

## **Efecto de la calidad del LPG utilizado en los reactores de reformación catalítica para producir hidrógeno**

### **Effect of LPG quality used in catalytic reforming reactor for producing hydrogen**

**Dra. Margarita Rivera-Soto, Dr. René Viera-Bertrán, Dr. Carlos Hernández-Pedraza, Dr. Rafael Matos-Durán**

Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba.  
risot@fiq.uo.edu.cu

---

#### **RESUMEN**

Sobre la base de un modelo matemático bidimensional y un software basado en él, concebidos para simular el comportamiento de los reactores utilizados en la producción de Hidrógeno mediante la reformación catalítica de LPG con vapor de agua, se han desarrollado varios estudios de simulación, teniendo como fuente de información datos de la operación industrial. En este trabajo se presentan los resultados de uno de los estudios de simulación, realizado con el propósito de valorar el efecto que los cambios en la calidad del LPG utilizado como materia prima, pudieran ocasionar en la calidad del hidrógeno producido.

**Palabras claves:** LPG, hidrógeno, reformación catalítica.

---

#### **ABSTRACT**

On the base of a two-dimensional mathematical model and software based on him, conceived to simulate the operation of the reactors used in the production of Hydrogen, by the catalytic steam reforming of LPG, several simulation studies they have been developed, using as source of information the data of the industrial operation. In this work the results are presented of one of the simulation studies, carried out with the purpose of valuing the effect that the changes in the quality of

the LPG utilized as raw material, they could cause in the quality of the produced hydrogen.

**Keywords:** hydrogen, catalytic reforming, LPG.

---

## INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de los productos de níquel y cobalto en el mercado mundial, justifica la motivación hacia el desarrollo y ampliación de las tecnologías existentes en Cuba, incluyendo la industria minera, que ocupa un renglón económico priorizado en el país. La reformación de hidrocarburos con vapor de agua contribuye aproximadamente al 50 % de la producción mundial de hidrógeno [3]. Numerosos autores consideran que la vía más utilizada para producir hidrógeno es la reformación con vapor de agua a partir de hidrocarburos y alcoholes; centrándose este estudio, en particular, en la reformación catalítica del LPG con vapor de agua.

El LPG es un combustible comúnmente usado como portador energético y también constituye una materia prima fundamental para obtener hidrógeno por la vía de la reformación catalítica con vapor de agua. La composición de este producto varía de un país a otro; oscilando de 20 a 100 por ciento de propano (% en volumen), con contenido más altos en los países del norte de Europa; por ejemplo, el contenido de propano en diferentes países es aproximadamente: 90 % en Alemania, 50 % en Países Bajos y Bélgica, 35 % en Francia, 30 % en España, 25 % en Italia y, 20 % en Grecia [1].

En el estudio realizado durante un período correspondiente a dos años se pudo comprobar que, en Cuba la composición del LPG utilizado en la reformación catalítica con vapor de agua para producir hidrógeno, puede cambiar en los diferentes períodos por variaciones del contenido de propano, desde el 30 al 65 por ciento (% molar), según las diferentes fuentes proveedoras [3].

En la reformación catalítica del LPG, la calidad del Hidrógeno producto puede ser afectada por la presencia de impurezas como: Metano ( $\text{CH}_4$ ), Monóxido de Carbono ( $\text{CO}$ ) y Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ) en el mismo, lo que conjuntamente con la necesidad actual del incremento de la capacidad de producción de la planta industrial, explica la importancia del estudio de la operación de los reactores de reformación catalítica utilizados, con la finalidad de garantizar su buen funcionamiento y la calidad del producto principal.

## OBJETIVO

Analizar el efecto que los cambios en la composición del LPG utilizado como materia prima, pudieran tener sobre la calidad del hidrógeno obtenido como producto principal, en la reformación catalítica de LPG con vapor de agua.

## FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

El presente estudio tiene como bases los aspectos teóricos relacionados con el desarrollo de un modelo matemático, de naturaleza fenomenológica y estructura bidimensional, un algoritmo y un programa de computación, desarrollados con la finalidad de describir la operación de los reactores utilizados en el proceso de producción de hidrógeno, a partir de la reformación catalítica de LPG con vapor de agua.

### Identificación de un modelo físico adecuado

En la reformación con vapor en reactores tubulares se combinan los procesos de Transferencia de Calor y Transferencia de Masa. El calor es transferido desde los quemadores de los hornos por convección y radiación a los tubos del reformador y de estos, por idénticos mecanismos al lecho de catalizadores. Al mismo tiempo se producen un conjunto de reacciones químicas, existiendo gradientes de concentración y de temperatura en la dirección radial alrededor de las partículas del catalizador y a todo lo largo del tubo, cuya determinación cuantitativa debe efectuarse bidimensionalmente.

Considerando la estructura generalizada para el desarrollo de los modelos fenomenológicos, mostrada en la figura 1, seguidamente se presenta el análisis de diferentes aspectos teóricos que sirvieron de base para desarrollar el modelo matemático conveniente.

### Desarrollo de un modelo matemático conveniente

Considerando que el LPG alimentado al reactor sólo contiene Propano y n-Butano, las especies involucradas en el sistema seguirán las relaciones estequiométricas, derivadas de las ecuaciones 1 a 4, que representan las reacciones que se verifican en el reactor objeto de estudio, de las cuales la 1 y 2 son irreversibles, la 3 es reversible en las condiciones de operación y la 4 es tan rápida que puede considerarse en estado de equilibrio químico.

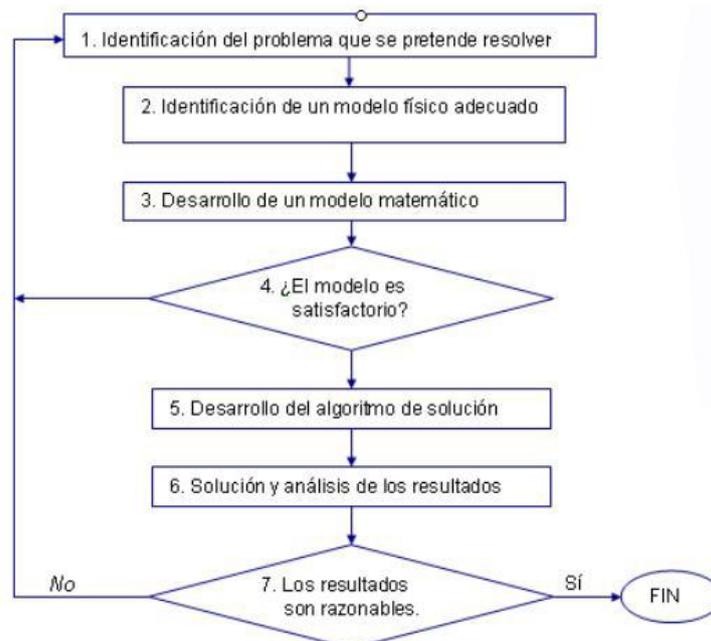
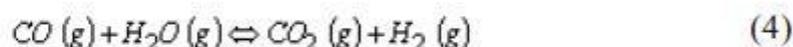
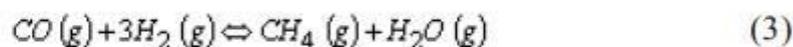
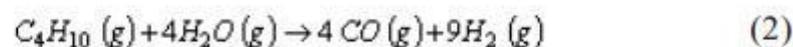
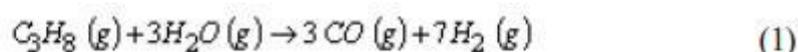
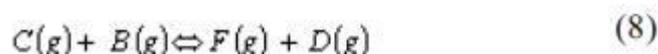
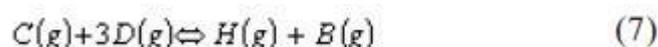
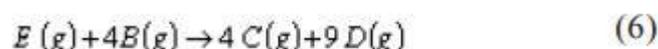
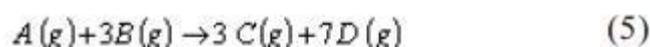


Fig.1 Esquema para el desarrollo de modelos fenomenológicos.



A: $C_3H_8$	B: $H_2O$	C: $CO$	D: $H_2$
E: $C_4H_{10}$	F: $CO_2$	H: $CH_4$	

Según esta notación el sistema de reacciones, para el desarrollo del modelo de las relaciones estequiométricas, puede representarse como:



Las reacciones de reformación, de manera general, pueden ser representadas como reacciones de primer orden con respecto a cada reactante [2].

La determinación cuantitativa de gradientes radiales y axiales, como se ha planteado, requiere de un modelo bidimensional, porque predice detalladamente el comportamiento de la temperatura y la composición, en ambas direcciones, dentro del reactor [2,3].

Los modelos pseudohomogéneos bidimensionales han sido utilizados para simular la operación de reformación en estado estacionario y/o no estacionario [2,3], así como para establecer perfiles de concentración y temperatura en un catalizador poroso [2], empleado en la reformación de  $CH_4$ .

En cuanto a los modelos matemáticos utilizados para el diseño y/o simulación de reactores de cama fija, puede considerarse un hecho comprobado que en sistemas como el que se estudia, en los que se producen pronunciados gradientes de temperatura y composición de las especies químicas involucradas, debido a las altas temperaturas en las paredes de los tubos del reactor y a que las reacciones químicas que se producen involucran por sí mismas efectos térmicos considerables, el modelo matemático adecuado, para describir los detalles de estos cambios de propiedad en el sistema, es el bidimensional.

Por otra parte los modelos matemáticos pseudohomogéneos bidimensionales, como los heterogéneos, pueden ser utilizados en la simulación de procesos de reformación catalítica con vapor, obteniendo buenos resultados en ambos casos y de acuerdo con ello, para seleccionar el modelo matemático adecuado entre estos, deberá establecerse un compromiso entre los objetivos propuestos, la complejidad

del modelo y los problemas de costo, laboriosidad y tiempo de trabajo requeridos por este, siendo el mejor modelo el más simple, que pueda resolver el problema planteado con el grado de exactitud requerido [3].

Por las razones anteriores, a través de un modelo fenomenológico, pseudohomogéneo bidimensional, la caracterización matemática del reactor de reformación estudiado está dada por ecuaciones como las siguientes:

- Ecuación de balance de masa.
- Ecuación de balance de energía.
- Ecuación de balance de calor entre el sistema reaccionante y el medio de intercambio térmico.
- Ecuación de pérdidas de presión.

En trabajos anteriores se ha presentado detalladamente el desarrollo del modelo matemático y algoritmo, que constituyen la base del software denominado REFORM [3] obtenido finalmente para el estudio de los reactores de reformación catalítica de LPG con vapor de agua [3]. De igual modo se presentan los resultados obtenidos en diferentes estudios de simulación, llevados a cabo con el software y realizados con diferentes fines, encontrándose entre estos:

- Determinación de los perfiles de composición y temperatura en dirección axial y radial en el reactor [3].
- Análisis de sensibilidad paramétrica<sup>3,4</sup>, para determinar las variables de operación que ejercen mayor influencia sobre las diferentes respuestas en el proceso de reformación catalítica de LPG, siendo estas: los por cientos de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, (% molares), a la salida de los reactores.
- Determinación de la existencia o no de interacciones entre aquellas variables de operación que tienen un mayor efecto en las respuestas; con especial interés: el hidrógeno como producto principal y el metano como impureza no deseable [3].
- Comprobación de la posibilidad de que ocurra o no la formación de carbón en el reactor y que se afecte o no la actividad catalítica [3].
- Influencia de la calidad del LPG en el hidrógeno obtenido como producto principal [3].

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el último de los mencionados estudios de simulación, el cual tuvo como propósito fundamental comprobar el efecto que los cambios en la composición del LPG utilizado como materia prima, en el proceso de reformación catalítica con vapor de agua, pudieran ocasionar sobre la calidad del hidrógeno obtenido como producto principal.

## **MATERIALES UTILIZADOS Y CONDICIONES EXPERIMENTALES**

Como herramienta de trabajo principal se ha utilizado el software REFORM [3], desarrollado para el estudio y simulación del comportamiento de los reactores de reformación catalítica de LPG. Este software se sustenta sobre la base de un modelo matemático fenomenológico, pseudohomogeneo bidimensional y en un algoritmo que permite la estimación de los parámetros básicos del modelo y la simulación del proceso, desarrollados para el estudio de los reactores de reformación de la planta de hidrógeno pertenecientes a la Empresa Pedro Sotto Alba.

Se han empleado métodos estadísticos y el programa profesional SATATISTIC, para el procesamiento de los datos procedentes de la industria, la interpretación y el análisis de los resultados. Los datos de operación fueron seleccionados aleatoriamente y transformados al Sistema Internacional de Unidades, procesándose 180 corridas para la estimación de los parámetros del modelo matemático e igual número de corridas fueron utilizadas para realizar las pruebas de validación, en las cuales se alcanzaron excelentes resultados, que permitieron comprobar que el software desarrollado describe satisfactoriamente el comportamiento de los citados reactores, hecho que confirma la confiabilidad del modelo matemático y las posibilidades del software para realizar diferentes estudios de simulación.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El estudio de simulación que se presenta, tiene el propósito de analizar el efecto que la variación en la composición del LPG puede tener sobre el comportamiento de las respuestas del sistema a la salida de los reactores:  $Y_i$  (por cientos molares de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$ ), centrando la atención en las de mayor interés: el hidrógeno por ser el producto principal del cual se requieren altos volúmenes con elevada calidad y el metano, sustancia indeseable, porque afecta la calidad del producto y con ello la del  $H_2S$ , afectando finalmente la calidad y comercialización de los sulfuros de Ni y Co.

El estudio consistió en seleccionar una corrida tomada como base, en la cual el LPG tenía un 56 % de propano, para posteriormente seleccionar quince corridas en las cuales solamente se varió el contenido de este hidrocarburo, manteniendo constantes todas las demás variables de operación. La simulación llevada a cabo arrojó los resultados que se presentan en la tabla, en la cual se muestran las corridas en orden ascendente según el contenido de propano y donde podrá observarse que a medida que es mayor el por ciento de este en el LPG alimentado, si se mantiene el mismo flujo de vapor de agua, aumenta la relación vapor - carbono y con esta las concentraciones de  $CO_2$  y  $H_2$ , disminuyendo las de  $CO$  y  $CH_4$ .

Tabla

Influencia de la variación en la calidad del LPG sobre las respuestas del sistema

Corrida Nº	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (% molar)	(% molares)				V/C
		Y <sub>CO</sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Y <sub>H<sub>2</sub></sub>	
1	34,21	<b>(12,16)</b>	<b>14,08</b>	<b>(0,01085)</b>	<b>73,74</b>	<b>5,58</b>
2	35,00	12,07	14,15	0,010 77	73,77	5,59
3	36,00	11,97	14,23	0,010 67	73,80	5,61
4	37,52	11,78	14,36	0,010 53	73,85	5,63
5	38,96	11,6	14,49	0,010 38	73,90	5,65
6	40,00	11,48	14,58	0,010 29	73,93	5,67
7	42,00	11,24	14,76	0,010 10	74,00	5,70
8	45,00	10,92	14,98	0,009 83	74,08	5,75
9	48,00	10,65	15,18	0,009 58	74,16	5,80
10	52,73	10,26	15,46	0,009 19	74,28	5,88
11	56,00	10,02	15,62	0,008 94	74,35	5,93
12 (Base)	<b>57,97</b>	<b>9,886</b>	<b>15,71</b>	<b>0,008 79</b>	<b>74,39</b>	5,97
13	59,50	9,781	15,79	0,008 67	74,42	5,99
14	63,37	9,536	15,95	0,008 39	74,50	6,06
15	64,00	9,495	15,98	0,008 34	74,51	6,07
16	65,00	<b>9,435</b>	<b>(16,02)</b>	<b>0,008 27</b>	<b>(74,53)</b>	<b>(6,09)</b>

\*En la tabla el valor de concentraciones mayores se destacan entre paréntesis y el menor se subraya, ambos con letras negritas.

La variación del contenido de propano en el LPG ejerce una gran influencia sobre la relación vapor-carbono y como consecuencia sobre las concentraciones de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub>, lo que indica que la calidad del LPG utilizado como materia prima en el proceso de producción de hidrógeno mediante la reformación catalítica de LPG con vapor de agua, puede estar condicionada (entre otros factores), por el aumento del contenido de propano en el mismo, el cual ocasionará un efecto positivo sobre la calidad del producto obtenido, ya que al aumentar la cantidad de propano en el LPG se observa en la mezcla obtenida a la salida de los reactores un aumento de la concentración de hidrógeno y una disminución del compuesto más indeseable en el proceso: el metano.

La respuesta del sistema se corresponde con la esperada, ya que al ser mayor el por ciento de propano (manteniendo constante el flujo de vapor de agua), disminuye el contenido de los hidrocarburos que mayor cantidad de carbono aportarían a la mezcla: el n-butano y n-pentano, por lo que debe ser mayor la relación vapor-carbono.

Otro hecho que se explica convenientemente, es la correspondencia que se observa en el comportamiento de las respuestas del sistema (por cientos molares de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>), con la relación vapor-carbono. En la tabla se aprecia que en las corridas que se obtienen valores mayores de la relación vapor-carbono, se han

obtenido menores concentraciones de CO y CH<sub>4</sub> y mayores niveles de concentración de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, ambos hechos favorables para la calidad del proceso. Las figuras 2 y 3 ilustran el comportamiento del sistema, según lo explicado.

Los hechos anteriormente explicados, confirman los resultados de un análisis de sensibilidad reportado anteriormente [4], donde se demostró que las concentraciones de CO y CH<sub>4</sub> son inversamente proporcionales a la relación vapor-carbono, mientras las de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> directamente proporcionales a esta, lo que se ve claramente reflejado en las figuras.

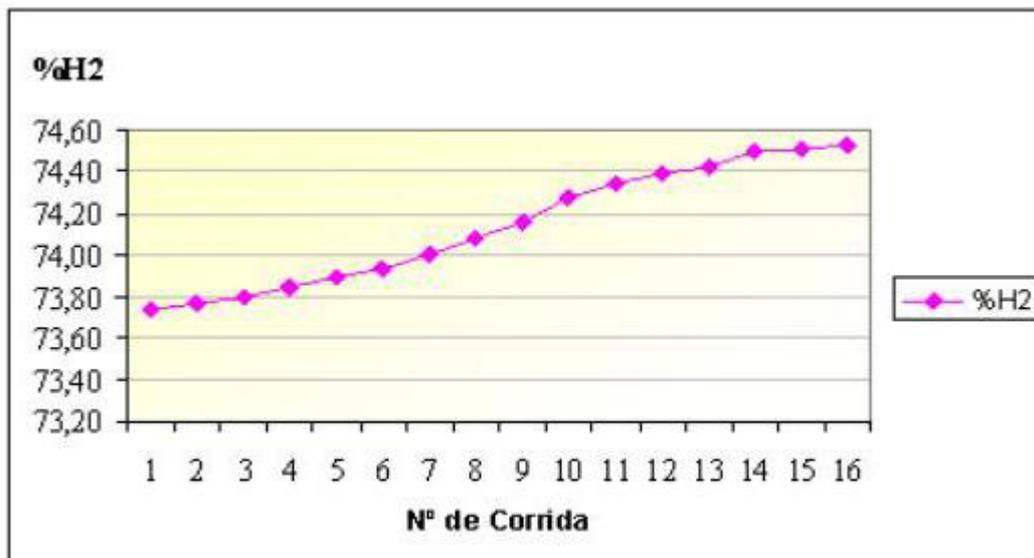


Fig.2 Influencia de la variación en la calidad el LPG sobre el hidrógeno.

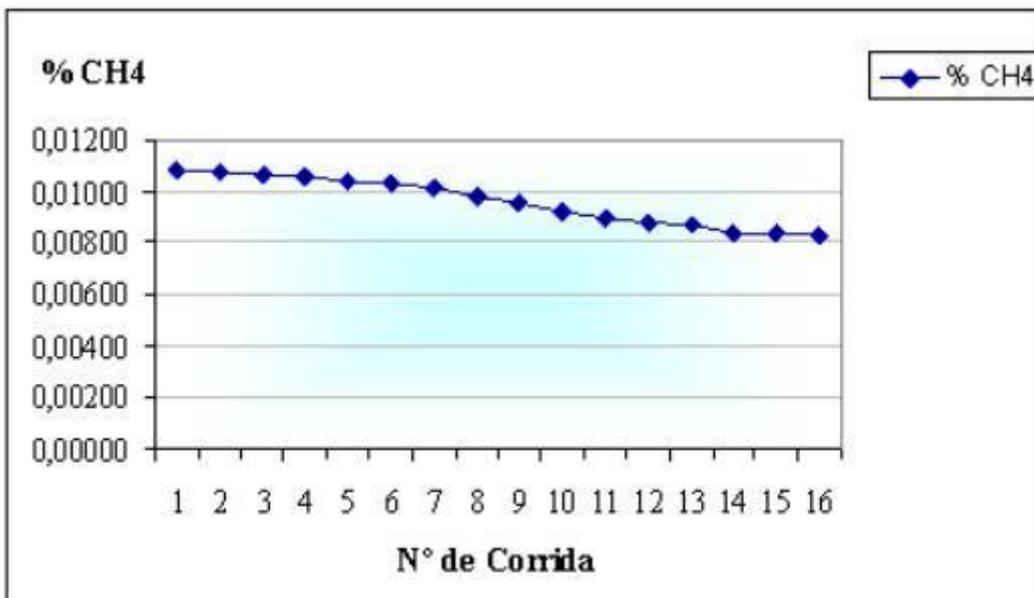


Fig.3 Influencia de la variación en la calidad el LPG sobre el metano.

## CONCLUSIONES

El estudio de simulación desarrollado para determinar la influencia que la variación en la composición del LPG puede tener sobre la calidad del hidrógeno obtenido en la reformación catalítica con vapor de agua y el análisis de sus resultados, permite concluir que:

- El aumento de la composición del propano en el LPG utilizado como materia prima en el proceso, favorece la producción de mayor volumen de hidrógeno con los mínimos niveles de metano.
- La disminución del contenido de propano en el LPG implica un menor valor de la relación vapor-carbono, trayendo como consecuencia una disminución del nivel de concentración del  $H_2$  producto con un correspondiente aumento del contenido de  $CH_4$ , lo que ocasiona un efecto desfavorable para la eficiencia de la operación.
- La calidad del LPG utilizado como materia prima en el proceso, deberá estar en gran medida condicionada por el mayor por ciento de propano contenido en este, siempre que el contenido de azufre sea mínimo o se encuentre en los límites establecidos por las normas de calidad.
- El estudio realizado, teniendo en cuenta el efecto negativo ocasionado por determinados cambios en la calidad de la materia prima puede ser de gran utilidad en la toma de decisiones para adquirir la misma.

## NOTACIÓN

### Mayúsculas

$A_0, B_0, C_0, D_0, E_0, F_0, H_0$ : Cantidades iniciales de las referidas sustancias (sea número de moles o concentración).

$A_i, B_i, C_i, D_i, E_i, F_i, H_i$ : Cantidades en un momento dado de las referidas sustancias (sea número de moles o concentración).

LPG: gas licuado del petróleo.

V/C: relación vapor-carbono (s/u).

$Y_{H_2}$ : por ciento (%) en mol de hidrógeno a la salida del reformador.

$Y_{CO}$ : por ciento (%) en mol de monóxido de carbono a la salida del reformador.

$Y_{CO_2}$ : por ciento (%) en mol de dióxido de carbono a la salida del reformador.

$Y_{CO_4}$ : por ciento (%) en mol de metano a la salida del reformador.

### Abreviaturas

s/u: sin unidades.

## BIBLIOGRAFÍA

1. DAGAUT P., HADJ A. K. "Kinetics of oxidation of a LPG blend mixture in a JSR: experimental and modeling study". Fuel 82, 2003, p. 475-480.

2. PEDERNERA M., PIÑA J., BORIO D., BUCALÁ V. "Use of a heterogeneous two-dimensional model to improve the primary steam reformer performance". Chemical Engineering Journal 94, 2003. Págs. 29-40.

3. RIVERA M. "Modelo Matemático para los reactores utilizados en la producción de Hidrógeno a partir de la reformación catalítica de LPG con vapor de agua". Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 2007.

4. RIVERA, M., HERNÁNDEZ P. C., VIERA A. R., MATOS R. "Sensibilidad paramétrica relacionada con la operación de reactores de reformación catalítica de LPG". Revista de Tecnología Química, Volumen XXIX. Nº 1. 2009.

Recibido: Julio de 2011

Aprobado: Mayo de 2012

*Dra. Margarita Rivera-Soto*, Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba. risot@fiq.uo.edu.cu