

ARTÍCULO CIENTÍFICO

Estudio comparativo del proceso cinético de reformación de metano con vapor de agua para la obtención de gas de síntesis y producción de metanol basado en 5 tecnologías petroquímicas

Comparative study of the kinetic reformation of methane with steam process for obtaining synthesis gas and production of methanol for the based on 5 petrochemical technologies

Valeria Elizabeth Sandoval Cossío¹. Martha Liliana Siles Camacho².

¹ Egresada de la Carrera de Ingeniería de Petróleo Gas y Energías, Universidad Privada del Valle Cochabamba. Bolivia. valesc11@hotmail.com

² M.Sc. Ingeniera Química, Directora del Departamento de Petróleo, Gas y Energías, Universidad Privada del Valle. Cochabamba. Bolivia. marthasiles5@gmail.com

RESUMEN

Este estudio contempla un análisis de la cinética del proceso de reformación de metano con vapor de agua de cinco tecnologías mundialmente reconocidas para la obtención de *syngas*, orientado a la producción de metanol y basado en dos procesos de gasificación: Reformado con vapor de agua (SMR) y reformado autotérmico (ATR). Las simulaciones han sido desarrolladas con información precisa de cada proceso patentado, datos operativos, diagramas de flujo, entre otros. Las cinco tecnologías analizadas muestran que el tipo de reformado a utilizar depende del producto final. En el caso del metanol, la composición estequiométrica ideal se denomina valor “M”, fórmula para calcular la relación óptima de las fracciones molares entre los óxidos de carbono y el hidrógeno que debe ser igual a 2.

El proceso SMR tiende a producir hidrógeno en gran cantidad, a diferencia del proceso ATR que produce un *syngas* rico en monóxido de carbono, fuera de este análisis, otros factores históricos

del proceso, como la capacidad de la planta, determinan la selección de este: capacidades menores a 3000 ton/día se opta el proceso SMR, de 3000-5000 ton/día es preferible el proceso *Two Step Reforming* (combinación de SMR y ATR) y si la producción supera las 5000 ton/día el proceso ATR es el óptimo.

La simulación de cada tecnología y el desarrollo de los modelos de conversión cinética de los reactores de reformación fueron diseñados para un flujo de gas metano correspondiente al 89% de 68 millones de pies cúbicos estándar por día (MMSCFD) de gas natural, con capacidad de síntesis de metanol aproximada de 1900 ton/día, sistema de recirculación de 30 MMSCFD y modificaciones de alimentación con dióxido de carbono.

Palabras clave: Gas de síntesis. Metanol. Reformado Autotérmico. Reformado con vapor.

ABSTRACT

This study focuses on the analysis of the kinetics of the methane reforming process with steam of five world-renowned technologies to obtaining syngas, true to the production of methanol and defined on two gasification processes: Steam reforming (SMR) and autothermal reforming (ATR). These simulations have been developed with specific information on each patented process, operational data, flow diagrams and others. The five technologies analyzed show that the type of reforming to be used depends on the final product. In methanol case, the ideal stoichiometric composition is called the “M”, this value is calculated by the optimal ratio of the molar fractions between carbon oxides and hydrogen, which must be equal to 2.

The SMR process tends to produce hydrogen in large quantities, unlike the ATR process that produces syngas rich in carbon monoxide, outside of this analysis, other historical factors of the process such as the capacity of the plant, determine its selection: capacities Less than 3000 tons/day, the SMR process is chosen, from 3000-5000 tons/day the Two Step Reforming process (combination of SMR and ATR) is preferable and if the production exceeds 5000 tons/day the ATR process is the best option.

The simulation of each technology and the development of the kinetic conversion models of the reforming reactors were designed for a methane gas flow corresponding to 89% of 68 million

standard cubic feet per day (MMSCFD) of natural gas, with an approximate methanol synthesis capacity of 1900 tons/day, 30 MMSCFD recirculation system and carbon dioxide feed modifications.

Keywords: Syngas. Methanol. Autothermal Reforming. Steam methane Reforming.

1. INTRODUCCIÓN

La industria petroquímica ha sido una de las áreas que más investigación, avances tecnológicos y desarrollo de procesos tuvo los últimos cien años, expandiendo la posibilidad de sintetizar nuevos productos y mejorar la calidad de los existentes.

La petroquímica no solo es necesaria en actividades superfluas como el plástico, el hule, los materiales de construcción y toda clase de artículo eléctricos y electrodomésticos. También se emplea para cubrir necesidades primordiales para el hombre, más aún por el aumento de habitantes que requieren alimentación, vestido y salud; por ejemplo, la fibra sintética como el poliéster que se usa en prendas de vestir, los fertilizantes e insecticidas para la producción agrícola y, por supuesto, la participación activa en la salud en la preparación de medicamentos como el formiato de metilo fabricado a partir del metanol, uno de los reactivos para producir vitamina B.

Actualmente, existen compañías dedicadas al desarrollo y optimización de procesos patentados a partir de la creación de softwares que permiten evaluar la transformación de la materia prima en un ambiente virtual de simulación de un proceso real. AspenTech es una de las compañías más grandes a nivel mundial en desarrollar softwares para la industria de los hidrocarburos, su campo de aplicación principalmente en la optimización de operaciones de ingeniería, gestión de la cadena de suministro y rendimiento de activos, la convierte en una de las herramientas de solución para el cálculo y análisis predictivo de procesos en la industria (Aspentech, 2020), sus importantes convenios con empresas estratégicas que realizan investigación y patentan nuevas tecnologías, permitieron generar una base de datos y modelos matemáticos - termodinámicos - cinéticos muy precisos.

El objetivo del estudio es analizar la cinética del proceso de reformación de metano con vapor de agua de cinco tecnologías reconocidas para la obtención de *syngas*, orientado a la producción de

metanol y basado en dos procesos de gasificación: Reformado con vapor de agua (SMR) y reformado autotérmico (ATR). Para esto el *software* de simulación *Aspen Hysys* v11.0 fue la herramienta principal de estudio, sustentado en la teoría del proceso de obtención de gas de síntesis (*syngas*) para estudiar variables operativas, modelo cinético y performance de tecnologías para definir y analizar comportamientos predictivos y comparar rendimientos por proceso.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Gas de síntesis

El gas de síntesis (*syngas*), es una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, e incluso nitrógeno en algunos procesos, producido a partir de fuentes de carbono, como gas natural, petróleo, hasta carbón y biomasa (Nielsen y Christiansen, 2011).

Los procesos principales convencionales para la producción de gas de síntesis son el Reformado SMR y el Reformado ATR (Nielsen y Christiansen, 2011), procesos donde se adecua la composición estequiométrica del *syngas* de acuerdo con el producto petroquímico requerido.

2.2 Reformado con vapor de agua (SMR)

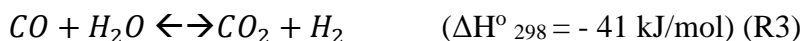
El proceso SMR es una tecnología clave para la manufactura del gas de síntesis y el hidrógeno (H_2). Consiste en la mezcla de gas natural con vapor de agua y opcionalmente dióxido de carbono (CO_2). Los parámetros de operación más importantes son: la relación agua carbono (H_2O/C), la relación dióxido carbono (CO_2/C) y las condiciones de presión y temperatura de salida. A partir de estas condiciones se pueden producir una variedad de composiciones del gas apta para distintos procesos industriales.

Los parámetros principales de diseño son la presión, temperatura, resistencia a la ruptura, comprensión de la cinética de reacción, transferencia de calor, envejecimiento y masa en el lecho de catalizador (Nielsen y Nielsen, 2001).

Las reacciones de reformado con vapor de agua son fuertemente endotérmicas debido a que absorben energía del entorno (operación alotérmica) y conducen a la expansión del gas (Moulijn *et al.*, 2013). La temperatura típica en la entrada es 450 – 650 °C y el producto sale del reformador a 750-950 °C a presiones de 20-40 bar dependiendo la aplicación. Dada la condición de la

reversibilidad de la reacción, esta no tendrá una conversión completa (Nielsen y Christiansen, 2011).

La reforma de vapor de metano a monóxido de carbono (R1) y la reacción de desplazamiento de agua y gas (R3) (*Water Gas Shift - WGS*) son reacciones independientes (Nielsen y Christiansen, 2011). La reacción 1 (R1) debe realizarse a alta temperatura, alta relación vapor a metano y baja presión para lograr la máxima conversión; en el caso de la reacción WGS (R3), un aumento de la presión no ocasionaría ningún cambio en el número de moléculas (Hiller *et al.*, 2012). La reacción 2 (R2) es la combinación de las reacciones 1 (R1) y 3 (R3), como el CO₂ se puede formar directamente del metano, es necesario considerarlo también como un producto primario (Hougen *et al.*, 1978).



El equilibrio de la composición de H₂ y CO, depende de la última aplicación del gas producto, generalmente si se utiliza solo reformado SMR para obtener gas de síntesis, la relación estequiométrica H₂/CO varía de 2:1 a 4:1, útil para la síntesis de producción a gran escala de hidrógeno (Nielsen y Christiansen, 2011). En el caso de la relación H₂O/C parámetro esencial, no debe ser bajo por el riesgo de formar depósitos de carbón en el catalizador. Valores típicos de relación H₂O/C oscilan de 2 a 3 mol/mol (Reimert *et al.*, 2011).

Las reacciones SMR con hidrocarburos más pesados que el metano, presentan mayor entalpía de formación, por lo que requieren mayor energía del entorno para iniciar la reacción (su endotermicidad aumenta con el incremento del número de carbonos de los hidrocarburos), lo que contribuye al crackeo térmico de las cadenas a altas temperaturas, derivándose en formación de olefinas y carbón que aceleran la desactivación del catalizador (Petersen *et al.*, 2011).

2.3 Reformado oxidativo adiabático

Los conceptos de proceso para el reformado oxidativo adiabático pueden ser divididos en tres categorías considerando el tipo de reacciones químicas que tiene lugar en el reactor: reacciones homogéneas, reacciones heterogéneas y combinación de reacción homogénea y heterogénea (Petersen *et al.*, 2011).

El proceso de reformado oxidativo adiabático puede caracterizarse por el tipo de alimentación:

- Si las reacciones se llevan a cabo de manera homogénea en un quemador sin la ayuda de un catalizador de reformación, entonces se hace referencia a la reformación adiabática oxidativa como gasificación u oxidación parcial no catalizadora (POX) (Petersen *et al.*, 2011).
- Si las reacciones se llevan a cabo de forma heterogénea en uno o varios catalizadores, no se utiliza ningún quemador y el oxígeno se mezcla previamente con la alimentación se denominan oxidación parcial del catalizador (CPO) (Petersen *et al.*, 2011).
- Si se inician por reacciones homogéneas, en un quemador, y es completado por catalizadores heterogéneos, entonces el reactor se denomina reformador autotérmico (ATR) (Petersen *et al.*, 2011).
- Cuando la alimentación se ha reformado parcialmente en un SMR (reformador 1^{ro}), seguido de un reactor ATR, este se denomina con mayor frecuencia un Reformador secundario.

En la Tabla 1 se presenta las reacciones de oxidación parcial del metano.

	Reacción	ΔH°_{298} (kJ/mol)
(R7)	$CH_4 + 0,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	-36
(R8)	$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2O + H_2$	-278
(R9)	$CH_4 + 1,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	-519
(R10)	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	-802

Tabla 1. Reacciones de oxidación parcial del metano

Fuente: Nielsen y Christiansen, 2011.

La reacción global en un reactor de oxidación parcial es fuertemente exotérmica y no se debe suministrar calor al reactor. El control del equilibrio térmico y la formación de subproductos son consideraciones principales en el diseño de reactores de oxidación parcial (Nielsen y Christiansen, 2011).

2.4 Reformado autotérmico (ATR)

El reformado ATR es un proceso combinado de reformado de metano con vapor de agua y oxidación parcial que se lleva a cabo en un reactor adiabático. El reactor ATR consta de un quemador, una cámara de combustión y un lecho de catalizador, (Nielsen y Christiansen, 2011) y pueden funcionar en un amplio rango de presión de aproximadamente 1 a 80 bar (Figura 1).

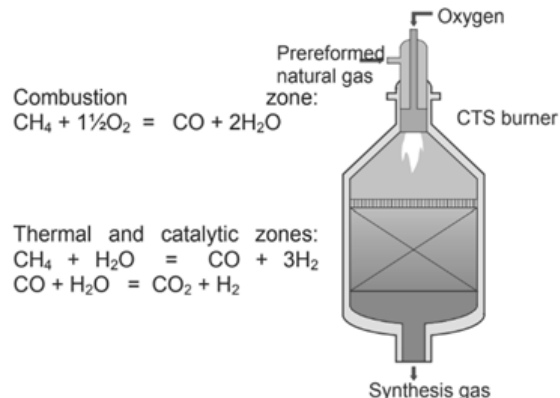


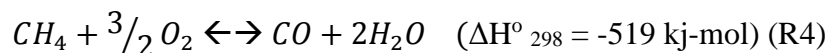
Figura 1. Proceso de reformado autotérmico

Fuente: Petersen et al., 2011.

La temperatura en la cámara de combustión es de aproximadamente 2500 °C en el núcleo de la llama y 1100-1300 °C cerca del lecho del catalizador, dependiendo de las condiciones del proceso (R3). En la cámara de combustión también se producen reacciones de SMR de forma no catalítica debido a la alta temperatura (Petersen *et al.*, 2011).

Las reacciones de combustión térmica son muy rápidas. La combustión subestequiométrica de metano es un proceso complejo con muchas reacciones radicales. El patrón de reacción depende del tiempo de residencia/distribución de temperatura. Por lo tanto, es importante acoplar modelos cinéticos con simulaciones de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) mediante procesamiento posterior o acoplamiento directo en cálculos más avanzados (Petersen *et al.*, 2011).

El CO es uno de los productos de interés formados, la reacción es exotérmica y exoentrópica: coadyuva a alcanzar la temperatura requerida en el reactor y tiene lugar adiabáticamente (Chauvel y Lefebvre, 1989). Se asume la siguiente representación general (R4).



2.5 Water Gas Shift Reactor o reactores de desplazamiento de agua (WGS)

La reacción WGS es una reacción exotérmica reversible de equilibrio limitado. En general, se utiliza cuando se requiere el aumento de las concentraciones molares en el equilibrio de H₂ y CO₂ en la composición final del syngas a partir de la reacción de CO con vapor de agua, esto se logra con la disminución de la temperatura en dos reactores en serie denominados HTS (*High temperature Shift*) a temperatura de 500 °C y catalizador de hierro, LTS (*Low Temperature Shift*) a 250 °C con catalizador de cobre. Como la cantidad de moles es la misma en ambos lados de la ecuación, la constante de equilibrio es dependiente de la temperatura, pero es independiente de la presión total (Petersen *et al.*, 2011).

La manipulación del equilibrio de esta reacción es vital para alcanzar la relación de gas de síntesis deseada para el producto final. Para lograr niveles bajos de CO y elevadas concentraciones de H₂ en el efluente sin tener un exceso de vapor, la reacción se lleva a cabo a bajas temperaturas. Sin embargo, a bajas temperaturas, las velocidades de reacción disminuyen y la reacción se controla cinéticamente (Figura 2).

Una composición de gas típica equilibrada en la reacción de reformado con vapor es 10,4% de CO, 6,3% de CO₂, 41,2% de H₂ y 42,0% de H₂O. La naturaleza exotérmica de la reacción WGS, se refleja en el hecho de que las concentraciones de equilibrio de CO y H₂O disminuyen a temperatura decreciente; mientras que, las concentraciones de equilibrio de CO₂ y H₂ aumentan (Petersen *et al.*, 2011).

2.6 Consideraciones de gas de síntesis para producción de metanol

El metanol es uno de los derivados más importante del *syngas* a nivel industrial. El proceso de producción consta de la reacción principal entre CO e hidrógeno H₂ que reacciona para producir

metanol (CH₃OH), mientras que el exceso de H₂ en el gas reformado, reacciona con el CO₂ para producir más CO y CH₃OH, además se incluye la reacción WGS (Basile y Francesco, 2018).

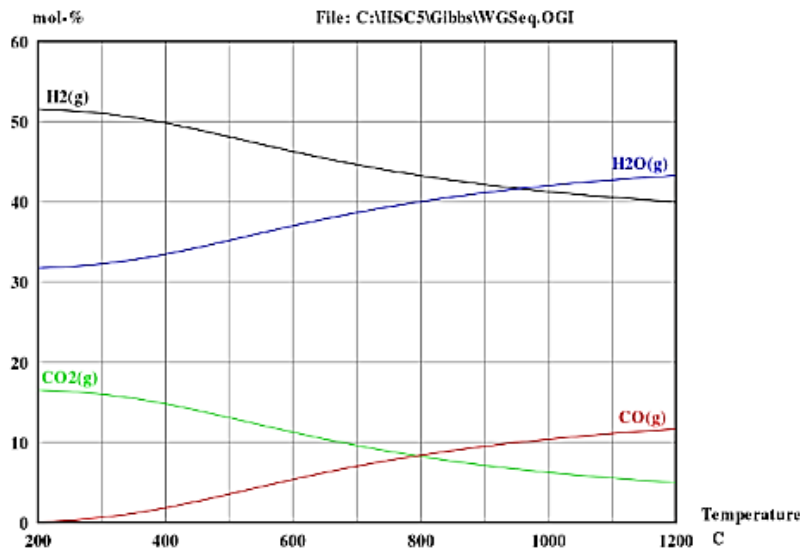


Figura 2. Composición de equilibrio del syngas en función de la temperatura

Fuente: Petersen et al., 2011.

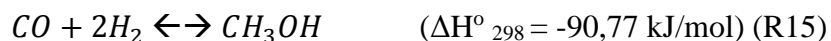
La composición del gas de síntesis tiene gran influencia en la producción de metanol donde “M” es el valor estequiométrico requerido para la síntesis (Basile y Francesco, 2018), ecuación (1).

$$M = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO_2] + [CO]} \quad (1)$$

Una composición de *syngas* con un número estequiométrico ligeramente encima de 2,0 es el óptimo, valores superiores a 2,5 indican exceso de hidrógeno, mientras que valores por debajo de 2,0 significa una relativa deficiencia de hidrógeno en la estequiometría (Basile y Francesco, 2018).

La mayor parte del gas de síntesis se produce mediante reformado con vapor de gas natural. De acuerdo con la reacción 16 (R16), el bajo contenido de CO₂ en el gas de síntesis da como resultado una mezcla más reactiva, el porcentaje de CO₂ debe ser de al menos 2%, (Vilar, 2016).

La síntesis del metanol es un proceso exotérmico con una reducción de moles; por lo tanto, bajas temperaturas y a altas presiones favorecen el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de metanol (205-315°C y 50-100 bar) (Basile y Francesco, 2018).



Las reacciones 15 (R15) y 16 (R16) son fuertemente exotérmicas, en consecuencia, requieren un enfriamiento significativo. Además, la conversión del gas de síntesis se somete a un equilibrio termodinámico que limita el proceso a una conversión baja por paso, por lo tanto, implica buena cantidad de recirculación de gas no convertido (Basile y Francesco, 2018).

2.7 Cinética de las reacciones de reformado con vapor de agua para la síntesis de metanol

En el reformado de metano con vapor de agua, las reacciones relativamente rápidas dificultan la obtención de una cinética intrínseca, además, el gran requerimiento de calor de la reacción dificulta la obtención de mediciones isotérmicas (Hougen *et al.*, 1978).

Las reacciones 1 (R1) y 3 (R3) nunca se completan en ninguna de las dos direcciones posibles, sino que tienden a alcanzar el equilibrio expresado por la constante ‘Keq’ (Hougen *et al.*, 1978). Para la reacción 1 (R1) esta constante viene dada por la ecuación (2).

$$Keq1 = \frac{(n_{CO}) \cdot (n_{H_2})^3}{(n_{CH_4}) \cdot (n_{H_2O})} * \frac{P_{total}}{n_{totales}}^{\Delta n} * Kv1 \quad (2)$$

Donde n representa el flujo molar de cada componente, P la presión total, Δn la diferencia de los coeficientes de productos y reactivos, Kv el coeficiente de fugacidad de la reacción (Hougen *et al.*, 1978) y $n_{totales}$ el flujo molar total en el equilibrio.

Para la reacción 3 (R3), la conversión de desplazamiento de CO (que en casi cualquier caso debe considerarse) no está influenciada por la presión (Hiller *et al.*, 2012) y la constante de equilibrio está dada por la ecuación (3).

$$Keq2 = \frac{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}}{n_{CO} \cdot n_{H_2O}} * Kv2 \quad (3)$$

Las dos ecuaciones descritas, (2) y (3), son suficientes para calcular la composición teórica del *syngas* (Hougen *et al.*, 1978).

Para las reacciones de síntesis de metanol, (R15) y (R16), las constantes de equilibrio se expresan mediante las ecuaciones (4) y (5).

$$Keq4 = \frac{(n_{CH3OH})}{(n_{CO}) \cdot (n_{H2})^2} * \frac{P_{total}^{\Delta n}}{n_{totales}} * Kv3 \quad (4)$$

$$Keq5 = \frac{(n_{CH3OH}) \cdot (n_{H2O})}{(n_{CO2}) \cdot (n_{H2})^3} * \frac{P_{total}^{\Delta n}}{n_{totales}} * Kv4 \quad (5)$$

2.8 Tecnologías seleccionadas para el estudio

Para este estudio se seleccionaron cinco de los procesos más importantes para la producción de *syngas*.

2.8.1 Reformado en dos pasos, Tecnología Haldor Topsoe (ATR HT)

El proceso *Haldor Topsoe* está diseñado para producir metanol a partir de materia prima de gas natural o asociado, basado en un enfoque de síntesis a baja presión. La producción de gas de síntesis se realiza en dos etapas: la primera, donde una mezcla precalentada de gas natural y vapor reacciona en un reactor catalítico de alta temperatura; el segundo, donde la conversión de combustible se completa agregando una cantidad apropiada de oxígeno a la corriente del proceso (Figura 3).

La cantidad de oxígeno que se alimenta al proceso y el balance de conversión entre los reformadores primario y secundario se ajustan para lograr una relación estequiométrica de H₂/CO igual a 2 (Basile y Francesco, 2018).

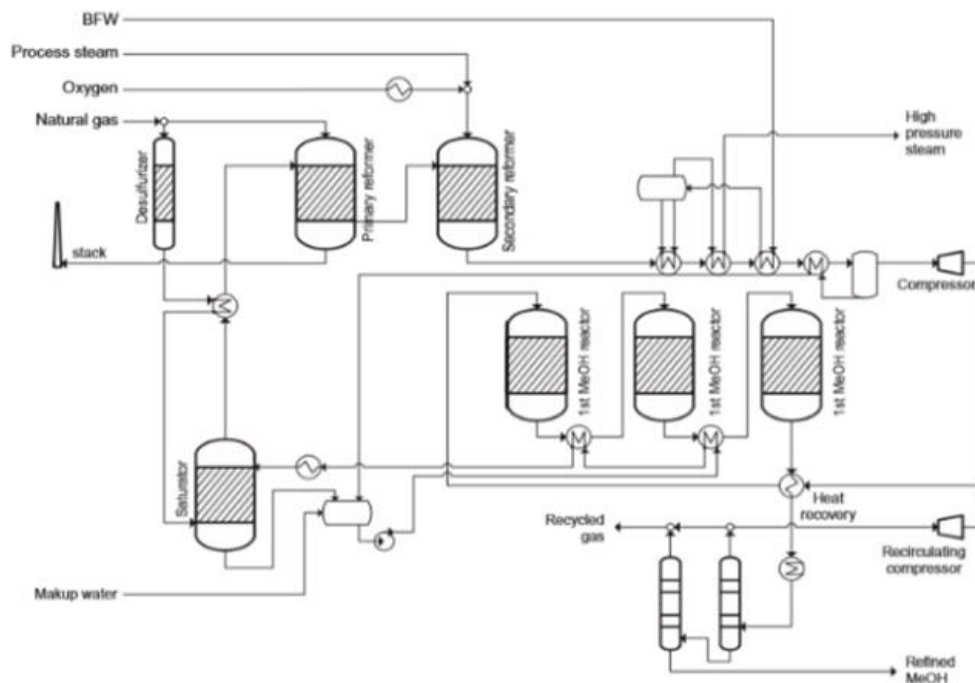


Figura 3. Tecnología Haldor Topsoe (ATR HT)

Fuente: Basile y Francesco, 2018.

2.8.2 Reformado con vapor, Tecnología Haldor Topsoe (SMR HT)

La unidad generalmente consiste en desulfuración de la alimentación (1), prerreformado opcional (2), reformado tubular (3), recuperación y reciclaje de CO₂ (4), y purificación final del gas de síntesis por membrana, caja fría (5) y PSA (Pressure swing adsorption) (6) dependiendo en las especificaciones requeridas del producto final. La materia prima puede ser gas natural, GLP o nafta para la cual se considera un pre reformador adiabático aguas arriba del reformador tubular de vapor de agua. La adición o reciclo de CO₂ es aplicado para producir gas de síntesis rico en CO. El reactor de reformación con vapor de agua y de combustión radiante permiten la operación a bajas relaciones vapor-carbono, altas temperaturas y recuperación de vapor a alta presión para recirculación al proceso (Figura 4) (Hydrocarbon Processing, 2012).

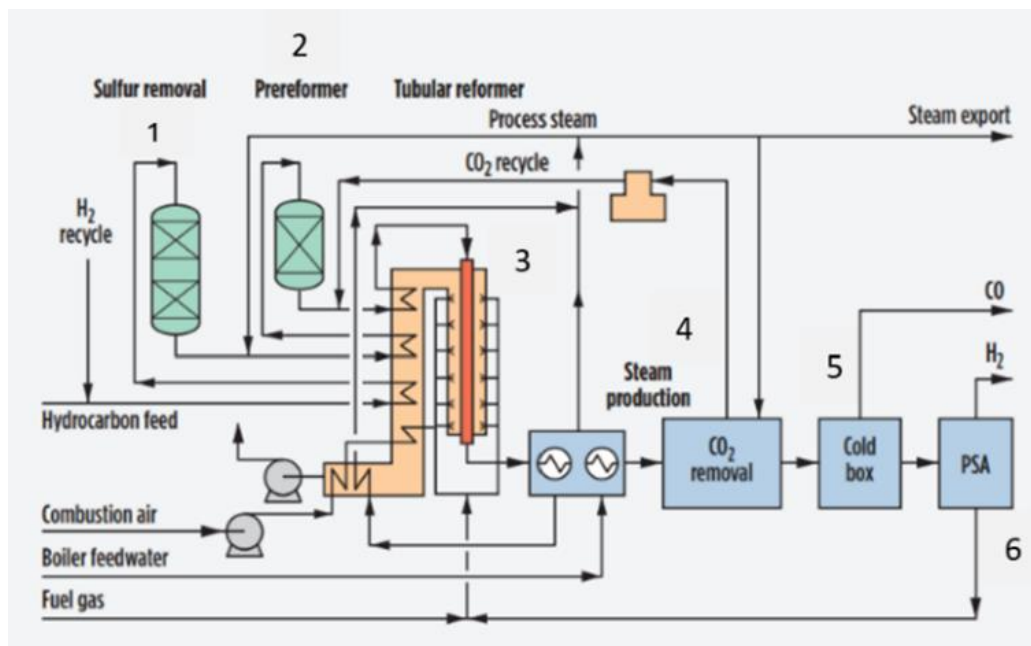


Figura 4. Tecnología Haldor Topsoe (SMR HT)

Fuente: Hydrocarbon Processing, 2012.

La unidad generalmente consiste en desulfuración de la alimentación (1), prerreformado opcional (2), reformado tubular (3), recuperación y reciclaje de CO₂ (4), y purificación final del gas de síntesis por membrana, caja fría (5) y PSA (*Pressure swing adsorption*) (6), dependiendo en las especificaciones requeridas del producto final. La materia prima puede ser gas natural, GLP o nafta para la cual se considera un pre reformador adiabático aguas arriba del reformador tubular de vapor de agua. La adición o reciclo de CO₂ es aplicado para producir gas de síntesis rico en CO. El reactor de reformación con vapor de agua y de combustión radiante permiten la operación a bajas relaciones vapor-carbono, altas temperaturas y recuperación de vapor a alta presión para recirculación al proceso (Hydrocarbon Processing, 2012).

2.8.3 Reformado autotérmico, Tecnología CB&I Howe Baker (ATR HB)

La alimentación se precalienta (1) y luego se desulfura en un sistema de hidrotratamiento de óxido de zinc convencional (2). se agrega vapor a la alimentación desulfurada. También se agrega reciclado de dióxido de carbono (CO₂) (opcional). La mezcla de alimentación se envía al reformador auto térmico (3). Las reacciones de oxidación parcial ocurren en una zona de

combustión justo debajo del quemador. La mezcla luego pasa a través de un lecho de catalizador, donde se producen reacciones de reformación. El gas de salida se enfría y pasa a través de una unidad de eliminación de CO₂ (4) y dependiendo el proceso requerido pasa por un proceso de purificación final para obtención de CO o H₂ (5) (Figura 5) (Hydrocarbon Processing, 2012).

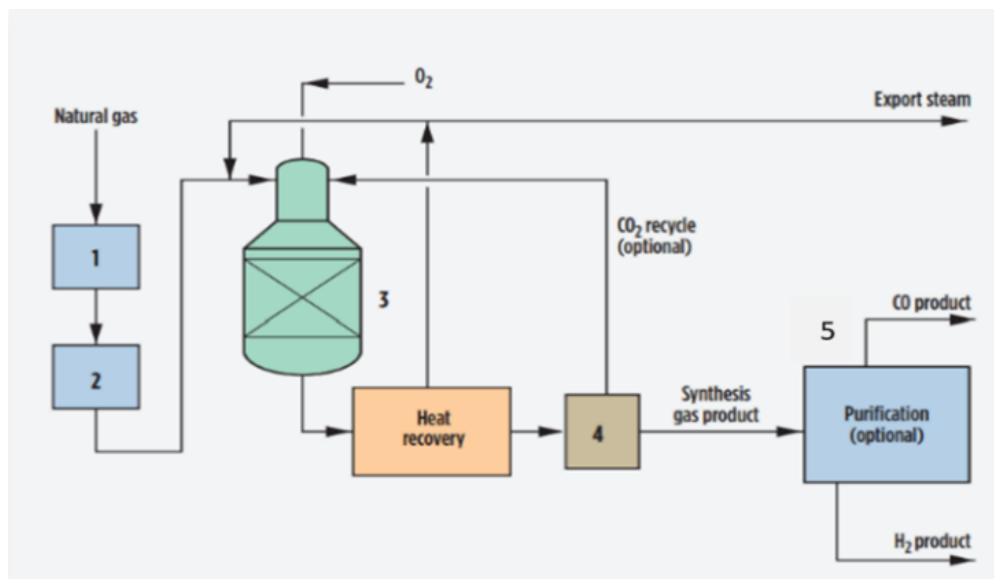


Figura 5. Tecnología CB&I Howe Baker (ATR HB)

Fuente: Hydrocarbon Processing, 2012.

2.8.4 Reformado autotérmico, Tecnología UHDE GMBH (ATR UHD)

La tecnología de síntesis de metanol de Krupp Uhde. También se basa en la química de síntesis a baja presión del metanol y proporciona flexibilidad en la elección de la materia prima. El reformador de vapor está diseñado exclusivamente como un horno tipo caja de combustión superior con un sistema de colector de salida fría (Figura 6).

La generación de gas de síntesis se realiza mediante un sistema catalizador de níquel y el gas de síntesis obtenido se enfría de 880 °C a temperatura ambiente. La mayor parte del contenido de calor se recupera mediante la generación de vapor, precalentamiento (*Boiler Feed Water - BFW*),

precalentamiento de agua desmineralizada y calentamiento de metanol crudo para destilación en tres columnas (Basile y Francesco, 2018).

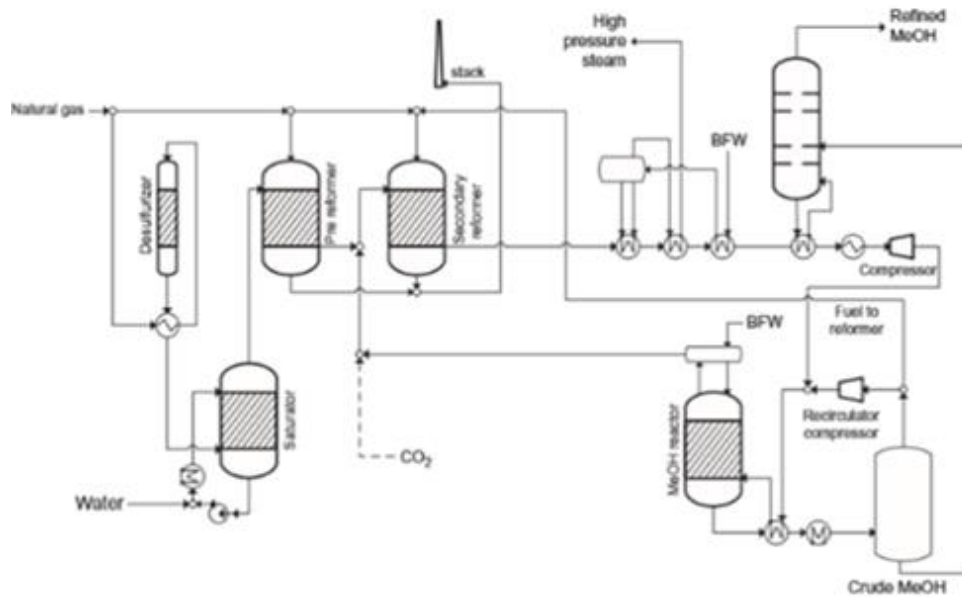


Figura 6. Tecnología UHDE GMBH (ATR UHD)

Fuente: Basile y Francesco, 2018.

2.8.5 Reformado con vapor, Tecnología UHDE-GMBH (SMR UHD)

El diseño ofrece flexibilidad en la alimentación: gas natural, nafta o LPG. Primero se da el proceso de desulfuración en dos etapas (1). Opcionalmente se puede agregar un pre-reformado para hidrocarburos pesados en un reactor adiabático. En el reformador tubular reacciona gas natural con vapor de agua (3) y produce una mezcla de hidrógeno y óxidos de carbono que se dirigen a un tren de recuperación de calor en el proceso (4) donde parte del vapor de agua producido se somete a otro proceso de eliminación de condensado sobrante en un *stripper* (5) para también reducir el contenido de componentes orgánicos volátiles. Luego el syngas pasa por los reactores wgs (6) para convertir el CO en CO₂ y H₂O. Las etapas finales del proceso pueden incluir cambios de relación H₂/CO, adsorción por cambio de presión, eliminación de CO₂, separación membrana o criogénica, según los productos deseados (Figura 7) (ThyssenKrupp, 2017).

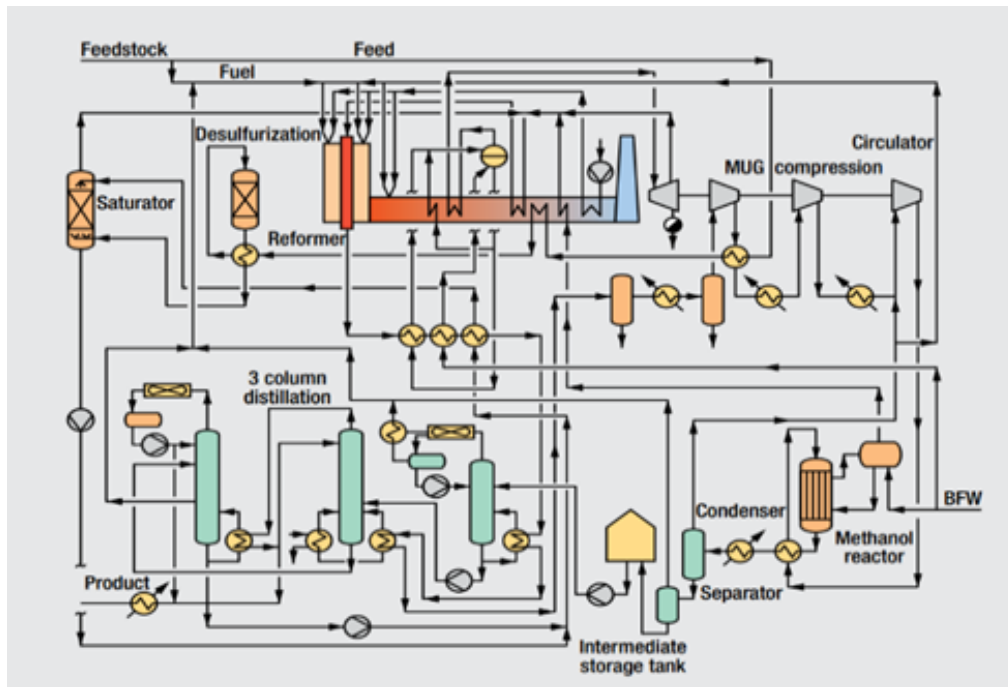


Figura 7. Tecnología UHDE-GMBH (SMR UHD)

Fuente: *Hydrocarbon Processing*, 2010.

3. METODOLOGÍA

Los diseños se constituyen en una metodológica experimental sustentada en información bibliográfica disponible por tecnología, el enfoque de estudio es cuantitativo y toma como variables de análisis: condiciones de operación del proceso, el valor estequiométrico “M”, la relación H_2/CO y la composición de los gases a la salida de la reformación. El simulador *Aspen Hysys v11.0* constituye nuestra principal herramienta de trabajo tomando en cuenta las siguientes condiciones genéricas en los diseños:

- **Paquetes de Fluido termodinámico:** Fueron seleccionados de acuerdo del proceso y los componentes involucrados.
- **Condiciones de operación:** 40 bar y 110 bar en el proceso de obtención de syngas y metanol respectivamente. La variación se encuentra en la temperatura de los reactores que dependen del proceso de reformado (ATR o SMR), los cuales se detallan en la tabla 3.

- **Composición del gas natural:** 68 MMSCFD con 89,5% en porcentaje molar de CH₄. Esta corriente pasará a un proceso de extracción de metano para aumentar su concentración hasta un 99,99%. El objetivo es trabajar a condiciones ideales de diseño y lograr una comparación efectiva de cada proceso simulado.
- **Consideraciones cinéticas:** El simulador contiene valores preestablecidos de la constante de equilibrio dependientes de la temperatura y se utilizarán para calcular la conversión de las reacciones R1, R3, R15 y R16.
- **Unidad de obtención de metanol:** A la salida del reactor de metanol, el syngas sin reaccionar se separa del metano l crudo en una columna de fraccionamiento, donde los gases recuperados se dividen en dos corrientes, una para recircularse al reactor de metanol y la otra que pasa a un proceso de separación para obtener CO₂ e H₂ para recircular a los reformadores.

Las consideraciones de diseño por tecnología se presentan en la Tabla 2.

Parámetros	ATR HT	SMR HT	ATR HB	SMR UHDE	ATR UHDE
Rangos de presión que pueden operar	20-70 bar *40 bar	20 – 70 bar *40 bar	No informa *40 bar	20 -50 bar *40 bar	Hasta 50 bar *40 bar
Temperatura salida del reactor de syngas	950 -1050 ° C	850 - 950° C	930-1040° C	750-950°C	1050° C
Relación H ₂ /CO	0,8 – 2,5	1,8	1,6 – 2,7	No informa	No informa
Proporción H ₂ O/C	0,2 – 1,5 *1,2	1,5 – 2,0 *1,5	No informa *0,5	No informa *1,9	No informa *1,5
Proporción CO ₂ /C	0,0 – 2,0	No informa * 0,5	No informa	No informa	No informa *0,2

(*) Condiciones de operación tomadas para el estudio

Tabla 2. Información de ingreso por tecnología

Fuente: Elaboración Propia, 2021.

4. RESULTADOS

Para el análisis de los resultados en *Aspen Hysys v11.0* se realizaron cálculos termodinámicos y cinéticos que definen el comportamiento de las conversiones obtenidas en los reactores:

a) Para calcular el grado de conversión, se requieren los coeficientes estequiométricos para cada componente mediante la especificación de un reactivo base: a) Reacciones de reformado de metano con vapor de agua (componente base CH₄) (R1 y R3), y b) Reacciones de obtención de metanol (componente base CO) (R15 y R16).

Siempre que entre un determinado grupo de reactantes tienen lugar diversas reacciones, la composición de los productos resultantes en el equilibrio depende de los equilibrios simultáneos de todas las reacciones por separado (Hougen *et al.*, 1978). Entonces, para la reacción de reformado con vapor (R1) corresponde la conversión en “x” y la reacción 3 (R3) corresponde a la conversión en “y”. La estequiometría compleja de ambas reacciones es dada por las ecuaciones (6) - (10).

$$N_{CH_4} = N_{CH_{4_0}}(1 - x) \quad (6)$$

$$N_{H_2O} = N_{CH_{4_0}}(\theta_{H_2O} - x - y) \quad (7)$$

$$N_{CO} = N_{CH_{4_0}}(\theta_{CO} + x - y) \quad (8)$$

$$N_{H_2} = N_{CH_{4_0}}(\theta_{H_2} + 3x + y) \quad (9)$$

$$N_{CO_2} = N_{CH_{4_0}}(\theta_{CO_2} + y) \quad (10)$$

Donde $N_{CH_{4_0}}$ son los moles iniciales de metano que ingresan al proceso, y θ_{ni} representa la relación de los moles iniciales de uno de los componentes de la reacción sobre los moles iniciales que ingresan del componente base.

Para las reacciones de obtención de metanol, R15 corresponde a la conversión en “x” y R16 corresponde a la conversión en “y”. La estequiometría compleja es dada por las ecuaciones (11) – (15).

$$N_{CO} = N_{CO_0}(1 - x) \quad (11)$$

$$N_{H_2} = N_{CO_0}(\theta_{H_2} - 2x - 3y) \quad (12)$$

$$N_{CH_3OH} = N_{CO_0}(\theta_{CH_3OH} + x + y) \quad (13)$$

$$N_{CO_2} = N_{CO_0}(\theta_{CO_2} - y) \quad (14)$$

$$N_{H_2O} = N_{CO_0}(\theta_{H_2O} + y) \quad (15)$$

b) El cálculo la constante de equilibrio (Keq) para las reacciones (R1, R3, R15 y R16) toma en cuenta las constantes preestablecidas que integra el simulador y la temperatura de operación del sistema en Kelvin.

La función $\ln(Keq)$ es una que depende solo de la temperatura, se determina a partir de las ecuaciones (16) y (17).

$$\ln(Keq) = a \quad (16)$$

$$a = A + \frac{A}{B} + C \ln(T) + DT \quad (17)$$

Donde A, B, C, D, son las constantes definidas por cálculos propios del simulador (Tabla 3).

Constante	Reacción(1)	Reacción(3)	Reacción(15)	Reacción(16)
A	-20,5522	-12,1076	16,4399	25,8244
B	-22920,5792	5318,6901	9216,1498	4027,4227
C	7,1946	1,0120	-6,7445	-7,3344
D	-0,0029	1,14E-04	0,0034	0,0030

Tabla 4. Constantes para hallar (Keq) de acuerdo con las reacciones de reformado con vapor de agua y reacciones de obtención de metanol

Fuente. Elaboración propia (2021) con base a Aspen Hysys v11.0

c) Con el valor de Keq se desarrollan las ecuaciones de equilibrio en función a la estequiometría compleja para calcular el grado de conversión de las reacciones de reformado con vapor de agua, ecuaciones (18) y (19).

$$Keq1 = \frac{n_{CH4}^2 * (\theta_{CO} + x - y) * (\theta_{H2} + 3x + y)^3}{(1-x) * (\theta_{H2O} - x - y)} * \left[\frac{P_{total}}{(n_{totales} + 2 * n_{CH4} * x)} \right]^2 * Kv1 \quad (18)$$

$$Keq2 = \frac{(\theta_{CO2} + y) * (\theta_{H2} + 3x + y)}{(\theta_{CO} + x - y) * (\theta_{H2O} - x - y)} * Kv2 \quad (19)$$

Ecuación de equilibrio para calcular la conversión de la reacción WGS (20), cuando el componente base es el monóxido de carbono para la reacción R3.

$$Keq3 = \frac{(\theta CO2+x)*(\theta H2+x)}{(1-x)*(\theta H2O-x)} * Kv2 \quad (20)$$

Las reacciones de metanol se calculan mediante las ecuaciones (21) y (22)

$$Keq4 = \frac{(\theta CH3OH+x+y)}{(1-x)*(nCO^2)*(\theta H2-2x-3y)^2} * \left[\frac{Ptotal}{(n\ total\ i-(2*nCO*x)-(2*nCO*y))} \right]^{-2} * Kv3 \quad (21)$$

$$Keq5 = \frac{(\theta CH3OH+x+y)*(\theta H2O+y)}{(\theta CO2-y)*(\theta H2-2x-3y)^3 * nCO^2} * \left[\frac{Ptotal}{(n\ total\ i-(2*nCO*x)-(2*nCO*y))} \right]^{-2} * Kv4 \quad (22)$$

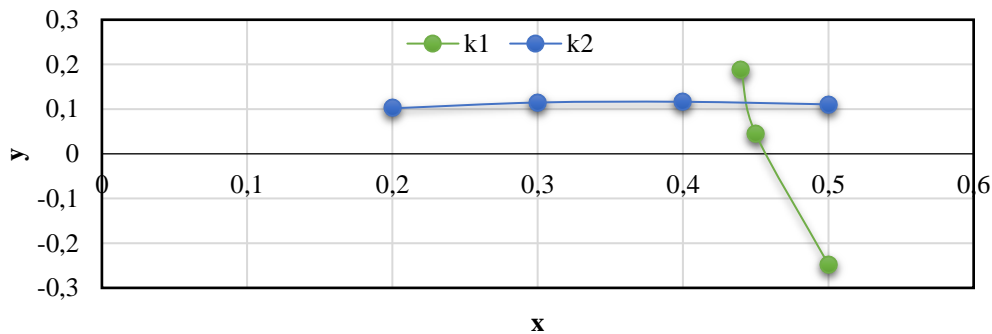
Donde $n\ total\ i$ es la sumatoria de moles que ingresan al reactor, expresados en kmol/h, $Ptotal$ es la presión de operación del sistema expresado en atmosferas, y Kv es la fugacidad de la mezcla, en función a la presión ($Kv= 1$).

- Las ecuaciones 18, 19, 21 y 22 se resuelven reemplazando valores de “x” de acuerdo a criterios de conversión para un reactor que va desde 0,1 hasta 1 y calculando los correspondientes valores de “y”.
- Debido a la complejidad de las ecuaciones individuales, la solución se realiza gráficamente y la intersección de ambas curvas proporciona el porcentaje de conversión en los reactores en el equilibrio (Hougen *et al.*, 1978).

4.1 Tecnología: Two Step Haldor Topsoe (ATR HT)

En el reformador primario la conversión total en el equilibrio de la R1 alcanza 44%, quedando un remanente de 22 MMSCFD de metano, para la R3 se alcanza 11,5 % con 10 MMSCFD de CO remanentes y 3,5 MMSCFD CO₂ formados.

Como se observa en la Figura 8, el equilibrio cinético de las reacciones R1 y R3 se alcanza en los puntos “x”= 0,445 para la R1 y “y”= 0,115 para la R3 donde ‘x’ representa los moles de CH₄ convertidos en R1 y ‘y’ representa los moles de CO convertidos en R3.



Punto de intersección: “x”= 0,445, “y”= 0,115

Figura 8. Punto de equilibrio en las reacciones de reformado con vapor

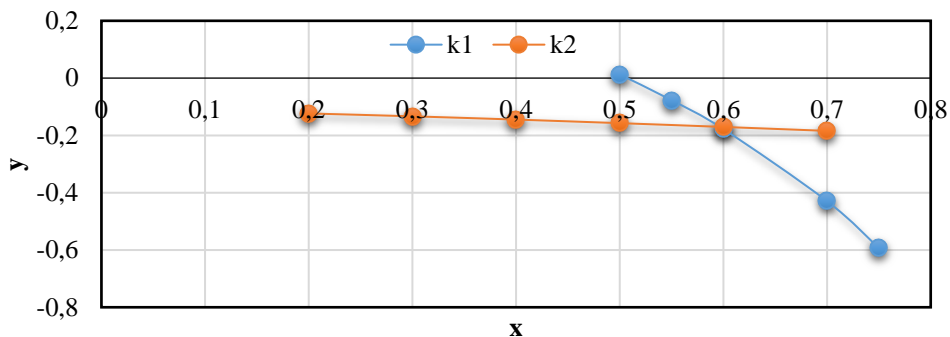
Fuente: Elaboración propia, 2021.

Al reformador secundario ingresa un flujo de 24,6 MMSCFD de oxígeno con relación O_2/C igual a 0,54, en la zona catalítica del reactor la R1 alcanza un 60% de conversión, a continuación, la reacción 9 (R9) de combustión parcial representa un incremento del 40% de CO. En este punto se obtiene el valor “M” de 2,19 y la relación H_2/CO alcanza a 2,23.

Como se observa en la Figura 9, el equilibrio cinético de las reacciones 1 (R1) y 3 (R3) se alcanza por debajo en el eje negativo en los puntos “x”= 0,6 para la R1 y “y”= -0,17 para la R3, el valor negativo indica que la R3 se produce en dirección inversa, quiere decir que se tiene un remanente de 17% del flujo de CO_2 del que se había formado en el reformador primario.

En los reactores WGS, la R3 favorece la producción de CO_2 e H_2 , reduciendo la fracción de CO en 19,34% a la salida del *shift* 2, por tanto, la relación final de H_2/CO alcanza un valor de 3,0 dado que la R3 se da en forma directa por la disminución de temperatura en 300 °C y la mayor cantidad molar de CO presente.

La conversión del reactor de metanol respecto del CO y CO_2 es de 97,5% y 12,26% respectivamente y una producción de 48,6 MMSCFD de metanol. Con el sistema recirculación de gases reactantes al reactor, la producción aumenta a 51 MMSCFD. Se determinó que por cada 10 MMSCFD de reactante recirculado la producción aumenta en 4,7% de metanol, este aumento de conversión es atribuible al incremento de la conversión en la reacción con CO_2 alcanzando 19,26 % en total.



Punto de intersección: en “x”= 0,6, “y”= -0,17

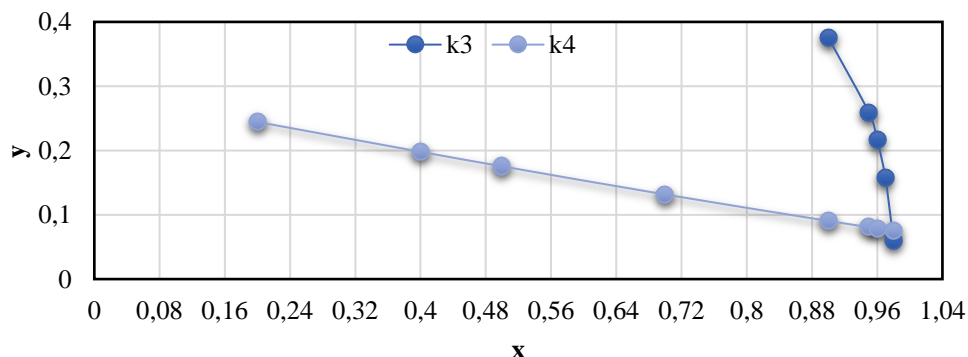
Figura 9. Punto de equilibrio en reacciones de reformado de la zona catalítica del reformador secundario

Fuente: Elaboración propia, 2021.

Como se observa en la Figura 10 el equilibrio cinético de las R15 y R16 se alcanza en el eje positivo, puntos “x”= 0,98 para la R15 y “y”= 0,075 para la R16 que representa los moles de monóxido y dióxido convertidos respectivamente a metanol.

El rendimiento del proceso respecto a la alimentación es del 83,9%.

En este diseño, adicionalmente se experimentó la recirculación de 4 MMSCFD de CO₂ para llegar al valor “M” igual a 2, con esta variación el flujo de oxígeno reduce en 2,5 MMSCFD y el flujo final de metanol obtenido es de 53,8 MMSCFD. Incrementando el rendimiento del proceso en 5,5%.



Punto de intersección: “x” = 0,98, “y”= 0,075

Figura 10. Punto de equilibrio en las reacciones de producción de metanol

Fuente: Elaboración propia, 2021.

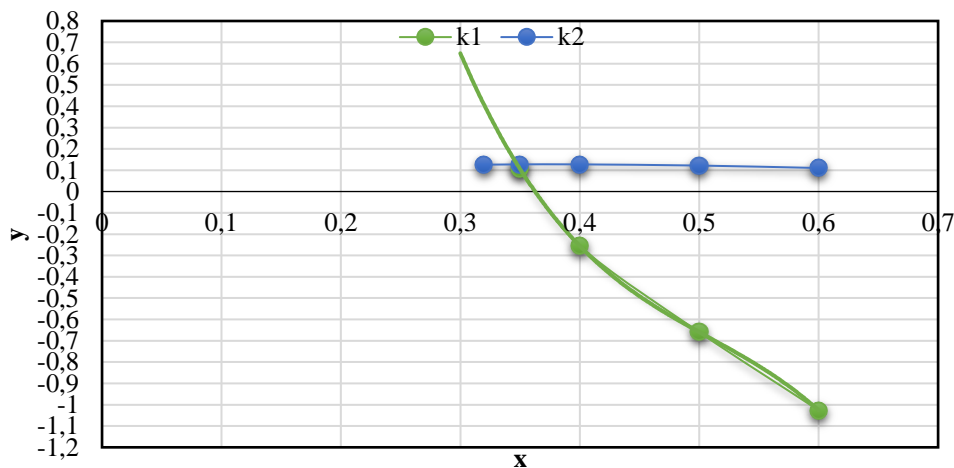
4.2 Tecnología ATR UHDE GMBH

En el reformador Primario la conversión total en el equilibrio de la R1 alcanza 35,07%, debido a la disminución de la temperatura de salida 50 °C más baja que el modelo de *Topsoe*, para la R3 se alcanza 13% con 19,92 MMSCFD de CO remanentes y 6,91 MMSCFD CO₂ formados.

Como se observa en la Figura 11, el equilibrio cinético de las reacciones 1 (R1) y 3 (R3) se alcanza en los puntos “x”= 0,35 para la R1 y “y”=0,13 para la R3.

Al reformador secundario ingresa un flujo de 15,4 MMSCFD de oxígeno con relación O₂/C igual a 0,35, en la zona catalítica del reactor ATR la R1 alcanza un 63% de conversión. A continuación, la R9 de combustión parcial representa un incremento del 18% de CO es en este punto se obtiene el valor “M” de 2,04 y H₂/CO alcanza 2,25.

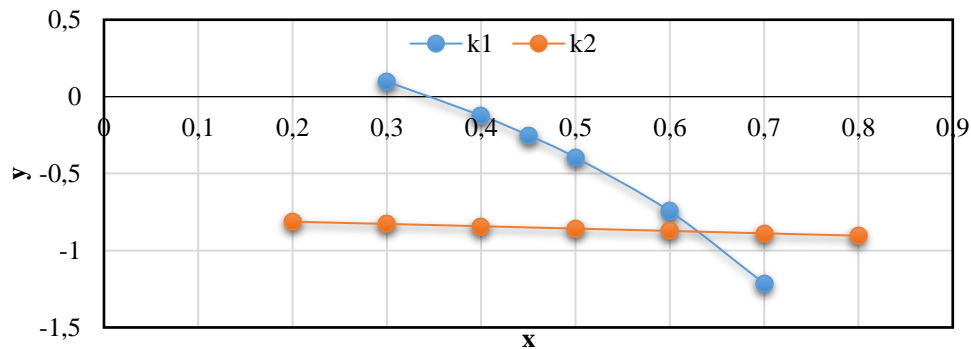
Como se observa en la Figura 12, el equilibrio cinético de las reacciones 1 (R1) y 3 (R3) se alcanza por debajo en el eje negativo en los puntos “x”= 0,63 para la R1 y “y”= -0,85 para la R3 quiere decir que el 85% del flujo de CO₂ formado en el reformador primario incluyendo el flujo de recirculado se convierte a CO.



Área de intersección: ‘x’ = 0,35, ‘y’ = 0,13.

Figura 11. Punto de equilibrio en las reacciones de reformado con vapor

Fuente: Elaboración propia, 2021.



Área de intersección: ‘x’ = 0,63, ‘y’ = -0,85.

Figura 12. Punto de equilibrio en reacciones de reformado en la zona catalítica del reformador secundario

Fuente: Elaboración propia, 2021.

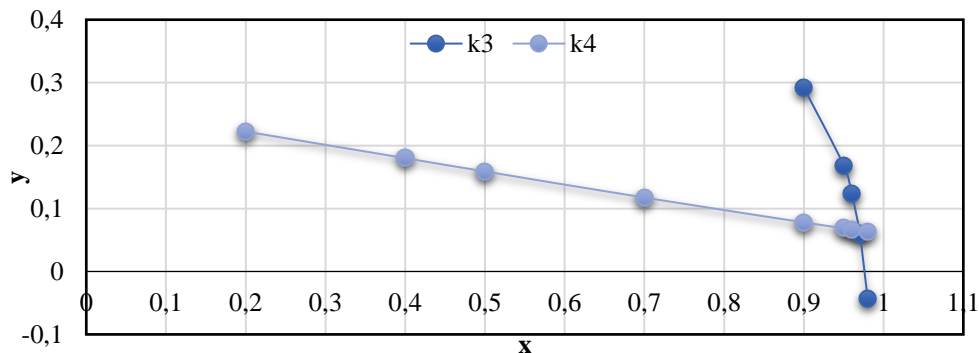
Del total de CO₂ que se recircula al reactor ATR, el 68,88% es proporcionado por reciclo de la planta, esto genera 13 MMSCFD más de hidrógeno que el proceso *Topsoe*.

En los reactores WGS, la reacción 3 (R3) favorece la producción de CO₂ e H₂, reduciendo la fracción de CO en 15,3% a la salida del *shift 2*, por tanto, la relación final de H₂/CO alcanza un valor de 2,8.

La conversión del reactor de metanol respecto del CO es de 97% y 0,07 % respecto al CO₂ y una producción de 53 MMSCFD de metanol incluido el sistema recirculación de gases reactantes.

Como se observa en la Figura 13, el equilibrio cinético de las R15 y R16 se alcanza en los puntos ‘x’= 0,97 para la R15 y ‘y’= 0,07 para la R16.

El rendimiento del proceso respecto a la alimentación es de 75,94%. Esta tecnología condiciona el ajuste del valor ‘M’ a la recirculación de CO₂, lo cual influye en la variación de la alimentación y por ende en el rendimiento final.



Área de intersección: “x”= 0,97, “y”= 0,07

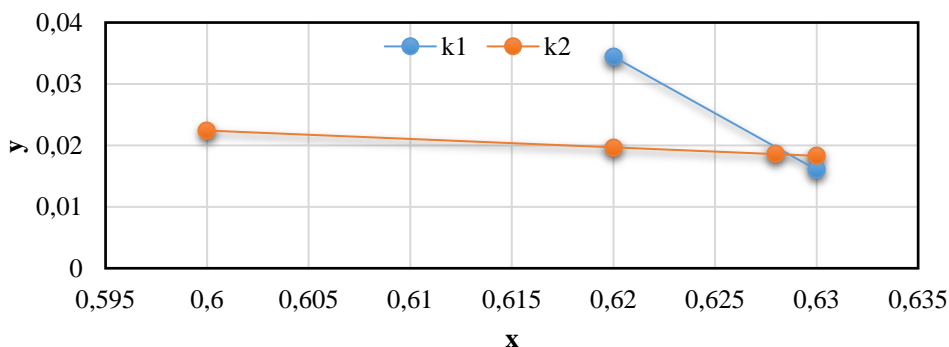
Figura 13. Punto de equilibrio en las reacciones de producción de metanol

Fuente: Elaboración propia, 2021.

4.3 Tecnología ATR CB&I HB

A diferencia del reformado en dos pasos, este proceso requiere más oxígeno. Tiene una relación O_2/CH_4 de 0,75. La conversión total en el equilibrio alcanza el 62,8% para la R1 y 0,18% para la R3, esto por la temperatura elevada a la que trabaja el ATR (1050 °C la más elevada de las cinco tecnologías) con 37 MMSCFD de CO remanentes y 1,13 MMSCFD CO_2 formados.

Como se observa en la Figura 14, el equilibrio cinético de las R1 y R3 se alcanza en los puntos “x”= 0,628 para la R1 y “y”= 0,018 para la R3.



Área de intersección: “x”= 0,628, “y”= 0,018.

Figura 14. Punto de equilibrio en zona catalítica del reformador ATR

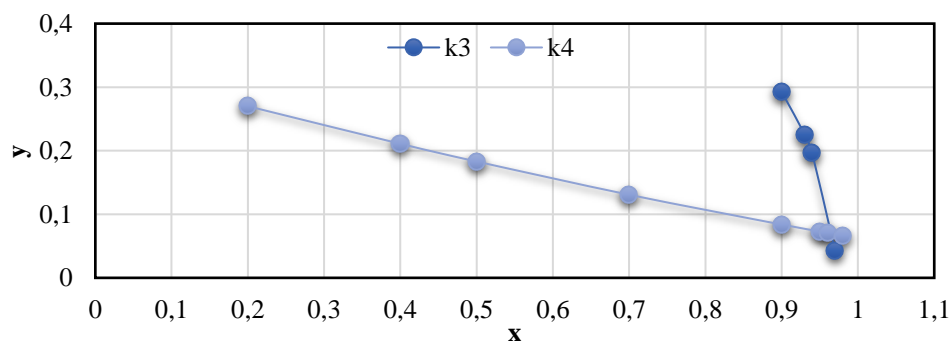
Fuente: Elaboración propia, 2021.

La R9 de combustión parcial del ATR produce mayor cantidad de CO en el reactor (59,66 MMSCFD antes de ingresar a los reactores WGS), el valor “M” es 1,88 por la relación de los flujos de ingreso (menos agua, más oxígeno) y la relación de H₂/CO es 1,94.

Se produce menor cantidad de hidrógeno (16,9MMSCFD menos comparado a *Topsoe* y 31,3 MMSCFD menos que UHDE). Por tanto, es en el reactor *shift 1* donde se produce la mayor conversión para la formación de hidrógeno, la relación final H₂/CO es 2,9 a la salida del reactor *shift 2*.

La conversión del reactor de metanol respecto del CO y CO₂ es de 96,20 % y 7,92% respectivamente y una producción de 44,32 MMSCFD de metanol. Con el sistema recirculación de gases reactantes al reactor de metanol, la producción aumenta a 47,11 MM atribuable al incremento de la reacción con CO₂ alcanzando 12,92% en total.

Como se observa en la Figura 15, el equilibrio cinético de las R15 y R16 se alcanza en los puntos “x”= 0,96 para la R15 y “y”= 0,07 para la R16.



Área de intersección: “x = 0,96, “y”= 0,07.

Figura 15. Punto de equilibrio en las reacciones de producción de metanol

Fuente: Elaboración propia, 2021.

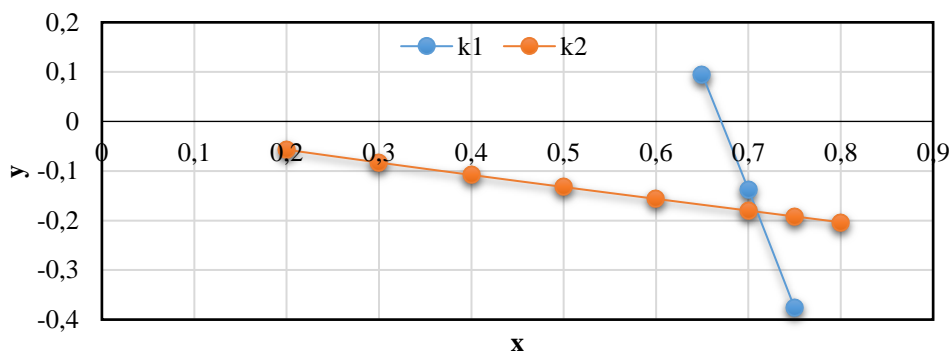
El rendimiento del proceso respecto a la alimentación es del 77,5%.

4.4 Tecnología SMR HALDOR TOPSOE

En el SMR la conversión total en el equilibrio de la R1 alcanza 70,87% quedando un remanente de 16,92 MMSCFD de metano, la R3 se da de forma inversa hacia la formación de CO en un 19%, quedando 54,15 MMSCFD de CO formados y 10,93 MMSCFD de CO₂ remanentes. Esta situación se da por a la presencia de CO₂ en la alimentación fruto de la recirculación en el diseño.

Como se observa en la Figura 16, el equilibrio cinético de las R1 y R3 se alcanza en los puntos “x”= 0,71 para la R1 y en el eje negativo “y”= -0,19 para la R3 quiere decir que se tiene un remanente de 19% del flujo de CO₂ que ingresó al proceso.

Este diseño no tiene reacciones de combustión parcial, el hidrógeno es el componente producido en mayor proporción, esto origina la reacción inversa tanto en el reformador como en el reactor *shift 1* por la concentración de moléculas más alta en el lado derecho de la reacción (H₂ y CO₂), la producción de CO aumenta un 35% después del reactor *shift 1*. El valor “M” es igual a 1,97 y la relación final de H₂/CO al salir del *shift 2* es 2,36



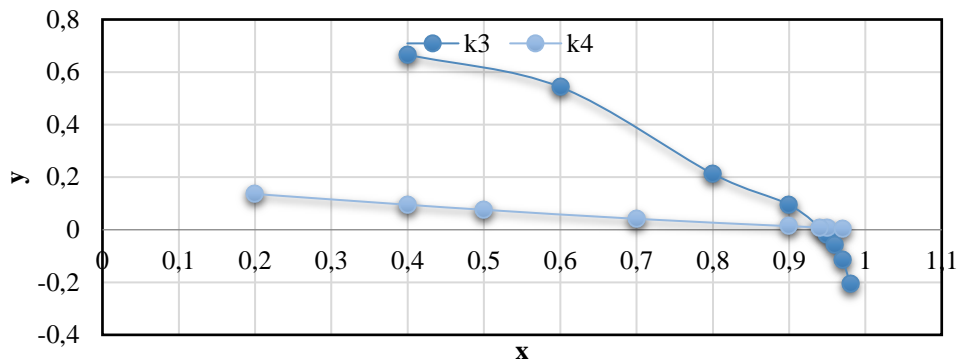
Área de intersección: ‘x’ = 0,71, ‘y’= -0,19

Figura 16. Punto de equilibrio en las reacciones de reformado con vapor

Fuente: Elaboración propia, 2021.

La conversión del reactor de metanol respecto del CO es de 95,5% y 0,4% respecto al CO₂ con una producción de 69,05 MMSCFD de metanol. Con el sistema recirculación de gases reactantes al reactor, la producción aumenta a 70,21 MMSCFD, atribuible al incremento de la conversión en la reacción con CO₂ alcanzando un total de 2%.

Como se observa en la Figura 17, el equilibrio cinético de las R15 y R16 se alcanza en los puntos “x”= 0,95 para la R15 y “y”= 0,006 para la R16.



Área de intersección: “x”= 0,95, “y”= 0,006

Figura 17. Punto de equilibrio en las reacciones de producción de metanol

Fuente: Elaboración propia, 2021.

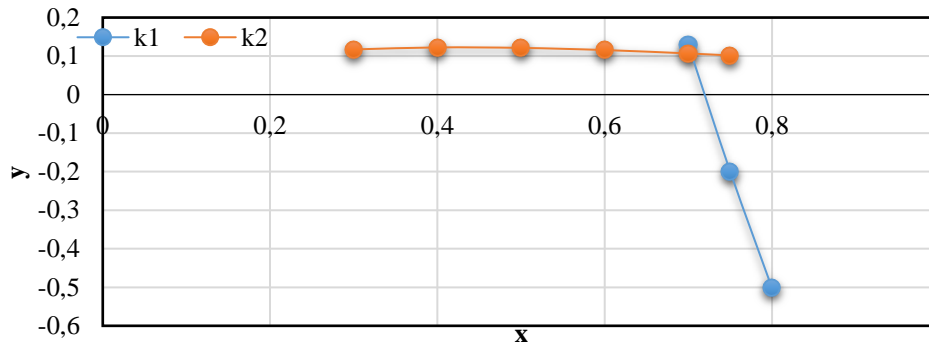
El rendimiento del proceso respecto a la alimentación es del 87%.

4.5 Tecnología SMR UHDE GMBH

En el SMR la conversión total en el equilibrio de la R1 alcanza 70%, quedando un remanente de 17,4 MMSCFD de metano, para la R3 se alcanza 11% con 32 MMSCFD de CO remanentes, 6,48 MMSCFD CO₂ formados.

Como se observa en la Figura 18 el equilibrio cinético de las R1 y R3 se alcanza en los puntos “x”= 0,7 para la R1 y “y”= 0,11 para la R3.

La cantidad de hidrógeno producido, provoca la reacción inversa en el reactor *shift 1* desplazando el equilibrio en un 35% más de CO, por tanto, el CO₂ se encuentra en menor cantidad comparado a otras tecnologías. A la salida del reactor *shift 2* el valor “M” es igual a 3 y la relación H₂/CO de 3,49 ambos valores estequiométricos que superan los límites deseados para la síntesis de metanol.



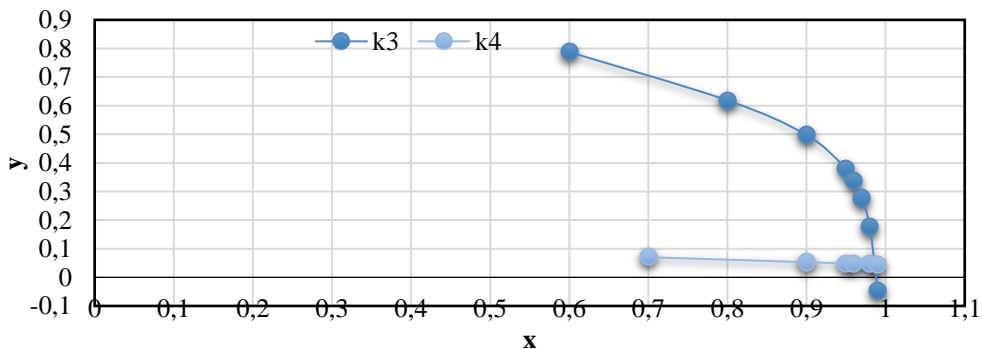
Área de intersección: “x” = 0,7, “y” = 0,11.

Figura 18. Punto de equilibrio en las reacciones de reformado con vapor

Fuente: Elaboración propia, 2021.

Los resultados muestran una producción de metanol crudo de 55,07 MMSCFD con una conversión de 98,52% para la R15 y 25,87% de la R16. Con recirculación de gases reactantes al reactor de metanol la producción aumenta a 56,49 MMSCFD atribuible al aumento en la reacción de CO₂ hasta 37,07%.

Como se observa en la gráfica Figura 19, el equilibrio cinético de las R15 y R16 se alcanza en los puntos “x” = 0,985 para la R15 y “y” = 0,05 para la R16.



Área de intersección: “x” = 0,985, “y” = 0,05

Figura 19. Punto de equilibrio en las reacciones de producción de metanol

Fuente: Elaboración propia, 2021.

El rendimiento de la tecnología es de 92,93% respecto a la alimentación.

A manera de resumen en la Tabla 4 se presentan los resultados por tecnología.

Parámetro	Descripción	ATR HT	SMR HT	ATR CB&I	SMR UHD	ATR UHD
Condiciones de operación	Presión de trabajo para obtención de syngas (bar)	40	40	40	40	40
	Temp. reformador primario (°C)	850	950	NA	950	800
	Temp. a reformador secundario (°C)	1050	NA	1040	NA	1050
	Temp. Shift 1 (°C)	850	850	850	850	850
	Temp. Shift 2 (°C)	750	740	750	750	750
	Presión reactor de metanol (bar)	110	110	110	110	110
	Temp reactor de metanol (°C)	205	205	205	205	205
Relación y Flujos proceso	Flujo de CO ₂ recirculado	-	22	-	-	9
			MMSCFD			MMSCFD
	Flujo de gas de síntesis neto	235,9	254,3	191,8	250,1	227,1
		MMSCFD	MMSCFD	MMSCFD	MMSCFD	MMSCFD
	Valor de "M"	2,19	1,97	1,88	3	2,04
	Relación H ₂ /CO	3,0	2,36	2,91	3,49	2,84
	Flujo de metanol puro	50,92	70,21	47,11	56,5	57,23
	MMSCFD	MMSCFD	MMSCFD	MMSCFD	MMSCFD	
Rendimiento de proceso	84%	87%	78%	93%	76%	

Tabla 5. Resumen de resultados por tecnología

Fuente: Elaboración Propia, 2021.

5. DISCUSIÓN

Dado que el objetivo central de este artículo está centralizado en el análisis de las reacciones cinéticas de reformación de metano con vapor, discutiremos los diversos resultados obtenidos en los diseños de cada tecnología en comparación a sus bases teóricas y, lo más interesante, la desviación de la idealidad de una cinética de reacción química en una simulación a escala real.

Como punto de inicio de la discusión, observamos que existe una variación en el cálculo de la relación H_2O/CH_4 vs H_2O/C , ya que la relación hace referencia únicamente al átomo de carbono despreciando los 4 átomos de hidrógeno, esta modificación no tiene una influencia muy marcada sobre todo en la producción neta de metanol, ya que varía de acuerdo con la tecnología. El grado de conversión de las reacciones tiene una dependencia paramétrica entre las reacciones simultáneas y las condiciones de operación más allá de los flujos de alimentación, pese a que las relaciones manejadas en el diseño fueron teóricas y propias por tecnología.

Por otro lado, la presencia de vapor de agua se reconoce como el principal reactivo en exceso, cuyo caudal alimentado define principalmente la formación de hidrógeno, una deficiencia de vapor de agua provoca deficiencia de H_2 útil para reaccionar con los óxidos en el reactor de metanol, o en el peor escenario causar problemas como la formación de coque en el reformador SMR cuando la relación H_2O/C es menor a 1,5. Al contrario, una excesiva cantidad de H_2 en el proceso solo es útil como parte de gas combustible en los reformadores.

La cinética de las reacciones de reformado es compleja, principalmente porque las reacciones 1 (R1) y 3 (R3) tienen una cinética de reacción dependiente una de otra, el modelado matemático trabajado en las reacciones R1 y R3 llevó a concluir que, entre un determinado grupo de reactantes, donde tienen lugar diversas reacciones, la composición de los productos resultantes en el equilibrio depende de los equilibrios simultáneos de todas las reacciones.

El criterio de resolución está dado reemplazando valores de “x” de acuerdo con criterios de conversión para un reactor que va desde 0,1 hasta 1, calculando los correspondientes valores de “y” a partir de cada ecuación, (18) y (19). En este punto el simulador *Aspen hysys v11.0* permitió evaluar la variabilidad de la conversión de cada reactor en función a las características propias de cada tecnología. Como se observa en los resultados, la solución de las ecuaciones individuales se realiza gráficamente y la intersección de ambas curvas representa el porcentaje de conversión en el equilibrio en los reactores.

De las 5 tecnologías evaluadas, se pudo determinar que los procesos ATR HT y UHD son los que tienen la mayor conversión total de la reacción 1 (R1), seguidos de las tecnologías SMR HT y UHD. La tecnología ATR CB&I es la que tiene la conversión más baja de todas con 62,83%.

Es importante mencionar que la reacción 3 (R3) cuya cinética está asociada a la reacción 1 (R1) en los reformadores, tiene un comportamiento variable en cada tecnología. Para las tecnologías ATR HT y UHD, la cinética es directa hacia la formación de CO₂ en el reformador primario (11,5 y 13% respectivamente) e inversa hacia la formación de CO en el reformador secundario (83 y 85% respectivamente) siendo la única diferencia 50 °C de temperatura menos en el reformador primario de UHD. Se observa que ambas conversiones son similares, independientemente que ATR UHD cuente con recirculación de CO₂ y HT no.

En el caso de las tecnologías SMR HT y SMR UHD con mismas condiciones de operación, se tiene un comportamiento opuesto de la reacción 3 (R3), la cinética es directa hacia la formación de CO₂ (11%) en SMR UHD e inversa para SMR HT (81%) para formación de CO dado que esta última tecnología cuenta con recirculación de CO₂ al reformador. ATR CBI&HB que es la única tecnología puro-autotérmica, presenta una cinética directa en la R3 hacia la formación de CO₂ (1,8%) siendo la que opera con la mayor temperatura de todas 1040 °C. Si se analiza este comportamiento, excluyendo la última tecnología, se puede concluir que la reversibilidad de la R3 está íntimamente ligada a la concentración de moléculas dado que es una reacción equimolar, la dirección en la que ocurra dependerá de donde se encuentra la mayor carga molar, si del lado izquierdo (CO y H₂O) o el lado derecho (CO₂ e H₂). Este factor estequiométrico está ligado a la temperatura ya que la constante cinética de esta reacción depende netamente de la temperatura de operación, por lo cual es una reacción química que puede ser manipulada a conveniencia por control de temperatura.

La presencia de dos reactores WGS, ratifica el análisis realizado, ya que la funcionalidad de estos reactores está vinculada a la manipulación de la temperatura, que favorece la producción de reactivos tanto del lado izquierdo como del derecho, con el objetivo de alcanzar la relación H₂/CO óptima para la síntesis de metanol. En el presente estudio se observó que la mayoría de las tecnologías producen más CO₂ e H₂, reduce la fracción de CO y aumenta la relación H₂/CO, salvo en SMR HT y UHD donde el *shift 1* produce la reacción inversa e incrementa el contenido de CO en el *syngas*. También en ambos reactores WGS para las tecnologías ATR se observó la disminución considerable del CO producido en reformación.

Se sabe que valores de la relación estequiométrica H_2/CO levemente por encima de 2 son útiles para que las reacciones 15 (R15) y 16 (R16) se lleven a cabo. La mejor relación H_2/CO obtenida fue para SMR HT con 2,36, el resto de las tecnologías tiene una relación por encima de 2,5 esto se debe al aumento de las fracciones de H_2 y CO_2 en los reactores WGS para alcanzar el equilibrio. Se observó también que el cambio en la relación H_2/CO en los reactores WGS, no altera el valor “M”. Este valor lo determina la relación de alimentación inicial y se calcula a la salida del proceso de reformación, siendo las mejores relaciones “M” para SMR HT y ATR UHD con 1,97 y 2,04 respectivamente. Los otros valores “M” en el resto de las tecnologías son próximos a los anteriores, lo cual es un indicador óptimo de proceso para todas las tecnologías, siendo SMR UHD la única con un valor “M” alejado del ideal igual a 3.

En todas las tecnologías se aplicó una recirculación de 30 MMSCDF de gas de síntesis al reactor de metanol, obteniendo como resultado en todas ellas el incremento de la conversión. Este aumento de conversión es atribuible al aumento de la conversión en la reacción 16 (R16), por tanto, incrementa la producción de metanol en las 5 tecnologías estudiadas. La tecnología SMR UHD alcanza la conversión más alta con 37,1% y SMR HT la más baja con 2%.

La tecnología con mayor rendimiento de proceso es SMR UHDE que alcanza el 93% y el más bajo es para ATR UHD con 76%. En cuanto a la producción de metanol puro la tecnología SMR HT tiene una producción neta de 70,21 MMSCFD con un 87% de rendimiento en proceso. Es interesante explicar los resultados del fenómeno estudiado ya que SMR HT pese a tener menor rendimiento de proceso alcanzó un 34% más de producción neta de metanol, este fenómeno es atribuible a la alimentación inicial de 22 MMSCFD de CO_2 de los cuales el 50% forma CO por la reacción 3 (R3) durante la reformación.

Adicionalmente, el estudio cinético realizado confirma la teoría de que a menor composición de arrastre de CO_2 al reactor de metanol porcentaje de conversión de la reacción 16 (R16) es mayor, fenómeno que se observa en SMR UHDE ya que su fracción molar de ingreso al reactor de metanol es de 2,6% y la conversión de la R16 es la mayor de las 5 tecnologías con 37,1%.

Ambas tecnologías SMR HT y UHDE que representan un proceso de reformación de vapor puro tienen la mejor eficiencia cinética de la R1 con 71 y 70% respectivamente, claro está que no cuentan

con un reformador secundario autotérmico, siendo que las otras tecnologías alcanzan los mismos niveles de conversión en el proceso autotérmico. Finalmente, SMR HT es la tecnología que alcanza las relaciones ideales para la síntesis de metanol con “M” igual a 1,97 y H₂/CO igual a 2,36 debido a la recirculación de CO₂ al sistema de reformación.

6. CONCLUSIONES

No se obtuvieron variantes técnicas significativas en los resultados respecto al manejo de las relaciones H₂O/CH₄ vs H₂O/C; por tanto, el manejo de esta relación principalmente está ligada a implicaciones económicas.

Los procesos SMR presentan el mayor grado de conversión en cuanto a la reacción de reformación de metano, no obstante, los procesos combinados ATR son más eficientes en términos acumulativos de conversión secuencial en los reactores primario y secundario.

La influencia de la temperatura es muy marcada y sensible en la cinética de reformación más que la presión de operación misma que maneja valores estándar en todas las tecnologías.

El valor estequiométrico “M” tiene un rol fundamental en el rendimiento de metanol, este valor puede ser ajustado hasta alcanzar el ideal de 2 con la manipulación de los flujos de alimentación, principalmente con la recirculación de CO₂ y la producción de H₂. Este valor es invariable una vez que sale de los reformadores.

La relación H₂/CO es variable y se controla principalmente en los reactores WGS, gracias a la R3, donde el equilibrio cinético es una función directa de la temperatura y permite la manipulación de la dirección de la reacción en función a la menor carga molar que se tenga. Estos reactores tienen mayor utilidad en procesos de producción de hidrógeno y amoníaco.

Se determinó que el CO₂ es un gas que influye significativamente en el proceso, su recirculación causa la R3 inversa y aumenta la producción de CO en las tecnologías SMH HT, ATR HT y ATH UHDE, además que todas las tecnologías confirman que la recirculación de reactantes al reactor de metanol incrementa el porcentaje de conversión de la R16, por tanto, incrementa la producción.

Se observó una conversión final de la R16 muy variable en las 5 tecnologías, esto implica la hipótesis de estudios subsecuentes a este para analizar la cinética de esta reacción asociada a otros factores.

La tecnología SMR UHDE es preferida para el proceso de producción de hidrógeno a gran escala por el valor alto de “M” igual a 3 que significa exceso de hidrógeno para la síntesis de metanol.

En un proceso ATR, mientras más baja sea la relación H_2O/C y mayor la relación O_2/C , se puede obtener un *syngas* rico en CO, pero el valor estequiométrico “M” tiende a ser menor a 2 que significa deficiencia de hidrógeno como lo demuestra la tecnología ATR HB que presenta un valor estequiométrico “M” igual a 1,88 y una relación H_2/CO igual a 1,92 antes de ingresar a los *shift*.

Las tecnologías de reformado en dos pasos pueden implementar reactores en serie o paralelo. En el esquema en serie (ATR UHDE) todo el flujo de metano y agua ingresa al reformador primario. En el esquema en paralelo (ATR HT) la alimentación de gas natural se divide en dos y la salida del reformador primario requiere mayor temperatura. En los modelos simulados se identificó que mayor temperatura de salida influye en el aumento del porcentaje de conversión.

La tecnología que obtuvo las mejores relaciones “M” y H_2/CO fue SMR HT siendo esta misma la que cuenta con la mayor producción y el segundo lugar en rendimiento de proceso; por tanto, se considera como la tecnología con los mejores indicadores del estudio.

AGRADECIMIENTOS

A Josué Alejandro Oporto Flores de la carrera de Ingeniería de Petróleo Gas y Energías, Universidad Privada del Valle, por su participación, enriquecimiento y aporte en el desarrollo de este artículo.

REFERENCIAS

Aspentech (2020). *About Aspen Tech*. Recuperado de: <https://www.aspentech.com/en/about-aspentech>

Basile, A., Francesco, D. (2018). *Methanol Science and engineering*. First Edition. Elsevier.

Chauvel, A., Lefebvre, G. (1989). *Petrochemical Processes, Synthesis gas derivatives and major hydrocarbons*. Editions Technips.

Hiller, H., Reimert, R., Stonner, H.M., (2012). *Gas production*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. https://doi.org/10.1002/14356007.a12_169.pub3

Hougen, O., Watson, K., Ragatz, R. (1978). *Principios de los Procesos Químicos*. Barcelona España: Editorial Reverte.

Hydrocarbon Processing (2012). *Gas Processes Handbook*. Houston, TX: Hydrocarbon Processing.

Hydrocarbon Processing (2010). *Petrochemical Processes Handbook*. Houston, TX: Hydrocarbon Processing.

Juan, R., Laborde, M., Gozalez, P., Ayastuy, J., Gutierrez, M. (1994). *Transformación Catalítica del gas natural a gas de síntesis*. CIT Información Tecnológica.

Moulijn, J., Makkee, M., Van Diepen, A. (2013). *Chemical Process Technology*. Second Edition. Netherlands; John Wiley & Sons, Ltd.

Nielsen, J., Nielsen, T. (2001). Large-scale Hydrogen Production. *CATTECH*, 6, 150–159 (2002) <https://doi.org/10.1023/A:1020163012266>

Nielsen, R., Christiansen, L. (2011). *Concepts in syngas manufacture*. Catalytic Science series- Vol 10. Covent Garden; London: Imperial College Press. <https://doi.org/10.1142/p717>

Petersen, A., Dybkjaer, I., Ovensen, V., Schjodt, C., Sehested, J., Thompsen, G. (2011). Natural gas to synthesis gas- Catalyst and catalytic Processes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 3(2), 423-459. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2011.03.004>

Reimert, R., Marschner, F., Renner, H.J., Boll, W., Supp, E., Brejc, M., Liebner, W., Schaub G., (2011).'' *Gas Production, 2. Processes*'' . Doi: 10.1002/14356007.o12_o01

ThyssenKrupp (2017). *Hydrogen-Key-to-any-Refinery*. Recuperado de: <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/>

Villar, J. (2016). *Oxidación parcial de metano sobre catalizadores NiAl₂O₄/CeO₂*. Universidad de País del Vasco, España.

Fuentes de financiamiento: Esta investigación fue financiada con fondos de las autoras.

Declaración de conflicto de intereses: Las autoras declaran que no tienen ningún conflicto de interés.

Copyright (c) 2021 Valeria Elizabeth Sandoval Cossío. Martha Liliana Siles Camacho Autor



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](#).

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumendelicencia - Textocompletodelalicencia](#)