar que los costos se determinaron suponiendo una inflación del 2% por lo que el periodo de recuperación mostrado en la Tabla 3.9 es calculado en referencia la capital fijo invertido utilizando una función de inflación de la siguiente forma y realizando el pago de la deuda en 3 años con una distribución anual de (15, 35 y 50%):

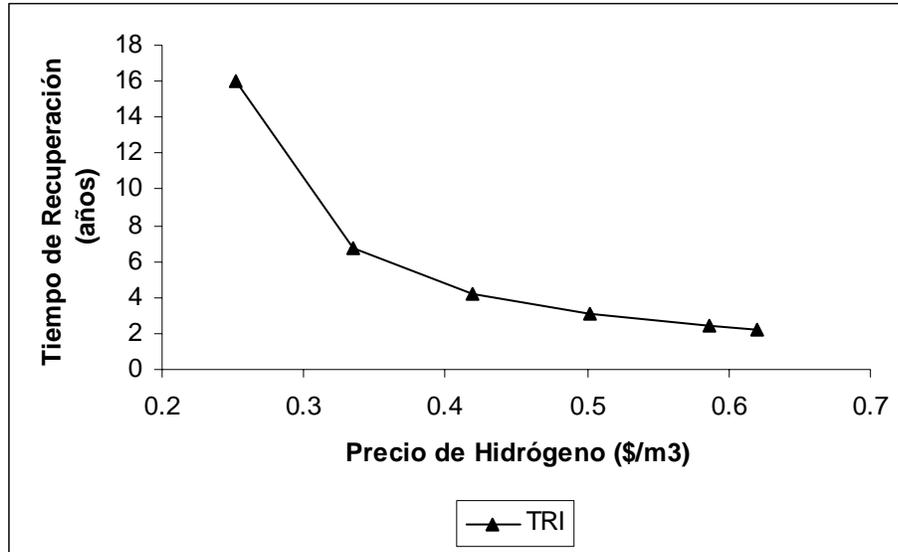
$$CFI = CF_{I0} \cdot (1 + 0.02)^n \quad (3.12)$$

La ganancia obtenida al final de cada año es considerada muy importante aunque la atracción fundamental de esta tecnología está vinculada a la generación de electricidad con celdas combustibles tipo PEM. Además es muy importante agregar factores de costo que por falta de información no se tomaron en consideración tales como requerimientos de seguridad en la distribución, detalles de elementos de embase etc.

Si se realiza un análisis de sensibilidad del periodo de recuperación de la inversión al precio de venta del H<sub>2</sub> con el objetivo de valorar el comportamiento de una posible inversión ante variaciones del mercado. El rango de análisis se basa en el reporte realizado por: *Mark et al., (2005)*.

**Tabla 3.10.** Sensibilidad del periodo de pago al precio de venta.

Precios (\$/m3)	Periodo de Pago
0.25128	16.00
0.33504	6.71
0.4188	4.25
0.50256	3.11
0.58632	2.45
0.619824	2.26



**Fig 3.2** Análisis de la influencia del precio del Hidrogeno sobre el TRI

Como puede apreciarse en la Fig. 3.2, el periodo en que se recupera la inversión es fuertemente sensible al precio de venta del hidrógeno y solamente será justificable una inversión siempre que el precio del H<sub>2</sub> supere los 0.45\$/m<sup>3</sup>.

### 3.6 Conclusiones Parciales

1. Considerando una inflación del 2% se necesitarían invertir 1.180 MM\$ para producir H<sub>2</sub> puro utilizando Gas de síntesis obtenido del reformado de etanol.
2. Cuando el precio del H<sub>2</sub> se mantiene a 0.62\$/m<sup>3</sup> la inversión se recupera en un periodo de 2.13 años generando una ganancia anual de 0.55MM\$.
3. Los indicadores dinámicos mostraron la potencialidad de la inversión con una TIR del 26% y un VAN de 874,733.64\$ (0.875MM\$).

**Nomenclatura Empleada en el Capítulo 3**

Co – Costo inicial del equipo (\$)

Cf – Costo final del equipo (\$)

CD: Costos directos (\$/a)

CF: Cargos Fijos (\$/a)

GG: Gastos Generales (\$/a)

Sup: Supervisión (\$/a)

CTP: Costo Total de Producción (\$/a)

C<sub>Fab</sub>: Costos de Fabricación (\$/a)

CFI: Capital fijo invertido (\$)

CFI<sub>0</sub>: Capital Fijo Invertido en el año 0. (\$)

n: Años en que debe devengarse la deuda. (a)

CTI: Costo Total de Inversión (\$)

CD y CT<sub>Ind</sub>: Costo total directo e indirecto. (\$/a)

VP: Valor de la producción (\$/a)

P<sub>H<sub>2</sub></sub>: Precio del hidrogeno (\$/m<sup>3</sup>)

Q<sub>H<sub>2</sub></sub>: Flujo de Hidrogeno (m<sup>3</sup>/a)

G: Ganancia (\$/a)

%R: % de Retorno

TRI: Tiempo de recuperación de la inversión

MM: Millones de US dólares.

## **Conclusiones**

1. La purificación de hidrógeno, empleando las reacciones de WGS y COPROX es el proceso con mayores posibilidades técnico-económicas para la obtención de H<sub>2</sub> grado PEM.
2. El empleo de reactores de cama fija es la variante técnica de mayor potencial para desarrollar el diseño del proceso, siempre y cuando se cuente con un modelo cinético de calidad.
3. La mejor alternativa de operación para la WGSR es un reactor de cama fija en operación adiabática a una Temperatura de alimentación de 473K y 3atm de presión.
4. La operación del COPROX debe ser isotérmica a temperaturas entre 433 y 453K y una presión de alimentación entre 2.5 – 3atm.
5. El prototipo de reactor WGSR diseñado es capaz de trabajar de forma adecuada con mezclas gaseosas que contengan entre 1 y 5% de CO de carbono, la operación a niveles superiores requerirá de una mayor conversión en la etapa de purificación posterior (COPROX).
6. Para una planta de 1.29MNm<sup>3</sup>/a y considerando una inflación del 2% se necesitarían invertir 1.180 MM\$ para producir H<sub>2</sub> puro utilizando Gas de síntesis obtenido del reformado de etanol.
7. Cuando el precio del H<sub>2</sub> se mantiene a 0.62\$/m<sup>3</sup> la inversión se recupera en un periodo de 2.13 años generando una ganancia anual de 0.55MM\$.
8. Los indicadores dinámicos mostraron la potencialidad de la inversión con una TIR del 26%.

**Recomendaciones**

1. Evaluar la etapa de WGSR con un modelo cinético de más exactitud (considerando desactivación del catalizador).
2. Validar de forma integral el modelo de planta completa a través de datos piloto, obtenidos en plantas similares.
3. Incluir el estudio de impacto medioambiental en indicadores económicos del proceso.

**Bibliografía**

1. ALBERNAS, Y. (2005) Diseño de Equipos para el Proceso de Reformación de Bioetanol con Vapor. *Ingeniería Química*. Universidad Central de Las Villas.
2. ANDRIGO, P., BAGATIN, R., PAGANI, G. (1999) Fixed Bed reactors. *Catalysis Today* 52, 197 - 22.
3. ARTEAGA, L. E. (2006) Diseño, Simulación y Análisis de un sistema para la producción de H<sub>2</sub> y electricidad empleando Bioetanol. *Ing. Química*. Universidad Central de Las Villas.
4. ARTEAGA, L. E. P., L.M. KAFAROV, V. CASAS, Y. GONZALEZ, E. (2007) Bioethanol steam reforming for ecological syngas and electricity production using a fuel cell SOFC system. *Chemical Engineering Journal*, DOI:doi:10.1016/j.cej.2007.03.047.
5. BISSETT, E. J. (2005) *Chemical Engineering Science* 60, 4709-4721.
6. BLANK, L. T., TARQUIN, A.J. (1999) *Ingeniería Económica*, ISBN: 0-07-063110-7.
7. BROWN, K. (2004) Bioenergy into Bioindustry. Producing renewable hydrogen from biomass. *BioCycle Energy*, Jan., 54-55.
8. CHOI, Y., STENGER, H.G. (2004) Kinetics, simulation and insights for CO selective oxidation in fuel cell applications. *Journal of Power Sources* 129, 246–254.
9. CHOI, Y., STENGER, H.G. (2003) Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen. *Journal of Power Sources* 124, 432–439.
10. CHUNG, A. C. (2004) *Simulation and modeling Handbook. A practical Approach.*, ISBN 0-8493-1241-8.
11. COMAS, J., MARIÑO, F., LABORDE, M., AMADEO, N. (2004) Reformado de etanol con vapor empleando un catalizador de Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Anais do 12o Congresso Brasileiro de Catálise*. Brasil.
12. DUDFIELD, C. D., ADCOCK, R.L. (2001) A carbon monoxide PROX reactor for PEM fuel cell automotive application. *International Journal of Hydrogen Energy* 26, 763–775.

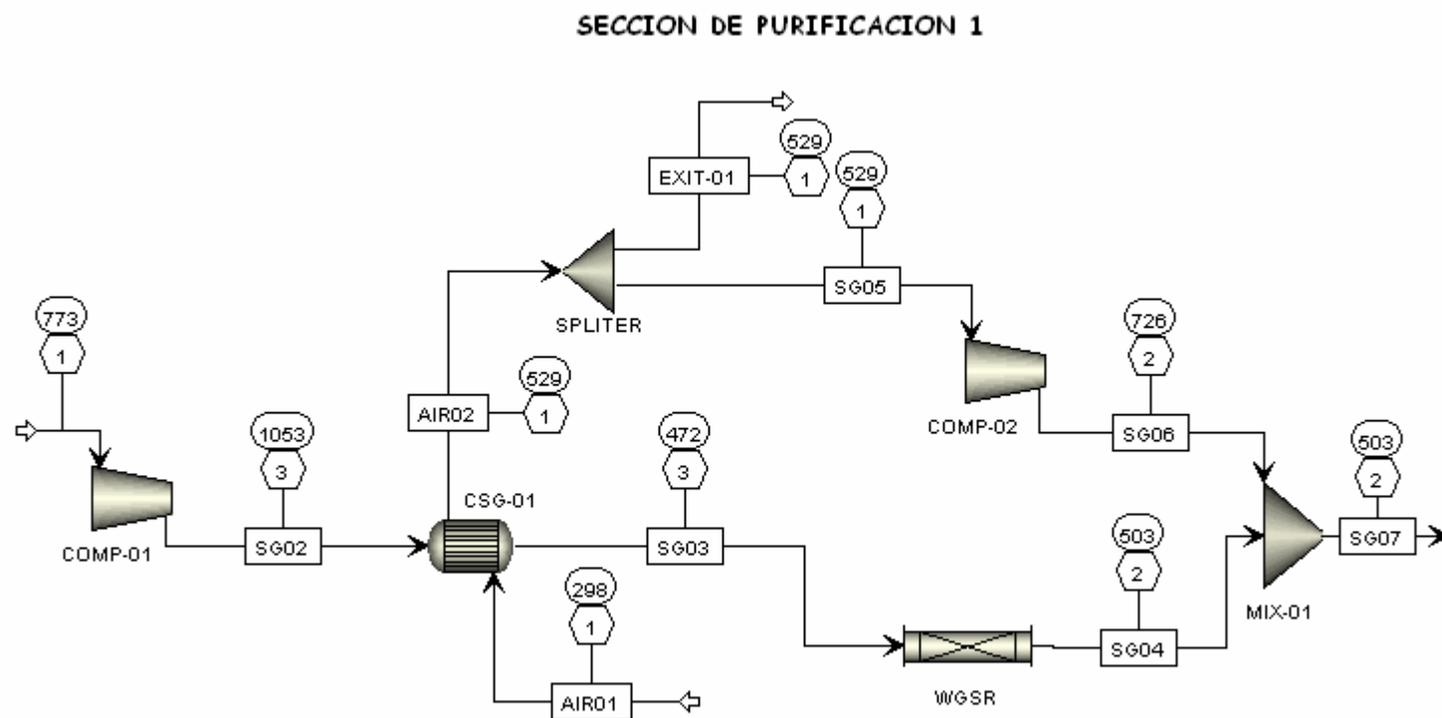
13. FONTES, E., BYRNE, P., HERNEL, O. (2003) Punch into catalytic Reactors. [http://www.comsol.com/press/cep.php?print\\_layout=1](http://www.comsol.com/press/cep.php?print_layout=1).
14. GIUNTA, P., AMADEO, N., LABORDE, M.A. (2005) Simulation of a low temperature water gas shift reactor using the heterogeneous model/application to a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, doi:10.1016/j.jpowsour.2005.04.036.
15. GONZALEZ, E., ROMANO, S.D., LABORDE, M.A. (2005) *Combustibles Alternativos*, ISBN 987-1076-77-00.
16. GUANWEN, X. Z., Z. (2005) Preferential CO oxidation on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: An investigation by considering the simultaneously involved methanation. *Journal of Power Sources*, doi:10.1016/j.jpowsour.2005.07.028.
17. HERBERT, V. C. (2005) *Process Development: from the initial idea to the chemical production plant*, ISBN:3-527-31089-4.
18. HILAIRE, S. W., X. LUOA, T. GORTE, R.J. WAGNER, J.A. (2001) Comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts. *Applied Catalysis A: General* 215, 271–278.
19. HIRSCHENHOFER, J. H., STAUFFER, D.B., ENGLEMAN, R.R. , KLETT, M.G. (2002) *Fuel Cells Handbook 6Ed*, DOE/NETL-2002/1179.
20. HYDROGEN-ECONOMY (2004) *Opportunities, Costs, Barriers, and Needs. Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use*.
21. JACOBS, G. L. W., USCHI GRAHAM, GERALD A. THOMAS, DENNIS E. SPARKS, BURTRON H. DAVIS. (2003) Low temperature water–gas shift: in situ DRIFTS-reaction study of ceria surface area on the evolution of formates on Pt/CeO<sub>2</sub> fuel processing catalysts for fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General* 252, 107–118.
22. JACOBS, G. R., S. GRAHAM, M.U. PATTERSON, M.P. DAVIS, B.H. (2005) Low temperature water gas shift: Type and loading of metal impacts forward decomposition of pseudo-stabilized format over metal/ceria catalysts. *Catalysis Today*, doi:10.1016/j.cattod. (2005) .07.143.
23. KIMA, S. J. B., I.S. HANA, H.Y. JU, H.L. LEE, S.H. CHOI. J.G. (2002) Photoacoustic measurements of water–gas shift reaction on ferric oxide catalyst. *Applied Catalysis A: General* 234, 35–44.

24. KOOLEN, J. L. (2002) *Design of Simple and Robust Plants.* , ISBN:3-527-29784-7.
25. KOROTKIKH, O. F., R. (2000) Selective catalytic oxidation of CO in H<sub>2</sub>: fuel cell applications. *Catalysis Today*, 62 249–254.
26. KORYABKINA, N. H. P., A.A. RUETTINGER, W.F. FARRAUTO, R.J., RIBEIRO, F. H. (2003) Determination of kinetic parameters for the water–gas shift reaction on copper catalysts under realistic conditions for fuel cell applications. *Journal of Catalysis* 217, 233–239.
27. LABORDE, M. A. (2004) Producción y Purificación Catalíticas de Hidrógeno a partir de Etanol. [www.cytex.org](http://www.cytex.org).
28. LABORDE, M. A. (2006) Producción y Purificación de Hidrogeno a partir de Bioetanol y su aplicación en pilas de combustible. IN CYTED, C. I. (Ed.) ISBN: N° 987-05-1795-1.
29. LEVENSPIEL, O. (1966) *Chemical Reaction Engineering.*, La Habana.
30. LI, Y., FU, Q., STEPHANOPOULOS, M.F. (2000a) Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27, 179–191.
31. LI, Y. F., Q. STEPHANOPOULOS, M.F. (2000b) Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 27, 179–191.
32. LIU, Y., FUB, Q., STEPHANOPOULOS, M.F. (2004) Preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today* 95, 241–246.
33. LLORCA, J., PISCINA, P., RAMÍREZ, P., SALES, J., HOMS, N. (2001) Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts. *Chem. Comm*, 641–642.
34. LUCAS, K. Y. G., D. BRIN (1962) *Chemical. Engineering*, 7, 336.
35. MANASILP, A. G., E. (2002) Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 17-25.
36. MANZINI, F. L., MACÍAS, P. (2004) Nuevas energías renovables: una alternativa energética sustentable para México. *Proyecto del Instituto de Investigaciones Legislativas de Mexico*.

37. MARIÑO, F., DESCORME, C. DUPREZ, D. (2005) Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX). *Applied Catalysis B: Environmental* 58, 175-183.
38. MARIÑO, F. C. D., C. DUPREZ, D. (2004) Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX)
39. *Applied Catalysis B: Environmental* 54, 59-66.
40. MARK, Z. J., WHITNEY, G.C., DAVID, M.G. (2005) Economía del hidrógeno en el transporte. [http://www.gabinete.org.ar/Agosto\\_2005/hidrogeno.htm](http://www.gabinete.org.ar/Agosto_2005/hidrogeno.htm).
41. MARTINEZ-ARIAS, A., FERNANDEZ-GARCIA. M., GALVEZ, ET AL. (2000) Comparative Study on Redox Properties and Catalytic Behavior for CO Oxidation of CuO/CeO<sub>2</sub> and CuO/ZrCeO<sub>4</sub> Catalysts. *Journal of Catalysis* 195, 207-216.
42. MHADESHWAR, A. B., VLACHOS, D.G. (2005) Is the water-gas shift reaction on Pt simple? Computer-aided microkinetic model reduction, lumped rate expression, and rate-determining step. *Catalysis Today* 105, 162-172.
43. MISSEN, W. R., MIMS, CH. A., SAVILLE, B.A. (2003) *Introduction to Reaction Engineering and kinetics*, ISBN 0-471-16339-2.
44. NAUMAN, E. B. (2002) *Chemical Reactor Design, Optimization and ScaleUp*, DOI: 10.1036/007139558X. 2002.
45. PARISI, D. (2003) Simulación de Reactores Sólido-Gas. Flujos granulares-Redes Neuronales. *Facultad de Ingeniería* Universidad de Buenos Aires - Instituts National des Sciences Appliquées de Rennes.
46. PERRY, R. H., GREEN, D.W. ( 1999) *Chemical Engineers Handbook*.
47. PETERS, M. S., TIMMERAHUS, R.E., WEST, R.E. (2003) *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*.
48. RIFKIN, J. (2002) *La economía del hidrógeno*, Madrid.
49. RUETTINGER, W., ILINICH, O., FARRAUTO. R.J. (2003) A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications. *Journal of Power Sources* 118, 61-65.
50. SANTOS, A. (2005) Diseño del Proceso de Reformación de Bioetanol para la obtención de Hidrógeno, con catalizador, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Dept. Ing. Química*. Universidad Central de Las Villas.

51. SCENNA, N. J. Y. C. (1999) *Modelado, Simulación y Optimización de procesos Químicos*, ISBN: 950-42-0022-2.
52. SCHMIDT, L. D. (1998) *The Engineering of Chemical reactions*, ISBN 0-19-510588-5.
53. SEDMAK, G. H., S. LEVEC, J. (2003) Kinetics of selective CO oxidation in excess of H<sub>2</sub> over the nanostructured Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Catalysis* 213, 135–150.
54. SMITH, J. M. (1991) *Ingeniería de la Cinética Química 6th Ed*, ISBN-0-07-058710-8.
55. ULRICH, G. D. (1986) *Procesos de Ingeniería Química*.
56. VEGAS, A. (2003) El hidrógeno. *Encuentro Solar 2003*. Benicarló.
57. WALAS, S. M. (1990) *Chemical Process Equipment. Selection and Design*, ISBN 0-7506-9385-1.
58. WALMARK, C. (2004) Design and evaluation of stationary polymer electrolyte fuel cell systems. *Department of chemical engineering and technology*. Sweden.
59. WON, J., HYEOK, W., LAI, Y., (2004) Selective oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich stream over Cu-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted with cobalt in a fuel processor for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 132, 18–28.
60. WOOTSCH, A., DESCORME, C., DUPREZ, D. (2004) Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria–zirconia and alumina-supported Pt catalysts. *Journal of Catalysis* 225, 259–266.

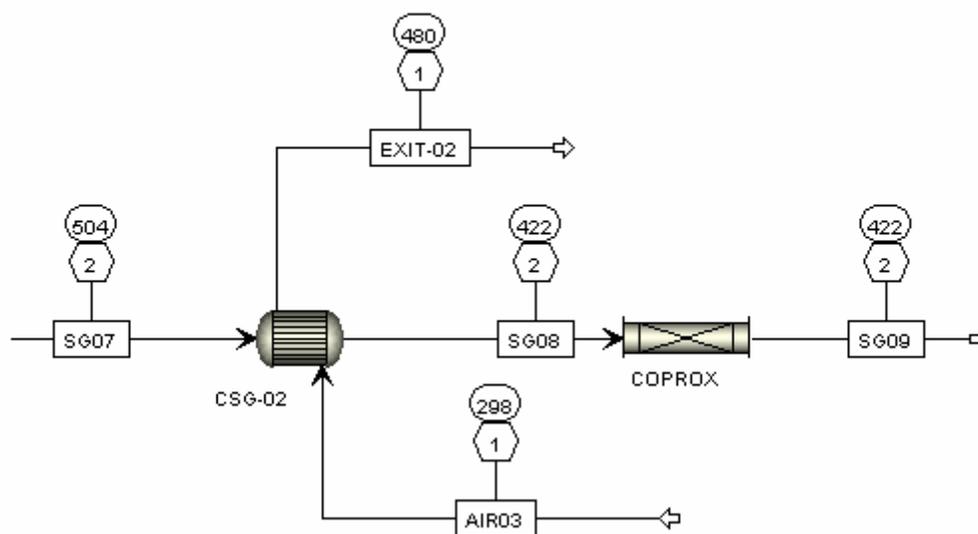
## Anexo 1



**Figura 1.** Sección primaria de purificación. Incluye preparación de la mezcla a la segunda etapa.

## Anexo 1. Cont.

## SECCION DE PURIFICACION 2



**Figura 1.** Sección secundaria de purificación. Incluye el acondicionamiento y la reacción COPROX.

## Anexo 2

Tabla 1. Influencia del número de tubos. WGSR

Dt =  $5.082 \times 10^{-2}$  m, T = 423K,  $\theta = 60$  (Kgcats/m<sup>3</sup>) y P = 3 atm

Nt	Xco (%)	$\Delta P$ (atm)	Lr (m)	Vtr (lts)	Atc (m <sup>2</sup> )
30	96.74	1.22	0.80	48.63	4.86
40	96.75	0.4	0.60	48.63	4.86
50	96.75	0.195	0.48	48.63	4.86
60	96.74	0.11	0.40	48.63	4.86
70	96.74	0.07	0.34	48.63	4.86
80	96.74	0.047	0.30	48.63	4.86
90	96.74	0.033	0.27	48.63	4.86
100	96.74	0.024	0.24	48.63	4.86

Tabla 2 Influencia del número de tubos. COPROX.

Dt =  $5.082 \times 10^{-2}$  m, T = 421K,  $\theta = 30$  (Kgcats/m<sup>3</sup>) y P = 2atm

Nt	Xco (%)	$\Delta P$ (atm)	Lr (m)	Vtr (lts)	Atc (m <sup>2</sup> )
30	99.96	0.046	0.42	26.12	2.55
40	99.96	0.019	0.32	26.12	2.55
50	99.96	0.010	0.26	26.12	2.55
60	99.96	0.006	0.21	26.12	2.55
70	99.96	0.004	0.18	26.12	2.55
80	99.97	0.003	0.16	26.12	2.55
90	99.96	0.002	0.14	26.12	2.55
100	99.96	0.001	0.13	26.12	2.55

**Anexo 3**

**Tabla 1.** Influencia del diámetro de tubos y partículas. WGSR

$N_t = 40$ ,  $T = 473K$ ,  $\theta = 60$  (Kgcat-s/m<sup>3</sup>) y  $P = 3$  atm

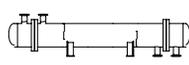
	<b>40 Tubos</b>				
	<b>Diámetro de los Tubos (cm)</b>				
	3.81	4.45	5.08	6.35	7.62
Dp (cm)	Caída de Presión				
0.1	-	-	1.31	0.25	0.083
0.2	-	1.41	0.48	0.115	0.039
0.3	-	0.75	0.29	0.074	0.025
0.4	1.9	0.51	0.21	0.054	0.018
0.5	1.3	0.39	0.16	0.042	0.014

**Tabla 2.** Influencia del diámetro de tubos y partículas COPROX

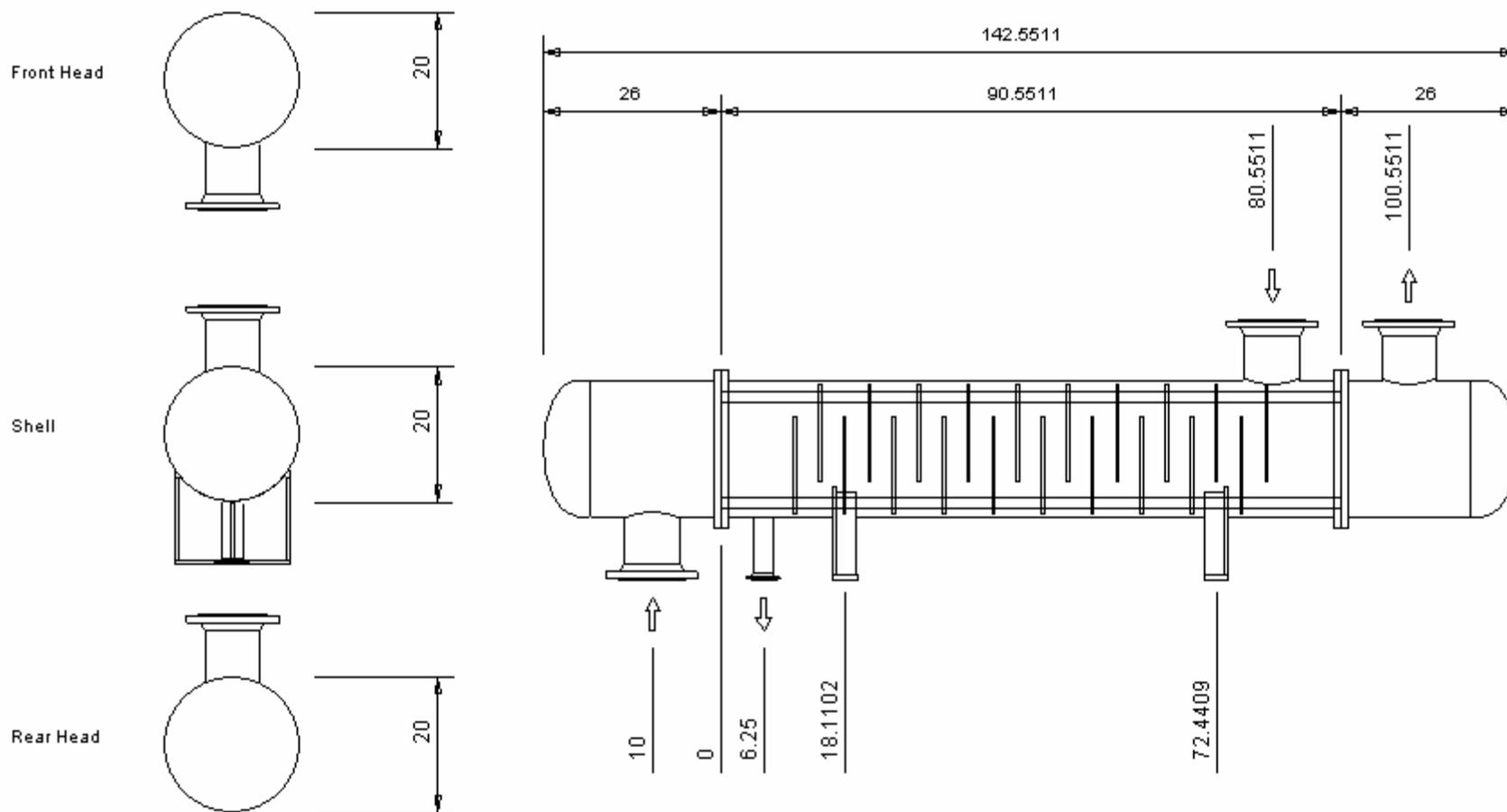
$N_t = 30$ ,  $T = 423K$ ,  $\theta = 30$  (Kgcat-s/m<sup>3</sup>) y  $P = 2$  atm

	<b>30 Tubos</b>				
	<b>Diámetro de los Tubos (cm)</b>				
	3.81	4.45	5.08	6.35	7.62
Dp (cm)	Caída de Presión				
0.1	-	0.31	0.13	0.03	0.02
0.2	0.36	0.13	0.06	0.02	0.006
0.3	0.21	0.08	0.04	0.01	0.004
0.4	0.15	0.06	0.03	0.008	0.003
0.5	0.12	0.05	0.02	0.006	0.002

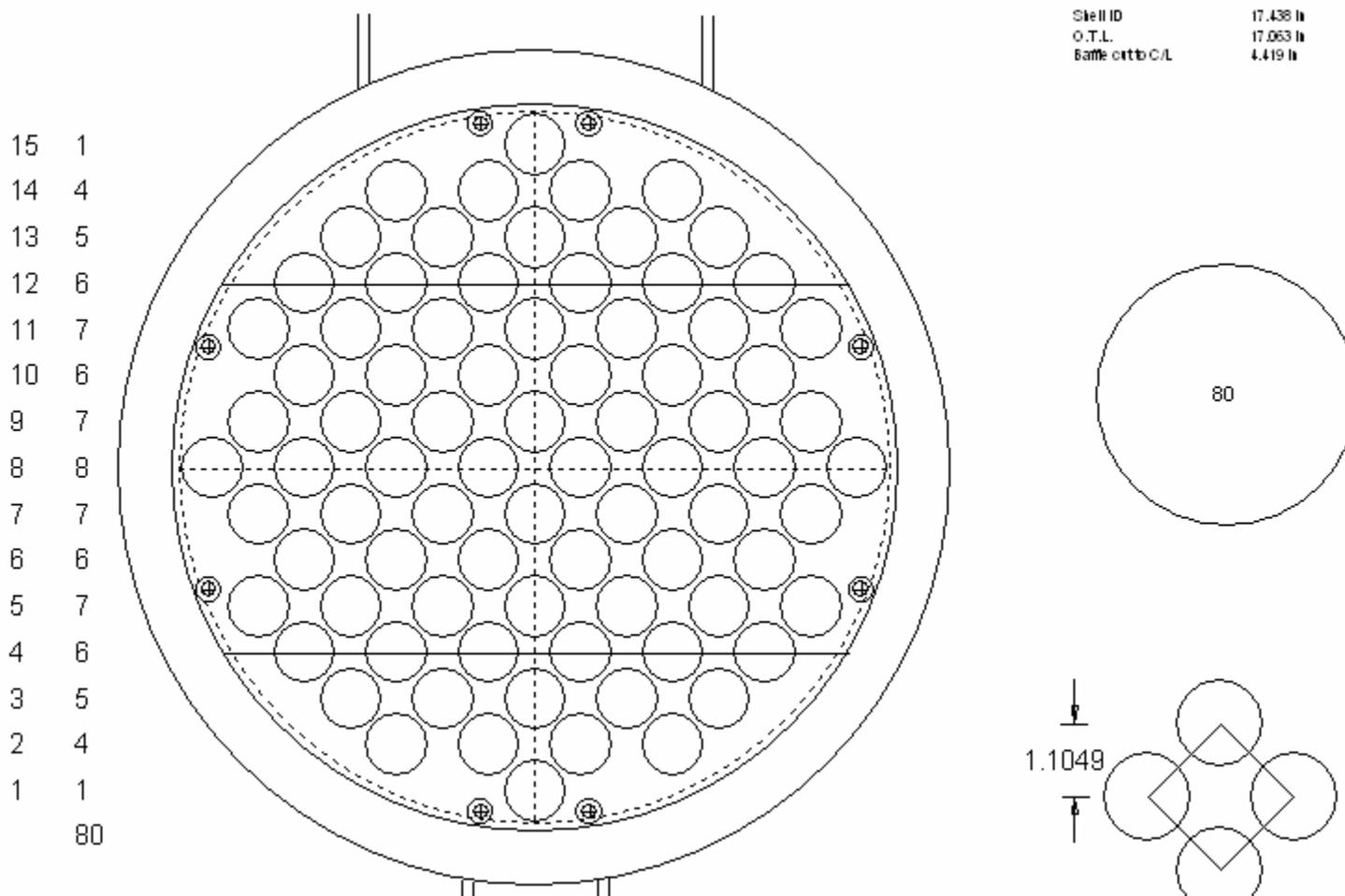
### Anexo 4: Intercambiador de Calor 1

Company: UCLV														
Service of Unit: Cooling														
Item No.: IC-01														
Date: 7/05/2007		Rev No.:		Job No.:										
Size	0.442	/	2.3	m	Type	BEM	hor	Connected in	1 parallel	1 series				
Surf/unit(eff.)	21.5		m <sup>2</sup>	Shells/unit	1		Surf/shell (eff.)	21.5		m <sup>2</sup>				
<b>PERFORMANCE OF ONE UNIT</b>														
Fluid allocation				Shell Side			Tube Side							
Fluid name														
Fluid quantity, Total				kg/s			0.1537				0.9278			
Vapor (In/Out)				kg/s			0.1537		0.1537		0.9278		0.9278	
Liquid				kg/s										
Noncondensable				kg/s										
Temperature (In/Out)				K			1052.88		464.88		298.15		529.28	
Dew / Bubble point				K										
Density				kg/m <sup>3</sup>			0.53		1.36		1.18		0.66	
Viscosity				Pa*s			0.000028		0.000016		0.000019		0.000028	
Molecular wt, Vap														
Molecular wt, NC														
Specific heat				kJ/(kg*K)			2.679		2.249		1.013		1.043	
Thermal conductivity				W/(m*K)			0.155		0.082		0.027		0.042	
Latent heat				J/kg										
Pressure				atm			3		3		1		1	
Velocity				m/s			12.71			13.38				
Pressure drop, allow./calc.				atm			0.68		0.107		0.4		0.007	
Fouling resist. (min)				m <sup>2</sup> *K/W			0.00009							
Heat exchanged				188921 kcal/h			MTD corrected				311.85 K			
Transfer rate, Service				32.7			Dirty		32.7		Clean		32.8 W/(m <sup>2</sup> *K)	
<b>CONSTRUCTION OF ONE SHELL</b>										<b>Sketch</b>				
				Shell Side			Tube Side							
Design/Test pressure				atm			5.103 / Code		5.103 / Code					
Design temperature				K			1088.71		566.48					
Number passes per shell							1		1					
Corrosion allowance				m										
Connections		In		0.2032 /			0.2032 /							
Size/rating		Out		0.0762 /			0.2032 /							
m		Intermediate		/			/							
Tube No.	80	OD	0.0381	Tks-avg	0.0012	m	Length	2.3	m	Pitch	0.0397	m		

Anexo 4: Intercambiador de Calor 1. Cont...



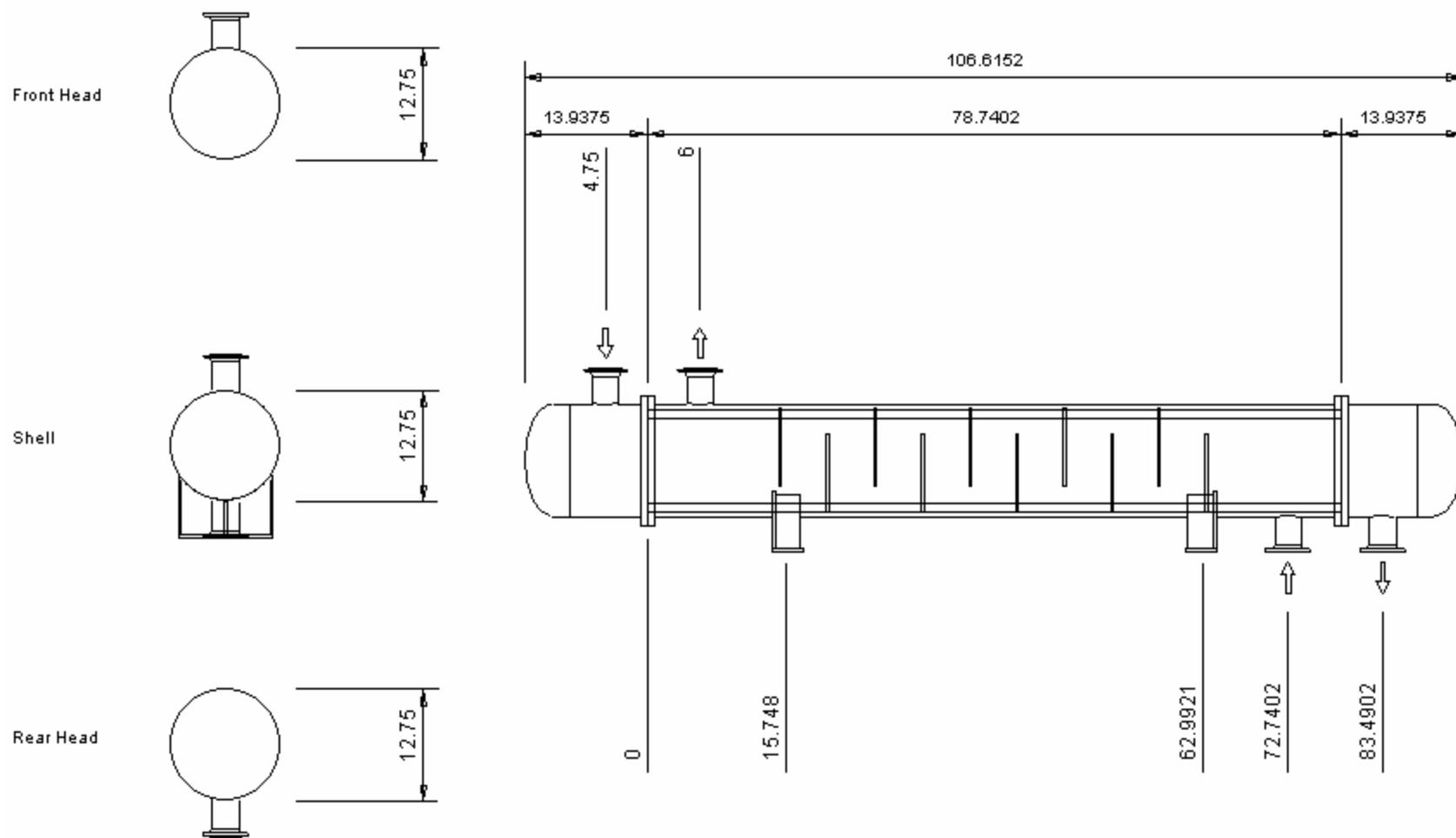
Anexo 4: Intercambiador de Calor 1. Cont...



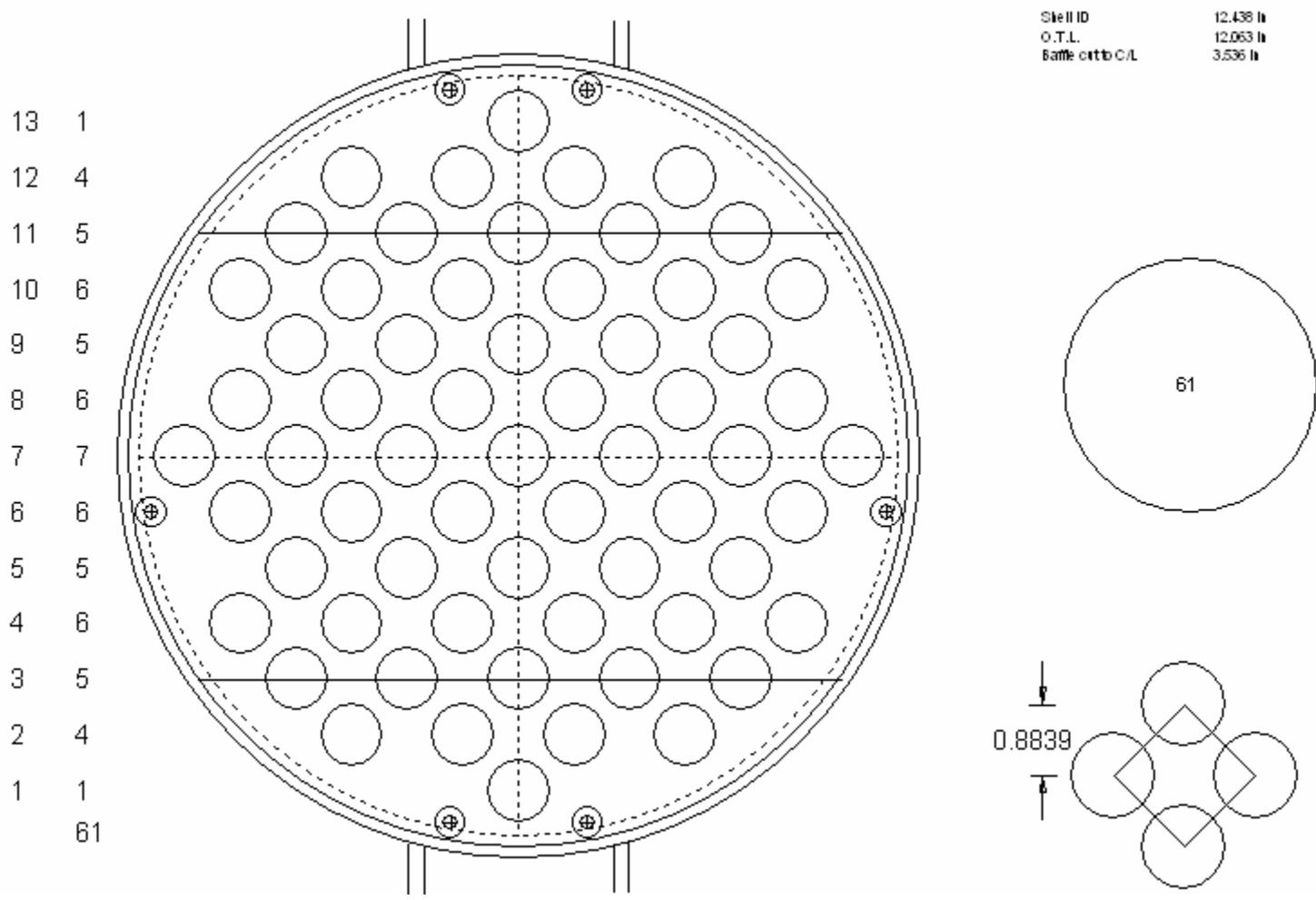
**Anexo 5: Intercambiador de Calor 2**

Company:UCLV												
Service of Unit: IC-2					Our Reference:							
Item No.:					Your Reference:							
Date:	Rev No.:	Job No.:										
Size	0.3048	/	2	m	Type	BEM	hor	Connected in	1 parallel	1 series		
Surf/unit(eff.)	9.5	m <sup>2</sup>			Shells/unit	1	Surf/shell (eff.)	9.5	m <sup>2</sup>			
<b>PERFORMANCE OF ONE UNIT</b>												
Fluid allocation					Shell Side			Tube Side				
Fluid name					AIR03			WGout				
Fluid quantity, Total					0.1555			0.1539				
Vapor (In/Out)					0.1555		0.1555		0.1539		0.1539	
Liquid												
Noncondensable												
Temperature (In/Out)					298.15		479.12		503.92		421.1	
Dew / Bubble point												
Density					1.18		0.73		0.89		1.09	
Viscosity					0.000019		0.000026		0.000016		0.000014	
Molecular wt, Vap												
Molecular wt, NC												
Specific heat					1.013		1.033		2.286		2.224	
Thermal conductivity					0.027		0.039		0.103		0.084	
Latent heat												
Pressure					1				2.386		2.386	
Velocity					9.9			6.25				
Pressure drop, allow./calc.					0.4		0.049		0.68		0.006	
Fouling resist. (min)					m <sup>2</sup> *K/W							
Heat exchanged					28.732 kW			MTD corrected			61.31 K	
Transfer rate, Service					49.1			Dirty		49.1		Clean
								49.1		W/(m <sup>2</sup> *K)		
<b>CONSTRUCTION OF ONE SHELL</b>										<b>Sketch</b>		
					Shell Side			Tube Side				
Design/Test pressure					5.103 / Code			5.103 / Code				
Design temperature					516.48			538.71				
Number passes per shell					1			1				
Connections					0.0762 / 150 ANSI			0.0762 / 150 ANSI				
Size/rating					0.0762 / 150 ANSI			0.0762 / 150 ANSI				
m					/ 150 ANSI			/ 150 ANSI				
Tube No.	61	OD	0.0254	Tks-avg	0.0012	m	Length	2	m	Pitch	0.0318 m	

Anexo 5: Intercambiador de Calor 2. Cont...



Anexo 5: Intercambiador de Calor 2. Cont...



**Anexo 6**

**Tabla 1a.** Comparación entre las muestras predichas por el modelo de equilibrio y la simulación cinética del reactor WGSR.

<b>To</b>	<b>M. Cinético</b>	<b>M. Equilibrio</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
150	98.78	98.79	99.9
160	98.50	98.50	
170	98.16	98.17	
180	97.78	97.78	
190	97.33	97.33	
200	96.81	96.82	
210	96.23	96.23	
220	95.56	95.57	
230	94.82	94.82	
240	93.98	93.99	
250	93.06	93.06	
260	92.04	92.04	
270	90.92	90.92	
280	89.69	89.69	
290	88.35	88.36	
300	86.91	86.92	

## Anexo 6

Tabla 1b. Comparación estadística entre muestras.

Parámetro	Xco-Aspen	Xco-Hysys
N	16	16
Media	94.31171	94.31559
Confianza (-95%)	92.29358	92.25550
Confianza (+95%)	96.32984	96.37569
Mínimo	86.91579	86.75108
Máximo	98.78605	98.85614
Varianza	14.34391	14.94669
Std.Dev.	3.787335	3.866095
Skewness	-0.633780	-0.642236
Kurtosis	-0.766089	-0.757711
<b>Nota:</b> Se acepta la hipótesis nula de que no existe diferencia entre medias, ni la hipótesis 1.0 de que no existe diferencia entre las desviaciones estándares.		

**Anexo 6****Tabla 2.** Influencia de la Temperatura sobre la conversión.

<b>To(°C)</b>	<b>WGSR</b>		<b>COPROX</b>	
	<b>Ts (°C)</b>	<b>Xco</b>	<b>Ts (°C)</b>	<b>Xco</b>
150	181.9	98.79	160.88	97.28
160	191.6	98.50	170.90	99.76
170	201.3	98.17	180.74	99.11
180	211.1	97.78	190.70	97.76
190	220.8	97.33	200.73	97.43
200	230.5	96.82	210.68	95.48
210	240.1	96.23	220.65	95.92
220	249.8	95.57	230.68	91.67
230	259.4	94.82	240.50	89.38
240	269.0	93.99	250.40	86.93
250	278.5	93.06	260.34	84.23
260	288.1	92.04	270.27	81.07
270	297.6	90.92	280.23	77.92
280	307.1	89.69	290.14	73.47
290	316.5	88.36	300.08	69.53
300	326.0	86.92	310.00	64.99

**Anexo 6****Tabla 3.** Efecto de la Temperatura en los reactores WGS y COPROX con operación isotérmica.

<b>To(°C)</b>	<b>Xco-WGS</b>	<b>Xco-COPROX</b>
150	98.86	97.3
160	99.27	100
170	99.07	100
180	98.84	99.3
190	98.55	98.8
200	98.22	96.8
210	97.83	99.3
220	97.37	93.8
230	96.85	92.8
240	96.24	89.7
250	95.56	87.2
260	94.78	84.3
270	93.90	81.3
280	92.92	77.3
290	91.84	74.0
300	90.63	69.7

**Anexo 7****Tabla 1.** Influencia de la Presión sobre la conversión

<b>Pin</b>	<b>Ts (°C)</b>	<b>Xco-WGSR</b>	<b>Ts (°C)</b>	<b>Xco-COPROX</b>
1	230.60	96.81	159.11	94.316
1.25	230.60	96.81	159.07	94.118
1.5	230.60	96.81	159.02	94.004
1.75	230.60	96.81	159.06	95.005
2	230.60	96.81	159.14	96.217
2.25	230.60	96.81	160.06	100
2.5	230.60	96.81	159.11	97.128
2.75	230.60	96.82	159.10	97.605
3	230.60	96.82	159.09	98.022

**Anexo 8**

**Tabla 1.** Influencia del contenido de CO en la conversión del WGSR

<b>%COalim</b>	<b>Tout (K)</b>	<b>Xco</b>
2	222	97.6%
3	232	96.5%
4	242	94.9%
5	251	92.4%
6	257	88.3%
7	260	81.0%