

**DISEÑO Y SIMULACIÓN DE UN REACTOR TUBULAR  
MULTIPROPÓSITO PARA TRI-REFORMADO DE METANO**

**PRESENTADO POR**

**MARTIN FELIPE RODRÍGUEZ BONILLA  
DIEGO MAURICIO PÉREZ MOTTA**

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE  
INGENIERO MECÁNICO**

**UNIVERSIDAD ECCI  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
PROGRAMA DE INGENIERÍA MECÁNICA  
BOGOTÁ, D.C  
2021**

**DISEÑO Y SIMULACIÓN DE UN REACTOR TUBULAR  
MULTIPROPÓSITO PARA TRI-REFORMADO DE METANO**

**PRESENTADO POR**

**MARTIN FELIPE RODRÍGUEZ BONILLA  
DIEGO MAURICIO PÉREZ MOTTA**

**DIRECTOR**

**ALBERTH RENNE GONZALEZ CARANTON  
PHD INGENIERÍA QUÍMICA**

**UNIVERSIDAD ECCI  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
PROGRAMA DE INGENIERÍA MECÁNICA  
BOGOTÁ, D.C  
2021**

Nota de aceptación

---

---

---

---

---

---

Firma del presidente del jurado

---

Firma del jurado

---

Firma del jurado

## **Agradecimientos**

En primer lugar, deseamos expresar nuestro agradecimiento a el director de esta tesis de pregrado Alberth Renne Gonzalez Caranton, por su dedicación durante la realización de este trabajo, así como por los conocimientos y consejos que nos aportó en la formación como investigadores y profesionales.

Agradezco especialmente a quienes me han permitido comenzar esta carrera investigadora, pues lograron contribuir de una u otra forma a la formación de dos profesionales íntegros de la carrera de en Ingeniería Mecánica.

A todos los miembros del programa de Ingeniería Mecánica de la Universidad ECCI, por su ayuda en todos aquellos aspectos que han estado a su alcance, tanto profesional como personalmente.

## Tabla de contenido

Lista de tablas.....	7
Lista de figuras .....	8
Lista de símbolos .....	9
Glosario .....	10
Resumen .....	12
Abstract .....	12
Introducción .....	13
Definición del problema.....	15
Justificación.....	15
Antecedentes del Problema .....	17
Objetivos de la investigación .....	17
Objetivo general .....	17
Objetivos específicos .....	17
Definición del problema y pregunta de investigación .....	18
Delimitaciones del problema .....	18
Alcances y limitación .....	18
Marco de referencia.....	19
Marco Conceptual .....	19
Marco Legal .....	27
Marco Histórico .....	29
Marco teórico .....	30
Tipo de investigación .....	32
Materiales y Métodos.....	32
Fuentes Primarias .....	32
Fuentes Secundarias .....	33
Recursos humanos.....	33
Recursos Físicos.....	33
Recursos Financieros .....	34
Metodología .....	35

Simbología utilizada por el simulador DWSIM .....	37
Modelos termodinámicos .....	38
Estudio de equilibrio .....	40
Modelamiento de un reactor ideal de Gibbs mediante ecuaciones de equilibrio.....	42
Cargas de entrada .....	43
Modelamiento de un reactor PFR mediante ecuaciones cinéticas. ....	46
Cargas de entrada .....	47
Resultados y Discusión .....	51
Análisis preliminar del comportamiento termodinámico del proceso .....	51
Resultados de simulación en DWSIM .....	56
Reactor Ideal de Gibbs utilizando la Primera carga.....	56
Reactor ideal de Gibbs utilizando la segunda carga.....	61
Reactor ideal de Gibbs utilizando la tercera carga.....	66
Análisis del reactor PFR en estado Dinámico utilizando el simulador DWSIM .....	74
Carga ideal para el proceso de tri reformado de metano en el reactor PFR.....	88
Diseño del reactor utilizando herramientas de diseño CAD y modelado .....	91
Conclusiones .....	94
Referencias.....	95
Anexos .....	99
Planos de catalizador y reactor.....	99

## Lista de tablas

Tabla 1 Valor de las constantes para cada especie.....	24
Tabla 2 Valores de cambio de entalpia y el cambio energía libre de Gibbs para cada especie .....	24
Tabla 3 Marco Normativo.....	28
Tabla 4 Tipo de investigación.....	32
Tabla 5 Recursos humanos del proyecto.....	33
Tabla 6 Recursos Físicos del proyecto.....	33
Tabla 7 Recursos financieros del proyecto .....	34
Tabla 8 Metodología de la investigación .....	35
Tabla 9 Elementos del simulador DWSIM.....	37
Tabla 10 Condiciones de los modelos termodinámicos utilizados en DWSIM.....	39
Tabla 11 Cambio de Entalpia y el cambio de energía libre de Gibbs por reacción .....	40
Tabla 12 Temperaturas utilizadas para el análisis de equilibrio .....	44
Tabla 13 Cargas de entrada para el reactor ideal de Gibbs .....	44
Tabla 14 Cargas de entrada para el reactor ideal de Gibbs expresadas fracción molar .....	44
Tabla 15 Cargas de entrada para el reactor PFR .....	47
Tabla 16 Cargas de entrada para el reactor PFR expresadas fracción molar .....	47
Tabla 17 Constantes independientes para el cálculo de la ecuación de Arrhenius .....	49
Tabla 18 Constantes de equilibrio para la reacción de reformado seco y reformado a vapor .....	52
Tabla 19 Constantes de equilibrio para la reacción oxidación parcial y oxidación total .....	53
Tabla 20 Constantes de equilibrio para la reacción de metanación y reacción de Boudouard .....	53
Tabla 21 Constantes de equilibrio para segunda la reacción de Boudouard y reducción de monóxido de carbono a carbón .....	54
Tabla 22 Constantes de equilibrio para segunda la reacción de oxidación del coque .....	54
Tabla 23 Resultados de la primera carga para obtener la razón de H <sub>2</sub> /CO .....	58
Tabla 24 Resultados de la segunda carga para obtener la razón de H <sub>2</sub> /CO.....	63
Tabla 25 Resultados de la tercera carga para obtener la razón de H <sub>2</sub> /CO.....	67
Tabla 26 Volumen de lecho catalítico en función de la temperatura de reacción.....	74
Tabla 27 Coeficientes de entrada y salida de las reacciones cinéticas.....	79
Tabla 28 Conversión de componentes de las tres cargas .....	79
Tabla 29 Propiedades del proceso de tri-reformado de las tres cargas en el reactor PFR ...	79
Tabla 30 Coeficientes de entrada y salida de la reacción cinética ideal .....	88
Tabla 31 Conversión de componentes de la carga ideal .....	88
Tabla 32 Propiedades del proceso de tri-reformado para la carga ideal .....	88

## Lista de figuras

Figura 1 Modelo del reactor ideal de Gibbs en DWSIM en función a las reacciones de equilibrio .....	42
Figura 2 Modelo del reactor PFR para el estudio cinético.....	46
Figura 3 Resultados de DWSIM de la reacción oxidación parcial .....	50
Figura 4 Grafico de curvas características con las 9 reacciones que componen el tri-reformado .....	51
Figura 5 Grafico de curvas características con las 9 reacciones que componen el tri-reformado con variación en la temperatura.....	55
Figura 6 Grafico de Conversión de la primera carga en el reactor ideal de Gibbs .....	57
Figura 7 Razón molar H <sub>2</sub> /CO primera carga.....	58
Figura 8 Energía libre de Gibbs para el proceso de Tri-reformado utilizando la primera carga .....	59
Figura 9 Entalpía de reacción para el proceso de Tri-reformado utilizando la primera carga .....	60
Figura 10 Entropía de reacción para el proceso de Tri-reformado con la primera carga.....	61
Figura 11 Grafico de Conversión de la segunda carga .....	62
Figura 12 Razón molar H <sub>2</sub> /CO de la segunda carga .....	63
Figura 13 Energía libre de Gibbs para el proceso de Tri-reformado utilizando la segunda carga .....	64
Figura 14 Entalpía de reacción para la segunda carga .....	65
Figura 15 Entropía de reacción para segunda carga.....	65
Figura 16 Grafico de Conversión de la tercera carga.....	66
Figura 17 Razón molar H <sub>2</sub> /CO tercera carga .....	67
Figura 18 Energía libre de Gibbs para la tercera carga.....	68
Figura 19 Entalpía de reacción para la tercera carga .....	69
Figura 20 Entropía de reacción para la tercera carga.....	69
Figura 21 Grafico Comparativo de Conversión de las 3 cargas.....	70
Figura 22 Energía libre de Gibbs en los tres niveles.....	71
Figura 23 Entalpía especifica de las tres cargas.....	72
Figura 24 Entropía especifica de las tres cargas .....	73
Figura 25 volumen de catalizador calculado en función de la temperatura .....	75
Figura 26 Constante cinética del reactor en función de la temperatura .....	76
Figura 27 velocidad de reacción en función de la temperatura.....	77
Figura 28 Perfil de concentración de la primera carga del reactor PFR .....	81
Figura 29 Gráfico de perfil de presión de la primera carga del reactor PFR .....	82
Figura 30 Gráfico de perfil de Temperatura de la primera carga del reactor PFR.....	82
Figura 31 Perfil de concentración de la segunda carga del reactor PFR.....	83
Figura 32 Gráfico de perfil de presión de la segunda carga del reactor PFR.....	84
Figura 33 Gráfico de perfil de temperatura de la segunda carga del reactor PFR .....	84



Figura 34 Perfil de concentración de la Tercera carga del reactor PFR.....	85
Figura 35 Gráfico de perfil de presión de la tercera carga del reactor PFR.....	86
Figura 36 Gráfico de perfil de temperatura de la tercera carga del reactor PFR .....	87
Figura 37 Perfil de concentración de la carga ideal del reactor PFR .....	90
Figura 38 Gráfico de perfil de presión de la carga ideal del reactor PFR.....	90
Figura 39 Gráfico de perfil de temperatura de la carga ideal del reactor PFR.....	91
Figura 40 Dimensiones del catalizador .....	92
Figura 41 Dimensiones de Reactor .....	92
Figura 42 Despiece del reactor.....	93

## Lista de símbolos

$\Delta G$  = Cambio de energía libre de Gibbs (kJ/mol)

$\Delta h_t$  = Cambio de entalpia especifica de formación (kJ/K)

$\Delta H_{f298}^\circ$  =Cambio de entalpia estándar de formación (kJ/mol<sup>-1</sup>)

$\Delta S_t$  = Cambio de entropía de formación (kJ/mol.K)

$R$  = Constante de los gases ideales (8,3124 J/mol\*K ó 0,08206 L\*atm/mol\*K)

$L$ = litros (litros)

Atm= Atmosferas (atm)

$T$  =Temperatura (K ó °C)

$P$  =Presión (bar, atm, Pa)

$C_p$  = Capacidad calorífica (J/g\*K)

$v_i$  = Coeficiente estequimetrico (mol)

$r_i$  =Velocidad de reacción (1/s)

$k$  =Constante de Arrhenius (1/s)

$A$ =Area (mm, m ,km)

$A_0$ =Factor de frecuencia (1/s)

$E$ =Energía de activación (kJ\*mol<sup>-1</sup>)

$X_A$  = Conversión de los reactivos (%)

$X_i$  = Conversion del material base (%)

## Glosario

**COEFICIENTE ESTEQUIOMETRICO:** Valor del número que acompaña a la sustancia en la ecuación de balance para una reacción química, teniendo en cuenta que es negativo para reactivos y positivo para productos a partir de los principios de la ley de acción de masas.

**ESTEQUIOMETRIA:** La estequiometria es el cálculo para una ecuación química balanceada que determinará las proporciones entre reactivos y productos en una reacción química.

**TRI-REFORMADO:** Es un proceso de producción de gas de síntesis que combina reacciones de reformado catalítico simultáneamente en un solo reactor utilizando vapor de agua, oxígeno y dióxido de carbón.

**FLUE GAS:** El gas de combustión (a veces llamado gas de escape o gas de chimenea) es el gas que emana de las plantas de combustión y que contiene los productos de reacción del combustible y el aire de combustión y sustancias residuales como partículas (polvo), óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono.

**REACTOR CATALÍTICO:** Dispositivo que tienen la función de promover las reacciones químicas entre dos o más reactivos mediante la presencia de un catalizador aumentar la velocidad de reacción del proceso y producir los productos deseados buscando alta selectividad.

**DISEÑO MECÁNICO:** El diseño se ocupa de la creación de algo (un dispositivo, producto o sistema), el cual puede ser completamente nuevo o consistir de un componente modificado. De acuerdo con esto, se puede hablar de tres tipos de diseño original, adaptativo, de variante. El diseño consiste en una secuencia de actividades realizadas para definir completamente una idea, un nuevo sistema o dispositivo. La palabra “definir” se entiende como la generación de todas las descripciones y especificaciones necesarias para el nuevo sistema que se creará.

**SIMULACIÓN COMPUTACIONAL:** consiste en la utilización de ciertas técnicas matemáticas, empleadas en computadores, las cuales permiten imitar el funcionamiento de prácticamente cualquier tipo de operación o proceso del mundo real, es decir, es el estudio del comportamiento de sistemas reales a través del ejercicio de modelos.

**DWSIM:** Es un simulador de procesos, de código abierto y descarga libre. Disponible en: <https://dwsim.inforside.com.br/new/index.php/download/> .

**EQUILIBRIO QUÍMICO:** Es la denominación que se hace a cualquier reacción reversible cuando se observa que las cantidades relativas de dos o más sustancias permanecen constantes, es decir, el equilibrio químico se da cuando la concentración de las especies participantes no cambia, de igual manera, en estado de equilibrio no se observan cambios

físicos a medida que transcurre el tiempo; siempre es necesario que exista una reacción química para que exista un equilibrio químico, sin reacción no sería posible.

**CATALIZADOR:** Es una sustancia, simple o compuesta, disminuye la energía de activación e las moléculas facilitando los procesos de conversión.

**FTS:** *La reacción de síntesis Fischer-Tropsch* es un proceso catalítico primario que convierte el gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) en cadenas saturadas de combustibles.

**OLEFINAS:** Las olefinas son compuestos químicos que contienen por lo menos un doble enlace carbono-carbono, ejemplo de estas son el etileno, el etano, el hexeno, el n-dodecano. Compuestos presentes en algunos combustibles e insumos industriales.

**DRM:** (reforming with carbon dioxide) Reformado en seco de metano con  $\text{CO}_2$ .

**POM:** (partial oxidation of methane) Oxidación parcial.

**SRM:** (steam reforming of methane) Reformado a vapor.

**TRM:** Tri-reformado de metano con una mezcla de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$ .

## Resumen

En este trabajo se realizó un estudio, sobre el proceso de Tri-reformación de Metano mediante el análisis termodinámico de las variables de operación y condiciones de carga al reactor, con el fin de favorecer la conversión a gas de síntesis, para dimensionar un reactor catalítico funcional desde el punto de vista térmico y mecánico. Además de contextualizar los conceptos químicos utilizados para llevar a cabo el proyecto, se utilizó el software de simulación DWSIM, para demostrar el potencial de la simulación computacional y obtener resultados confiables en condiciones estables y dinámicas, con investigaciones prácticas aplicables a la industria, fomentando así la implementación de estas tecnologías.

## Palabras clave

Coeficiente estequiométricos, estequiometría, tri-reformado, sinergia, flue gas, reactor catalítico, diseño mecánico, simulación computacional, DWSIM, equilibrio químico, catalizador, reactor.

## Abstract

In this work was made a study, about Methane Tri-reforming process by thermodynamic analysis of operating variables and conditions of loading to the reactor, in order to favour the conversion to synthesis gas and hydrogen, to dimension a functional catalytic reactor from a thermal and mechanical viewpoint. In addition to contextualizing chemical concepts used to carry out the project, the simulation software DWSIM was used, to demonstrate the potential of computational simulation and obtain reliable results in stable and dynamics conditions, with practical research applicable to industry, thus encourage the implementation of these technologies.

## Keywords

Stoichiometric coefficients, stoichiometry, tri-reforming, synergy, fumes, catalytic reactor, mechanical design, computational simulation, DWSIM, chemical equilibrium, catalyst, reactor.

## Introducción

En esta tesis se estudió el proceso químico del tri-reformado catalítico como una alternativa sostenible de producción de hidrogeno, haciendo énfasis en los aspectos termodinámicos de las reacciones químicas involucradas, para determinar la dirección del proceso y las energías requeridas y liberadas en el mismo.

Aplicando principios de termodinámica de equilibrio químico, fue computada la entalpia de las reacciones químicas involucradas en el proceso, a condiciones de presión atmosférica y temperaturas máximas de 1000°C, con el objetivo de identificar la dirección natural del proceso dada por la termodinámica de equilibrio químico. Computacionalmente fue utilizado el simulador comercial gratuito *DWSIM* (Simulator, 2021), para simular el reactor en condiciones de equilibrio, utilizando diferentes cargas de entrada al reactor y diferentes condiciones termodinámicas.

Además utilizando *ecuaciones de continuidad de un reactor PFR*, fue calculado el volumen del lecho catalítico requerido a partir de parámetros de entrada como lo son los parámetros cinéticos, que en nuestro caso están asociados a un catalizador comercial de níquel soportado en alúmina, junto con parámetros de la carga de entrada al reactor y la temperatura, esto fue realizado en conjunto con la ecuación de *Arrhenius* y el *balance molar*, este cálculo fue complementado con el programa *DWSIM*, para determinar computacionalmente el tiempo de residencia mínimo para que ocurra el proceso y las conversiones y selectividades alcanzadas para hidrogeno y monóxido de carbono, esto permitió evaluar el potencial de esta tecnología. Posteriormente fue simulado el reactor catalítico en la mejor condición en lazo cerrado, utilizando el módulo dinámico de *DWSIM* para evaluar la dinámica del sistema en tiempo real. Finalmente fue propuesto un diseño mecánico del reactor con base en el cálculo del tamaño del catalizador y las condiciones de este, dadas por el balance de energía como una estimativa.

El contexto de esta investigación se centra en el aprovechamiento de fuentes de *gas natural*, *Biogás* y *flue gas*, ya que estos elementos son subproductos de muchos procesos y contribuyen al calentamiento global, siendo necesario promover estrategias de transformación para mitigar estos efectos.

Sin embargo, el gas de síntesis es un gas producido a partir de hidrocarburos livianos, que constituyen un insumo de gran utilidad para procesos industriales como la obtención de metanol, dimetil Eter, ácido acético y olefinas, adicionalmente estos procesos permiten aprovechar de manera eficiente los compuestos y transformarlos en productos de valor agregado.

En términos de proyección social, este proyecto resulta viable para el aprovechamiento de emisiones en plantas de procesamiento de agua residual o en lugares donde se generan este tipo de emisiones, ya que se realizó un análisis, definición y determinación de las características de estas emisiones, buscando aprovechar los gases y potencial de producción por medio de las inserciones, en este tipo de tecnologías catalíticas que son aplicables en este caso particularmente.

## **Definición del problema**

El uso inadecuado de la materia prima producto de los desechos considerados como biomasa y fuentes de emisiones poluentes que contienen metano ( $\text{CH}_4$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) constituyen un problema en términos ambientales que aumenta el problema de calentamiento global y la lucha contra el cambio climático (José I. Yerena-Yamallel, 2011). Las emisiones de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y otros gases producto de los lodos estancados en las plantas de procesamiento de aguas residuales o efluentes industriales, cuya contribución al calentamiento global debido a estos gases es de 55% para el  $\text{CO}_2$  y un 15% para el  $\text{CH}_4$  este tipo de compuestos pueden ser procesados para transformarse en gas de síntesis ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) (Londoño, 2006).

En Colombia se evidencia el desconocimiento y ausencia de investigación sobre los procesos de transformación de los gases para el aprovechamiento de este tipo de sustancias. Además, cabe resaltar la falta de implementación y apoyo económico para la producción de nuevas tecnologías con el fin de procesar estos gases.

## **Justificación**

La actual dependencia del petróleo y sus impactos negativos en el medio ambiente como el incremento del efecto invernadero, a raíz de esto la sociedad busca alternativas para el desarrollo de nuevos modelos de producción de combustibles limpios que no dependan de fuentes convencionales. Uno de los desafíos de la sociedad moderna es el aprovechamiento sostenible de los recursos, basados en doce principios de química verde; de tal forma que los procesos sean auto sostenibles y generen valor agregado simultáneamente, minimizando aspectos relacionados a la huella de carbono y al impacto en su entorno (Pájaro Castro, 2011; Hernández, 2011).

Colombia es uno de los países productores de biomasa de diferentes fuentes, desde biomasa agrícola y Forestal, hasta biomasas encontradas en rellenos sanitarios, ambientes acuíferos y lodos residuales de plantas de tratamiento. En este sentido es necesario desarrollar procesos

que permitan la optimización de residuos generados de la biomasa con el fin de mejorar el impacto ambiental (A., 2010).

Muchos de estos procesos actualmente no han sido estudiados y su escalado requiere el desarrollo de tecnologías continuas que permitan incluir catalizadores heterogéneos (C. Cabello, 2017), donde se genera la transformación molecular de estos compuestos, controlando principalmente tres variables, la temperatura de reacción, el flujo de entrada, la naturaleza química y por último la nano estructurada de los catalizadores (Fei Huang, 2016). Así el aprovechamiento integral de este tipo de biomasa que generan emisiones como el *metano, dióxido de carbono y emisiones de fluegas*, requiere el compromiso del sector académico e industrial con el propósito de un impacto positivo en la reducción de emisiones y la tasación del impuesto al carbono para las comunidades más vulnerables, generando un cambio ambiental y social positivo en las regiones afectadas (Roman, 1985).

Este proyecto está enfocado en estudiar, modelar y diseñar un reactor continuo a escala de laboratorio, para transformar gases que contengan emisiones de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  y vapor de agua en un proceso de tri-reformado de metano, con el fin de contribuir en la disminución del calentamiento global y promover procesos sostenibles de aprovechamiento energético, incluyendo también gases derivados de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), como una estrategia de proyección social en las comunidades que estén afectadas por estas emisiones.



## **Antecedentes del Problema**

Se han identificado investigaciones referentes al problema con el fin de mostrar cómo aprovechar la materia, producto de varios procesos en las cuales se identifican de manera práctica, resultados fruto de investigaciones en campo con reactores construidos y ensamblados con su debido catalizador, en los cuales se caracteriza la respuesta y eficiencia de los mismos, sin embargo, estos estudios solamente se enfocan en el diseño del catalizador y no en el diseño de un sistema modular eficiente y flexible.

## **Objetivos de la investigación**

### **Objetivo general**

Modelar y simular un reactor catalítico que opere en modo dinámico para producción de hidrogeno a partir de biogás.

### **Objetivos específicos**

- Analizar las variables de proceso y evidencias de procesos catalíticos en fase gaseosa para reactores de flujo continuo, junto con su efecto en el desempeño y su operación.
- Evaluar térmica y catalíticamente el reactor en una reacción modelo de tri-reformado catalítico de Biogás, para medir la concentración molar a la salida de Hidrogeno y Monóxido de carbón.
- Simular y Caracterizar la respuesta dinámica del sistema de un reactor modular multipropósito con sistema de calentamiento, control de flujo y temperatura.

## **Definición del problema y pregunta de investigación**

Los gases emitidos por las empresas y los gases producto de actividades humanas son fluidos que se liberan a la atmosfera generando efectos negativos al medio ambiente, los cuales no se controlan ni regulan, sin embargo, estas emisiones se pueden transformar mediante procesos termo-químicos en productos valiosos con potencial energético, debido a esto se plantea la siguiente pregunta de investigación:

¿Cuáles son los parámetros más importantes para el diseño y construcción de un reactor continuo y modular para producción de gas de síntesis y como estos parámetros afectan la productividad del proceso?

## **Delimitaciones del problema**

Este proyecto está delimitado al diseño, simulación y construcción mediante modelos CAD y programas de simulación con licencia gratuita, ya que no se realizó ningún prototipo físico debido a impedimentos propios a la pandemia del COVID-19.

## **Alcances y limitación**

Este proyecto se desarrolló durante un periodo de 18 meses, por 2 estudiantes de Ingeniería Mecánica de la Universidad ECCI, se establece el alcance para el diseño y simulación de un reactor tubular multipropósito para procesos de producción de hidrógeno y gas de síntesis para el aprovechamiento de gases residuales. El cual está enfocado en demostrar el potencial de aprovechamiento de fuentes de *biogás*, *gas natural* y *fluegas*, con el fin de analizar la información, simulación del reactor mediante el programa DWSIM y obtener parámetros para el diseño mediante SOLIDWORKS.

## Marco de referencia

### Marco Conceptual

Debido a la gran producción de gases de efecto invernadero (GEI) producido por los distintos sectores como, el agropecuario, el sanitario e industrial los cuales se generan una cantidad considerable de gas metano, dióxido de carbono, entre otros, así mismo considerar la producción a nivel mundial de estos gases en las distintas áreas como en el sector sanitario, que producen el 11% de metano ( $\text{CH}_4$ ) al año y el sector doméstico que produce el 17% de metano ( $\text{CH}_4$ ) al año es importante tomar parte y actuar frente a estas emisiones de gases con el fin de reducir estas emisiones, por medio del procesamiento o de transformación de estos como en el caso agropecuario que se estudia la idea de regular la alimentación para disminuir la producción y a nivel sanitario la transformación de estos gases por medio de proceso químicos con el fin de transformar estos gases en productos útiles para otros procesos (Ramos, 2019; Juan C Carmona, 2005).

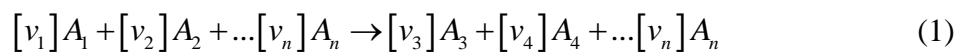
La conversión del metano ( $\text{CH}_4$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) el reformado mediante catalizadores es un proceso bien conocido industrialmente, el cual utiliza catalizadores para producir gas de síntesis, una mezcla de hidrogeno ( $\text{CH}_4$ ) y monóxido de carbón ( $\text{CO}$ ) con aplicaciones en el sector industrial y energético, (Madrdejós, 2007), estos procesos benefician en la medida que logran transformar estos gases en productos que se utilizan en otros procesos como el de producción de energía eléctrica, mediante reacciones establecidas que utilizan el metano ( $\text{CH}_4$ ), el vapor de agua y el oxígeno ( $\text{O}_2$ ) como reactivos para producir hidrogeno mediante reacciones que han tomado fuerza como es el caso de el reformado seco, el reformado al vapor y la oxidación parcial, los cuales son procesos de reformado que logran transformar estos gases y posteriormente utilizarlos en otro procesos (Dimitrijewits, 2001; Sosa, 2003; Villar Gimeno, 2017).

El proceso ocurre en un reactor continuo de flujo pistón (PFR), por sus siglas en ingles *plug flow reactor*, el cual consiste en un tubo en la cual los reactivos fluyen de forma axial y al

pasar por el catalizador en el cual reacciona con el sólido para producir los compuestos deseados (Michael K. Stenstrom, 2003).

Uno de los procesos más novedosos es el tri-reformado de metano, el cual combina el reformado a vapor, el reformado seco y la oxidación parcial. Cuando se llevan a cabo por separado estas tres reacciones, tienden a consumir mayor energía y forman excesivamente depósitos de carbón en la superficie del catalizador, lo que disminuye la eficiencia del proceso y la vida útil del catalizador, a lo cual la implementación de las tres reacciones en un solo proceso aumenta la eficiencia del mismo y la vida útil del catalizador (Majewski, 2014). Adicionalmente ocurren otras reacciones que promueven la metanación, la formación de dióxido de carbón (CO<sub>2</sub>) y agua (H<sub>2</sub>O), estas reacciones deben ser estudiadas a partir inicialmente del equilibrio químico mediante modelos matemáticos como es el caso del equilibrio químico de reacción con el fin de comprender cuantitativamente los efectos sobre la entalpia, la entropía y la energía libre de Gibbs, con respecto a la presión, la temperatura y la velocidad de reacción. No obstante, esta reacción fue estudiada a presión atmosférica, debido a que antecedentes preliminares mostraron que es favorecida a bajas presiones (Zhang, 2014).

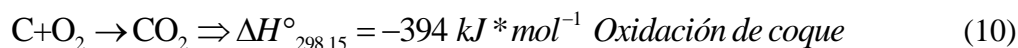
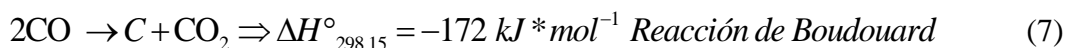
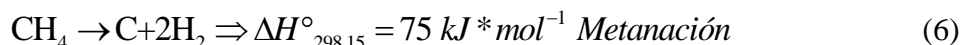
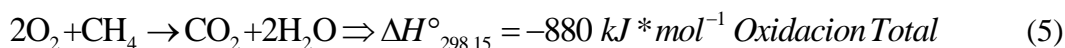
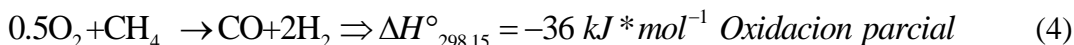
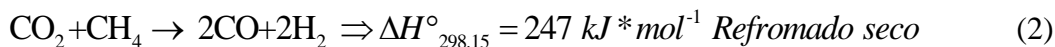
Para entender las reacciones es importante entender la estructura de las mismas, en el cómo están compuestas mediante la ecuación (1) en la cual se muestra la forma de la reacción en términos universales de cómo está compuesta cada una.



Donde  $v_1$  representa el coeficiente estequiométrico y  $A_1$  representa la especie, además para referirse al coeficiente estequiométrico en ecuaciones se toma negativo para reactivos (especie que se consume) y positivos para productos (especie que se genera) (J. M. Smith, 2018).

A continuación se define la cantidad de reacciones que componen el proceso ya que el tri-reformado de metano que se entiende como proceso de tres reacciones, a pesar de que no es

así ya que está compuesto de nueve reacciones cuatro que se consideran las principales y las otras cinco son reacciones secundarias que se producen indirectamente en el proceso, debido a factores externos como la presión y temperatura (Chunshan Song, 2004).



La reacción (2) recibe el nombre de reformado seco debido a que en los compuestos de los reactivos se encuentra el dióxido de carbón y el metano, la reacción (3) se denomina reformado al vapor ya que para esta se utiliza vapor de agua, la reacción (4) es conocida como oxidación parcial y ocurre con bajas proporciones de oxígeno para evitar la oxidación total de metano, la reacción (5) conocida como oxidación total puede ocurrir a bajas proporciones, la reacción (6) es conocida como metanación, la reacción (7) y (8) son reacciones reversibles conocidas reacción de Boudouard y desproporcionalización de  $\text{CO}_2$ , la reacción (9) es la reducción de monóxido de carbono a carbón y por último la reacción (10) recibe el nombre de oxidación del coque (Díez-Ramírez, 2016; Navarro-Puyuelo, 2017). Cabe resaltar que las reacciones (6) a la (10) son reacciones que ocurren indirectamente en el proceso ya que se pueden llevar a cabo como consecuencia de cambios en la temperatura y pueden generar moléculas no específicamente gaseosas sino sólidas y que suelen quedar libres y estas se entrelazan con otras moléculas o compuestos que generan los productos de estas reacciones (Maciel, 2010; Majewski, 2014).

Fue estudiado el proceso por medio de variables termodinámicas como la entalpia de reacción (H), la entropía de la reacción (S) y la energía libre de Gibbs (G). Es importante considerar

el significado y aplicación de estas variables en la práctica con el fin de describir la dirección del proceso de tri-reformado de metano. La entalpía (H) que es una variable definida como la energía interna más la presión dada por el volumen de flujo, en las reacciones se calculan los cambios de entalpía de una reacción química incluyendo el calor de reacción y el calor sensible, así se considera que si el cambio de entalpía es positivo el proceso consume calor, de lo contrario la reacción libera calor al entorno, la entropía (S) es una medida de las irreversibilidades del sistema e impacta finalmente en la energía libre de Gibbs del sistema (Trigo; J. M. Smith, 2018).

De igual manera se investigo acerca de la energía libre de Gibbs (G) con el fin de entender su significado y aplicación en esta investigación, ya que esta energía es dependiente de tres variables la primera es la entalpía, la segunda es la entropía y la tercera es la temperatura, dicha energía expresa el grado de espontaneidad de la reacción y la dirección del proceso indicando cambios menores a cero para proceso reversibles y cambios positivos a procesos no espontáneos (Soto-Córdoba, 2016). Es importante identificar estas variables para clasificar las reacciones y comprender, como se están llevando a cabo en el proceso entendiendo que las tres variables trabajan en conjunto para definir cada una de las reacciones y todo esto se muestra en la ecuación (11) (Khotseng, 2019; J. M. Smith, 2018).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \left[ \frac{kJ}{K * mol} \right] \quad (11)$$

Escalante (2011) mostro la importancia de investigar acerca de las regiones en las cuales es favorable llevar a cabo este proceso. Esto es posible gracias a los estudios territoriales de emisión de gases, por diferentes entes encargados que permiten caracterizar e identificar las regiones en las cuales se producen los gases que son compatibles con el proceso. Dicho lo anterior se realizaron relaciones correspondientes de acuerdo al modelo termodinámico para establecer los parámetros de funcionamiento óptimo, con el fin de transformar los gases de efecto invernadero en principalmente en gas de síntesis (Chunshan Song, 2004).

El análisis y estudio sobre el aprovechamiento de diferentes residuos generados, que pueden ser aprovechados para la producción de distintos productos como energía eléctrica y mejorar otros procesos como en la combustión de los motores, el gas de síntesis es un factor que busca minimizar la contaminación ambiental, efecto invernadero y huella de carbono. ya que actualmente más del 90% de hidrogeno es producto de combustibles fósiles desaprovechando la oportunidad de producir combustibles y energías limpias (Martínez-Rodríguez, 2020).

Navarro y colaboradores (2017) determinaron que la biomasa producida por las aguas residuales y estiércol de ganado contiene porcentajes entre el 55% y 70% de gas metano, entre 35-40% de dióxido de carbón y menos del 1% de nitrógeno, las cuales son variables que permiten llevar a cabo el proceso de tri-reformado.

Para cualquier reacción química existen efectos caloríficos dados por el calor sensible definido por la capacidad calorífica para las sustancias que participan de la reacción y el calor de reacción definido por el estándar a condiciones normales de temperatura y presión, la capacidad calorífica para cualquier sustancia es dada por la reacción:

$$\frac{C_P}{R} = f(T) \rightarrow A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (12)$$

Donde A, B, C, D son constantes de la capacidad calorífica para la sustancia asociada a movimientos de traslación rotación y vibración molecular. Las cuales se muestran en la Tabla 1 y con estas se calculó la capacidad calorífica como se muestra en la ecuación (12), con el fin de ser una variable independiente para utilizarse en el cálculo de otras variables (J. M. Smith, 2018; Khotseng, 2019).

Tabla 1 Valor de las constantes para cada especie

ESPECIE	A	B	C	D
CH <sub>4</sub>	1,702	9,081E-3	-2,164E-06	0
O <sub>2</sub>	3,639	5,06E-4	0	-22700
H <sub>2</sub>	3,249	4,22E-4	0	8300
CO	3,376	5,57E-4	0	-3100
H <sub>2</sub> O	3,47	1,45E-3	0	12100
CO <sub>2</sub>	5,457	1,045E-3	0	-115700
C	1,771	7,71E-4	0	-86700

Las energías estándar para cualquier reacción se calculan mediante las ecuaciones (13) y (14) en este caso se obtuvieron las constantes de la literatura como se muestran en la Tabla 2 la cual contiene el valor de las constantes mediante para cada especie con la cual se calculó el cambio de entalpia y el cambio de energía libre de Gibbs para las reacciones mencionadas anteriormente.

$$\Delta H_{298K} = \sum(v_i * \Delta H_{298}) \quad (13)$$

$$\Delta G_{298K} = \sum(v_i * \Delta G_{298}) \quad (14)$$

Tabla 2 Valores de cambio de entalpia y el cambio energía libre de Gibbs para cada especie

ESPECIE	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta G$ (J/mol)
CH <sub>4</sub>	-74520	-50460
O <sub>2</sub>	-11,7	16,4
H <sub>2</sub>	-4,2	17,6
CO	-110525	-137169
H <sub>2</sub> O	-241818	-228572
CO <sub>2</sub>	-393509	-394359
C	0	0

Dicho lo anterior se puede calcular la energía en función de la temperatura mediante la ecuación (15), o la entropía con la ecuación (16), para con estas variables de forma termodinámica analizar el comportamiento de las reacciones.



$$\Delta h_i = \Delta h_{298,15}^0 + \int_{298,15}^T \Delta C_p dT \quad (15)$$

$$\Delta s_i = \Delta s_{298,15}^0 + \int_{298,15}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} \quad (16)$$

Donde ( $\Delta h_i$ ) es dada por el calor sensible ( $C_p$ ) y el calor de la reacción en temperatura específica de 298.15 K. Resolviendo la ecuación (15) y (16) se puede obtener la solución mostrada en las ecuaciones (17) y (18) para temperaturas de operación.

$$\Delta h_i = \Delta h_{298,15}^0 + \Delta A (T - 298,15) + (\Delta B) \left( \frac{T^2 - 298,15^2}{2} \right) + (\Delta C) \left( \frac{T^3 - 298,15^3}{3} \right) \quad (17)$$

$$\Delta s_i = \Delta s_{298,15}^0 + \Delta A \left( \ln \frac{T}{298,15} \right) + (\Delta B)(T - 298,15) + (\Delta C) \left( \frac{T^2 - 298,15^2}{2} \right) \quad (18)$$

Otra forma de calcular la capacidad calorífica en función de la temperatura se muestra en la ecuación (19) la cual utiliza un adimensionalización de la temperatura (T) como se muestra en la ecuación (20) y todo esto con la finalidad de calcular variables que describan el comportamiento de las reacciones en el proceso.

$$\int_{T_0}^T \Delta C_p dT = R \left[ \Delta A T_0 \tau - 1 + \frac{\Delta B}{2} T_0^2 \tau^2 - 1 + \frac{\Delta C}{3} T_0^3 [\tau^3 - 1] + \frac{\Delta D}{T_0} \left( \frac{\tau - 1}{\tau} \right) \right] \quad (19)$$

$$\tau = \frac{T}{T_0} \quad (20)$$

En las ecuaciones (17) a (19) se utilizan diferencias de las constantes A, B, C, D las cuales se pueden calcular como se muestra en el bloque de ecuaciones expresado en la ecuación (21) y las constantes mostradas en la Tabla 1 todo esto con la finalidad de calcular variables como el cambio de energía libre de Gibbs mostrada en la ecuación (22).

$$\begin{aligned}
 \Delta A &= \sum_{i=1}^n v_i A_i \\
 \Delta B &= \sum_{i=1}^n v_i B_i \\
 \Delta C &= \sum_{i=1}^n v_i C_i \\
 \Delta D &= \sum_{i=1}^n v_i D_i
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

$$\Delta G_t = \Delta h_t - T \Delta s_t
 \tag{22}$$

También es importante resaltar el cálculo de las conversiones de los distintos compuestos con el objetivo de determinar la eficiencia del proceso y esto se realiza mediante la ecuación (23) para con estos datos se poder analizar el comportamiento de las reacciones durante el proceso o cambio de temperatura (Zhang, 2014).

$$\text{conversion del compuesto} = \frac{\text{compuesto entrada} - \text{compuesto salida}}{\text{compuesto entrada}} \times 100\%
 \tag{23}$$

La relación de hidrogeno y monóxido de carbón ( $H_2/CO$ ) la cual se puede calcular mediante la ecuación (24), esta relación es importante debido a que el gas producido se puede utilizar para producción de insumos químicos o celdas de combustible (Chunshan Song, 2004).

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{\text{Fraccion molar de Hidrogeno}}{\text{Fraccion molar de CO}}
 \tag{24}$$

Por otra parte, para llevar a cabo la simulación de las reacciones se utilizó un reactor de flujo pistón (PFR) con constantes cinéticas y factores de frecuencia dados por la literatura, este tipo de reactores contiene un lecho catalítico dentro del reactor el cual es el encargado de promover las reacciones superficiales con las partículas metálicas de catalizador, obteniendo como resultado los productos de las reacciones (Perego, 1999; Kapteijn, 2008).

## **Marco Legal**

Dentro de la revisión normativa se destaca la importancia que Colombia y el mundo asume sobre temas de control y conservación a nivel nacional e internacional acerca del aprovechamiento y de los recursos naturales y si es necesario imponer sanciones y exigir reparaciones.

Teniendo en cuenta que el estado se encuentra con el compromiso de conservar y mantener una atmósfera saludable, para garantizar la vida, los recursos naturales, condicionar y supervisar el manejo de sustancias que afecten o causen molestias a los habitantes del mismo. Con el fin de mantener niveles estandarizados de contaminación que no afecten la salud pública ni de los ecosistemas.

Para el desarrollo de este trabajo, se tuvo en cuenta la normativa que se describe en la Tabla 3 en donde se encuentran normas tanto nacionales como internacionales.

Tabla 3 Marco Normativo

<b>Norma</b>	<b>Objetivo de la Norma</b>
Ley 142 de 1994	Por la cual se establece el régimen de los servicios públicos domiciliarios y se dictan otras disposiciones.
Ley 1715 de 2014	Por medio de la cual se regula la integración de las energías renovables no convencionales al Sistema Energético Nacional.
Decreto 1287 de 2014	Por el cual se establecen criterios para el uso de los biosólidos generados en plantas de tratamiento de aguas residuales municipales.
La ley N°142 la cual establece el Decreto N° 1287	Criterios Para el Uso de los biosólidos Generados en Plantas de Tratamiento de Agua Residual”. Este decreto incluye los Caracterización, Formas de uso, Disposición final, Restricciones y control de calidad.
Ley N° 19.300 artículo N°74	Considera que la operación de plantas de tratamiento de aguas servidas genera gran cantidad de lodos, que requieren de un manejo adecuado para prevenir eventuales impactos negativos para la salud humana y para el medio ambiente.
Protocolo de Kioto	Protocolo de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), y un acuerdo internacional que tiene por objetivo reducir las emisiones de seis gases de efecto invernadero (GEI).
Constitución Política de la República de Colombia Artículo 80.	El Estado planificará el manejo y aprovechamiento de los recursos naturales, para garantizar su desarrollo sostenible, su conservación, restauración o sustitución.
Resolución N°1447 del 2018, artículo 80	Establece que el estado planificará el manejo y aprovechamiento de los recursos naturales, para garantizar su desarrollo sostenible, su conservación, restauración o sustitución, y deberá prevenir y controlar los factores de deterioro ambiental, imponer las sanciones legales y exigir la reparación de los daños causados

## Marco Histórico

Desde el siglo XIX se reconoció el agua como una sustancia compuesta por dos elementos en el cual se encontraba el hidrogeno y desde entonces se sabe cómo producir hidrogeno, utilizando un proceso dependiente de la electricidad conocido como electrolisis, este elemento comenzó a tomar impacto en la industria cuando los alemanes decidieron utilizarlo como combustible secundario en los zepelín que cruzaban el atlántico con fines de reconocimiento, el único inconveniente en el proceso de electrolisis era que debido al alto consumo eléctrico se necesitaba producir dicha electricidad con medios renovables para considerar el proceso limpio de principio a fin, de esta manera se investigaron modelos más económicos e iguales de limpios, es así como se optó por otro proceso más económico e igualmente conocido como reformado con vapor y así poder utilizar todo el potencial energético de este elemento (Asensio, 2014).

Desde entonces el hidrógeno se ha considerado como un combustible que podría sustituir a los combustibles fósiles, es importante resaltar la implementación de nuevos procesos para producir hidrógeno en los se pueda producir este elemento de forma económica y sostenible en este caso, hablaremos de la producción de hidrógeno a partir de biogás obtenido PTARs (Corsino Cortez Candy Melissa, 2019).

Debido al consumo energético que requieren los procesos de transformación de biogás mediante métodos tradicionales o nuevas tecnologías, existen celdas de combustible que utilizan el principio de una batería, a diferencia que son elementos electroquímicos capaces de transformar energía química en energía eléctrica utilizando reacciones y ayudando al cuidado del medio ambiente (Francisco Acuña Garrido, 2001).

“Para Colombia en el año 2017 existían 562 sistemas instalados de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales en diferentes municipios del país, según información suministrada por empresas investigadoras. Dentro del entorno de las plantas, según estudios elaborados en

Colombia, se trata el 10% de las aguas residuales. Dentro de esta investigación se estableció la división en cuanto al aprovechamiento y utilización a estos residuos, en primera medida tratamientos secundarios, como la construcción de lagunas de estabilización 44%, segundo sistemas de aireación extendida 9.4% y por último filtros biológicos 7%” (ACUATECNICA, 2017).

El aprovechamiento para la producción de gas de síntesis hace parte de los tratamientos secundarios que se dan en los residuos generados por las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR), abarcando así un gran porcentaje posible de aprovechamiento de las plantas, teniendo en cuenta el objetivo el cual es la recuperación ambiental y reducción de cargas contaminantes en los municipios de Cundinamarca.

## **Marco teórico**

El análisis y estudio sobre el uso y aprovechamiento de diferentes residuos generados, que pueden ser reutilizados para la producción de distintos productos de valor agregado, como el gas de síntesis ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ); buscan minimizar la contaminación ambiental, el efecto invernadero y la huella de carbono.

Dentro de los diferentes estudios realizados anteriormente sobre la producción de gases, es importante destacar la Modelización de la Gasificación de Lodos de Depuradoras Urbanas (García, 2016)}, en el cual se basan en un estudio y diseño de un modelo para el proceso de gasificación de lodos de depuradoras urbanas en un reactor de lecho fluidizado burbujeante, empleando el software de simulación; el cual destaca el uso de esta tecnología en el proceso de gasificación.

Adicionalmente en esta investigación se tuvo en cuenta el estudio llamado: Energía limpia del agua sucia: aprovechamiento de lodos residuales (Gabriela Mantilla Morales, 2017) en el cual sobresalen distintas aplicaciones resultantes del aprovechamiento de los lodos residuales y el proceso que debe llevar a cabo para cada proceso.

Por otro lado fue revisado el estudio de la producción de hidrógeno en régimen Batch con agua residual proveniente de la Industria Cervecera, el cual incentiva a las búsquedas de alternativas para la optimización de recursos y aprovechamiento de los mismo, con la intención de generar una sostenibilidad a largo plazo en conjunto de la sociedad y las industrias (Arias, 2012).

El uso de la digestión anaeróbica para procesar residuos provenientes de las PTAR ha originado un aumento en la producción de biogás, que típicamente está compuesto por metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y otros micro elementos. Existen muchas alternativas para el aprovechamiento de este gas, una de ellas es transformarlo de manera directa en energía calorífica o también transformarlo en combustible líquido por medio del uso de catalizadores heterogéneos (Alvira Dobón, 2018).

El tri-reformado es una de las alternativas para obtención de gas de síntesis ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) y la disminución de los efectos negativos en el ambiente, basándose en la conversión de metano ( $\text{CH}_4$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) ya que son los principales componentes para llevar a cabo el proceso de tri-reformado en el fin de cuantificar la transformación de dichos gases en productos como el hidrogeno ( $\text{H}_2$ ) y monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), con el fin de evitar la producción de carbón y así poder mostrar resultados que sean favorables para el medio ambiente (Majewski, 2014).

En algunos casos específicos los productos del proceso de tri-reformado pueden aplicarse para llevar a cabo otros procesos como la generación de energía eléctrica en algunas celdas de combustible las cuales utilizan el gas de síntesis con el fin de transformar energía química en energía eléctrica, como es el caso de las celdas de combustible de tipo óxido sólido (SOFC) y celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC) (Manenti, 2015).

## Tipo de investigación

Tabla 4 Tipo de investigación

Tipo de investigación	Características
Descriptiva	Reseña rasgos, cualidades o atributos de la población objeto de estudio.
Correlacional	Mide grado de relación entre variables de la población estudiada.
Explicativa	Da razones del porqué de los fenómenos
Experimental	Analiza el efecto producido por la acción o manipulación de una o más variables independientes sobre una o varias dependientes

La investigación realizada, está basada en características específicas que ordenan el estudio hacia un modelo específico, el cual simplifica conceptos para delimitar el proyecto de investigación como se muestra en la Tabla 4.

## Materiales y Métodos

### Fuentes Primarias

Por medio del Software DWSIM se determinaron las propiedades de las sustancias, se configuraron las reacciones de equilibrio, junto con las condiciones de la carga para simular el reactor en tres escenarios: una condición de equilibrio químico, una condición para un PFR y una condición dinámica con el reactor automatizado con respecto a los efectos de temperatura, presión y difusión en el lecho catalítico, para llevar a cabo el correcto análisis, diseño y evaluación del proceso.



## Fuentes Secundarias

Para el desarrollo del proyecto se emplearon fuentes de investigación como monografías o libros electrónicos en los cuales se obtuvo información relacionada con investigaciones posteriores y además se extrajo información de libros asociados al tema tratado en este proyecto.

## Recursos humanos

Tabla 5 Recursos humanos del proyecto

Ítem	Nombre y Apellido	Cargo	Estudio
1	Alberth Renne Gonzalez	Director-docente	Ingeniero Químico
3	Martin Rodríguez	Estudiante	Estuante de Ingeniería Mecánica
4	Diego Pérez	Estudiante	Estuante de Ingeniería Mecánica

## Recursos Físicos.

Tabla 6 Recursos Físicos del proyecto

Ítem	Descripción	Propósito	Cantidad	Valor	Valor Total
1	Computador portátil	Equipo para documentar proyecto y llevar a cabo simulación y modelo del proyecto.	3	\$ 2.100.000	\$ 6.300.000
2	Escritorio	Realizar labores académicas y de estudio en las condiciones adecuadas	3	\$ 249.000	\$ 747.000
3	Silla para escritorio	Realizar labores académicas y de estudio en las condiciones adecuadas	3	\$ 129.000	\$ 387.000
<b>Total</b>					\$ 7.434.000

## Recursos Financieros

Tabla 7 Recursos financieros del proyecto

Ítem	Descripción	Propósito	Cantidad	Valor	Valor Total
1	Licencia Office Microsoft 365	Acceso a programas del paquete para documentar el proyecto	2	\$ 29.000	\$ 58.000
2	Licencia de Software DWSIM	Realizar labores académicas y de estudio en las condiciones adecuadas	3	\$ 0	\$ 0
3	Licencia de Software diseño CAD Solidworks	Diseño y modelamiento del proyecto	2	\$ 129.000	\$ 387.000
4	Suministro de energía eléctrica x 18 meses	Servicio de energía	18	\$ 65.000	\$ 1.170.000
5	Suministro de conexión a internet x 18 meses	Servicio de internet	18	\$ 80.000	\$ 1.440.000
<b>Total</b>					<b>\$ 3.055.000</b>

## Metodología

Tabla 8 Metodología de la investigación

Fase	Objetivo	Resultado
1. Recolección de la información y estado del arte	Buscar y analizar diferentes fuentes para el desarrollo y redacción del informe.	Se recolectaron datos de los libros, monografías y artículos referenciados.
2. Caracterización de emisiones generadas en plantas de tratamiento de aguas residuales e industrias afines (Composición del gas, Poder, propiedades térmicas)	Caracterizar los compuestos de los gases generados en las plantas residuales.	Conocer los elementos de estos gases después de un tratamiento catalítico.
3. Estudio del proceso químico mediante ecuaciones de equilibrio	Revisar las características de equilibrio de cada reacción.	Analizar los resultados en condiciones de equilibrio por cada reacción.
4. Caracterizar variables termodinámicas en el reactor ideal de Gibbs mediante ecuaciones de equilibrio	Determinar la estequiometría de las reacciones del proceso de tri-reformado, realizar los balances de energía y masa basados en conceptos de minimización de energía libre de Gibbs, computar los valores de las energías estándar de reacción y los efectos de temperatura en condiciones de presión constante, variando la carga de entrada.	Analizar los resultados en condiciones de equilibrio químico.
5. Balances de masa y energía en el reactor catalítico	Consideraciones cinéticas preliminares, selección de los parámetros cinéticos del catalizador, de acuerdo con la literatura, velocidad de reacción y constantes cinéticas.	El resultado de esta fase es lograr el análisis del comportamiento cinético del reactor con sus respectivas variables.
6. Consideraciones de diseño térmico y diseño mecánico del reactor, determinación del	Formular las variables para la simulación de catalizador del reactor PFR a partir de los parámetros propios	Utilizar estas variables para la simulación del reactor.




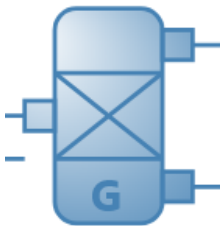
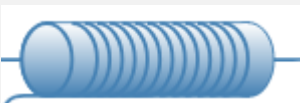

volumen del reactor, longitud del lecho catalítico, análisis de las curvas del reactor y tipo de del volumen del reactor en función de las catalizador, tipo de ecuaciones de balance. intercambio de calor


7. Análisis en modo dinámico en DWSIM, en lazo cerrado	Controlar una salida constante de los productos del reactor	Analizar las gráficas producto de las simulaciones del reactor PFR con ecuaciones cinéticas.
8. Diseño asistido por CAD y mediante simulación de procesos químicos utilizando el Programa DWSIM	Utilizar las herramientas CAD en la simulación del reactor.  Bosquejar mediante Solidworks el modelo del reactor y catalizador con el fin de observar sus dimensiones.	Ver el comportamiento del catalizador mediante la simulación en DWSIM.  Plano del reactor y catalizador mediante el software Solidworks.
9. Análisis y recolección de datos de simulación.	Recolectar la información necesaria. Analizar el comportamiento térmico, termodinámico y dinámico del proceso.	Análisis los datos para concluir la investigación.

La ejecución del proyecto se llevó a cabo como se puede observar en la Tabla 8 comenzando por la revisión de los documentos seleccionados con temáticas a fin con la problemática del proyecto, con la finalidad de entender conceptos químicos y térmicos. En segunda instancia habiendo contextualizado la información se llevó a cabo las primeras simulaciones con el fin de interactuar con el entorno del programa de simulación DWSIM, luego de estas primeras interacciones se llevó a cabo, las primeras simulaciones afín con la investigación, estas simulaciones se realizaron en base a datos basados en el equilibrio de las reacciones en varias iteraciones hasta que se obtuvieron resultados similares a los investigados en los artículos, al finalizar y encontrar los datos requeridos se continuo por realizar iteraciones con simulaciones dinámicas en un reactor de PFR que definieron la mayoría de parámetros geométricos y por último se realizó el modelo CAD del reactor en el programa SOLIDWORKS.

## Simbología utilizada por el simulador DWSIM

Tabla 9 Elementos del simulador DWSIM

Icono	Nombre	Descripción
	Corriente de Entrada	Utilizada para configurar los parámetros de entrada del proceso.
	Corriente de Salida	Muestra los resultados luego de realizar la simulación
	Energía	Se utiliza para mostrar o agregar energía al proceso
	Reactor Gibbs	Calcula las composiciones de las corrientes de salida correspondiente, se realiza aplicando la condición termodinámica de que el cambio de energía libre de Gibbs de un sistema reaccionante debe ser mínimo en el estado de equilibrio químico y que el equilibrio de fases se alcanza con un cambio mínimo en el cambio de energía libre de Gibbs entre las fases.
	Reactor PFR	Es un cilíndrico y se caracteriza porque el flujo de fluido a su través es ordenado, sin que ningún elemento del mismo sobrepasa o se mezcla con cualquier otro elemento situado antes o después de aquel, esto es, no hay mezcla en la dirección de flujo (dirección axial). Como consecuencia, todos los elementos de fluido tienen el mismo tiempo de residencia dentro del reactor.
	Válvula de control	Las válvulas de control de flujo/caudal evitan el exceso de caudal al limitarlo a un valor mínimo

	Bloque de especificación	<p>preseleccionado, independientemente de cambios en la presión de línea.</p> <p>Utilizada para definir variables que intervienen en el proceso de manera fija con funciones matemáticas que las relacionen.</p>
---	--------------------------	--

El modelamiento del sistema de simulación se realizó basados en los elementos mencionados en la Tabla 9 en la cual se muestran todos los elementos y su debida descripción de funcionamiento dentro del programa simulador que se utilizaron para componer los diagramas de las dos simulaciones que se realizaron en este proyecto. Además de elementos utilizados en la simulación se utilizaron modelos termodinámicos definidos por el simulador para llevar a cabo la solución computacional de las reacciones.

## Modelos termodinámicos

Los modelos matemáticos mediante los cuales se llevan a cabo las simulaciones de procesos químicos están estandarizados bajo CAPE-OPEN, un estándar internacional encargado de interconectar los lenguajes y software utilizados normalmente, estos estándares son multiplataforma, abiertos y gratuitos; los softwares de simulación química que contengan este estándar permiten la interoperabilidad de los componentes desarrollados en los mismos (supports, 2021). En este estudio se utilizó el modelo termodinámico llamado CHAO SEADER.

### Chao Seader

Fue utilizado el programa DWSIM para simular las propiedades de las mezclas gaseosas utilizando el modelo termodinámico Chao Seader, ya que este modelo es útil para la predicción de propiedades termodinámicas para corrientes que contienen hidrogeno. Chao Seader (Seader, 1961) y Grayson Streed (Streed, 1963) son los modelos semiempíricos más

antiguos. La correlación Grayson Streed es una extensión del método Chao Seader con especial aplicabilidad al hidrogeno. En DWSIM, solo se utiliza en los cálculos los valores de equilibrio producidos por estas correlaciones. El método Lee-Kesler se utiliza para determinar la entalpia y la entropía de las fases líquida y vapor.

El paquete de propiedades Chao Seader se utiliza para sistema con fase gaseosa, también puede utilizarse para sistemas trifásicos, pero está restringido al uso de H<sub>2</sub>O pura para la segunda fase líquida mayoritaria. Aunque de alcance limitado, puede ser preferido por algunos casos. Por ejemplo, Chao Seader se recomienda para los problemas que contienen principalmente H<sub>2</sub>O líquido o vapor porque el paquete de propiedades incluye correlaciones especiales que representan con precisión las tablas de vapor. La Tabla 10 ofrecen un rango aproximado de aplicaciones para el método Chao Seader y bajo qué condiciones es aplicable Chao Seader. (Seader, 1961)

Tabla 10 Condiciones de los modelos termodinámicos utilizados en DWSIM

Método	Temperatura (°F)	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Presión (kPa)
<b>Chao Seader (CS)</b>	0 a 500	-18 a 260	<1.500	<10.000
<b>Condiciones de aplicabilidad</b>				
Para todos los hidrocarburos excepto (CH <sub>4</sub> )			<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0.5 &lt; T &lt; 1.3 y P<sub>mezcla</sub> &lt; 0.8</li> </ul>	
Si CH <sub>4</sub> o H <sub>2</sub> está presente			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Promedio molar T<sub>r</sub> &lt; 0.93</li> <li>• CH<sub>4</sub> fracción molar &gt; 0.3</li> <li>• Fracción molar disuelta en gas &lt; 0.2</li> </ul>	
Mezclas parafinicas u oleofinicas			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fracción molar aromática en fase líquida &lt; 0.5</li> </ul>	
Mezclas aromáticas			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fracción molar aromática en fase líquida &gt; 0.5</li> </ul>	

Chao Seader utiliza el método CS-RK para calcular el equilibrio vapor líquido (EVL) y las correlaciones generalizadas de Lee Kesler para calcular la entalpia y la entropía. Los coeficientes de fugacidad de la fase de vapor se calculan con las ecuaciones de estado de Redlich Kwong. Los coeficientes de fugacidad del líquido puro se calculan con el principio

de los estados correspondientes. Se incorporan funciones especiales para el cálculo de las fugacidades en fase líquida para  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2S$ . Estas funciones están restringidas a las mezclas de hidrocarburos con menos del cinco por ciento de cada uno de los componentes mencionados. Al igual que con los modelos de presión de vapor, el  $H_2O$  se trata utilizando una combinación de las tablas de vapor y las tablas de solubilidad del queroseno del libro de datos API. Este método de tratamiento del  $H_2O$  no es muy preciso para los sistemas de gas, aunque los cálculos de las tres fases se realizan para todos los sistemas, es importante señalar que la fase acuosa siempre se trata como  $H_2O$  pura con estas correlaciones (R. E. López, 2010; Seader, 1961).

## Estudio de equilibrio

Como se mencionó anteriormente se calculó el cambio de energía libre de Gibbs y el cambio de entalpía de las nueve reacciones utilizando las ecuaciones (13) y (14) con estas se obtuvieron las correspondientes variables como se observa en la Tabla 11 con la finalidad de corroborar los datos mostrados en el simulador.

Tabla 11 Cambio de Entalpía y el cambio de energía libre de Gibbs por reacción

Reacción	$\Delta H_{298K}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{298K}$ (kJ/mol)
Reformado Seco	246970,6	170516,2
Reformado a Vapor	205800,4	141915,8
Oxidación Parcial	-36007,6	-86682,0
Oxidación Total	-802601,6	-801075,8
Metanación	74511,6	50495,2
Reacción de Boundouard	-172459,0	-120021,0
Reacción de Boundouard	172459,0	120021,0
Reducción de monóxido de carbón a carbón	131288,8	91420,6
Oxidación del coque	-393497,3	-394375,4



Ahora, mediante un análisis termo-químico se definieron variables que ayudaron a determinar la viabilidad de las reacciones del proceso. Utilizando conceptos de equilibrio químico, en los cuales se calculó la constante de equilibrio para comparar las diferentes reacciones y analizar la influencia de cada una de ellas en el proceso, esta constante se puede calcular mediante la ecuación (25) la cual es el producto de las tres ecuaciones que se muestran en las ecuaciones (26), (27) y (28).

$$K_{Eq} = K_0 K_1 K_2 \quad (25)$$

$$K_0 = \text{Exp} \left[ \frac{-\Delta G^0_{298}}{RT} \right] \quad (26)$$

$$K_1 = \text{Exp} \left[ \frac{\Delta H^0_{298}}{RT_0} \left( 1 - \frac{T}{T_0} \right) \right] \quad (27)$$

$$K_2 = \text{Exp} \left[ \Delta a \left[ \ln \frac{T}{T_0} - \frac{T - T_0}{T} \right] + \frac{1}{2} \Delta b \left[ \frac{T - T_0^2}{T} \right] + \frac{1}{6} \Delta c \left[ \frac{T - T_0^2}{T} - \frac{T + 2T_0}{T} \right] + \frac{1}{2} \Delta d \left[ \frac{T - T_0^2}{T^2 T_0^2} \right] \right] \quad (28)$$

La primera constante representa las condiciones de equilibrio a una condición estándar, la segunda representa los efectos de la entalpia estándar y la tercera representa la contribución del calor sensible sobre el equilibrio químico.

En primera instancia se hizo uso de la ecuación (25) para determinar la constante de equilibrio, para esto se utilizó el cambio de energía libre de Gibbs y el cambio de entalpia de las nueve las reacciones mencionadas anteriormente, sin variaciones de temperatura además para hacer este análisis se tuvieron en cuenta las constantes  $\Delta A$ ,  $\Delta B$ ,  $\Delta C$ ,  $\Delta D$  calculadas y con esto se determinaron unas curvas características de las reacciones que nos permitieron evaluar el comportamiento térmico en de cada una de las reacciones.

## Modelamiento de un reactor ideal de Gibbs mediante ecuaciones de equilibrio.

La simulación de equilibrio se llevó a cabo utilizando una corriente de entrada (MSTR-000) en la cual se configuro los parámetros de entrada del reactor en fracción molar del proceso de tri-reformado de metano, para este caso se utilizaron las nueve reacciones mencionadas anteriormente, también se utilizó una unidad de energía (ESTR-004) la cual muestra la energía que produce o consume el proceso, también se utilizó el reactor ideal de Gibbs (RG-01) y mediante la simulación se obtuvieron parámetros como la conversión de las especies de las reacciones utilizadas, por último se utilizaron dos corrientes de salida, la superior (MSTR-002) y la inferior (MSTR-003) en las cuales se obtuvieron variables de trabajo como la entalpía, la entropía, la energía libre de Gibbs, carga de salida y producción de nuevos compuestos estos elementos se ven en la Figura 1, la cual es el ensamble para poder realizar la simulación, es importante resaltar que los compuestos a la salida de ambas corrientes se deben sumar para obtener el valor real de la simulación.

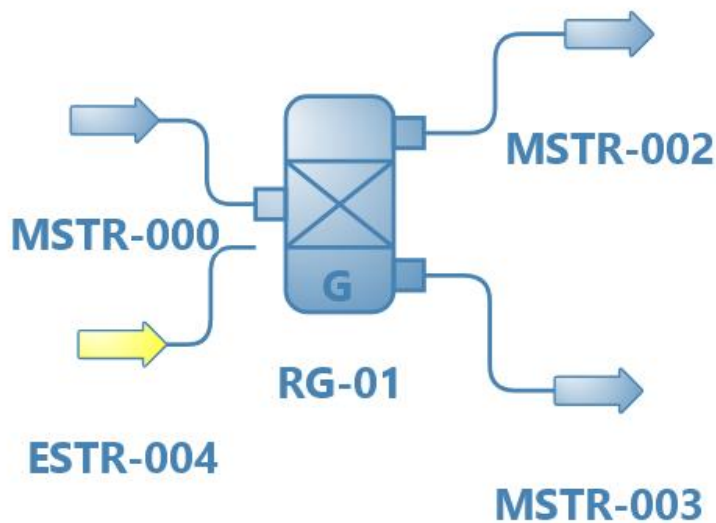


Figura 1 Modelo del reactor ideal de Gibbs en DWSIM en función a las reacciones de equilibrio

## Cargas de entrada

Se realizaron variaciones en las concentraciones de los reactivos a la entrada del reactor a esto se le llamo cargas de entrada de los reactivos, con el fin de obtener distintos resultados y analizar cuál de estos era más favorable para llevar a cabo el proceso, se utilizó la ecuación (29) y aplicando el resultado de esta ecuación a la ecuación (30) se obtuvo la fracción molar por especie la cual sería el valor ingresado al software DWSIM.

$$\frac{\sum v_{i-\text{Especie reactivos}} * 100}{\text{total de los coeficientes}} = \text{Valor Porcentual} \quad (29)$$

$$\text{Fraccion Molar} = \frac{\text{Valor porcentual}}{100} \quad (30)$$

Mediante un reactor ideal de Gibbs se hicieron varias simulaciones variando la temperatura comenzando con 127°C (400 K) hasta una temperatura de 827°C (1100 K) como se muestra en la Tabla 12 la cual es la temperatura máxima utilizada por los investigadores en los artículos revisados, estos valores de temperatura fueron los seleccionados con el fin de comprender el comportamiento de las reacciones frente al cambio de temperatura ya que es el principal factor en este proceso, debido a que este se lleva a una presión constante de una atmosfera como se demostró en la práctica que las presiones bajas favorecen el proceso además se tuvieron en cuenta las 9 reacciones mencionadas anteriormente que hacen parte del proceso de tri-reformado de metano.

Tabla 12 Temperaturas utilizadas para el análisis de equilibrio

T-Reacción(K)
400
500
600
700
800
900
1000
1100

Tabla 13 Cargas de entrada para el reactor ideal de Gibbs

Especie	Primer Carga	Segunda Carga	Tercer Carga
	$\Sigma$ Reactivos ( $v_i$ )	$\Sigma$ Reactivos ( $v_i$ )	$\Sigma$ Reactivos ( $v_i$ )
CH4	-5	-10	-2,5
O2	-3,5	-6	-2,25
H2	0	0	0
CO	-2	-2	-2
H2O	-2	-3	-1,5
CO2	-2	-3	-1,5
C	-3	-3	-3
<b>Total</b>	<b>-17,5</b>	<b>-27</b>	<b>-12,75</b>

Tabla 14 Cargas de entrada para el reactor ideal de Gibbs expresadas fracción molar

Especie	Primer Carga	Segunda Carga	Tercer Carga
	Fracción molar	Fracción molar	Fracción molar
CH4	0,286	0,370	0,196
O2	0,2	0,222	0,176
H2	0	0	0
CO	0,114	0,074	0,157
H2O	0,114	0,111	0,118
CO2	0,114	0,111	0,118
C	0,171	0,111	0,235
<b>Total</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>

### **Primera carga**

Está calculada mediante la ecuación (29) utilizando los datos provenientes de la Tabla 13 en la columna llamada primera carga, los cuales son la sumatoria de los coeficientes estequiométricos de los reactivos de las nueve reacciones y con este valor mediante la ecuación (30) se obtienen los valores que se ingresan al software como fracción molar como se muestra en la Tabla 14 en la columna llamada primera carga.

### **Segunda Carga**

A diferencia de la primera carga en esta se aumenta dos veces la entrada de metano lo que directamente cambia el balance estequiométrico de las reacciones, de ahí en adelante se calcula la fracción molar igual que en el caso de la primera carga como se muestra en la Tabla 14 en la columna llamada segunda carga y estos son los valores ingresados al software DWSIM .

### **Tercera carga**

Para esta carga, se realizó una reducción de los coeficientes de metano a la mitad con respecto a la primera carga y así se obtuvieron los valores de la columna de tercera carga y mediante estos valores al igual que en las dos cargas anteriores se calculó la fracción molar de entrada para esta tercera carga como se muestra en la Tabla 14.

## Modelamiento de un reactor PFR mediante ecuaciones cinéticas.

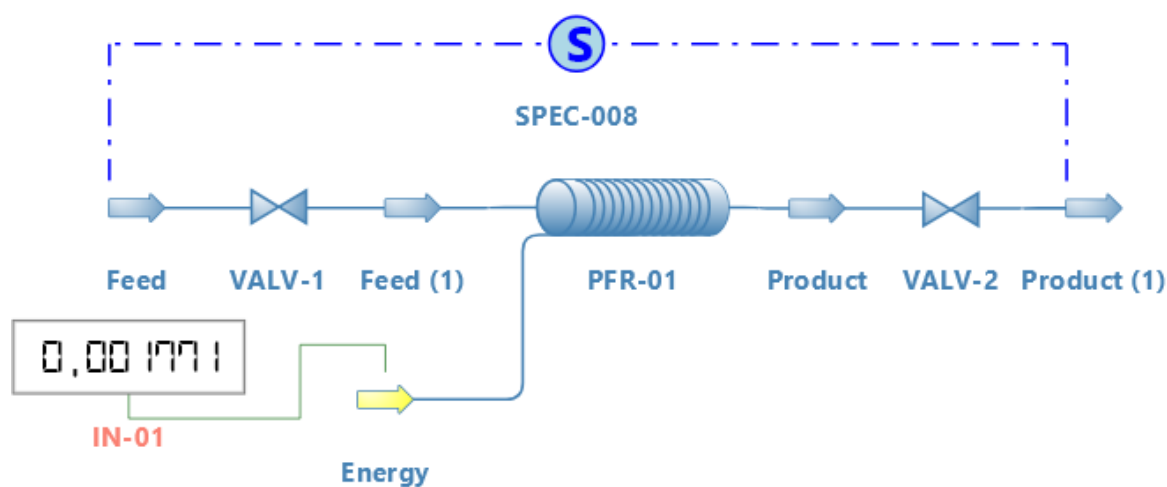
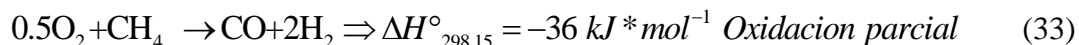
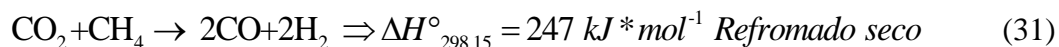


Figura 2 Modelo del reactor PFR para el estudio cinético

Para el modo dinámico se tuvieron en cuenta las tres primeras reacciones que componen el proceso de tri-reformado de metano, las cuales son las correspondientes a la ecuación (31), (32) y (33).



En este estudio se calcularon tres cargas de entradas exactamente igual que en el caso de equilibrio el cual se muestran a continuación. En este caso, para el montaje de la simulación se utilizó un reactor de flujo pistón (PFR-01), se utilizaron tres corrientes de entrada Feed, Feed(1), Product, la primera (Feed) con los parámetros referentes a la carga en fracción molar de las reacciones, seguido de una válvula de control (VALV-1) luego de esta una entrada (Feed(1)) que se conectan al reactor de flujo piston (PFR-01) y la tercera corriente de entrada (Product) está conectada mediante una válvula de control (VALV-2) a una corriente de salida (Product (1)) como se muestra en la Figura 2, además se utilizó una energía (Energy) para ver la producción o consumo energético, las dos válvulas VALV-1 y VALV-2 las cuales regulan el paso de flujo y son necesarias para mantener la estabilización del flujo, el modo dinámico permitió determinar los perfiles de temperatura (T), presión (P) y composición a lo

largo del reactor. La corriente de reciclo (SPEC-008) fue configurada de tal forma que se alcanzara la fracción de hidrogeno máxima a la salida en función del porcentaje de metano en la entrada adicionalmente el indicador (IN-01) permitió censar la energía del reactor en función de su sección transversal.

## Cargas de entrada

Al igual que en el modelo de equilibrio se llevó a cabo un estudio variando concentración de los reactivos a lo que se le llamo cargas de entrada que en este caso también son tres con el fin de comprar y analizar el comportamiento dependiente del proceso que se llevó a cabo dentro del reactor PFR con el fin de mostrar resultados y determinar la carga más favorable para el proceso.

Tabla 15 Cargas de entrada para el reactor PFR

	<b>Primer Carga</b>	<b>Segunda Carga</b>	<b>Tercer Carga</b>
<b>Especie</b>	$\Sigma$ Reactivos ( $v_i$ )	$\Sigma$ Reactivos ( $v_i$ )	$\Sigma$ Reactivos ( $v_i$ )
CH4	-3	-6	-1,5
CO2	-1	-1	-1
H2O	-1	-1	-1
O2	-0,5	-0,5	-0,5
<b>Total</b>	-5,5	-8,5	-4

Tabla 16 Cargas de entrada para el reactor PFR expresadas fracción molar

	<b>Primer Carga</b>	<b>Segunda Carga</b>	<b>Tercer Carga</b>
<b>Especie</b>	Fracción molar	Fracción molar	Fracción molar
CH4	0,545	0,706	0,375
CO2	0,182	0,118	0,25
H2O	0,182	0,118	0,25
O2	0,091	0,059	0,125
<b>Total</b>	1	1	1

### **Primera carga**

La primera carga se calculó sumando primeramente todos los reactivos de las tres reacciones y luego mediante la ecuación (29) se obtuvo el valor de la fracción molar como se muestra en la Tabla 15 y posteriormente se calculó mediante la ecuación (30) los valores de fracción molar como se muestra en la columna llamada primera carga de la Tabla 16.

### **Segunda Carga**

La segunda carga se calculó ingresando dos veces la carga de metano con respecto a la primera carga y esto se muestra en la columna llamada segunda carga como se muestra en la Tabla 16.

### **Tercera Carga**

Para la tercera carga se ingresa la mitad de la carga de metano con referencia a la primera carga y se calcula la fracción molar como se muestra en la columna llamada tercera carga mostrada en la Tabla 16.

### **Tamaño del Reactor**

Primero se definió el volumen del reactor mediante la ecuación (34) en donde  $X_A$  es la conversión de los reactivos,  $Q$  es el caudal de entrada del reactor (m/s),  $k$  es una constante cinética (1/s), luego se realizó un estudio de factores para la implementación de reactores de flujo pistón (PFR) que como resultado se puede calcular en variación a la temperatura.

La constante  $k$  es un valor definido basado en la ecuación de Arrhenius la cual se muestra en la ecuación (35) en la cual  $A_0$  es el factor de frecuencia de la reacción específica,  $E$  está definida como la energía de activación estos parámetros se obtuvieron de las investigaciones revisadas y se muestran en la Tabla 17 de cada reacción,  $R$  como la constante de gas ideal y  $T$  como temperatura.



$$V = \frac{Q}{k} \ln\left(\frac{1}{1 - X_A}\right) \quad (34)$$

$$k = A_0 * \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] \quad (35)$$

Tabla 17 Constantes independientes para el cálculo de la ecuación de Arrhenius

Reacción	A <sub>0</sub> (1/s)	E (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Reformado seco	10000000	89000
Oxidación parcial	10000000	79000
Reformado al Vapor	1000000000	54000

Además, otra constante importante es la velocidad de reacción mostrada en la ecuación (36) donde C<sub>i</sub> corresponde a la entrada del material base en este caso el metano y se considera una entrada ideal del 100%, X<sub>i</sub> corresponde a la conversión del material base y también se considera en un modelo ideal con el fin de calcular el caudal, ya que esta constante es independiente y necesaria para calcular el volumen, este parámetro se muestra en la ecuación (37) con el cálculo de todas las constantes mencionadas anteriormente se calculó el volumen del catalizador.

$$r_i = k * c_i(1 - X_i) \quad (36)$$

$$Q = r_i * A \quad (37)$$

En la Figura 3 se puede identificar como se configura una reacción en el programa DWSIM, comenzando por el nombre y la descripción de la reacción lo cual se puede observar en el recuadro superior naranja, seguido de los componentes o compuestos estequiométricos de la reacción el cual es el recuadro verde en donde se seleccionan los compuestos que contiene cada reacción con sus respectivos coeficientes estequiométricos, se ingresan negativos en el caso de los reactivos y positivos en el caso de los productos, por último el programa permite verificar si la ecuación se encuentra balanceada, además de configurar parámetros como el estado de fluido que se va a implementar (líquido, sólido o gaseoso) y temperaturas mínimas

y máximas entre otros parámetros para que la simulación muestre resultados semejantes a los resultados de la realidad. Por otro lado, en esta figura se puede observar la entalpia y energía libre de Gibbs resaltada y encerrada en el cuadro azul para compararlo con los datos calculados para la reacción de oxidación parcial. Estos datos se pueden ver en la Tabla 11.

Identification

Name: Oxidacion Parcial

Description:

---

Components/Stoichiometry

Name	Molar Weight	$\Delta H_f$ (kJ/kg)	Include	BC	Stoich. Coeff.
Methane	16,0425	-4645,17	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-1
Oxygen	31,9988	0	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	-0,5
Carbon monoxide	28,0101	-3946,08	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1
Carbon dioxide	44,0095	-8941,48	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0
Hydrogen	2,01588	0	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	2

Stoichiometry: OK Balance Heat of Reaction (kJ/kmol\_BC) (25°C): -36010

Equation:  $CH_4 + 0,5 O_2 \leftrightarrow CO + 2 H_2$

Equilibrium Reaction Parameters

Basis: Fugacity Phase: Vapor Tmin (K): 0 Tmax (K): 2000

Units: Approach (%): 0

Equilibrium Constant (Keq)

Calculate from Gibbs Energy of Reaction  $\Delta G_R$  (kJ/kmol\_BC) (25°C): -86660

T-Function.:  $\ln Keq [f(T)] =$  T in K

Constant Value: 0

Figura 3 Resultados de DWSIM de la reacción oxidación parcial

## Resultados y Discusión

### Análisis preliminar del comportamiento termodinámico del proceso

Las curvas mostradas en la Figura 4 se evidencian las nueve reacciones calculadas mediante la primera carga utilizando la ecuación (25) referente a la constante de equilibrio en la cual se utilizó  $\Delta G$  y  $\Delta H$  estándar a una temperatura de 298 K de las reacciones mostradas en la Tabla 11 y solo se varió la temperatura para  $k_2$  de esta forma se obtuvieron estas graficas en las cuales se puede ver que todas las reacciones tienden a un valor constante de  $\ln(K)$ , adicionalmente indicando que las reacciones que tiendan a cero son favorecidas a temperaturas mayores. En consecuencia, a lo dicho las reacciones que cumplen con estas condiciones son las reacciones de reformado a vapor, oxidación parcial, reformado seco, metanación, reducción de monóxido de carbono a carbón y la reacción de Boundouard.

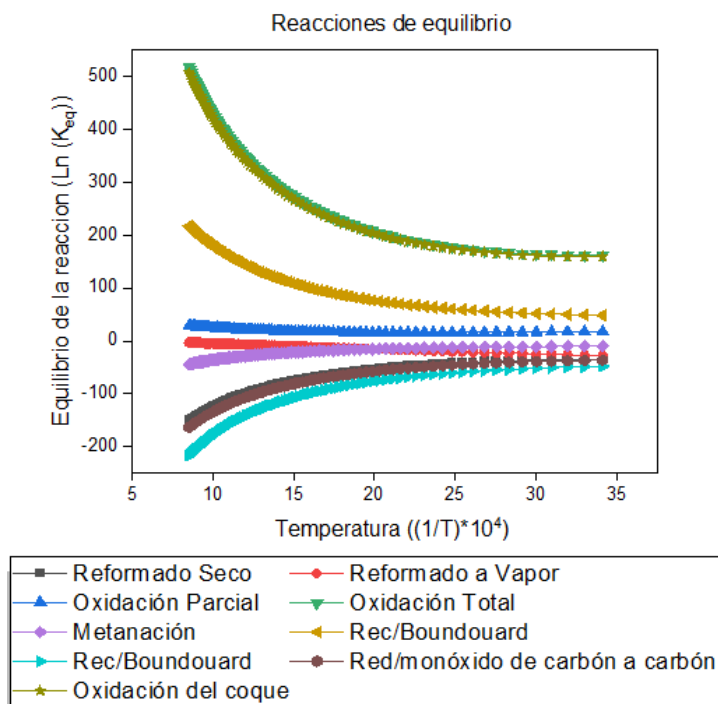


Figura 4 Grafico de curvas características con las 9 reacciones que componen el tri-reformado

Como segunda instancia se hizo el mismo procedimiento anterior basados en la primera carga a diferencia que se utilizó la ecuación (15) y la ecuación (22) para obtener  $\Delta G$  y  $\Delta H$  en función de la temperatura variando desde 23°C hasta 800°C en el cálculo de las constantes independientes, todos estos datos se muestran de la Tabla 18 a la Tabla 22, para graficarse en la Figura 5 esta es el resultado de unificar en un solo grafico las curvas y mostrar finalmente cuales de las nueve reacciones favorecen el proceso.

Tabla 18 Constantes de equilibrio para la reacción de reformado seco y reformado a vapor

$1/T(K^{-1})$	<i>Reformado seco</i>			<i>Reformado a vapor</i>		
	$\Delta G$ (J/mol)	$\Delta H$ (J/mol)	Keq (Ln(Keq))	$\Delta G$ (J/mol)	$\Delta H$ (J/mol)	Keq (Ln(Keq))
34,12969283	219176,7682	246749,8411	-88,30134584	180264,681	205581,151	-72,60642014
25,44529262	-517580,403	250608,2643	126,5594734	-628709,11	209377,799	165,8687516
20,28397566	-1328087,38	253559,6546	258,2449084	-508876,95	212222,799	313,2460734
16,86340641	-2148822,89	255826,8545	335,6464812	-404847,83	214355,885	404,1015572
14,43001443	-2946402,65	257524,8507	376,3568165	-3289026	215899,187	458,027453
12,61034048	-3701164,38	258728,7796	391,2843996	-146469,94	216931,382	486,7631819
11,19820829	-4400600,7	259496,2397	387,4881424	-968835,65	217512,02	497,7531147
10,07049345	-5036303,97	259876,1222	369,7288002	-751559,34	217691,162	495,9511829
9,149130833	-5602385,74	259912,5943	341,333884	-492399,94	217513,714	-
8,382229673	-6094591,32	259647,0794	304,6991269	-190622,64	217021,591	-

Tabla 19 Constantes de equilibrio para la reacción oxidación parcial y oxidación total

<i>Reacción oxidación parcial</i>				<i>Reacción oxidación total</i>		
$1/T(K^{-1})$	$\Delta G$ (J/mol)	$\Delta H$ (J/mol)	Keq (Ln(Keq))	$\Delta G$ (J/mol)	$\Delta H$ (J/mol)	Keq (Ln(Keq))
<b>34,1296928</b>	-9605,6626	-6193,8613	32,43521741	-814804,948	-802654,03	329,0494416
<b>25,4452926</b>	-25086,068	-2782,0583	104,0988455	-605502,504	-801686,047	288,6362559
<b>20,2839757</b>	-29103,046	-9961,1797	186,9704651	-471415,302	-800952,764	327,0620485
<b>16,8634064</b>	-205455,56	-27658,419	257,5515095	-356776,45	-800486,512	393,0587507
<b>14,4300144</b>	-710255,99	-25822,224	313,3870548	-232104,96	-800280,188	469,5898713
<b>12,6103405</b>	-218894,16	-4408,8962	356,2878521	-79899,8686	-800312,126	550,085417
<b>11,1982083</b>	-2716815,3	-3378,1928	388,6771341	111089,201	-800554,242	631,7933511
<b>10,0704935</b>	-195228,16	-22691,587	412,7456036	348529,324	-800975,274	-
<b>9,14913083</b>	-648883,64	-22311,483	430,3009444	637884,991	-801542,231	-
<b>8,38222967</b>	-4074830,31	-22200,8258	442,7929205	983191,858	-802221,118	-

Tabla 20 Constantes de equilibrio para la reacción de metanación y reacción de Boudouard

<i>Metanación</i>				<i>Reacción de Boudouard</i>		
$1/T(K^{-1})$	$\Delta G$ (J/mol)	$\Delta H$ (J/mol)	Keq (Ln(Keq))	$\Delta G$ (J/mol)	$\Delta H$ (J/mol)	Keq (Ln(Keq))
<b>34,1296928</b>	30961,9065	74355,8408	-12,20514461	-174954,884	-172394	72,32389532
<b>25,4452926</b>	262271,53	77393,5946	-89,85041267	811849,547	-173214,67	-258,4489138
<b>20,2839757</b>	263914,583	80157,3676	-84,39989533	1655167,58	-173402,287	-425,0243066
<b>16,8634064</b>	146435,689	82579,2663	-60,71300207	2405185,49	-173247,588	-520,8736984
<b>14,4300144</b>	-33404,1133	84651,3547	-36,75598683	3088442,99	-172873,496	-581,3394789
<b>12,6103405</b>	-243354,318	86387,8502	-17,62067327	3720691,25	-172340,929	-622,2410473
<b>11,1982083</b>	-463952,197	87812,7196	-4,333871958	4312048,54	-171683,52	-651,5097899
<b>10,0704935</b>	-683065,659	88954,77	3,418213943	4869402,28	-170921,352	-673,4613374
<b>9,14913083</b>	-893068,493	89845,4347	6,353495063	5397653,16	-170067,16	-690,5953644
<b>8,38222967</b>	-1089257,43	90517,6725	5,255103143	5900412,69	-169129,407	-704,435148

Tabla 21 Constantes de equilibrio para segunda la reacción de Boudouard y reducción de monóxido de carbono a carbón

<i>Reacción de Boudouard</i>				<i>Reducción de monóxido de carbono a carbón</i>		
$1/T(K^{-1})$	$\Delta G (J/mol)$	$\Delta H (J/mol)$	$Keq (Ln(Keq))$	$\Delta G (J/mol)$	$\Delta H (J/mol)$	$Keq (Ln(Keq))$
34,1296928	174954,884	172394	-70,65286498	113887,247	131208,531	-45,86266532
25,4452926	-811849,547	173214,67	226,2028695	-324877,329	132581,18	82,48523094
20,2839757	-1655167,58	173402,287	358,0555532	-763445,097	133616,828	151,311382
16,8634064	-2405185,49	173247,588	418,6561175	-1196264,05	134433,724	189,500191
14,4300144	-3088442,99	172873,496	443,5634409	-1620414	135081,866	209,7597508
12,6103405	-3720691,25	172340,929	448,7778326	-2034168,04	135586,03	218,5993278
11,1982083	-4312048,54	171683,52	442,3850151	-2436419,65	135959,896	219,7195413
10,0704935	-4869402,28	170921,352	428,8319466	-2826417,08	136211,632	215,3925862
9,14913083	-5397653,16	170067,16	410,7282277	-3203626,24	136346,418	207,0996935
8,38222967	-5900412,69	169129,407	389,6864596	-3567653,99	136367,695	195,8544563

Tabla 22 Constantes de equilibrio para segunda la reacción de oxidación del coque

<i>Oxidación del coque</i>			
$1/T(K^{-1})$	$\Delta G (J/mol)$	$\Delta H (J/mol)$	$Keq (Ln(Keq))$
34,1296928	-396090,022	-393493,405	159,933589
25,4452926	-362865,649	-393565,976	161,6956468
20,2839757	-330867,679	-393639,382	184,6851677
16,8634064	-298596,998	-393722,959	217,8729056
14,4300144	-265260,771	-393820,653	256,7226424
12,6103405	-230388,426	-393934,422	299,0392181
11,1982083	-193677,666	-394065,345	343,6369971
10,0704935	-154922,713	-394214,066	389,8228328
9,14913083	-113977,144	-394380,995	437,1666709
8,38222967	-70733,0505	-394566,404	485,3891751

La espontaneidad y efectos térmicos de las reacciones está relacionada a la energía libre de Gibbs y a la entalpía las cuales fueron los factores principales para el cálculo de las constantes de equilibrio, para el caso de la energía libre de Gibbs la espontaneidad se expresa en valores menores a cero, indicando mayor espontaneidad de la reacción y favorabilidad hacia la conversión de los reactivos. esto se puede observar en algunas de las reacciones mostradas en la Figura 5 como es el caso de la oxidación parcial.

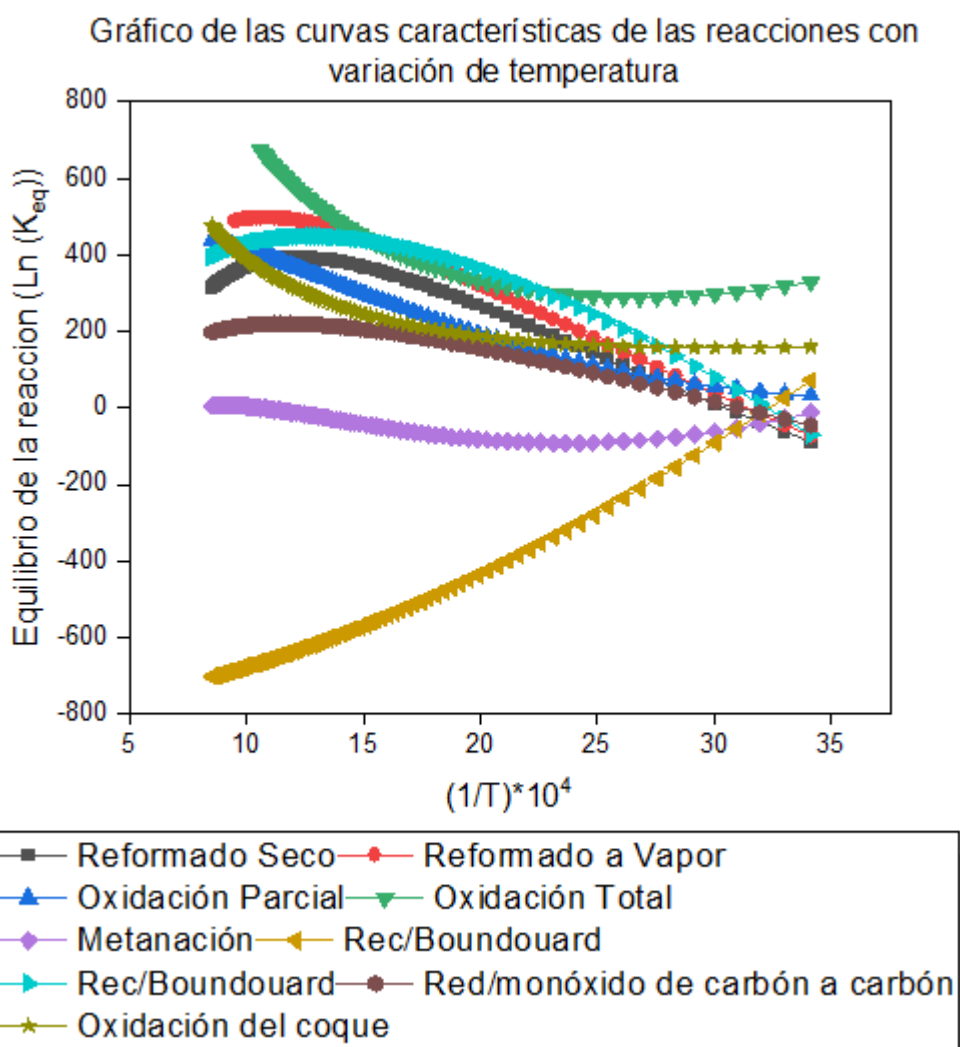


Figura 5 Gráfico de curvas características con las 9 reacciones que componen el tri-reformado con variación en la temperatura

Se puede observar en la Figura 5 que la mayoría de reacciones a excepción de la oxidación de coque son promovidas a temperaturas más altas, esto tiene dos consecuencias importantes, el consumo de energía en el reactor el cual va a ser menor y la reducción de la deposición de coque en los catalizadores, de hecho la reacción de Boundouard la cual es una reacción de deposición de coque fue minimizada a altas temperaturas, en conclusión las reacciones importantes en el reformado son el reformado a vapor, la oxidación parcial y el reformado seco manteniendo constantes de equilibrio altas y estables en función de la temperatura (T).

Sin los efectos inicialmente de la deposición de coque en el catalizador, para solamente visualizar efectos macroscópicos. La variación en las cargas varia la estequiometria de la reacción afectando el balance global de energía y sus coeficientes estequiométrico, estos parámetros impactan en el avance de la reacción. En la segunda parte se mostrarán los resultados computacionales realizados por DWSIM en diferentes condiciones operacionales del reactor.

## **Resultados de simulación en DWSIM**

### **Reactor Ideal de Gibbs utilizando la Primera carga**

Los componentes de entrada para evaluar este estudio son los mencionados anteriormente en la Tabla 13 y Tabla 14. En primer lugar, es importante observar el porcentaje de conversión de los reactivos para la primera carga en el proceso de tri-reformado de metano, los cuales son el metano ( $\text{CH}_4$ ), oxígeno ( $\text{O}_2$ ) en la Figura 6 en la cual se observa el comportamiento de estos reactivos frente al aumento de temperatura. De esta forma podemos ver que a partir de 800 K los porcentajes se muestran a favor del proceso y con estos resultados se pudo observar a partir de que temperatura es favorable implementar este proceso.



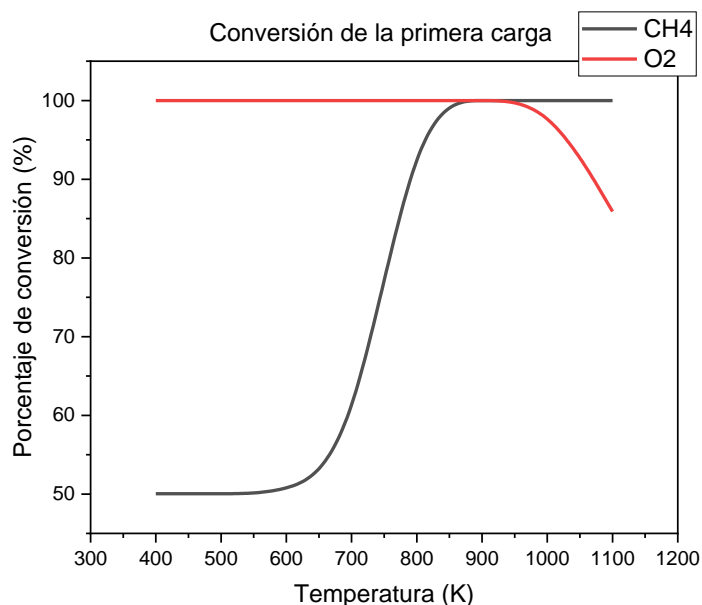


Figura 6 Grafico de Conversión de la primera carga en el reactor ideal de Gibbs

Es importante notar como la conversión de oxígeno en este proceso se mantiene constante en 100% de conversión hasta 900 K iniciando una condición limitante en el reactor o su máxima temperatura de operación.

Por otra parte, la conversión de metano parte del 50% en temperaturas inferiores a 600 K y aumenta a medida que se incrementa la temperatura hasta lograr una conversión ideal del 100% a lo que se puede concluir que la conversión de metano si depende de la temperatura. La condición de equilibrio es a 900 K y 1 atm lo que garantiza conversión completa.

En segundo lugar la razón molar de hidrogeno contra monóxido de carbón es un factor a tener en cuenta para poder comprender en que temperaturas y como se está llevando el proceso para así determinar si es favorable o no este proceso en la industria, como se puede observar en la Figura 7 la cual es producto de la Tabla 23, en las temperaturas de 300 K a 550 K son valores altos y debido a esto nos indica que el hidrogeno prevalece sobre el monóxido de carbón, a medida que la temperatura aumenta el proceso converge hacia uno punto cinco lo que nos indica que el proceso es estable y favorable, como se puede observar a partir de la

temperatura de 700 K tiene sentido realizar el proceso, además se puede observar en la Tabla 23 que a partir de 800 K el proceso es favorable ya que la razón molar tiene valores entre 2.0 y 1.5 los cuales son valores recomendados por estudios realizados en la práctica y demuestran la eficiencia del proceso de tri-reformado de metano.

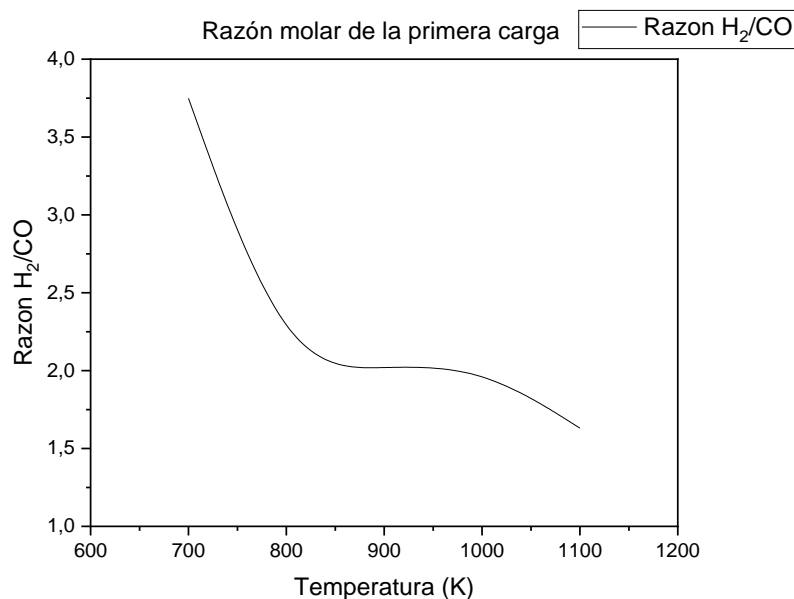


Figura 7 Razón molar H<sub>2</sub>/CO primera carga

Tabla 23 Resultados de la primera carga para obtener la razón de H<sub>2</sub>/CO

Temperatura (K)	H <sub>2</sub>	CO	R H <sub>2</sub> /CO
700	0,3665497	0,097788854	3,74838
800	0,83305561	0,417063	1,99743
900	0,83928025	0,414635	2,02414
1000	0,84080916	0,414863	2,02672
1100	0,8095562	0,496354	1,63101

La Figura 8 muestra la energía libre de Gibbs resultado de las simulaciones del proceso de tri-reformado, contra la temperatura de reacción, con valores negativos entre las temperaturas de 500 a 800 K a lo cual se entiende que el proceso es espontaneo y solo depende de la entrada de carga de los reactivos y las condiciones de temperatura y presión, cuando supera la temperatura de 800 K la energía converge en un valor aproximado a cero lo que indica que

el proceso se encuentra en equilibrio y no se realizan variaciones a través del tiempo, el proceso ha alcanzado el equilibrio en 900 K.

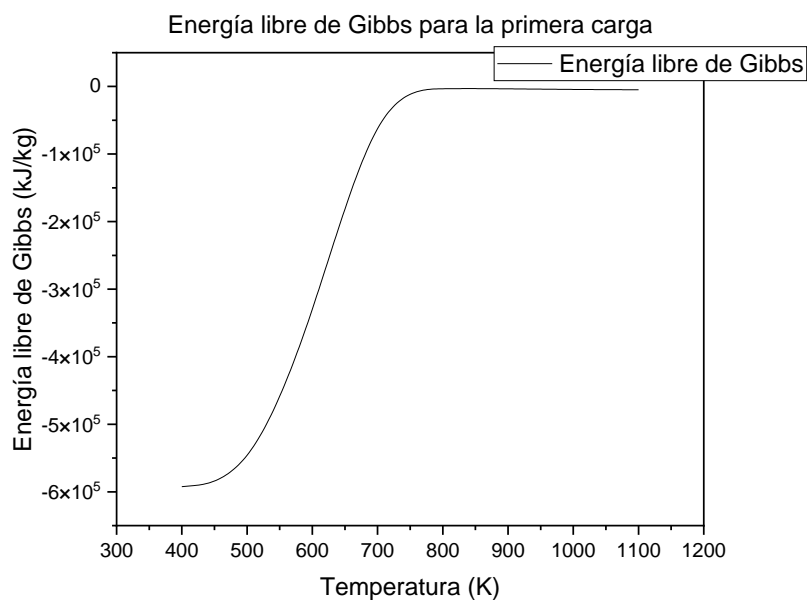


Figura 8 Energía libre de Gibbs para el proceso de Tri-reformado utilizando la primera carga

La Figura 9 muestra la entalpía del proceso con la primera carga y al observar se determina que la pendiente es positiva con valores negativos, lo que significa que absorbe energía y esto se confirma en las figuras mencionadas anteriormente en donde se evidencia que a partir de una entrada de temperatura superior a 600 K el proceso consume energía hasta 800 K hasta que se alcanza el equilibrio en 900 K.

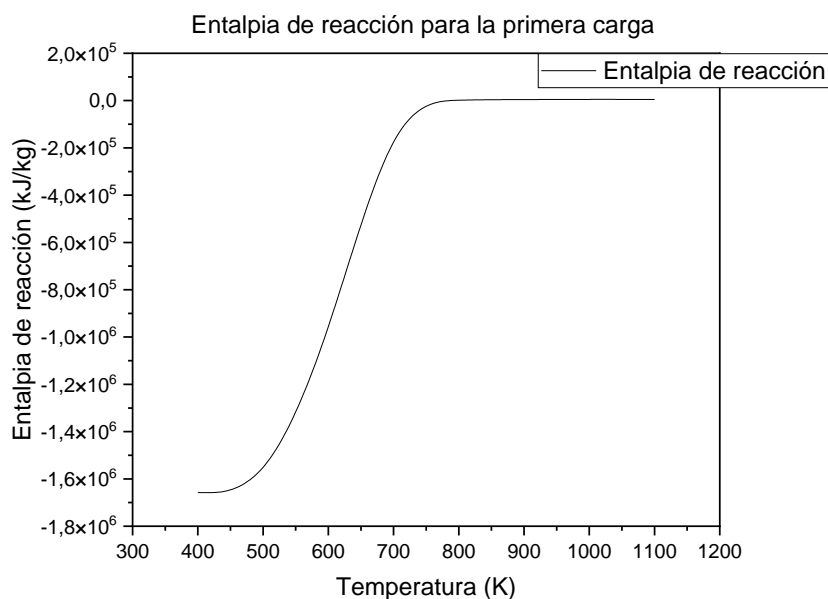


Figura 9 Entalpia de reacción para el proceso de Tri-reformado utilizando la primera carga

La Figura 10 muestra las irreversibilidades del proceso bajo la primera carga la cual tiene una pendiente positiva y valores negativos en las temperaturas de 400 K a 750 K aproximadamente, esto nos permitió determinar mediante termodinámica que el proceso consume calor y determina la irreversibilidad de las reacciones, a partir de 800 K se estabiliza la entropía, lo que determina que el proceso se va a llevar bajo las mismas condiciones y esto indica que la temperatura de trabajo real se puede optimizar al no utilizar más temperatura de la necesaria para realizar el proceso y que este sea favorable de igual forma.

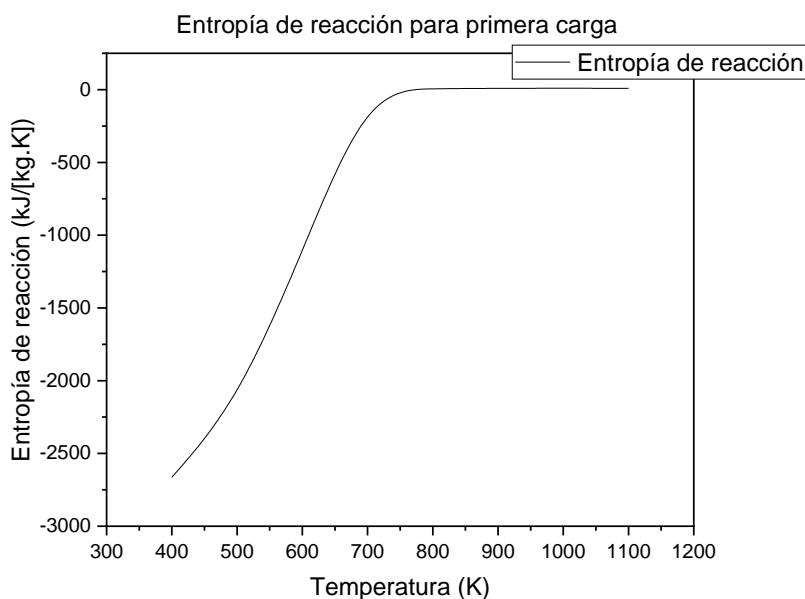


Figura 10 Entropía de reacción para el proceso de Tri-reformado con la primera carga

### Reactor ideal de Gibbs utilizando la segunda carga

Para la segunda carga se muestra una tendencia de la conversión de oxígeno constante hasta aproximadamente 900 K igual a la primera carga en la cual se mantiene constante al 100% a excepción de que a partir de 900 K la conversión de oxígeno es más alta que en el caso anterior. Por otra parte, la conversión de metano inicia alrededor de 50% y a partir de 600 K aumenta la conversión hasta un valor ideal del 100% en temperaturas superiores a 900 K.

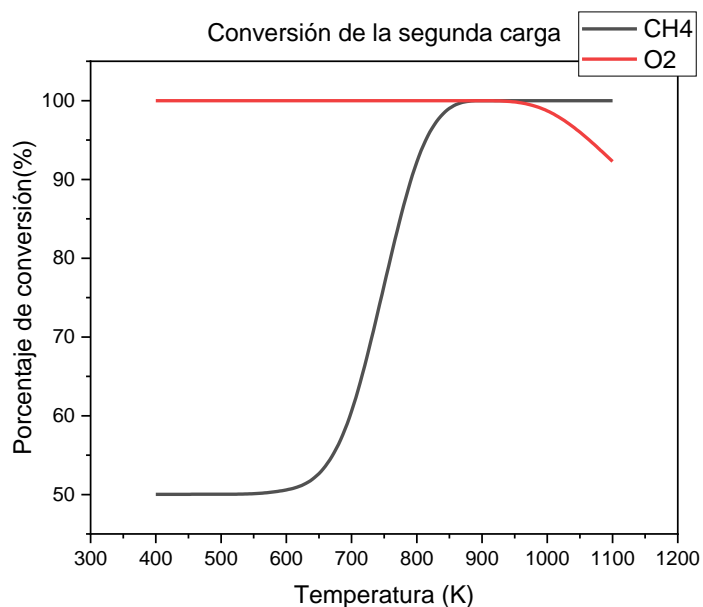


Figura 11 Grafico de Conversión de la segunda carga

La razón molar en este caso al igual que en el caso anterior tiende a convergir como se muestra en la Figura 12, pero a diferencia de la primera carga la razón molar es menor en un 21.53% en la temperatura de 900 K la cual es la temperatura en donde el proceso toma importancia, además está en valores que se asemejan a los recomendados por los investigadores en la práctica que sugieren sean valores en la escala de 2.0 y 1.5 lo cual cumple con la característica de los resultados obtenidos en la simulación como se muestra en la Tabla 24.

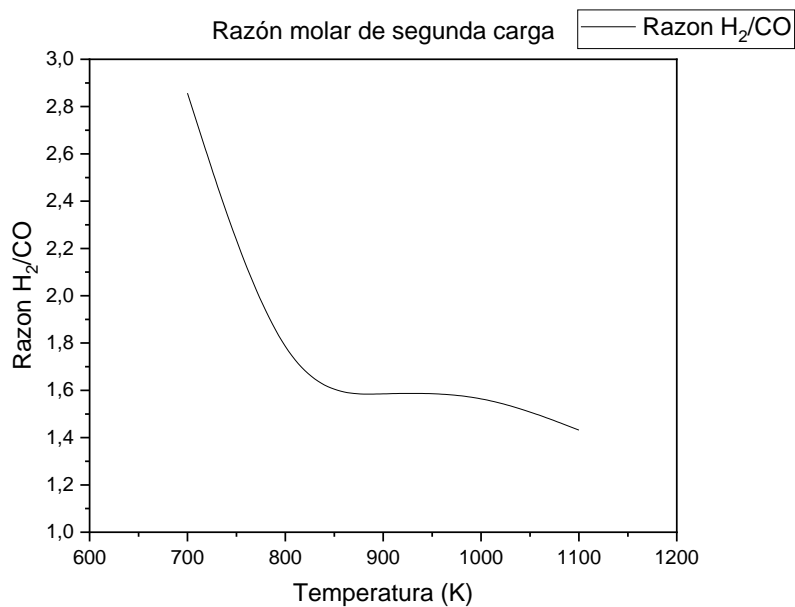


Figura 12 Razón molar H<sub>2</sub>/CO de la segunda carga

Tabla 24 Resultados de la segunda carga para obtener la razón de H<sub>2</sub>/CO

Temperatura (K)	H <sub>2</sub>	CO	R H <sub>2</sub> /CO
700	0,39670129	0,138872613	2,85658
800	0,87015051	0,555122	1,56749
900	0,8758306	0,551461	1,5882
1000	0,87738733	0,551466	1,59101
1100	0,8620404	0,602035	1,43188

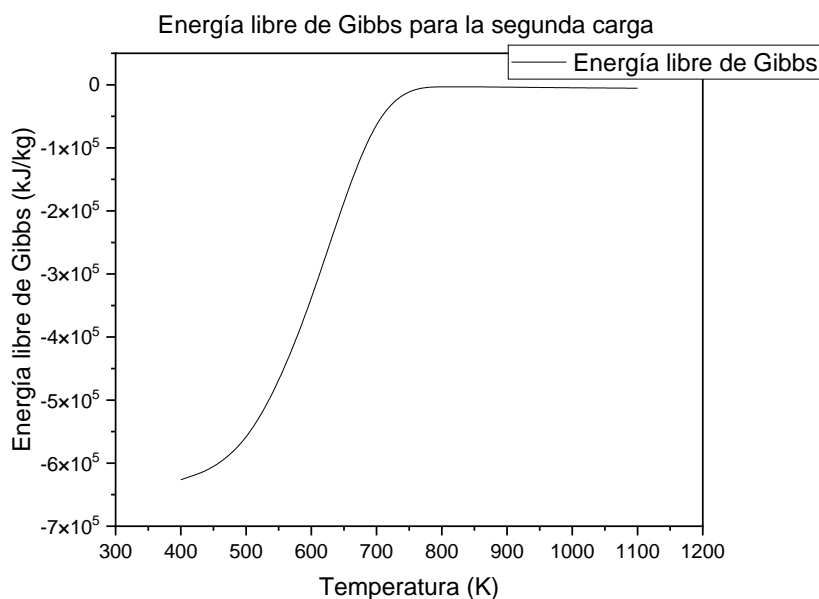


Figura 13 Energía libre de Gibbs para el proceso de Tri-reformado utilizando la segunda carga

La energía libre de Gibbs en esta carga mostro valores negativos y una pendiente positiva como podemos observar en la Figura 13 esto demuestro que esta carga también va tener un comportamiento espontaneo hasta una temperatura de 750 K aproximadamente en las reacciones que sean dependientes de este proceso de esta temperatura en adelante el proceso convergió aproximadamente a cero en donde demuestra que el proceso está en equilibrio y no tiene sentido aumentar más la temperatura, algo que se comparó más adelante con las demás cargas para ver cuál de las tres mostro una espontaneidad más favorable dependiendo de la carga de entrada del proceso.

La entalpia en esta segunda carga, tiene al igual que en la primera carga valores negativos de 400 K a 750 K aproximadamente de esta temperatura en adelante la entalpia converge aproximadamente a cero y de ahí en adelante no tiene sentido incrementar más la temperatura todo esto se muestra en la Figura 14.



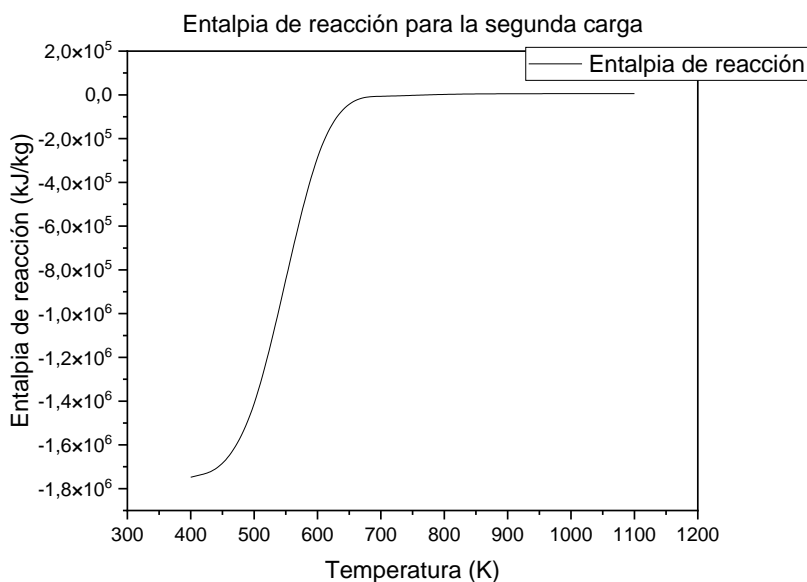


Figura 14 Entalpia de reacción para la segunda carga

La entropía de la segunda carga se puede observar en la Figura 15 y así como en el caso de la entalpia esta curva tiene una pendiente positiva con valores negativos, mediante esto se llegó a la conclusión que las temperaturas que favorecen el proceso están en el rango de 400 a 750 K de ahí en adelante la entalpia converge a cero lo que indica el equilibrio de las reacciones.

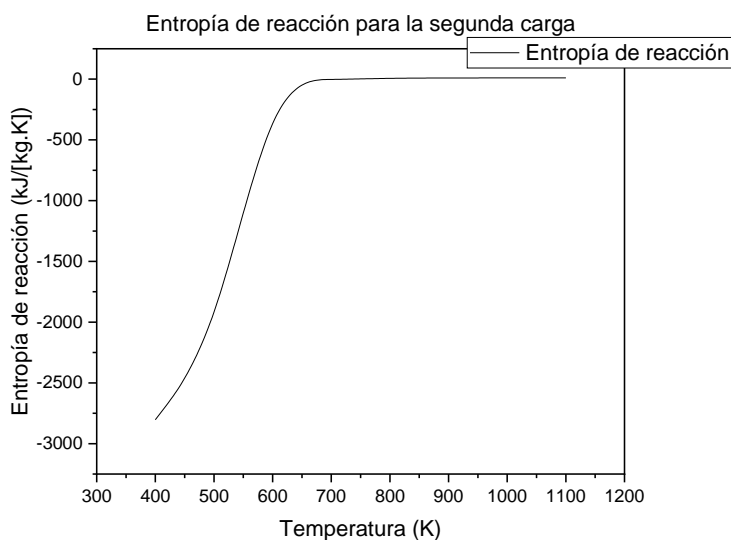


Figura 15 Entropía de reacción para segunda carga

## Reactor ideal de Gibbs utilizando la tercera carga

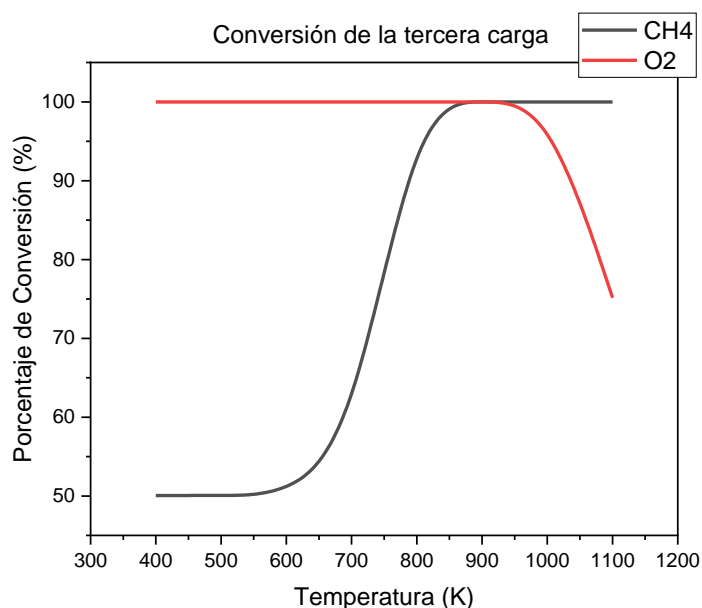


Figura 16 Gráfico de Conversión de la tercera carga

Al igual que en las cargas anteriores la conversión de metano está alrededor del 50% y comienza su incremento de conversión a partir de 600 K hasta una temperatura de 900 K de ahí en adelante se mantiene en una conversión ideal del 100% por otra parte a diferencia de las dos primeras cargas la conversión de oxígeno en esta es la que presenta menor conversión en temperaturas mayores a 900 K como se muestra en la Figura 16.

La razón molar de  $H_2/CO$  para este caso en la temperatura de 800 a 1100 K como se muestra en la Figura 17 muestra valores entre 3.0 y 1.5 en este caso se encontró que la razón molar  $H_2/CO$  es la más alta en los tres casos como se puede observar en la Tabla 25 de esto puede concluir que esta carga de entrada no va a favorecer el proceso ya que no permite un equilibrio en la producción de monóxido de carbono lo que significa la generación de moléculas sólidas que disminuyan la vida del catalizador.

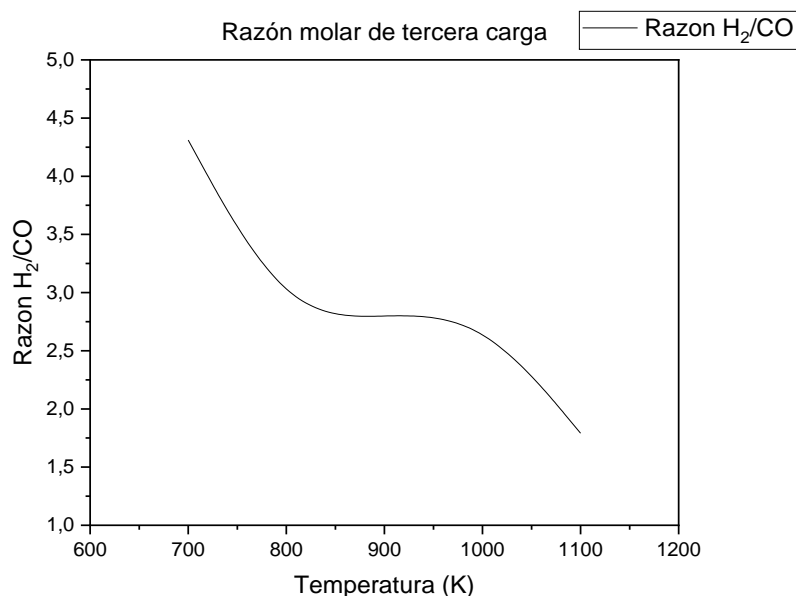


Figura 17 Razón molar H<sub>2</sub>/CO tercera carga

Tabla 25 Resultados de la tercera carga para obtener la razón de H<sub>2</sub>/CO

Temperatura (K)	H2	CO	R H <sub>2</sub> /CO
700	0,32401017	0,523014	4,31116
800	0,76774136	0,766845	2,76935
900	0,77412695	0,770866	2,80383
1000	0,77561576	0,767733	2,80476
1100	0,71604561	0,51856	1,79139

Al reducir la carga de entrada a la mitad con respecto a la primera carga se puede observar en la Figura 18 que en este caso también la energía libre de Gibbs tiene una pendiente positiva con valores negativos a lo que podemos concluir que el proceso se lleva de manera espontánea hasta una temperatura de 800 K de ahí en adelante el proceso converge a aproximadamente a cero y esto hace referencia a que el proceso está en equilibrio, de esto también se pudo concluir que el proceso de tri-reformado es espontaneo en las tres cargas hasta una temperatura determinada, algo que es favorable para las empresas que debido a la

producción de biogás y desechado al medio ambiente, en conclusión este proceso se puede implementar con la seguridad de que se llevara a cabo con un menor costo a diferencia de otros métodos de producción de hidrogeno semejantes.

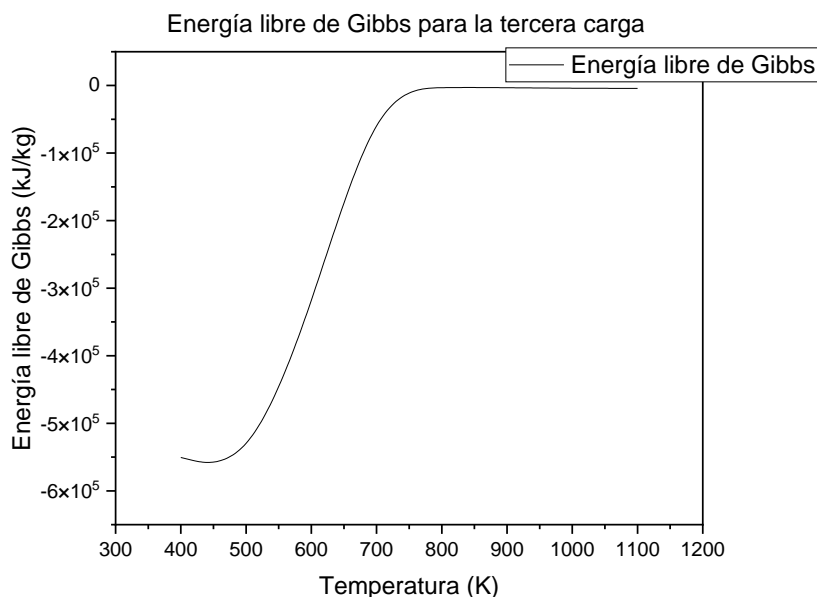


Figura 18 Energía libre de Gibbs para la tercera carga

La entalpia y entropía en este tercer caso al igual que en las dos cargas anteriores tienen pendientes positivas con valores negativos, en el caso de la entalpia al aumentar la temperatura hasta un valor de 800 K en dicha temperatura el proceso es favorable, ya que de esta temperatura en adelante el proceso entra en un estado de equilibrio como se muestra en la Figura 19, al igual que la entalpia el proceso se da en las mismas condiciones de temperatura hasta 800 K el proceso es favorable de ahí en adelante el proceso es estable y no tiene sentido aumentar más la temperatura ya que dejara de ser un proceso espontaneo como se muestra en la Figura 20 respectivamente.

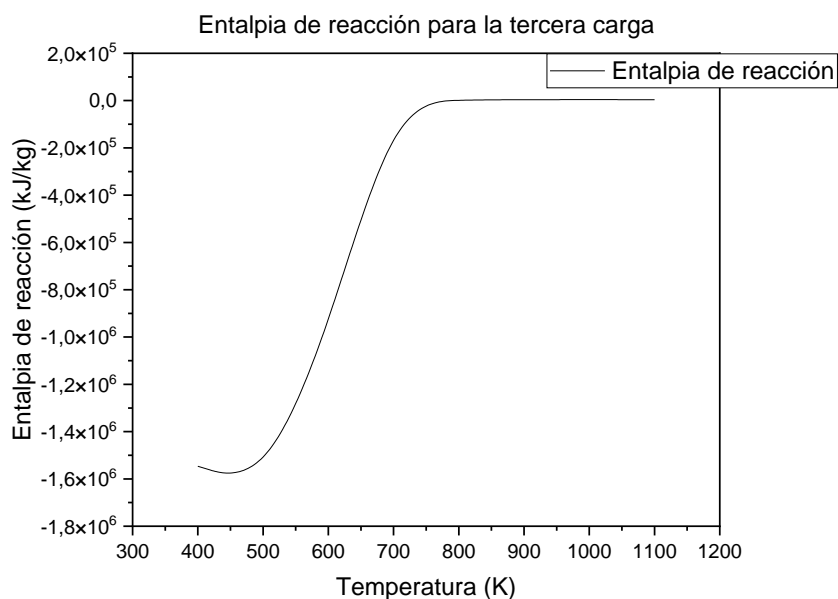


Figura 19 Entalpia de reacción para la tercera carga

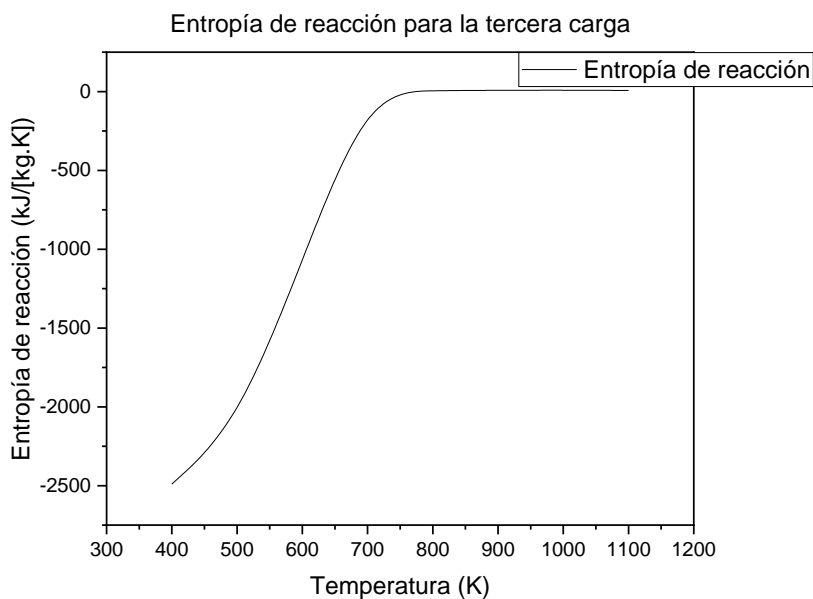


Figura 20 Entropía de reacción para la tercera carga

A continuación, se realiza el análisis de los resultados extraídos de las simulaciones de las tres cargas comenzando por la comparación de porcentaje de conversión de los reactivos esto

se muestra en la Figura 21 donde se puede observar que el porcentaje de conversión de metano, el componente principal de la investigación el cual se quiere transformar este tiene unas conversiones similares en los tres niveles de carga a lo que podemos concluir que la conversión de metano esta alrededor del 50 % en bajas temperaturas y a partir de 600 K comienza a tener sentido llevar a cabo el proceso de tri-reformado hasta una temperatura de 900 K en la cual de manera ideal alcanza una conversión del 100% de ahí en adelante incrementar la temperatura es un gasto energético innecesario, también cabe resaltar que a partir de esta temperatura la conversión de oxígeno comienza a descender en los tres niveles lo cual nos permitió identificar dos factores importantes, el primero es que a partir de 900 K la conversión no tiene sentido en ninguno de los dos reactivos y el segundo es que la concentración de carga no afecta considerablemente la conversión hasta dicha temperatura.

Por otra parte para poder concluir un nivel de carga ideal se puede observar en la conversión de oxígeno que al incrementar la temperatura por encima de 900 K permitió observar cuál de los tres niveles de carga mantiene la más alta conversión y así seleccionar el mejor nivel, en este caso como se muestra en la Figura 21 el nivel óptimo para implementar la simulación corresponde al segundo nivel de carga visto desde la conversión.

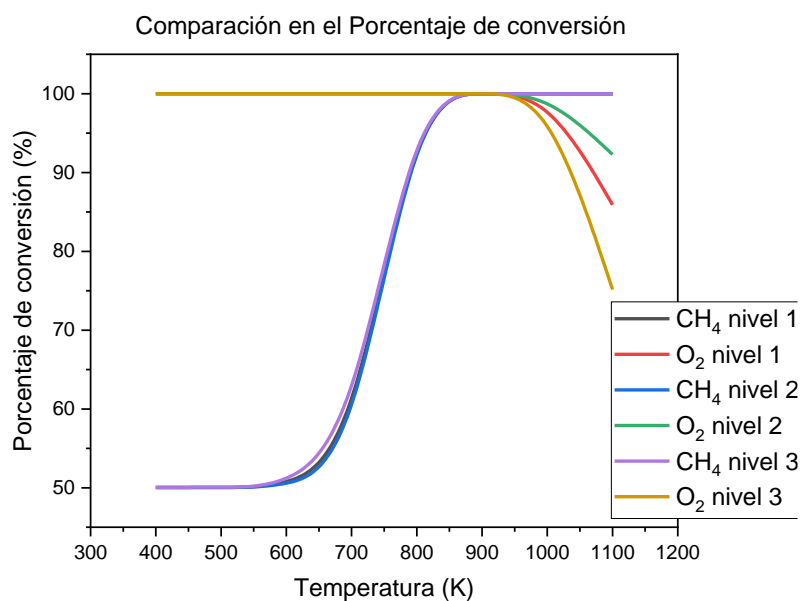


Figura 21 Grafico Comparativo de Conversión de las 3 cargas

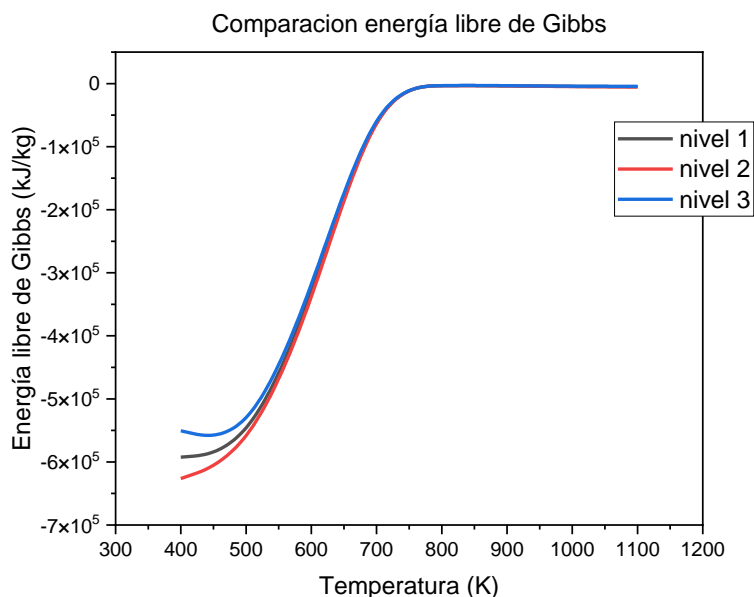


Figura 22 Energía libre de Gibbs en los tres niveles

Las reacciones muestran a bajas temperaturas unas pequeñas variaciones, dadas en función de T, hasta 600 K, posteriormente el comportamiento es similar con respecto a la temperatura indicando que la segunda carga requiere menos energía libre de Gibbs al inicio del proceso en comparación a la primera y tercera carga, debido a que es la carga que contiene mayor contenido de metano promoviendo los efectos de transformación del mismo hacia gas de síntesis, adicionalmente los valores de la relación  $H_2/CO$  fueron moderados mostrando que este gas de síntesis se aproxima más a procesos donde no solamente predomina la oxidación parcial, más que en el resto de las reacciones.

La energía libre de Gibbs determina el grado de espontaneidad del proceso en función de (P, T) como muestra en la Figura 22 se puede observar que el nivel de carga con menor energía libre de Gibbs corresponde al segundo nivel de carga lo que podemos concluir que este nivel es el indicado para realizar el proceso ya que en los tres casos con temperaturas superiores a 800 K el proceso converge un valor de energía mínima como lo establecen los postulados del equilibrio químico.

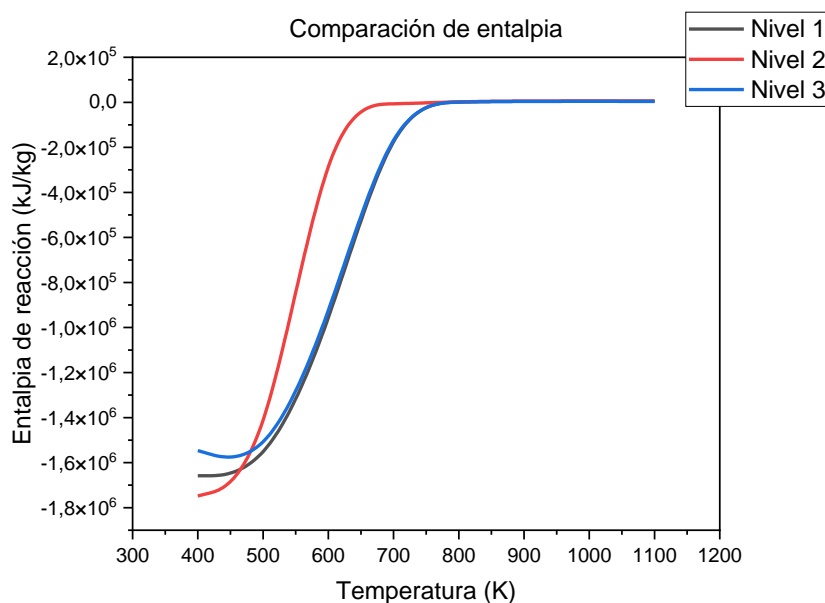


Figura 23 Entalpia especifica de las tres cargas

En la entalpia se puede observar que hay un punto en común entre la primera carga y la tercera carga en la temperatura de 600 K hasta 800 K en este segmento se puede analizar que se va tener el mismo comportamiento en este rango de temperaturas, aunque la diferencia de carga de entrada es la mitad de la entrada de metano, cabe resaltar que la curva característica de estas dos cargas se encuentran por debajo de la segunda carga, lo que indica que la entalpia en la segunda carga va a consumir menor energía y también va a convergir en una temperatura menor aproximadamente a 700 K a diferencia de las otras dos cargas ya que el punto de convergencia esta aproximadamente en 800 K y de esta temperatura en adelante la entalpia de las tres cargas converge y entra en un estado de equilibrio.



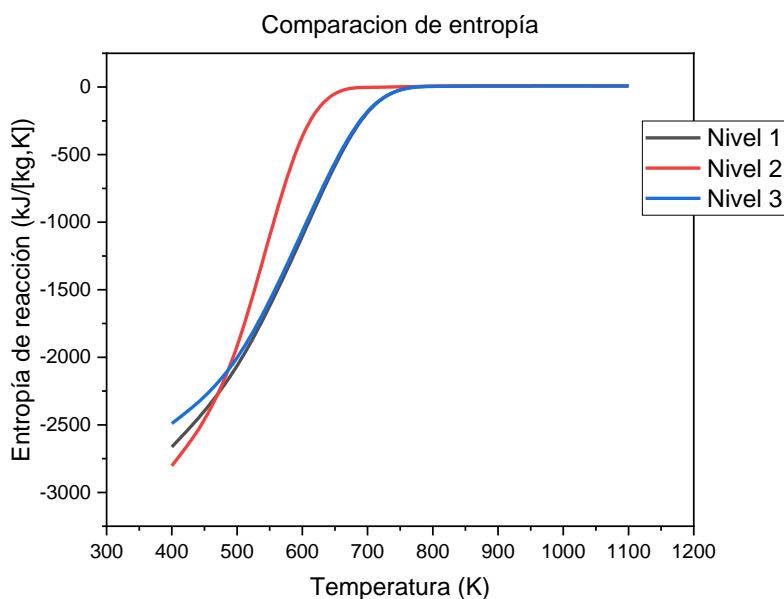


Figura 24 Entropía específica de las tres cargas

Para la selección del nivel de carga de entrada de los reactivos que favorece al proceso se hizo el análisis de la entropía con el fin de determinar otro factor que ayudara a seleccionar el mejor nivel de carga y la mejor temperatura para el proceso, comenzando se puede observar que al igual que la entalpia la primera y tercera carga se encuentran por debajo de la segunda carga de acuerdo a esto se observa que el punto de convergencia de la segunda carga está en una temperatura de 700 K y la de las otras dos cargas está en 800 K como se muestra en la Figura 24 de ahí en adelante al igual que en la entalpia el proceso converge y se estabiliza.

En conclusión, se podría decir que el nivel óptimo de carga de entrada es el referente a la segunda carga determinado así por valores que optimicen la temperatura en valores máximos de 700 K visto desde el análisis de la entalpia y entropía ya que en la energía libre de Gibbs se concluyó que la temperatura ideal es la de 800 K entonces no entra en conflicto, pero al analizar la conversión de metano en una temperatura inferior o igual a 700 K la conversión de metano está en la mínima ofrecida por el proceso, por esta razón la carga ideal está entre la primera y tercera carga debido a que en 800 K la conversión de metano toma un valor de conversión considerable en el proceso, así se determina que la carga ideal está sometida al análisis de conversión de los reactivos en la cual se determinó que entre la primera carga y

la tercera carga la que mayor porcentaje de oxígeno ofrece es la primera carga y de esta forma se opta por seleccionar la primera carga como carga ideal en el proceso de equilibrio para llevar a cabo el proceso de tri-reformado de metano.

## **Análisis del reactor PFR en estado Dinámico utilizando el simulador DWSIM**

Como se muestra en la Figura 25 de la cual se escogió el mayor volumen calculado para este caso fue el volumen referente a 65.8 cm<sup>3</sup> de lecho catalítico. La Tabla 26 muestra los datos obtenidos para el cálculo de la constante cinética del reactor (k) la velocidad de reacción (r) y el volumen requerido del lecho catalítico.

Tabla 26 Volumen de lecho catalítico en función de la temperatura de reacción

<b>Temperatura (K)</b>	<b>k (1/s)</b>	<b>r<sub>i</sub>(1/s)</b>	<b>Volumen (cm<sup>3</sup>)</b>
<b>300</b>	3,164E-09	2,879E-10	65,82
<b>330</b>	8,114E-08	6,712E-09	59,8368E-05
<b>360</b>	1,212E-06	9,190E-08	54,85
<b>390</b>	1,194E-05	8,358E-07	50,63
<b>420</b>	8,486E-05	5,515E-06	47,01
<b>450</b>	4,643E-04	2,816E-05	43,88
<b>480</b>	2,054E-03	1,168E-04	41,14
<b>510</b>	7,629E-03	4,083E-04	38,72
<b>540</b>	2,449E-02	1,238E-03	36,57
<b>570</b>	6,953E-02	3,330E-03	34,64
<b>600</b>	1,779E-01	8,092E-03	32,91
<b>630</b>	4,160E-01	1,803E-02	31,34
<b>660</b>	9,008E-01	3,726E-02	29,92
<b>690</b>	1,824E+00	7,215E-02	28,62
<b>720</b>	3,481E+00	1,320E-01	27,43

<b>750</b>	6,310624795	141,3579954	26,33
<b>780</b>	10,92775916	244,7818052	25,32
<b>810</b>	18,16880061	406,9811336	24,34
<b>840</b>	29,13065977	652,5267789	23,51
<b>870</b>	45,21002973	1012,704666	22,69
<b>900</b>	68,13866695	1526,30614	21,94
<b>930</b>	100,0134375	2240,301	21,23
<b>960</b>	143,3199113	3210,366014	20,57
<b>990</b>	200,9486629	4501,250049	19,96
<b>1020</b>	276,203817	6186,965502	19,36

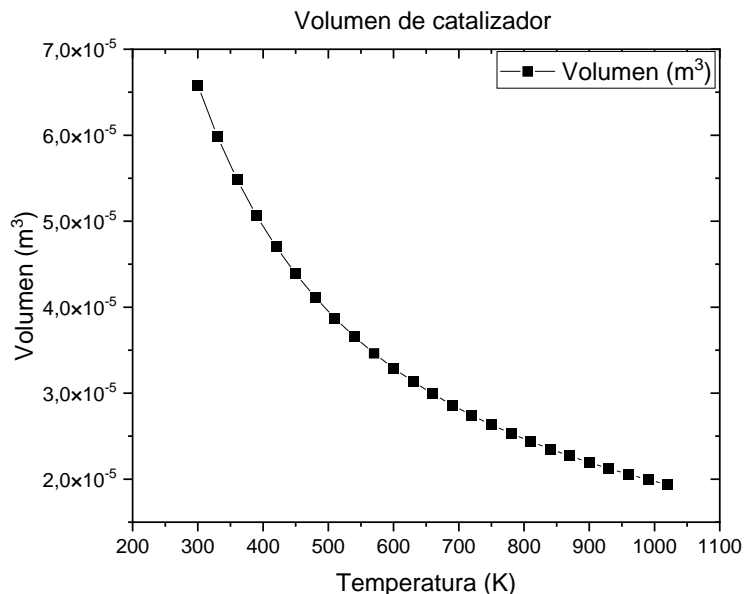


Figura 25 volumen de catalizador calculado en función de la temperatura

A medida que aumenta la temperatura, se requiere un del volumen del lecho catalítico menor, debido a que se promueve la transformación de los reactivos en productos solamente considerando efectos cinéticos sin considerar efectos de adsorción superficial dados por modelos de Langmuir-Hinshelwood, no se pretende estudiar en esta tesis mecanismos de reacción.

En la Tabla 26 también se muestra la constante de reacción que es un parámetro que al aumentar la temperatura, la esta constante aumenta como se puede observar en la Figura 26, lo que nos indica que el proceso tiene sentido al aumentar las temperaturas se aumenta la velocidad de reacción y estas dos variables al igual que en la simulación de equilibrio muestran que a partir de 800 K tiene sentido llevar a cabo el proceso como se muestra en la Figura 27.

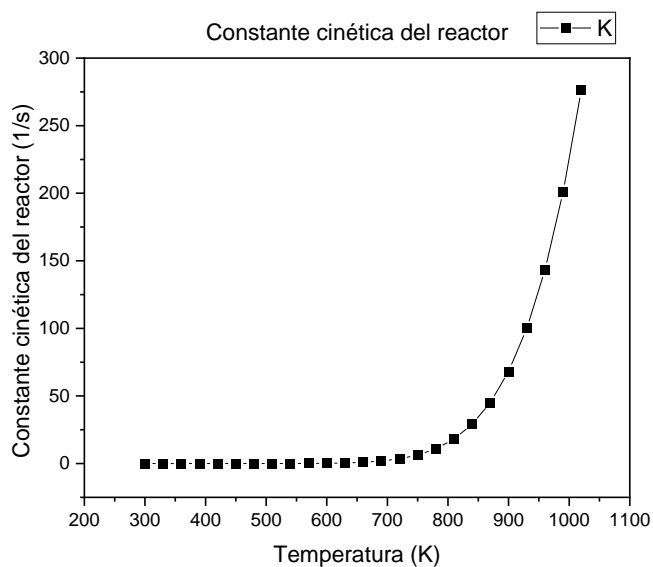


Figura 26 Constante cinética del reactor en función de la temperatura

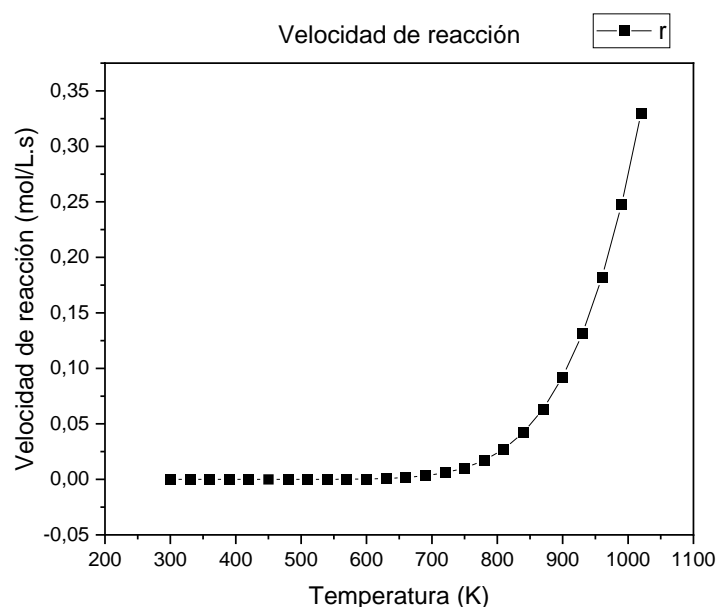


Figura 27 velocidad de reacción en función de la temperatura

Es importante mencionar que las condiciones de trabajo utilizadas para la realización de esta parte de la investigación se llevaron a cabo bajo una temperatura constante de 1073 K a una presión constante de 1 atm (101325 Pa) para los tres casos analizados en esta sección.

Como se demostró anteriormente en el estudio de reacciones de equilibrio en la temperatura de 800 K toma importancia la velocidad y la constante de equilibrio además, al variar la carga de entrada el comportamiento de las reacciones cambia, para este caso también se plantearon tres cargas semejantes a las tres reacciones que se utilizaron para esta simulación, en las cuales se definió en fracciones molares de entrada y estas mediante la simulación en el software DWSIM en el reactor PFR se pudo observar como resultado, los productos a la salida los cuales se pueden observar en la Tabla 27, también en esta se puede ver la conversión de los compuestos en la Tabla 28 con el fin de analizar el comportamiento de los componentes a la entrada y a la salida teniendo en cuenta los factores de conversión y producción de los nuevos productos como hidrogeno y monóxido de carbón.

En la primera carga se ingresan valores estándares semejantes a los coeficientes de entrada sin alterar la carga de ninguno de los compuestos y como resultado se obtuvo un 39.29% de hidrogeno y un 13.11% de monóxido de carbón a la salida también es importante destacar la conversión de metano que está alrededor del 32.58% y la conversión del dióxido de carbón que corresponde a 1.92% y por ultimo un factor a tener en cuenta es la razón molar de hidrogeno con monóxido de carbón que corresponde en este caso a un valor de 2.99 el cual es un valor favorable y cercano a lo que se busca en la práctica.

En la segunda carga se ingresa una carga dos veces mayor en metano con respecto a la primera carga y en este caso se obtuvo una producción aproximada al 20.54% de hidrogeno y un 6.85% de monóxido de carbón con una conversión de metano 11.24% y una conversión de dióxido de carbón de 1.33 por último se calculó la razón molar de hidrogeno con monóxido de carbón la cual es de 3.0.

Por ultimo en la tercera carga de entrada se reduce a la mitad en referencia a la entrada de metano de la primera carga, en este caso se obtuvo una producción 42.46% de hidrogeno y un 14.16% de monóxido de carbón con una conversión de metano 52.67% y una conversión de dióxido de carbón de 1.56% por último se revisa la razón molar de hidrogeno con monóxido de carbón la cual es de 3.0.

Otros factores que también se tuvieron en cuenta en las tres cargas son el tiempo de residencia, la carga de calor y la caída de presión en las tres cargas estos parámetros se muestran en la Tabla 29.

Tabla 27 Coeficientes de entrada y salida de las reacciones cinéticas

Componentes	Entrada C1	Salida C1	Entrada C2	Salida C2	Entrada C3	Salida C3
Agua	0,18	0,0033	0,1176	0,0325	0,25	0,0377
Oxigeno	0,09	0,0671	0,0582	0,0521	0,125	0,0895
Metano	0,54	0,2711	0,7058	0,5407	0,375	0,1272
Dióxido de carbón	0,18	0,1342	0,1176	0,1018	0,25	0,1791
Monóxido de carbón	0	0,1311	0	0,0685	0	0,1416
Hidrogeno	0	0,3929	0	0,2054	0	0,4246
H2/CO	-	2,9969	-	3,0	-	2,9986

Tabla 28 Conversión de componentes de las tres cargas

Componente	Carga 1	Carga 2	Carga 3
	Conversión (%)	Conversión (%)	Conversión (%)
Metano	32,58	11,24	52,67
Dióxido de carbono	0,01929	0,0133	0,0156
Agua	97,47	67,79	78,94
Oxigeno	0,05915	0,0408	0,0479

Tabla 29 Propiedades del proceso de tri-reformado de las tres cargas en el reactor PFR

Propiedad	Carga 1	Carga 2	Carga 3
Tiempo de residencia (s)	11,34	10,14	12,78
Carga de Calor (W)	2,57	1,29	2,574
Caída de presión (Pa)	0,68	0,6551	0,6471

En conclusión, en cuanto a cómo se aplicaron los factores de carga de entrada y sus respectivos valores de salida es importante resalta que la carga con mayor conversión de monóxido de carbón es la tercera carga esto es un índice que el catalizador tendrá una vida más larga en comparación con las otras dos cargas ya que tendrá salida de componentes gaseoso y menos compuestos solidos que saturan el catalizador. Por otra parte, la conversión de agua en los tres casos de la simulación es un parámetro que se debe tener en cuenta ya que en la simulación se observa una conversión entre 67 a 97% en las tres cargas y esto es debido a estas altas temperaturas a las que se llevan a cabo el proceso estas partículas están en estado gaseoso.

Utilizando los factores de entrada mencionados anteriormente en el simulador se obtuvo como respuesta los diferentes perfiles de la primera carga, como el perfil de concentración, el perfil de caída de presión y el perfil de temperatura los cuales se ven en la Figura 28, para la primera carga, la Figura 31 para la segunda carga y la Figura 34 para la tercera carga. los cuales se comportan de manera similar en los tres casos, el estudio que determina el mejor modelo termodinámico está definido en el modelo de carga que cuente con el mejor comportamiento en la conversión y producción de los compuestos de las reacciones involucradas en el proceso.



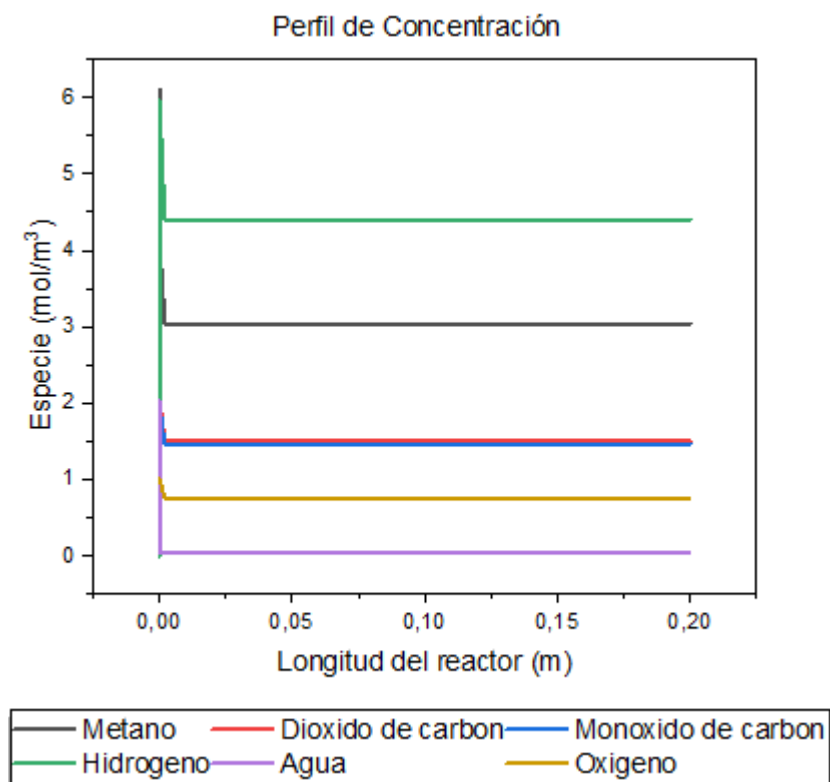


Figura 28 Perfil de concentración de la primera carga del reactor PFR

En esta primera carga podemos ver la conversión y producción de todos los compuestos de manera uniforme, con una buena producción de hidrogeno con respecto a la conversión de metano, además cumple con el propósito del proceso de tri-reformado que es convertir los reactivos y producir gas de síntesis.

También podemos observar en la Figura 28 como se consume el agua y el oxígeno, como resultado de este aporte de estos dos reactivos se evidencia la buena producción de hidrogeno. Ahora se puede analizar el comportamiento de presión y temperatura mostrado en la Figura 29 y Figura 30 de las cuales podemos observar que se presenta una pequeña caída de presión a medida que el fluido pasa por el reactor y una temperatura constante a lo largo del catalizador ya que se llevó la simulación bajo condiciones isotérmicas.

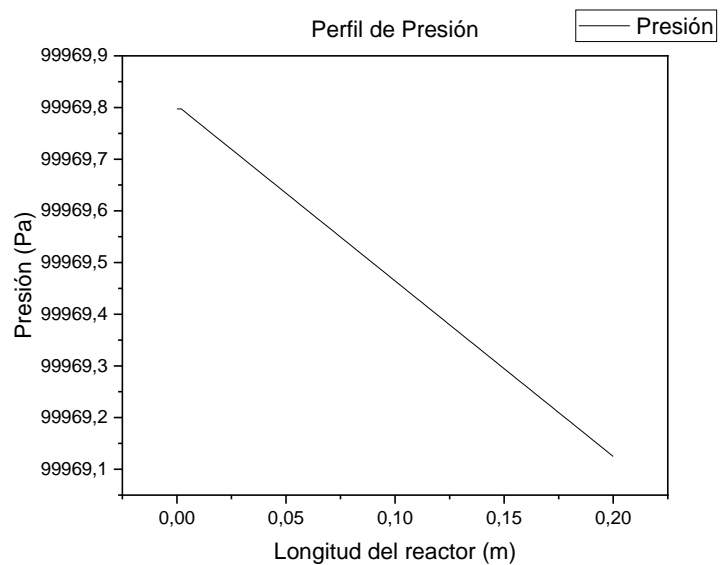


Figura 29 Gráfico de perfil de presión de la primera carga del reactor PFR

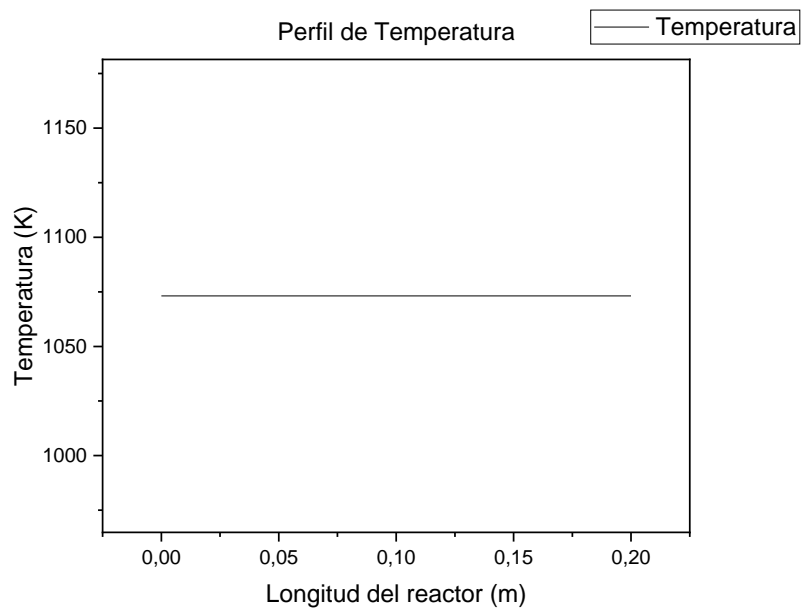


Figura 30 Gráfico de perfil de Temperatura de la primera carga del reactor PFR

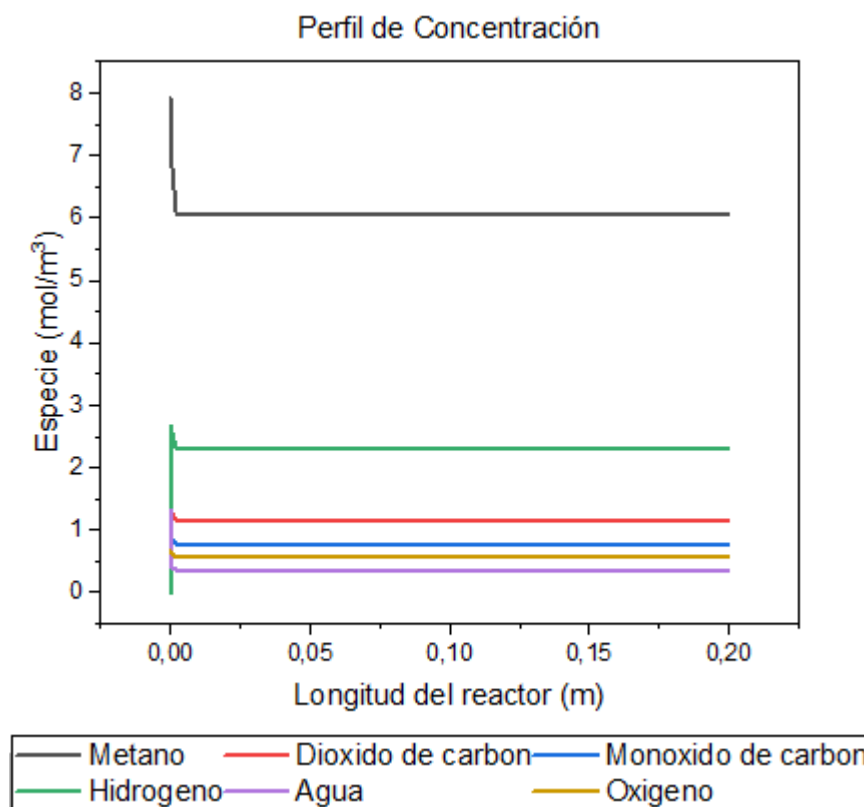


Figura 31 Perfil de concentración de la segunda carga del reactor PFR

En este caso como se observa en la Figura 31 es importante ver como al aumentar la carga de metano al doble reduce aproximadamente a la mitad el perfil de hidrogeno con respecto a la primera carga y la conversión de metano se ve afectada también directamente esto puede ser producto de la disminución en la entrada de agua, oxígeno y dióxido de carbón como respuesta a la falta de reactivos para generar nuevas moléculas de ahí se puede analizar la disminución en la producción de hidrogeno y también la reducción en la conversión de metano, esto afecta directamente en como se observa en la Tabla 27 en la fila de razón molar de hidrogeno con monóxido de carbón que aumenta en comparación de la primera carga.

Por otra parte los perfiles de presión y temperatura son semejantes a los perfiles de la primera carga y se pueden observar en la Figura 32 y Figura 33 debido a que se llevaron bajo las mismas condiciones de presión y temperatura y no se vieron afectadas por el proceso.

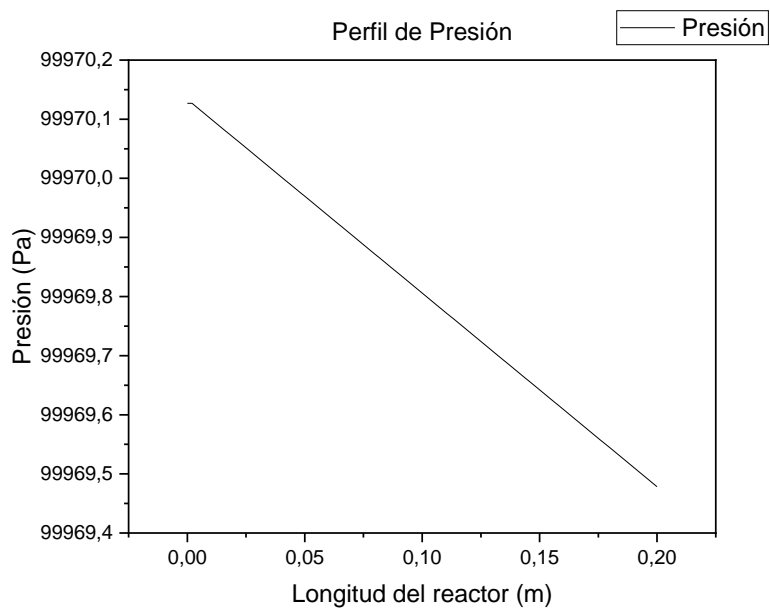


Figura 32 Gráfico de perfil de presión de la segunda carga del reactor PFR

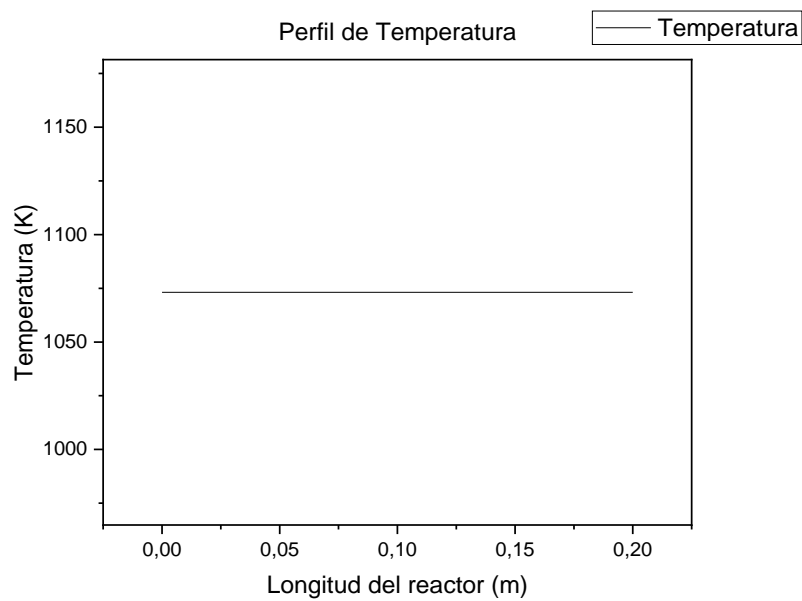


Figura 33 Gráfico de perfil de temperatura de la segunda carga del reactor PFR

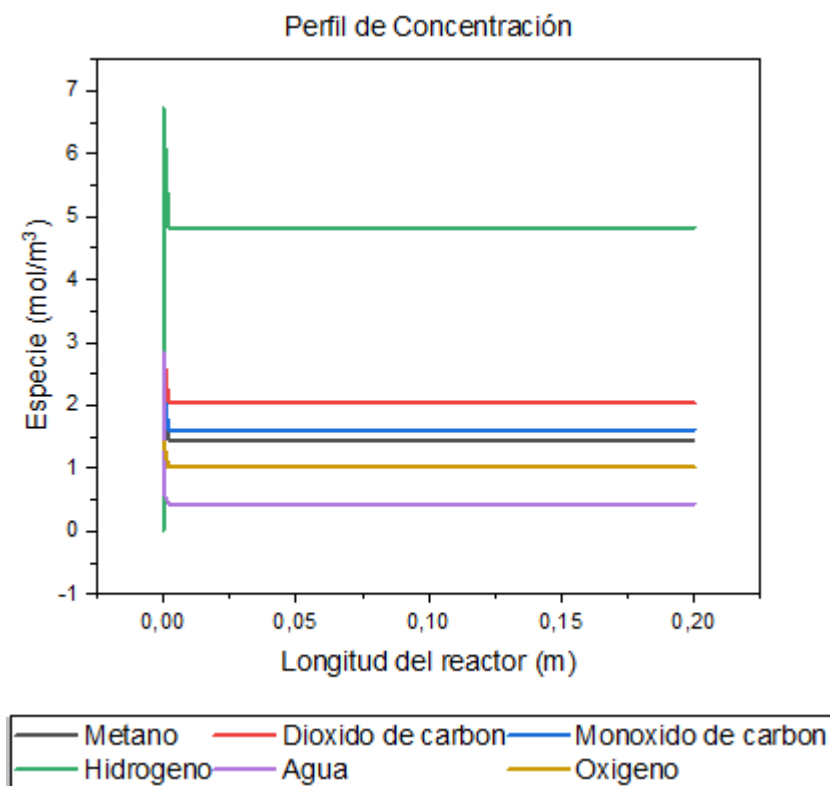


Figura 34 Perfil de concentración de la Tercera carga del reactor PFR

En la Figura 34 se observa el perfil de concentración de la tercera y última carga estudiada a la cual debido a la reducción de metano a la mitad con respecto a la primera carga y en comparación con las dos cargas anteriores esta se asemeja a la primera carga en la cual se dio una buena conversión de metano y buena producción de hidrogeno se observa un perfil de concentración coherente con el proceso ya que si se da la conversión de todos los reactivos y se genera gas de síntesis, además es importante observar que en este caso es el que presenta mayor producción de monóxido en comparación con las otras dos simulaciones, y esto puede ser consecuencia de la disminución del gas base que es el metano y el aumento en la carga del oxígeno y dióxido de carbón. Lo cual no es favorable ya que se tendrá que introducir más cantidad de oxígeno y el objetivo del proceso de tri-reformado de metano es convertir la mayor cantidad de metano utilizando la mínima cantidad de los otros componentes que permiten la reacción.

Por otra parte, para concluir el perfil de presión y temperatura se mantuvo en escalas semejantes en las tres simulaciones, lo cual indica que la pequeña caída de presión que se va a presentar en los tres casos indiscriminado la carga de entrada como se puede observar en la Figura 35 y Figura 36.

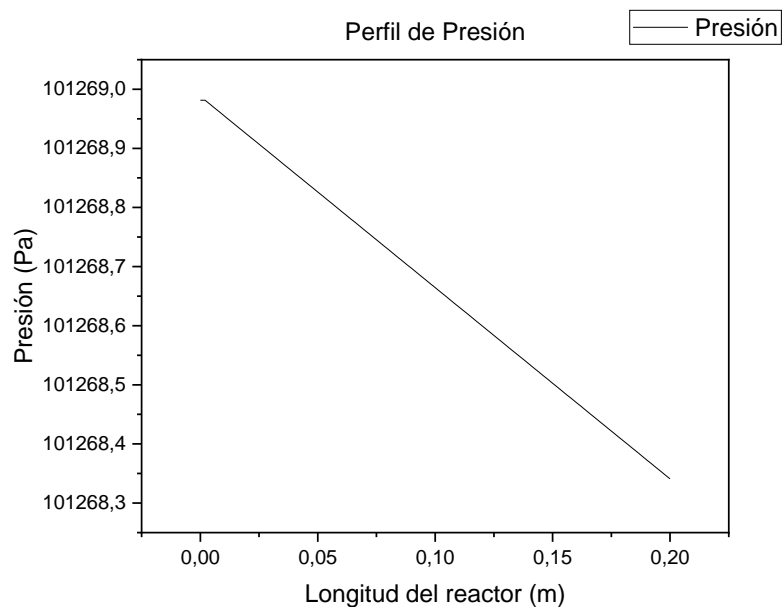


Figura 35 Gráfico de perfil de presión de la tercera carga del reactor PFR

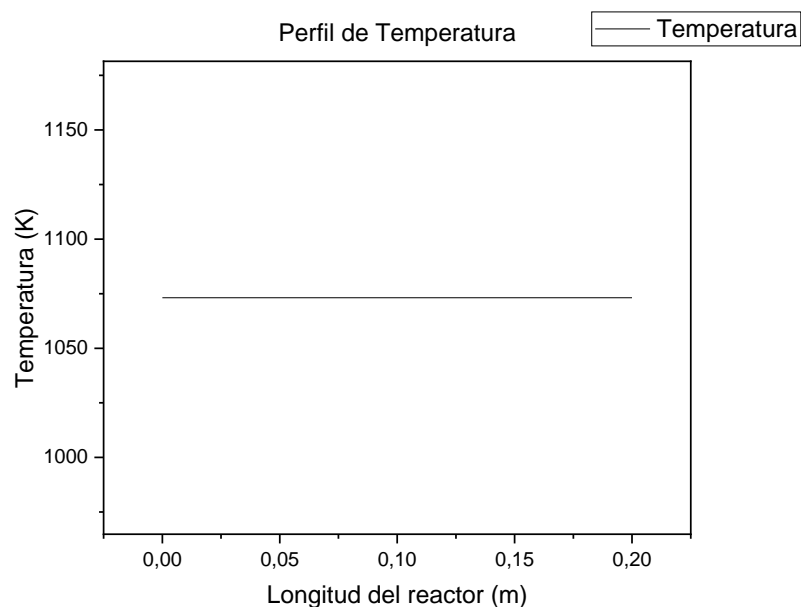


Figura 36 Gráfico de perfil de temperatura de la tercera carga del reactor PFR

Como se pudo observar en el los tres perfiles el modelo de carga ideal debido a los parámetros ingresados corresponde a el de la primera carga debido a que muestra los resultados más favorables y equitativos en la conversión y producción de gas de síntesis ya que en la segunda carga el perfil de conversión de metano es más alto que en la primera carga lo que no beneficia el proceso y en la tercera carga el perfil de producción de hidrogeno es favorable pero requiere una carga de entrada de los demás reactivos más alta que en los otros dos casos lo cual no es beneficioso ya que se busca convertir el metano de manera natural con el menor consumo extra de reactivo algo que se ve notablemente en la tercera carga.

Por otra parte, con los resultados obtenidos en el estudio de equilibrio y estudio dinámico se concluyó primeramente que visto desde las constantes de equilibrio que las reacciones más favorecidas para el proceso son reformado a vapor, reformado seco y oxidación parcial, por otra parte los parámetros de entrada ideales en presión y temperatura son 1 atm y 800 K respectivamente, también se concluyó que la carga ideal es la referente a la primera carga demostrada con ambos estudios en donde se puede observar que es la que mejor se adapta

para ambos casos y favorece el proceso en todos los sentidos de esta manera se realizó una simulación con estas especificaciones para analizar los resultados.

## Carga ideal para el proceso de tri reformado de metano en el reactor PFR

Tabla 30 Coeficientes de entrada y salida de la reacción cinética ideal

Componentes	Entrada Carga	Salida Carga
	Ideal	Ideal
Agua	0,18	0,0016
Oxigeno	0,09	0,0669
Metano	0,54	0,2686
Dióxido de carbón	0,18	0,1338
Monóxido de carbón	0	0,1322
Hidrogeno	0	0,3966
H <sub>2</sub> /CO	-	3,0

Tabla 31 Conversión de componentes de la carga ideal

Componente	Carga Ideal
	Conversión (%)
Metano	32,98
Dióxido de carbono	0,005119
Agua	98,74
Oxigeno	0,02302

Tabla 32 Propiedades del proceso de tri-reformado para la carga ideal

Propiedad	Carga Ideal
Tiempo de residencia (s)	15,21
Carga de Calor (W)	2,57
Caída de presión (Pa)	0,418



Como se mencionó anteriormente esta carga se llevó a cabo bajo una presión de 1 atm y una temperatura de 800 K bajo los parámetros de la primera carga con las reacciones de reformado a vapor, reformado seco y oxidación parcial.

Como se puede observar en la Tabla 30 se da una producción de hidrogeno de 39,66% y una producción de monóxido de carbón 13,22% a lo que resulta una razón molar  $H_2/CO$  de 3.0 con una conversión de metano de 32,98% y de dióxido de carbón del 0,005%, además un tiempo de residencia en el catalizador de 15,21 segundos.

Los datos anteriores se pueden comparar con los datos obtenidos en la carga semejante a esta realizada bajo la temperatura de 1073 K en la que se pueden observar resultados parecidos a diferencia que en esta carga se está optimizando 273 K el cual es un gasto energético considerable que reduce costos en el consumo energético en un 25.44%, así como en la conversión de metano que mejora en esta carga en un valor del 1,21 % también mejora la producción de hidrogeno en un 0.93% todos estos datos comprueban que esta temperatura favorece el proceso y se considera óptima para el mismo.

El perfil de concentración se puede observar en la Figura 37 el cual es muy parecido al perfil de la primera carga a temperaturas de 1073 K mostrado en la Figura 28 además, el perfil de presión de esta carga es parecido al de la carga realizada bajo la temperatura de 1073 K a diferencia que la caída de presión en este estudio disminuye en un 38.52% lo que hace como se mencionó anteriormente superior en la elección de esta temperatura para realizar el proceso de tri-reformado de metano.

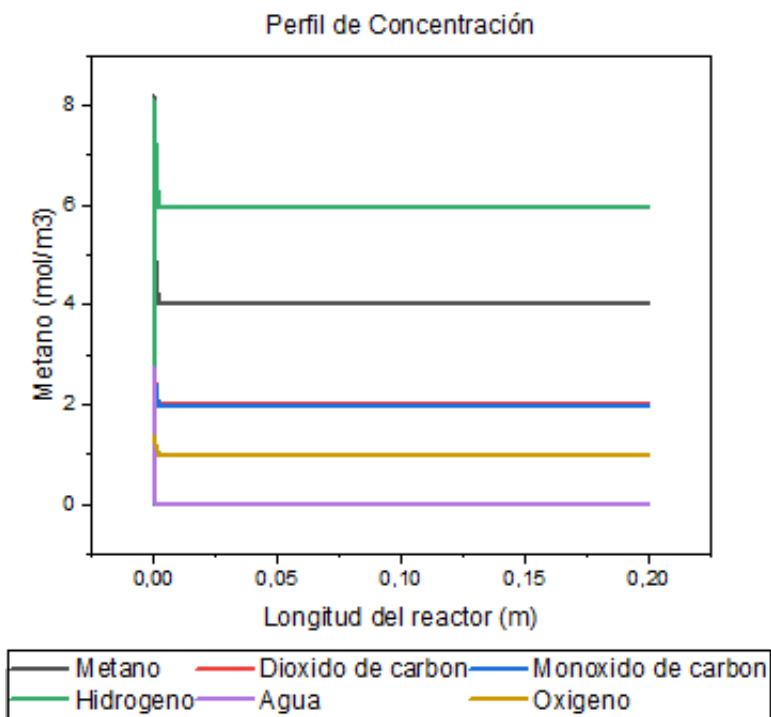


Figura 37 Perfil de concentración de la carga ideal del reactor PFR

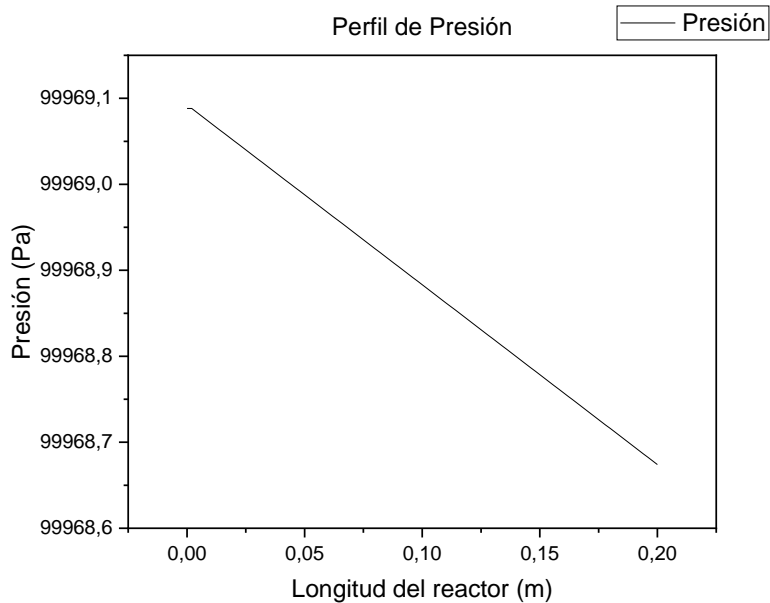


Figura 38 Gráfico de perfil de presión de la carga ideal del reactor PFR

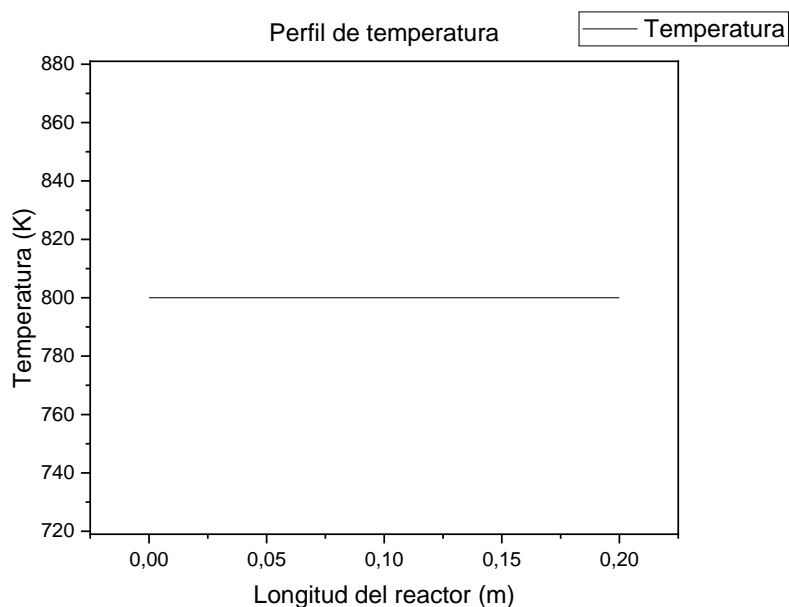


Figura 39 Gráfico de perfil de temperatura de la carga ideal del reactor PFR

## Diseño del reactor utilizando herramientas de diseño CAD y modelado

En primer lugar, para realizar el diseño del catalizador se investigó un tubo comercial con medidas de diámetro externo de 32 mm y diámetro interno de 20 mm de material acero 1045 debido a sus propiedades mecánicas, térmicas y su bajo costo en la industria, especialmente debido a que para este estudio las propiedades térmicas son las que se deben seleccionar con mayor detalle, después de seleccionar el tipo de tubo con este valor se pudo calcular el volumen del catalizador como se muestra anteriormente, cabe resaltar que la longitud del catalizador no se realizaron parámetros de cálculo sino que se tomó en un tamaño proporcional al diámetro del reactor como se muestra en la Figura 40.

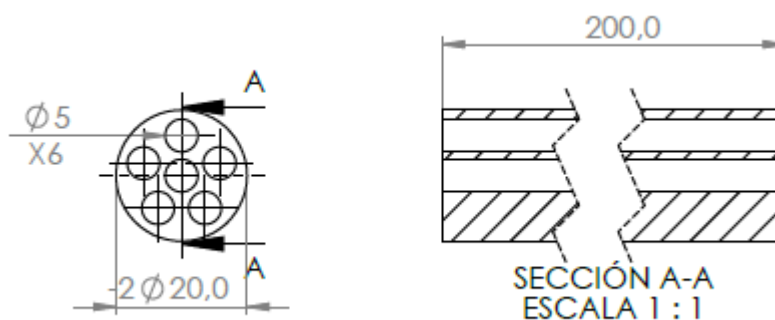


Figura 40 Dimensiones del catalizador

Para el diseño del reactor se tomó el tubo seleccionado con 30 centímetros más de longitud para poder insertar el catalizador con facilidad y mediante dos ranuras para dos anillos de retención de referencia DIN 472 – 22 x 1.5, se busca ubicar centralmente el catalizador y con esto restringir el movimiento dentro del reactor, también se hizo un agujero de 8mm para insertar un termopar con el fin de controlar la temperatura, además se hizo un avellanado en las entradas para mejorar el ensamblaje como se muestra en la Figura 41, el ensamblaje del reactor con el catalizador se muestra en la Figura 42.

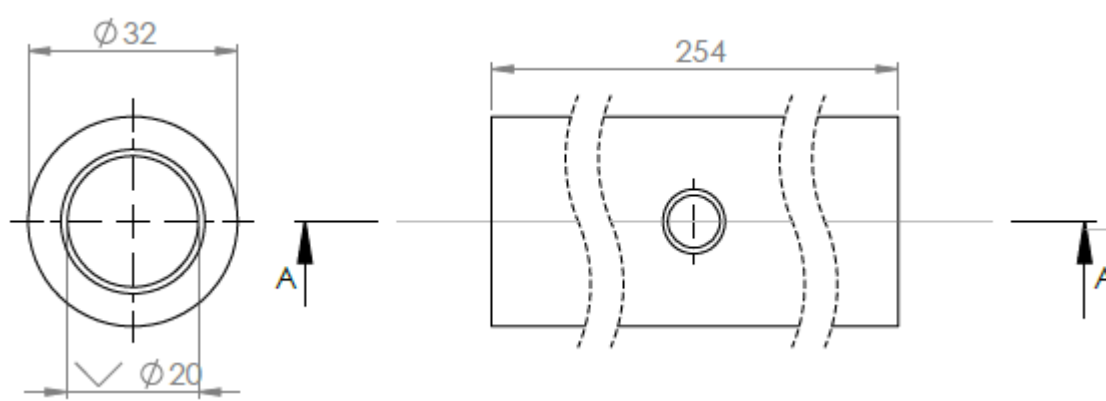


Figura 41 Dimensiones de Reactor

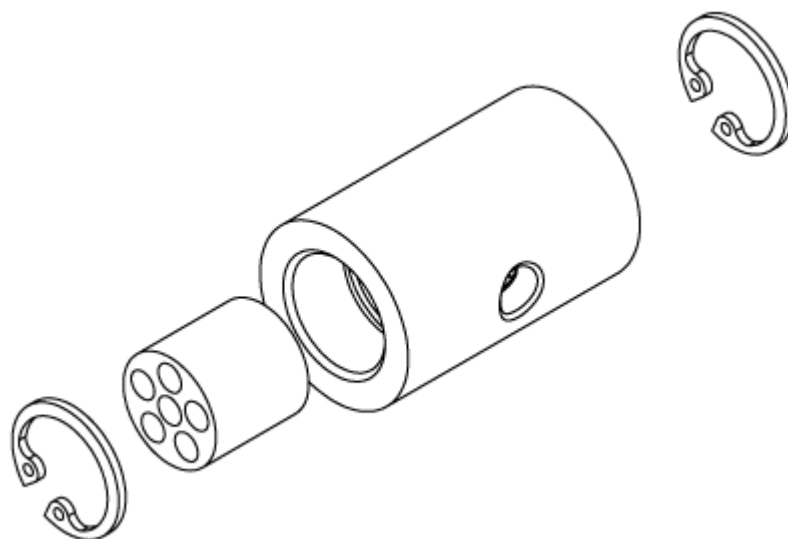


Figura 42 Despiece del reactor

## Conclusiones

- El modelo de carga de entrada que mejor se adaptó en el caso de equilibrio y en el caso cinético corresponde a la primera carga debido a que mantiene valores proporcionales durante todo el estudio y un perfil óptimo de producción de hidrogeno, también se pudo observar el comportamiento de las otras dos cargas y mostrar el por qué implementar este proceso bajo esas cargas no favorece dicho proceso como se demuestra en la investigación realizada.
- La fracción molar de  $H_2/CO$  en el estudio de equilibrio mostro resultados favorables y semejantes a los recomendados por los autores en los tres casos de equilibrio en los cuales se obtuvo para los tres casos valores en el rango de 1.5 a 2.0 a lo que se puede concluir que mediante la simulación de equilibrio se obtuvieron resultados parecidos a los reales, en el caso cinético esta fracción no encaja con los valores recomendados, pero se encuentra en una escala aceptable para la investigación.
- Las reacciones que mejor se adaptaron en los estudios de equilibrio químico coincidieron con las reacciones que se utilizan con más frecuencia en la industria de manera individual y estas son las reacciones que fueron las utilizadas en el estudio cinético, las cuales son reformado seco, reformado con vapor y oxidación parcial para proceso para el estudio de tri-reformado de metano.
- Los parámetros de Temperatura analizados en toda la tesis mostraron que el proceso de tri-reformado de metano es favorable a partir de 700 K con la observación de los resultados que se pueden llegar a obtener si se realiza bajo esta temperatura analizando los valores de conversión de metano, velocidad de reacción, entre otros parámetros importantes para que el proceso sea favorable en la industria.
- Se encontró en la literatura que el proceso de tri-reformado disminuía la conversión de metano, un factor que se pudo corroborar en las simulaciones, pero a diferencia de implementar las reacciones de manera individual la ventaja del proceso de tri-reformado es que se puede optimizar la temperatura de reacción, ya que al realizar el proceso de las tres reacciones en conjunto permite disminuir el costo energético debido a la disminución de temperatura.

- Se obtuvieron parámetros clave para que el centro de investigación GIATME ya que con estos parámetros se puede construir en un futuro el reactor a escala y mostrar el potencial de investigación dentro de la universidad ECCI.

## Referencias

- A., J. A. (2010). Generación y uso de biomasa en plantas de beneficio de palma de aceite en Colombia. *Palmas*, 31(2), 41-48.
- ACUATECNICA. (17 de Septiembre de 2017). *ACUATECNICA S.A.S.* Obtenido de <https://acuatecnica.com/cuantas-plantas-tratamiento-aguas-residuales-colombia/>
- Alvira Dobón, D. S. (2018). *Craqueo y reformado de vapores de pirólisis en un lecho de biochar como catalizador de bajo coste*. Zaragoza: Universidad de Zaragoza.
- america, C.-v. L. (s.f.). *Cla-val Latino america*. Obtenido de <https://www.cla-val-latinamerica.com/las-valvulas-de-control-de-flujo.html>
- Arias, E. F. (2012). *Estudio de la producción de hidrógeno en régimen batch con agua residual proveniente de la industria cervecera*. Universidad Militar nueva granada.
- Asensio, P. (22 de diciembre de 2014). *Hidrógeno y pila de combustible*. Obtenido de <http://www.fenercom.com/pdf/publicaciones/cuadernos-energias-renovables-paratodos-hidrogeno-y-pila-de-combustible>
- C. Cabello, S. R. (2017). Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiesel. *Afinidad*, 74(577).
- Catalizador*. (2021). Obtenido de <https://www.significados.com/catalizador/>
- Chunshan Song, W. P. (2004). Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H<sub>2</sub>/CO ratios. *Catalysis Today*, 98(4), 463-484.
- Colombia, C. d. (2014). *ley n°1715*. Obtenido de <https://www.minenergia.gov.co/documents/10180/23517/22602-11506.pdf>
- Colombia, C. P. (2018). *Artículo 80*. Obtenido de [http://www.oas.org/dsd/EnvironmentLaw/Serviciosambientales/Colombia/\(Microsoft%20Word%20-%20Constituci.pdf](http://www.oas.org/dsd/EnvironmentLaw/Serviciosambientales/Colombia/(Microsoft%20Word%20-%20Constituci.pdf)
- Corsino Cortez Candy Melissa, D. P. (2019). *Generación de energía eléctrica a partir de lodos de aguas residuales de la PTAR San Pedro de Ancón, Lima 2019*. Lima .

- Díez-Ramírez, J. D.-V.-V. (2016). Kinetic, energetic and exergetic approach to the methane tri-reforming process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(42), 19339-19348.
- Dimitrijewits, M. I.-L. (2001). REFORMADO DE METANO CON CO<sub>2</sub> SOBRE CATALIZADORES. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 46(1), 65-75.
- E. Cidre, P. F. (2009). Metodología para la selección de correlaciones termodinámicas para el equilibrio de fases aplicada al simulador Hysys. *ACADEMIA*.
- EDUCALINGO. (Septiembre de 2021). *Gas de combustion*. Obtenido de <https://educalingo.com/es/dic-en/flue-gas>
- Escalante, H. O. (2011). Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia. *Anexo B: Muestreo y caracterización de la biomasa residual en Colombia*, págs. 131-136 Colombia.
- Fei Huang, R. W. (2016). Catalytic performances of Ni/mesoporous SiO<sub>2</sub> catalysts for dry reforming of methane to hydrogen. *Journal of energy chemistry*, 25(4), 709-719.
- Francisco Acuña Garrido, V. M. (2001). Celdas de Combustible. Una alternativa amigable con el medio ambiente para la generación de potencia y su impacto en el desarrollo sostenible de Colombia en el siglo XXI. *Ingeniería y desarrollo*, (10), 94-104.
- Gabriela Mantilla Morales, L. S. (2017). *Energía limpia del agua sucia: aprovechamiento de lodos residuales*. Ciudad de México: Asociación Mexicana de Empresas de Agua y Saneamiento de México.
- García, L. R. (2016). *MODELIZACIÓN DE LA GASIFICACIÓN*. Madrid: UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID.
- Hernández, F. J. (2011). LA NECESARIA REDUCCIÓN DE LA DEPENDENCIA DEL PETRÓLEO. *Pre-bie*, 3, (2), 5.
- J. M. Smith, H. C. (2018). *INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS*. New York: McGraw-Hill Education.
- José I. Yerena-Yamallel, J. J.-P.-C.-G. (2011). Concentración de carbono en la biomasa aérea del matorral espinoso tamaulipeco. *Chapingo. Serie ciencias forestales y del ambiente*, 17(2), 283-291.
- Juan C Carmona, D. M. (2005). El gas metano en la producción ganaderay alternativas para medir sus emisiones yaminorar su impacto a nivel ambiental y productivo. *Revista Colombiana de Ciencias Pecuarias*, 18(1), 49-63.
- Kapteijn, F. &. (2008). Laboratory testing of solid catalysts. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 4, 2.



- Khotseng, L. (2019). *Fuel Cell Thermodynamics*. Thermodynamics and Energy Engineering.
- Londoño, C. A. (2006). Estimación de la emisión de gases de efecto invernadero en el municipio de Montería (Córdoba, Colombia). *Ingenierías Universidad de Medellín*, 5(9), 85-96.
- Maciel, L. d.-F. (2010). Kinetic evaluation of the tri-reforming process of methane for syngas production. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 101(2), 407-416.
- Madridejos, A. J. (2007). PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR EMPLEANDO CATALIZADORES DE Cu-Ni SOPORTADOS.
- Majewski, A. J. (2014). Tri-reforming of methane over Ni@ SiO<sub>2</sub> catalyst. *international journal of hydrogen energy*, 39(24), 12578-12585.
- Manenti, F. P.-G. (2015). Biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) coupled to tri-reforming process: Modelling and simulation. *international journal of hydrogen energy*, 40(42), 14640-14650.
- Martínez-Rodríguez, A. &. (2020). Comparative Analysis of Energy and Exergy Performance of Hydrogen Production Methods. *Entropy*, 22(11), 1286.
- Michael K. Stenstrom, D. R. (2003). Fundamentals of Chemical Reactor Theory . *University of California, Los Angeles, USA*.
- Mora, J. G. (s.f.). *Equilibrio químico*. Obtenido de [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Equilibrio\\_quimico\\_23415.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Equilibrio_quimico_23415.pdf)
- Navarro-Puyuelo, A. R. (2017). Rutas y retos para la valorización de biogás. *Revista Avances: Investigación en Ingeniería*, 14.
- Pájaro Castro, N. P. (2011). Química verde: un nuevo reto. *Ciencia e ingeniería Neogranadina*, 21(2), 169-182.
- Perego, C. &. (1999). Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, 52(2-3), 133-145.
- quimica.org, I. (2021). *DWSIM: SIMULADOR DE PROCESOS GRATUITO*. Obtenido de <http://www.ingenieriaquimica.org/articulos/dwsim-simulador-procesos>
- Quimitube. (2013). *Quimitube.com*. Obtenido de Teoría 16 Termoquímica: <https://www.quimitube.com/videos/termodinamica-teoria-16-espontaneidad-de-las-reacciones-quimicas-concepto-de-entropia/>

- R. E. López, C. G. (2010). DESARROLLO DE LOS MODELOS TERMODINÁMICOS DE CHAO-SEADER, GRAYSON-STREED Y LEE-ERBAR-EDMISTER MODIFICADO COMO COMPONENTES CAPE-OPEN. *Universidad*.
- Ramos, J. O. (2019). Condiciones de alimentación en ganado bovino para disminuir las emisiones de Metano en el contexto nariñense. *UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA*.
- Roman, J. F. (1985). Posibilidades de aprovechamiento económico de la biomasa residual. *Agricultura y sociedad*, 34, 219-236.
- S.A.S, E. y. (2011- 2021). *Equipos y Laboratorio de Colombia S.A.S*. Obtenido de REACTORES QUÍMICOS: <https://www.equiposylaboratorio.com/portal/articulo-ampliado/reactores-quimicos>
- Scenna, D. N. (2019). *Integración IV*. Obtenido de <https://docplayer.es/176185036-Integracion-iv-modulos-de-dwsim-i-intercambiadores-de-calor-compresores-expansores-valvulas-y-bomba-bloques-de-control-ajuste-y-reciclo.html>
- Seader, K. C. (1961). A General Correlation of Vapor-Liquid Equilibria in Hydrocarbon Mixtures. *AIChE Journal* , 599-605.
- simulación, R. q. (2 de Septiembre de 2015). *Reactores químicos y simulación*. Obtenido de Reactores químicos y simulación: <http://reactoresquimicosysimulacion.blogspot.com/2015/09/tipos-de-reactor.html>
- Simulator, D. -T. (2021). *DWSIM*. Obtenido de Chemical Process Simulation for Everyone: <https://dwsim.inforside.com.br/new/>
- Sosa, M. I. (2003). Reformado a vapor de gas natural para la obtención de hidrógeno—Análisis exegético. *Proceedings of the 5 th Latin-America Congress: Electricity Generation and Transmission, São Pedro—Brazil*, 16-20.
- sostenible, M. d. (2017). *artículo73 y 74*. Obtenido de <https://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/29-res%201962%20de%202017.pdf>
- sostenible, M. d. (2018). *resolución n°1447*. Obtenido de <https://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/98-RES%201447%20DE%202018.pdf>
- Soto-Córdoba, S. (2016). Energía Libre de Gibbs: conceptos teóricos.
- Streed, H. G. (1963). Vapor-Liquid Equilibria for High Temperature, High Pressure Hydrogen-Hydrocarbon Systems.

- supports, D. (2021). *CAPE-OPEN*. Obtenido de <https://dwsim.inforside.com.br/wiki/index.php?title=CAPE-OPEN>
- Trigo, S. (s.f.). ENTALPÍA Y ENTROPÍA. *ORIGEN Y APLICACIÓN*.
- UN, N. U. (1997). *Protocolo de Kyoto*. Obtenido de <https://sinia.minam.gob.pe/normas/protocolo-kyoto-convencion-marco-las-naciones-unidas-cambio-climatico#:~:text=El%2011%20de%20diciembre%20de,los%20gases%20de%20efecto%20invernadero.&text=Por%20ejemplo%2C%20si%20la%20contaminaci%C3%B3n,2012%20deber%C3%A1>
- Vanegas Useche, L. V. (2018). *Diseño de Elementos de Máquinas*. Pereira, Colombia: Editorial Universidad Tecnológica de Pereira.
- Villar Gimeno, J. (2017). Oxidación parcial de metano sobre catalizadores NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>.
- Zhang, Y. Z. (2014). Thermodynamic analyses of tri-reforming reactions to produce syngas. *Energy & fuels*, 28(4), 2717-2726. Obtenido de <https://lecturaagil.com/tecnicas-de-estudio/>

## **Anexos**

### **Planos de catalizador y reactor**

4 3 2 1

F

F

E

E

D

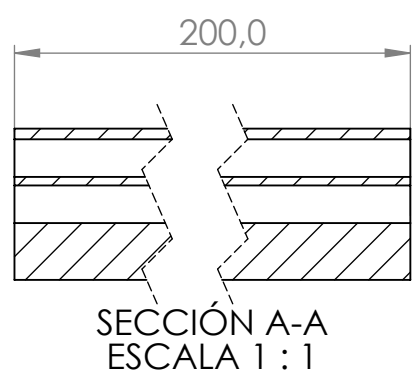
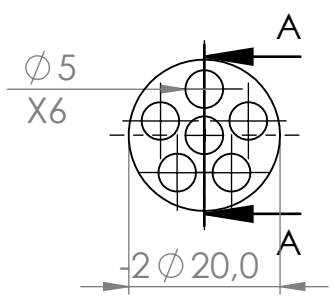
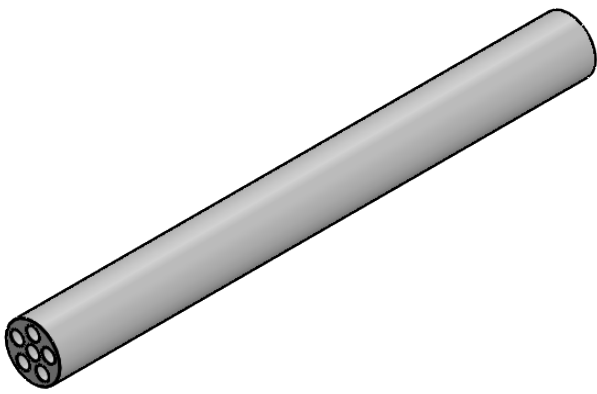
D

C

C

B

B



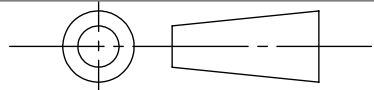
A

A

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA

DIBUJADO:

FECHA:



A4

MARTIN RODRIGUEZ

JULIO DE 2021

UNIVERSIDAD ECCI

UNIDADES: mm

Plano Catalizador

ESCALA: 1:2

N.º DE DIBUJO 2

4 3 2 1

4 3 2 1

F

F

E

E

D

D

C

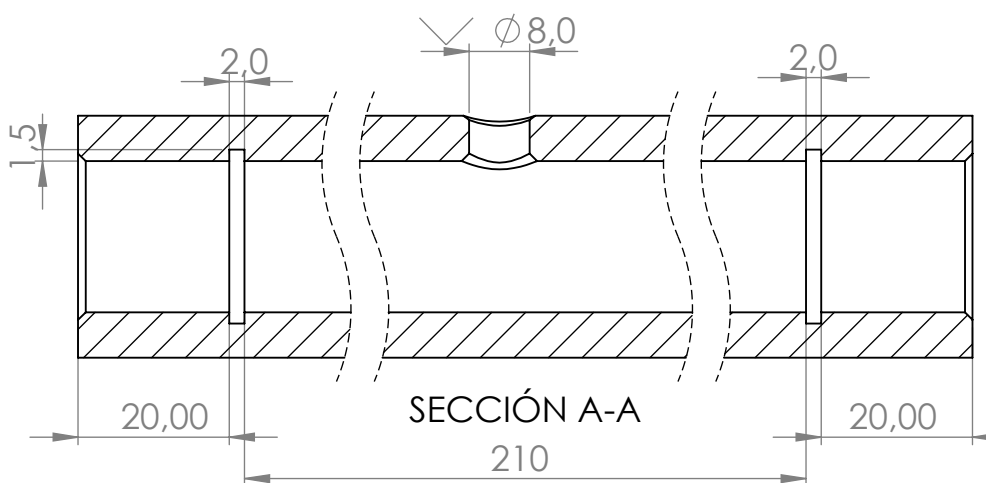
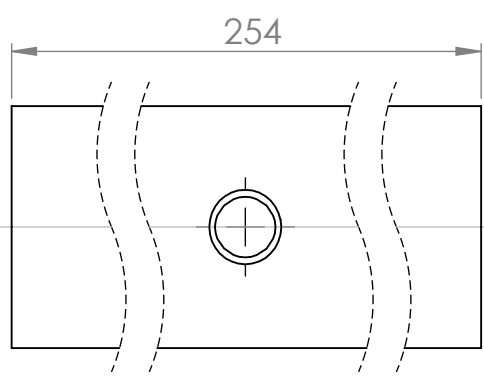
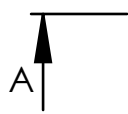
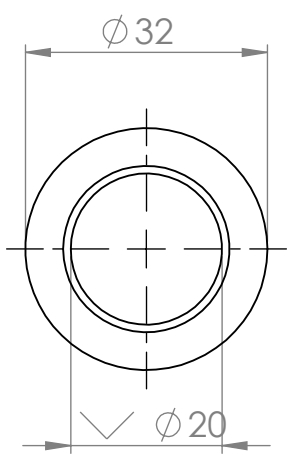
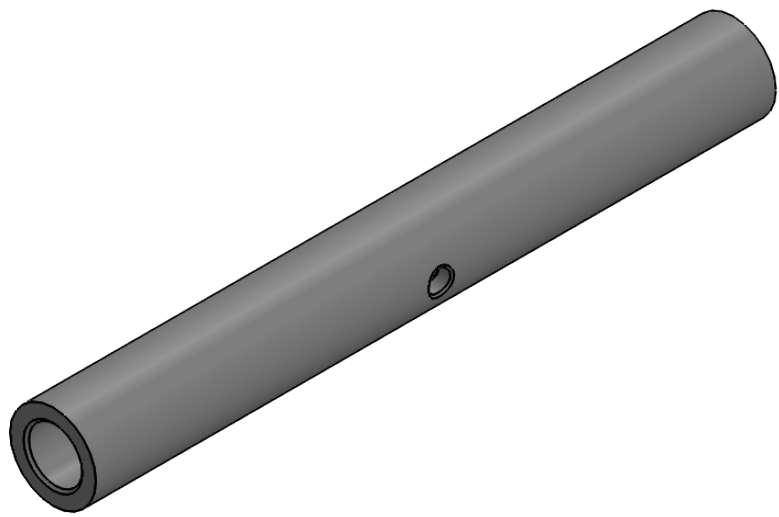
C

B

B

A

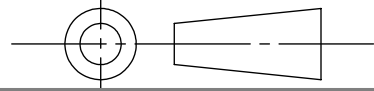
A



FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA

DIBUJADO: MARTIN RODRIGUEZ

FECHA: JULIO DE 2021



A4

UNIVERSIDAD ECCI

UNIDADES: mm

Plano de reactor

ESCALA: 1:1

N.º DE DIBUJO 2

4 3 2 1