

SIMULACIÓN MEDIANTE ASPEN PLUS DE UNA REACCIÓN DE REFORMADO  
SECO CON OXIDACIÓN PARCIAL DE GAS NATURAL CON DIÓXIDO DE  
CARBONO PARA LA GENERACIÓN DE SYNGAS

CRISTIAN HARVEY JIMÉNEZ ORTIZ  
DIEGO STIVEN TRIANA BELTRÁN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2020

SIMULACIÓN MEDIANTE ASPEN PLUS DE UNA REACCIÓN DE REFORMADO  
SECO CON OXIDACIÓN PARCIAL DE GAS NATURAL CON DIÓXIDO DE  
CARBONO PARA LA GENERACIÓN DE SYNGAS

CRISTIAN HARVEY JIMÉNEZ ORTIZ  
DIEGO STIVEN TRIANA BELTRÁN

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico

Director:

Fernando Martínez Ortega  
Docteur en Chimie

Codirectores:

Elizabeth Ayala Blanco  
Msc. en Química

Carlos Eduardo García Sánchez  
PhD en Ingeniería Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2020

## AGRADECIMENTOS

*A la Universidad Industrial de Santander y Escuela de Ingeniería Química, al darnos el privilegio de ser ingenieros formados con valores y conocimiento, con la capacidad de responder en base a la necesidad.*

*A nuestro director, el Profesor Fernando Martínez Ortega por su mentoría, asesoría y tiempo, gracias a ello se pudo llevar a cabo este proyecto de investigación.*

*A nuestros codirectores, Elizabeth Ayala Blanco y el Profesor Carlos García Sánchez por ser personas que estuvieron pendientes de nuestro trabajo, aconsejándonos y corrigiéndonos.*

*Al Centro de Investigación en Catálisis (CICAT) y al Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas (Corporación CDT de Gas) por su disposición y colaboración en la ejecución de nuestro proyecto.*

## DEDICATORIA

*Este trabajo es el fruto del esfuerzo de varios años de estudio, va dedicado a Dios que me ha acompañado en todo momento y a mi madre Edelmira Ortiz Osma quién con su esfuerzo y dedicación me ha llevado a ser quien soy.*

*A toda mi familia y amigos, que me han brindado compañía y respaldo en muchas situaciones durante este proceso y al doctor Roberto Vanegas quién confió en mis capacidades y me brindó su apoyo.*

*A mis compañeros de universidad, con quienes compartí muchos momentos de estudio hasta ocio, especialmente a Camacho, el Brayán y el grupo La Hermandad.*

*A mis profesores universitarios y del colegio, quienes fueron guías y sin su dedicación no hubiese sido posible alcanzar esta meta*

*Gracias infinitas.*

*Cristian Harvey Jiménez Ortiz*

## DEDICATORIA

*Este trabajo se lo dedico a mi familia. A mi padre, aunque no esté en vida, quiero que sepa que su hijo es ingeniero, a mi madre Luz Mery por su esfuerzo y apoyo constante, a mi hermano Cristian, ya que gracias a él culminé con éxito la carrera y a mi hermano Miyer, quién siempre estuvo pendiente de mí.*

*A mis amigos Jorge, Zorro, Llanero y Cristian en la “Hermandad”, gracias por esa amistad y esos momentos que me llenaron de alegría.*

*A la Fundación Antonio Romero Guzmán por su apoyo y comprensión en mis últimos semestres.*

*A mis profesores, gracias por el conocimiento brindado.*

*Gracias a cada uno de ustedes.*

*Diego Stiven Triana Beltrán*

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	13
1.OBJETIVOS.....	18
1.1.OBJETIVO GENERAL .....	18
1.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
2. METODOLOGÍA .....	19
2.1. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL REFORMADO SECO CON OXIDACIÓN PARCIAL (RSO). .....	19
2.1.1. Análisis termodinámico de la composición del alimento para la reacción de RSO.....	20
2.1.2. Análisis termodinámico del efecto de la presión en la reacción de RSO a diferentes temperaturas. ....	21
2.2. ANÁLISIS CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE REFORMADO SECO CON OXIDACIÓN PARCIAL. ....	21
2.2.1. Análisis cinético de la composición de $CO_2$ en la reacción de reformado seco a diferentes temperaturas. ....	22
2.2.2. Análisis cinético de la composición de $CO_2$ y relación de $O_2$ en reacción de RSO a diferentes temperaturas. ....	22
2.2.3Perspectivas en el diseño de catalizadores para el proceso RS y RSO. ....	23
2.3. EVALUACIÓN DE EFECTO DE ETANO, PROPANO Y BUTANO EN REACCIÓN DE RSO. ....	23

2.3.1. Análisis termodinámico de presencia de etano, propano y butano en gas natural con dióxido de carbono en reacción de RSO.....	24
2.4. PERSPECTIVAS ECONÓMICAS DEL RSO .....	25
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	26
3.1. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL REFORMADO SECO CON OXIDACIÓN PARCIAL. ....	26
3.1.1. Análisis termodinámico de la composición del alimento para la reacción de RSO.....	27
3.1.2. Análisis termodinámico del efecto de la presión y temperatura en la reacción de RSO .....	28
3.2. ANÁLISIS CINÉTICOS DEL REFORMADO SECO (RS) Y REFORMADO SECO CON OXIDACIÓN PARCIAL (RSO) .....	30
3.2.1. Análisis cinéticos de la composición de <b>CO<sub>2</sub></b> en RS a diferentes temperaturas. ....	30
3.2.2. Análisis cinético de la composición de CO <sub>2</sub> y relación de O <sub>2</sub> en reacción de RSO a diferentes temperaturas. ....	33
3.2.2.1. Comparación de resultados. ....	38
3.2.3. Perspectivas en el diseño de catalizadores para RS y RSO.....	39
3.3. ANÁLISIS DE EFECTO DE ETANO, PROPANO Y BUTANO EN REACCIÓN DE REFORMADO SECO CON OXIDACIÓN PARCIAL. ....	41
3.3.1. Análisis termodinámico de composición de hidrocarburos y adición de oxígeno en RSO para un gas con relación <i>CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub></i> de 0.5:0.5 y 0.7:0.3.....	42
3.4. PERSPECTIVAS ECONÓMICAS DEL PROCESO DE REFORMADO SECO CON OXIDACIÓN.....	45

4. CONCLUSIONES .....	47
BIBLIOGRAFÍA.....	49
ANEXOS.....	58

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Resultados de simulación termodinámica para la reacción de RSO variando los flujos molares de CO <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> a 750 °C y 1 atm para 100 kmol/h de CH <sub>4</sub> .....	27
Figura 2. Efecto de la presión en el proceso de RSO a diferentes temperaturas en reacción de RSO para flujo molar de CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> de 100:50:40 kmol/h .....	29
Figura 3. Resultados de simulación cinética para la reacción de reformado seco con variación de temperatura y composición de entrada de metano y dióxido de carbono .....	32
Figura 4. Resultados de simulación cinética para la reacción de RSO en tres tipos de gas compuestos por diferentes concentraciones de CO <sub>2</sub> con variación de la relación molar de oxígeno a 650 y 750°C. ....	35
Figura 5. Resultados termodinámicos y cinéticos para la simulación de la reacción de RSO en un gas CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> =0.5:0.5 y relación molar de O <sub>2</sub> de 0.05 con variación de la temperatura.....	39
Figura 6. Conversión de reactivos y fracción molar de productos vs relación de O <sub>2</sub> a diferentes niveles de composición de hidrocarburos en RSO a 750°C y 1 atm con relación de CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> de 0.5:0.5 y 0.7:0.3. ....	43
Figura 7. a) Históricos de producción y consumo de H <sub>2</sub> en Colombia. b) Históricos de precio del H <sub>2</sub> en Colombia. c) Precio del impuesto al carbono en Colombia....	45

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Condiciones de gas de alimentación y oxígeno para el análisis cinético de RSO .....	58
Anexo B. Condiciones de gas de alimentación compuesto por CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> y C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> .....	59
Anexo C. Fracción molar de CO y H <sub>2</sub> O del estudio termodinámico de RSO a diferentes composiciones de CO <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> .....	60
Anexo D. Fracción molar de CO y H <sub>2</sub> O de estudio termodinámico de RSO a diferentes temperaturas y presiones.....	61
Anexo E. Constantes cinéticas de adsorción, equilibrio y reacción para RS. ....	62
Anexo F. Datos y modelo cinético para RS. ....	63
Anexo G. Productos que dependen de la relación molar H <sub>2</sub> /CO.....	64
Anexo H. Conversión de CH <sub>4</sub> , fracción molar de CO y H <sub>2</sub> O en corriente de productos a diferentes composiciones de CO <sub>2</sub> y temperatura de estudio cinético de RS.....	65
Anexo I. Constantes cinéticas de adsorción, equilibrio y reacción para OP. ....	66
Anexo J. Modelo cinético para OP.....	67
Anexo K. Conversión y fracción molar a diferentes relaciones de O <sub>2</sub> y temperatura en RSO para un gas con fracción de CO <sub>2</sub> de 0.5, 0.3 y 0.1.....	68
Anexo L. Conversión de CH <sub>4</sub> , fracción molar de CO y H <sub>2</sub> O a diferentes relaciones de O <sub>2</sub> y temperatura en RSO para un gas con fracción de CO <sub>2</sub> de 0.5, 0.3 y 0.1.....	71
Anexo M. Reacciones de etano, propano y butano en RSO.....	72
Anexo N. Conversión y fracción molar a diferentes flujos de O <sub>2</sub> y fracción de hidrocarburos en RSO para un gas con relación CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> de 0.5:0.5 y 0.7:0.3...	73

## RESUMEN

**TÍTULO:** SIMULACIÓN MEDIANTE ASPEN PLUS DE UNA REACCIÓN DE REFORMADO SECO CON OXIDACIÓN PARCIAL DE GAS NATURAL CON DIÓXIDO DE CARBONO PARA LA GENERACIÓN DE SYNGAS\*

**AUTOR:** CRISTIAN HARVEY JIMÉNEZ ORTIZ, DIEGO STIVEN TRIANA BELTRÁN\*\*

**PALABRAS CLAVE:** reformado seco, oxidación parcial, metano, gas natural, simulación, dióxido de carbono, catalizador, oxígeno, syngas.

## DESCRIPCIÓN

Una opción posible para la valorización del gas natural (GN) con alto contenido de  $CO_2$  asociado a la quema de gas en campos de gas colombianos es el reformado seco con oxidación parcial de  $CH_4$  (RSO) para producir syngas ( $H_2+CO$ ). En este trabajo se analizó la reacción de esta tecnología mediante una simulación en Aspen Plus V8.8. Primero, por medio de un reactor de Gibbs. Se observó que a temperaturas de  $750^\circ C$  en adelante y presiones bajas para el RSO, se obtiene valores altos de  $H_2$  en los productos y conversión de  $CO_2$  con muy baja formación de carbono (C), este último disminuye conforme aumenta el  $O_2$ . También, que la presencia de  $CO_2$  disminuye el  $O_2$  requerido. Segundo, usando un Reactor RPlug se simuló el reformado seco de  $CH_4$  (RS) y el RSO, con la información cinética indicada por la literatura para un catalizador de  $Ni/Al_2O_3$  y el modelo LHHW. En RS se observó que la formación de coque en los productos es alta en la reacción, obteniendo el menor valor en gases de composición equimolar, mientras que el RSO, mostró que la adición de oxígeno disminuye la fracción de carbono en los productos sin afectar la producción de  $H_2$ . Siendo viable en gases con composición molar de  $CO_2$  de 0.5 a 0.3. Se realizó un estudio termodinámico de RSO en presencia de etano, propano y butano señalando que estos alcanos dentro del rango estudiado aumentan la formación de C en los productos, incrementando el requerimiento de  $O_2$  en la alimentación para disminuir dicho valor. Por otro lado, la formación de  $H_2$  no muestra dependencia de estos compuestos.

Se concluye en este trabajo que el proceso de RSO para una mezcla de  $CH_4$  y  $CO_2$  rica en  $CO_2$  se puede llevar a cabo bajo ciertas condiciones de operación donde las características del catalizador ejercen un papel importante en los resultados.

---

\*Trabajo de grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Fernando Martínez Ortega Docteur en Chimie. Codirectores: Elizabeth Ayala Blanco Msc. en Química. Carlos Eduardo García Sánchez PhD en Ingeniería Química.

## ABSTRACT

**TITLE:** SIMULATION BY ASPEN PLUS OF A DRY REFORM REACTION WITH PARTIAL OXIDATION OF NATURAL GAS WITH CARBON DIOXIDE FOR THE GENERATION OF SYNGAS\*

**AUTHOR:** CRISTIAN HARVEY JIMÉNEZ ORTIZ, DIEGO STIVEN TRIANA BELTRÁN\*\*

**KEYWORDS:** dry reforming, partial oxidation, methane, natural gas, simulation, carbon dioxide, catalyst, oxygen, syngas.

## DESCRIPTION

A possible option for the recovery of natural gas (NG) with a high content of  $CO_2$  associated with gas flaring in Colombian gas fields is dry reforming with partial oxidation of  $CH_4$  (RSO) to produce syngas ( $H_2 + CO$ ). In this work, the reaction of this technology was analyzed through a simulation in Aspen Plus V8.8. First, by means of a Gibbs reactor. It was observed that at temperatures of  $750^\circ C$  onwards and low pressures for RSO, high values of  $H_2$  are obtained in the products and conversion of  $CO_2$  with very low carbon formation ( $C$ ), the latter decreases as  $O_2$  increases. Also, that the presence of  $CO_2$  decreases the required  $O_2$ . Second, using a RPlug Reactor, the dry reforming of  $CH_4$  (RS) and RSO was simulated, with the kinetic information indicated by the literature for a  $Ni/Al_2O_3$  catalyst. and the LHHW model. In RS it was observed that the formation of coke in the products is high in the reaction, obtaining the lowest value in gases of equimolar composition, while the RSO showed that the addition of oxygen reduces the fraction of carbon in the products without affecting the production of  $H_2$ . Being viable in gases with molar composition of  $CO_2$  from 0.5 to 0.3. A thermodynamic study of RSO was carried out in the presence of ethane, propane and butane, indicating that these alkanes within the range studied increase the formation of  $C$  in the products, increasing the  $O_2$  requirement in the feed to decrease said value. On the other hand, the formation of  $H_2$  does not show dependence on these compounds.

It is concluded in this work that the RSO process for a mixture of  $CH_4$  and  $CO_2$  rich in  $CO_2$  can be carried out under certain operating conditions where the characteristics of the catalyst play an important role in the results.

---

\*Degree work

\*\*Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Fernando Martínez Ortega Docteur at Chimie. Co-directors: Elizabeth Ayala Blanco Msc. in chemistry. Carlos Eduardo García Sánchez PhD in Chemical Engineering.

## INTRODUCCIÓN

Los campos de producción de petróleo en todo el mundo queman aproximadamente 140 mil millones de m<sup>3</sup> de GN anualmente emitiendo más de 300 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> a la atmósfera<sup>1</sup>. En el año 2018, el aumento en la quema de gas asociado a la extracción de petróleo a nivel mundial estimado por medio de datos satelitales fue del 3%<sup>2</sup>. Estas emisiones representan un desperdicio de un recurso valioso que se podría utilizar para apoyar el crecimiento económico y el progreso, siendo el combustible fósil con la más baja intensidad de carbono emitida. Adicionalmente, la quema de GN contribuye al impacto negativo sobre el medio ambiente al emitir millones de toneladas de dióxido de carbono y metano, principales promotores de gases efecto invernadero<sup>3</sup>.

Los territorios a nivel mundial donde se quemó la mayor cantidad de gas en el año 2018 fueron Rusia, Iraq, Irán y Estados Unidos con: 21 280, 17 821, 17 278 y 14 069 millones de m<sup>3</sup> respectivamente. Colombia representó ese mismo año aproximadamente el 0.4% del gas quemado en todo el mundo<sup>4</sup>. Por otro lado, desde el ámbito nacional, los valores de producción y quema de gas en Colombia, según los reportes de la Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH) registraron una producción fiscalizada de gas en el año 2019 de 23 791.3 millones de ft<sup>3</sup> por día calendario (MPCDC) y una quema de 568.5 MPCDC de gas que representa el 2.4% de la producción. Los reportes de noviembre del mismo año reflejan la elevada quema de GN que existe en diferentes campos de producción de gas en el país, por ejemplo, el campo Acordeonero en el departamento de Cesar tuvo una producción

---

<sup>1</sup> THE WORLD BANK. Zero Routine Flaring by 2030. [En línea]. [Fecha de consulta 19 de enero de 2020]. Disponible en <https://www.worldbank.org/en/programs/zero-routine-flaring-by-2030>.

<sup>2</sup> WORLD BANK BLOGS. Global gas flaring inches higher for the time five years. [En línea]. [Fecha de consulta 19 de enero de 2020]. Disponible en <https://blogs.worldbank.org/opendata/global-gas-flaring-inches-higher-first-time-five-years>.

<sup>3</sup> THE WORLD BANK. Global Gas Flaring Reduction Partnership (GGFR). [En línea]. [Fecha de consulta 19 de enero de 2020]. Disponible en <https://www.worldbank.org/en/programs/gasflaringreduction#1>

<sup>4</sup> WORLD BANK BLOGS. Op.Cit.

fiscalizada de gas de 202.8 millones de ft<sup>3</sup> (MPC) quemando 102.1 MPC, equivalente al 50.4% de su producción. Por otro lado, el campo de Orito en el departamento de Putumayo quemó 114.7 MPC de gas, siendo el 100% del gas producido fiscalizado por ellos. Campos como Andina, Andina Norte, y Caño Limón en Arauca, Sucumbíos en Nariño, Akacias, Ocelote y Alligator en Meta, entre muchos otros en diferentes partes del país quemaron el 100% del gas producido fiscalizado en cada uno de ellos<sup>5</sup>. De acuerdo con lo anterior, los valores y porcentajes de quema reflejan la importancia en la búsqueda de soluciones efectivas que hagan del sector de hidrocarburos más amigable con el medio ambiente, generando en el aprovechamiento de gas que se quema un valor agregado en el mercado. Es importante tener en cuenta, que la reglamentación colombiana contenida en el Artículo 52 de la Resolución 181 495 de 2009 prohíbe toda quema, desperdicio o emisión de gas a la atmósfera sin justificación aceptada por el Ministerio de Minas y Energía<sup>6</sup>. Entre las consideraciones que conllevan a realizar la quema de gas en los pozos, se encuentran factores como la falta de mercado, carencia de infraestructura de transporte, baja calidad de gas o bajo nivel de producción de gas<sup>7</sup>.

En la actualidad, el Banco Mundial creó una iniciativa llamada “Zero Routine Flaring by 2030 (ZRF)”, congregando diferentes gobiernos, compañías petroleras e instituciones con el objetivo de dar fin a la quema de rutina de gas natural asociada a la extracción de petróleo, con el apoyo de diferentes organizaciones internacionales<sup>8</sup>. Motivando a la generación de planes y rutas económicas viables

---

<sup>5</sup> AGENCIA NACIONAL DE HIDROCARBUROS. [Sitio Web]. Bogotá: ANH Estadísticas de producción. Balance de Producción de Gas 2019. [Consulta: 05 de febrero de 2020]. Disponible en: <https://www.anh.gov.co/estadisticas-del-sector/sistemas-integrados-operaciones/estad%C3%ADsticas-producci%C3%B3n>

<sup>6</sup> COLOMBIA. MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA, Resolución 181495 (02 de septiembre de 2009). Por la cual se establecen medidas en materia de Exploración y Explotación de Hidrocarburos. Bogotá: El Ministerio, 2009. 22 p.

<sup>7</sup> GARZÓN, Cindy Paola y AMEZQUITA, Daniel Hernando. Marco técnico como base para la reglamentación ambiental de las emisiones atmosféricas en la operación de las TEAS en el sector de hidrocarburos. Pasantía de Investigación Ingeniero Ambiental y Sanitario. Bogotá D.C.: Universidad de la Salle. Facultad de ingeniería. 2013. 137p.

<sup>8</sup> THE WORLD BANK. Op. Cit.

para rentabilizar el gas quemado en campos. Una propuesta en estudio es el reformado de gas mediante Tecnología GTL, cuyo proceso se divide en dos fases: producción de gas de síntesis (syngas) y conversión del syngas en productos líquidos con valor agregado (diésel, queroseno, naftas, dimetiléter, metanol, entre otros).

Los reformados que aprovechan el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) son el seco (RS), combinado (RC) y el seco con oxidación parcial (RSO), el RS requiere de metano ( $CH_4$ ) y  $CO_2$  y entre sus desventajas existe la deposición de coque que conduce a una rápida desactivación del catalizador<sup>9</sup>, y mayor consumo energético respecto a los otros dos casos. El RC consume metano, agua y dióxido de carbono, y requiere montajes especiales para poder alimentar vapor de agua<sup>10</sup>.

El RSO consta de una corriente de metano y dióxido de carbono a la que se le adiciona una cantidad de oxígeno, el cual afectará el proceso con una reacción de oxidación parcial<sup>11 12 13</sup>:



<sup>9</sup> MOHAMED SUFIYAN, Challiwala, et al. A combined thermo-kinetic analysis of various methane reforming technologies : Comparison with dry reforming. USA: Biochem Pharmacol. 2017. p. 99-111.

<sup>10</sup> CAÑETE, Benjamin. Aprovechamiento de gas natural con alto contenido de CO2. [En línea]. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur. Argentina. 2014. [Consultado 10 de marzo de 2020]. Disponible en: [http://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/2540/1/TESIS%20-%20CA%C3%91ETE\\_B.pdf](http://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/2540/1/TESIS%20-%20CA%C3%91ETE_B.pdf)

<sup>11</sup> CARVAJAL, Jesús y BARBOSA. Aida, Avances en las tecnologías de reformado de metano: estudio de rutas catalíticas para la obtención de hidrógeno y gas de síntesis. Revista Institucional de la Facultad de Ingeniería. 2013. pp. 67–82. ISSN: 1900-768X.

<sup>12</sup> CAÑETE. Op. Cit.

<sup>13</sup> IZQUIERDO, Armando, et al. Excess-methane dry and oxidative reforming on Ni-containing hydrotalcite-derived catalysts for biogas upgrading into synthesis gas. Elsevier Ltda. 2018. vol. 43, nro. 27. ISSN: 0360-3199



Las reacciones (R1) y (R2) son las de mayor interés porque son las que producen el syngas, de manera paralela ocurre una serie de reacciones indeseadas como la formación de coque en (R4) y (R5) que afectan la actividad del catalizador por deposición<sup>14</sup>, la reacción (R3) conocida como *reverse water gas shift* (RWGS) disminuye la producción de  $\text{H}_2$  y lo consume en la reducción de  $\text{CO}_2$ <sup>15</sup>.

La presencia de oxígeno en el proceso de reformado ha demostrado ser una forma efectiva de reducir la formación de coque, pero el exceso de este induce a la combustión del metano que afecta la producción de syngas<sup>16</sup>.

La deposición de coque proveniente de las reacciones de RSO sobre el catalizador está relacionada con la acidez del soporte catalítico, por consecuente, el aumento de la basicidad (disminución de sitios ácidos) se debe tener en cuenta como propiedad clave para la preparación del catalizador<sup>17</sup>.

El uso de catalizadores de Ni soportados en MgO para RSO ha sido reportado por Fereshteh y colaboradores, donde varían la cantidad de níquel, indican que la reacción durante 50 horas no genera una deposición de coque, corroborando por medio de imágenes SEM y análisis TPO. Los autores concluyeron que el porcentaje de Ni adecuado es del 15 % respecto a la actividad catalítica<sup>18</sup>.

---

<sup>14</sup> MIERCZYNSKI, Pawel, et al. Carbon Deposits Formed on the Surface of Ru–Ni Catalysts During the Mixed Reforming of Methane Process. *Kinetics and Catalysis*. 2018, vol. 59, nro. 3, pp. 372–377. ISSN 372–377.

<sup>15</sup> CAÑETE. Op. Cit.

<sup>16</sup> FREITAS, Antonio y GUIRARDELLO, Reginaldo. Thermodynamic analysis of methane reforming with  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$  and  $\text{CO}_2 + \text{air}$  for hydrogen and synthesis gas production, Elsevier Ltd, 2014. vol. 7, pp. 30–38, ISSN: 2212-9820.

<sup>17</sup> WON, Jun Jang, et al. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. Elsevier Ltd, 2019. vol. 324, nro. June 2018, pp. 15–26. ISSN: 0920-5861.

<sup>18</sup> FERESHTEH, Meshkani; MEHRAN, Rezaei y MAHMOOD, Andache. Investigation of the catalytic performance of Ni / MgO catalysts in partial oxidation, dry reforming and combined reforming of

Qingxiang y colaboradores ensayaron un catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado por el método de auto-ensamblaje inducido por evaporación (EISA), en una prueba de RSO durante 100 horas, el catalizador se mantuvo activo y la diferencia de conversión de metano fue de un 3.5% menor en comparación al RS; los investigadores señalan que la composición del gas en el proceso tiene efecto en la producción de syngas, el aumento del oxígeno desfavorece la generación de H<sub>2</sub> y CO, y descartan la deposición de coque en el catalizador ensayado por medio de análisis Raman<sup>19</sup>.

Existe una gama amplia de catalizadores implementados para los procesos de reformado, se ha reportado el uso de metales como Ni, Ce, Co, Rh, La, entre otros, soportados en diferentes óxidos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO. Pero, el uso de estos se ve limitado por los costos de producción, especialmente el caso de metales nobles. Por tal motivo, metales como Ni y Co toman importancia en el desarrollo de catalizadores para reformados catalíticos<sup>20</sup>.

La presente investigación tiene como objetivo realizar un estudio de simulación en Aspen Plus V8.8, considerando aspectos termodinámicos y cinéticos para analizar la reacción RSO del gas natural en presencia de diferentes relaciones molares de O<sub>2</sub> y variando su contenido de dióxido de carbono. Se eligió un gas de alimentación compuesto por CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> y también en presencia de algunos hidrocarburos. Por tanto, el siguiente trabajo se planteó la siguiente pregunta de investigación: ¿es posible llevar a cabo la reacción de reformado seco con oxidación parcial usando gas natural con CO<sub>2</sub> como materia prima para la generación de syngas en una primera fase de la tecnología GTL?, para una posible revaloración de este recurso,

---

methane, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2013. Vol 20, nro. 4, pp. 1251–1260. ISSN 1226-086X

<sup>19</sup> QINGXIANG, Ma, et al. Combined methane dry reforming and methane partial oxidization for syngas production over high dispersion Ni based mesoporous catalyst. Elsevier Ltd. 2019. vol. 188, pp.98–104. ISSN 0378-3820.

<sup>20</sup> CARVAJAL y BARBOSA. Op. Cit.

y en ¿qué condiciones de T, P, composición y relación molar de  $O_2$  se requiere en la alimentación?

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1. OBJETIVO GENERAL**

Simular mediante ASPEN PLUS la reacción de reformado seco con oxidación parcial en un gas natural que contiene dióxido de carbono en la formación de syngas.

### **1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Analizar termodinámicamente el efecto de temperatura, presión y composición en la reacción de reformado seco con oxidación en la conversión de reactivos y composición de productos.

Evaluar cinéticamente la reacción de reformado seco con oxidación usando un catalizador en la simulación.

Estudiar el efecto del etano, propano y butano en la reacción de reformado seco con oxidación del gas natural.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL REFORMADO SECO CON OXIDACIÓN PARCIAL (RSO).

Para llevar a cabo este análisis se realizó una simulación en el programa Aspen Plus V8.8, donde se configuró un reactor de Gibbs al basarse en el método de minimización de energía libre de Gibbs que aplica una aproximación no estequiométrica, siendo muy útil para procesos que involucran bastantes reacciones en paralelo como el RSO<sup>21</sup> <sup>22</sup>. Esta opción permitió determinar equilibrios termodinámicos y calcular la cantidad molar de formación y consumo de productos-reactivos. El paquete termodinámico que se usó en la simulación fue SR-Polar, basado en la ecuación de estado *Schwarzentruber-Renon*, porque permite una buena precisión de los resultados operando altas temperaturas, baja desviación en valores de entalpía y entropía, es recomendado para mezclas con compuestos polares y no polares en combinación con gases ligeros, prediciendo la interacción entre ellos<sup>23</sup> <sup>24</sup>, características que cumplen con los gases de estudio. Las reacciones químicas usadas en este estudio fueron (R1), (R2), (R3), (R4), (R5) y las reportadas en el ítem 3.1.

---

<sup>21</sup> LOPEZ, Alejandro, et al. ScienceDirect Thermodynamic analysis and process simulation of syngas production from methane using CoWO 4 as oxygen carrier. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, nro. 51, pp. 30223-30236. ISSN 0360-3199.

<sup>22</sup> KHOSHTINAT, Maryam y SAIDINA, Nor Aishah. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. *Fuel Processing Technology*. 2011. vol. 92, nro. 3, pp. 678–691. ISSN 0378-3820.

<sup>23</sup> SCHWARTZENTRUBER, Jacques; RENON, Henri y WATANASIRI, Suphat. Development of a new cubic equation of state for phase equilibrium calculations. *Fluid Phase Equilibria*. 1989. vol 52, pp127-134. ISSN 0378-3812.

<sup>24</sup> CAMPANARIO, Francisco. Estudio termodinámico y experimental del reformado con agua supercrítica de compuestos modelos presentes en la fracción acuosa de bio-oíl. Trabajo para optar el título de Máster en ingeniería ambiental. Sevilla. Universidad de Sevilla. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental 2016. 164 P.

**2.1.1. Análisis termodinámico de la composición del alimento para la reacción de RSO.** El análisis termodinámico en RSO por medio del desempeño de las reacciones presentes con base a la energía libre de Gibbs de formación ayuda a encontrar condiciones optimizadas de operación<sup>25</sup>. Con lo anterior, la composición en la alimentación se llevó a cabo con la variación de flujos molares de  $CO_2$  y  $O_2$  en la entrada del reactor de Gibbs, manteniendo constante el flujo de metano y las condiciones de temperatura y presión. Los valores se variaron desde 5 a 100 kmol/h en pasos de 5 kmol/h, y 0 a 60 kmol/h en pasos de 10 kmol/h, para  $CO_2$  y  $O_2$  respectivamente, fijando una base de cálculo de 100 kmol/h de  $CH_4$ . En este ítem no se examinó los efectos que ejerce la temperatura y presión sobre la conversión de reactivos y distribución de productos. De esta manera, la temperatura se definió en 750°C y la presión en 1 atm, decisión que se tomó basándose en investigaciones experimentales y termodinámicas en este tipo de reformado<sup>26 27 28 29</sup>.

Los valores de los productos obtenidos en la corriente de salida del reactor se analizaron por medio de su fracción molar ( $X_n$ ) se definió en la ecuación (Ec.6). Los valores de conversión ( $C_n$ ) de  $CH_4$  y  $CO_2$  en la reacción de RSO se calcularon usando la ecuación (Ec.7), teniendo en cuenta la cantidad de mol suministrada en la corriente de alimentación y las reportadas en la de productos. La relación molar  $\frac{H_2}{CO}$  del syngas se calculó por medio de la ecuación (Ec.8).

$$X_n = \frac{n_s}{n_t} \quad (\text{Ec.6})$$

$$C_n = \frac{n_e - n_s}{n_e} \quad (\text{Ec.7})$$

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{n_{sH_2}}{n_{sCO}} \quad (\text{Ec.8})$$

---

<sup>25</sup> MOHAMED SUFIYAN, et al. Op. Cit.

<sup>26</sup> Ibid.

<sup>27</sup> CARVAJAL y BARBOSA. Op. Cit.

<sup>28</sup> IZQUIERDO, et al. Op. Cit.

<sup>29</sup> KHOSHTINAT y SAIDINA. Op. Cit.

Donde ( $n_s$ ) simboliza las moles de salida del producto analizado en el reporte de la simulación, ( $n_t$ ) define la suma total de las moles producidas en la reacción y ( $n_e$ ) es la cantidad de moles alimentadas al reactor.

**2.1.2. Análisis termodinámico del efecto de la presión en la reacción de RSO a diferentes temperaturas.** Como parte del análisis termodinámico, esta sección se enfocó en los efectos de la presión junto a los de la temperatura en la conversión de  $CH_4$  y  $CO_2$  y distribución de productos para el proceso de RSO. Sabiendo que termodinámicamente un cambio en la presión y temperatura cambia la energía libre de Gibbs del sistema y lo empuja hacia las coordenadas de reacción donde se minimiza el efecto<sup>30</sup>. De esta manera, la variación de la temperatura y presión se analizó para una composición molar de gas y oxígeno seleccionada del ítem anterior. El rango de temperatura se comprendió entre 600°C y 800°C en pasos de 50°C, y la presión se varió desde 0.5 hasta 5 atm en pasos de 0.5 atm con el fin de analizar el efecto que de la presión sobre el sistema de reacción del proceso de RSO.

## **2.2. ANÁLISIS CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE REFORMADO SECO CON OXIDACIÓN PARCIAL.**

La simulación cinética se llevó a cabo en el programa Aspen Plus V8.8 donde se configuró un reactor RPlug, usando el paquete termodinámico SR-Polar. El reactor se configuró a partir de la información reportada<sup>31 32</sup>, teniendo en cuenta los modelos cinéticos y condiciones propuestas. En la revisión de información no se encontró estudios cinéticos que analizaran las reacciones de reformado seco y oxidación

---

<sup>30</sup>MOHAMED SUFIYAN, et al. Op. Cit.

<sup>31</sup> BENGUERBA, Yacine, et al. Modelling of methane dry reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a fixed-bed catalytic reactor. *Reac Kinet Mech Cat.* 2015. Vol 114, p. 109-119.

<sup>32</sup> MAHADI, Bajari, et al. Hydrogen production via CO<sub>2</sub>eCH<sub>4</sub> reforming over cobalt-supported mesoporous alumina: A kinetic evaluation. *International Journal of Hydrogen energy.* 2020. p 1-12. ISSN: 0360-3199.

parcial en simultáneo. Por tal motivo, se simuló primero el reformado seco partiendo de los valores de velocidad de reacción propuestos<sup>33</sup> y luego al RS se adicionó información de los modelos cinéticos de oxidación parcial <sup>34</sup> para dar lugar a un sistema de RSO. Con el fin de verificar la validez de esta propuesta, se comparó los resultados termodinámicos y cinéticos obtenidos de la simulación para una condición de gas y  $O_2$  establecida a diferentes temperaturas y presión atmosférica. También se comparó los resultados con investigaciones experimentales con catalizadores de Ni en RSO desarrolladas por Mohamed Sufiyan, *et al*<sup>35</sup>; Qingxiang, *et al*<sup>36</sup> y Silva, *et al*<sup>37</sup>.

**2.2.1. Análisis cinético de la composición de  $CO_2$  en la reacción de reformado seco a diferentes temperaturas.** En este análisis de temperatura se varió en un rango de 500°C a 800 °C en pasos de 50 °C porque abarca lo analizado en el estudio termodinámico. La composición dióxido de carbono se estudió simultáneamente en un rango de fracción molar de 0.05 hasta 0.5 en pasos de 0.05, usando un gas de alimentación compuesto solamente por  $CH_4$  y  $CO_2$ . La fracción molar de cada producto en la reacción, la conversión de reactivos y la relación  $\frac{H_2}{CO}$  se obtuvo por medio de las ecuaciones (Ec.6), (Ec.7) y (Ec.8) respectivamente.

**2.2.2. Análisis cinético de la composición de  $CO_2$  y relación de  $O_2$  en reacción de RSO a diferentes temperaturas.** Para este análisis se planteó temperaturas de 650°C y 750°C. Se analizó por medio de la simulación tres tipos de gases de alimentación conformados por metano y dióxido de carbono, estableciendo la

---

<sup>33</sup> BENGUERBA, et al. Op. Cit.

<sup>34</sup> MAHADI, et al. Op. Cit.

<sup>35</sup> MOHAMED SUFIYAN, et al. Op. Cit.

<sup>36</sup> QINGXIANG, et al. Op. Cit.

<sup>37</sup> SILVA, Breno, et al. Perovskite-type catalysts based on nickel applied in the Oxy- $CO_2$  reforming of  $CH_4$ : Effect of catalyst nature and operative conditions, *Catalysis Today*, 2020. pp. 0–1. ISSN: 0920-5861.

fracción molar de  $CO_2$  de cada uno en: 0.1, 0.3 y 0.5 respectivamente. Por último, la relación molar de  $O_2$  se planteó tomando 1 mol de gas alimentado ( $CH_4+CO_2$ ), esta variable se estableció de 0.025 mol a 0.15 mol en pasos de 0.025 mol de  $O_2$ . Ver (Anexo A: Tabla A). De igual forma que las secciones anteriores, los valores reportados se hallaron por medio de las ecuaciones (Ec.6), (Ec.7) y (Ec.8).

### **2.2.3 Perspectivas en el diseño de catalizadores para el proceso RS y RSO.**

Es importante mencionar que el objetivo de este trabajo no se enfocó en el estudio de catalizadores para el proceso de SRO. Por tanto, con base a diferentes estudios investigativos reportados sobre las características fisicoquímicas que deben tener los catalizadores usados en RS y por consiguiente en RSO <sup>38 39 40 41</sup>, se propuso diseños de catalizadores que mejoren el rendimiento del proceso y superen los obstáculos que se han visto en el uso de estas tecnologías.

### **2.3. EVALUACIÓN DE EFECTO DE ETANO, PROPANO Y BUTANO EN REACCIÓN DE RSO.**

El gas natural está acompañado por otros hidrocarburos que tienen el potencial de reaccionar en condiciones de RSO. Se revisó reportes de reacciones de estas sustancias y se observó que el rompimiento de estos enlaces es menos energético que el metano, permitiendo competir algunas de estas reacciones en el proceso de

---

<sup>38</sup> IZQUIERDO, et al. Op. Cit.

<sup>39</sup> WON, et al. Op. Cit.

<sup>40</sup> FERESHTEH; MEHRAN y MAHMOOD. Op. Cit.

<sup>41</sup> QINGXIANG, et al. Op. Cit.

RSO<sup>42 43 44 45 46 47 48 49 50</sup>. Las reacciones encontradas se sometieron a un análisis termodinámico en el simulador usando un reactor de Gibbs. Por último, La fracción molar de cada producto en la reacción y la conversión de reactivos se obtuvo por medio de la ecuación (Ec.8) y (Ec.9) respectivamente.

**2.3.1. Análisis termodinámico de presencia de etano, propano y butano en gas natural con dióxido de carbono en reacción de RSO.** Se propuso un modelo de análisis donde la fracción de hidrocarburos ( $X_h$ ) que agrupa etano, propano y butano se distribuyó en relación molar 4:2:1 respectivamente, teniendo en cuenta que a medida que aumenta el número de carbonos del hidrocarburo gaseoso tiende a disminuir la presencia de este en el gas natural<sup>51 52</sup>. La variable  $X_h$  se propuso en valores desde 0.05 hasta 0.2 en pasos de 0.05. La composición de metano y dióxido de carbono se propuso en dos proporciones: 0.5:0.5 y 0.7:0.3 distribuyéndose la

---

<sup>42</sup> BAOHUAI, Zhao, et al. LaFe<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub> perovskite catalyst with enhanced activity and coke-resistance for dry reforming of ethane. *Journal of Catalysis*. 2017 vol. 358, pp. 168–178.

<sup>43</sup> SUDHAKARAN, M, et al. Iron–ceria spinel (FeCe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) catalyst for dry reforming of propane to inhibit carbon formation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018. vol. 61, pp. 142–151. ISSN: 1226-086X.

<sup>44</sup> BINHANG, Yan, et al. Dry Reforming of Ethane and Butane with CO<sub>2</sub> over PtNi/CeO<sub>2</sub> Bimetallic Catalysts. *ACS Catal*. 2016. vol. 6, nro. 11, pp. 7283–7292.

<sup>45</sup> MATEOS, Cecilia; GONZALEZ, Silvia y RUIZ, Patricio. Preliminary results on the role of the deposition of small amounts of ZrO<sub>2</sub> on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support on the partial oxidation of methane and ethane over Rh and Ni supported catalysts. *Catalysis Today*. 2020. nro. January, pp. 0–1. ISSN: 0920-5861.

<sup>46</sup> MALAIBARI, Zuhair, et al. Performance characteristics of Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in LPG oxidative steam reforming for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. vol. 39, nro. 19, pp. 10061–10073. ISSN: 0360-3199.

<sup>47</sup> MOSAYEBI, Amir, et al. Ni@Pd nanoparticle with core–shell structure supported over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for partial oxidation process of butane to syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. vol. 42, nro. 30, pp. 18941–18950. ISSN: 0360-3199.

<sup>48</sup> XIAOTI, Cui y KNUDSEN, Soren. Thermodynamic analysis of steam reforming and oxidative steam reforming of propane and butane for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. vol. 43, nro. 29, pp. 13009–13021. ISSN: 0360-3199

<sup>49</sup> IWASAKI, Naoyoshi, et al. Partial oxidation of ethane to synthesis gas over Co-loaded catalysts. *Catalysis Today*. 2006. vol. 111, pp. 391-397. ISSN: 0920-5861.

<sup>50</sup> MINGZHENG, Liao, et al. Efficient hydrogen production from partial oxidation of propane over SiC doped Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Energy Procedia*. 2019. vol. 158, pp. 1772-1779. ISSN 1876-6102.

<sup>51</sup> Vanti. [Sitio Web]. Bogotá D.C: Distribución del gas natural. [Consulta: 29 de septiembre de 2020]. Disponible en <https://www.grupovanti.com/conocenos/el-gas-natural/que-es/>

<sup>52</sup> VILOCHE BAZÁN, Juan. Foro Regional: Gas Natural-Propiedades y Uso-Proyectos Presentes y Futuros. Perú: Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann. Facultad de Ingeniería: EAP de Ingeniería Química. p 45.

fracción faltante respecto a  $X_h$ . La temperatura se estableció en 750°C, presión de 1 atmósfera y un flujo de gas natural de 100 kmol/h. Ver Anexo B.

## 2.4. PERSPECTIVAS ECONÓMICAS DEL RSO

Para saber el comportamiento económico del hidrógeno y syngas en el país, se realizó una revisión en los valores históricos desde el año 2010 hasta el 2017 de la producción, consumo y precio de estos en Colombia, por medio de la base de datos: Encuesta Anual Manufacturera (EAM) del DANE<sup>53</sup>. También se revisó la variación del valor del impuesto al carbono establecido en el decreto 926 de 2017<sup>54</sup>, desde el año 2017 hasta el 2020. Por último, es necesario mencionar que para hacer un análisis técnico y económico hay que realizar una evaluación detallada y rigurosa en los costos de cada proceso<sup>55</sup>, estudios que no corresponden ni abordan los objetivos de este trabajo. De esta manera, se decidió observar de forma general la información de producción, consumo y precio.

---

<sup>53</sup> DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADISTICA. [Sitio Web]. Bogotá: DANE, Encuesta Anual Manufacturera (EAM). [Consulta: 29 de septiembre de 2020]. Disponible en: <https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/industria/encuesta-anual-manufacturera-enam/eam-historicos>

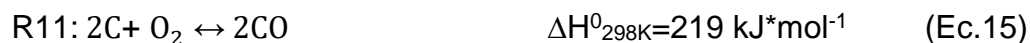
<sup>54</sup> COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOTENIBLE. Decreto 926 (01 de junio de 2017). Por el cual se establece el Procedimiento para la No Causación del Impuesto Nacional al Carbono. Bogotá: El Ministerio, 2017. 11p.

<sup>55</sup> SPEK, Mijndert; ROUSSANALY, Simon y RUBIN, Edward. Best practices and recent advances in CCS cost engineering and economic análisis. International Journal of Greenhouse Gas Control. 2019. vol. 83, pp. 91-104. ISSN 1750-5836

### 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 3.1. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL REFORMADO SECO CON OXIDACIÓN PARCIAL.

El proceso de RSO está compuesto por múltiples reacciones, como (R1), (R2), (R3), (R4) y (R5) principalmente; pero existe una serie de más reacciones que pueden ocurrir en la interacción de  $CH_4$ ,  $CO_2$  y  $O_2$ <sup>56 57 58 59</sup>.



Las reacciones (R11) y (R12) consumen el carbono generado en las ecuaciones (R4), (R5) y (R6), mediante la oxidación del coque<sup>60 61</sup>. Por otro lado, (R7)

---

<sup>56</sup> OLEJNIK, Ricardo. Estudio del reformado autotérmico de metano empleando catalizadores estructurados Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la producción de gas de síntesis. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Caracas: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. 2010, 94p

<sup>57</sup> NGUYEN, Hoang, et al. Microwave-assisted catalytic methane reforming: A review. Applied Catalysis A: General, 2020. vol 599. ISSN 0926-860X

<sup>58</sup> ENGER, Chistian; LODENG, Rune y HOLMEN, Andrés. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. Applied Catalysis A: General. 2008. vol 346, pp 1-27. ISSN 0926-860X.

<sup>59</sup> CALVO, Miryam. Producción de hidrógeno por oxidación parcial de metano sobre catalizadores derivados de aluminato de níquel. Trabajo de grado Doctor en Ingeniería Química. Leioa: Universidad del País Vasco. Facultad de Ingeniería Química. 2018. 386p.

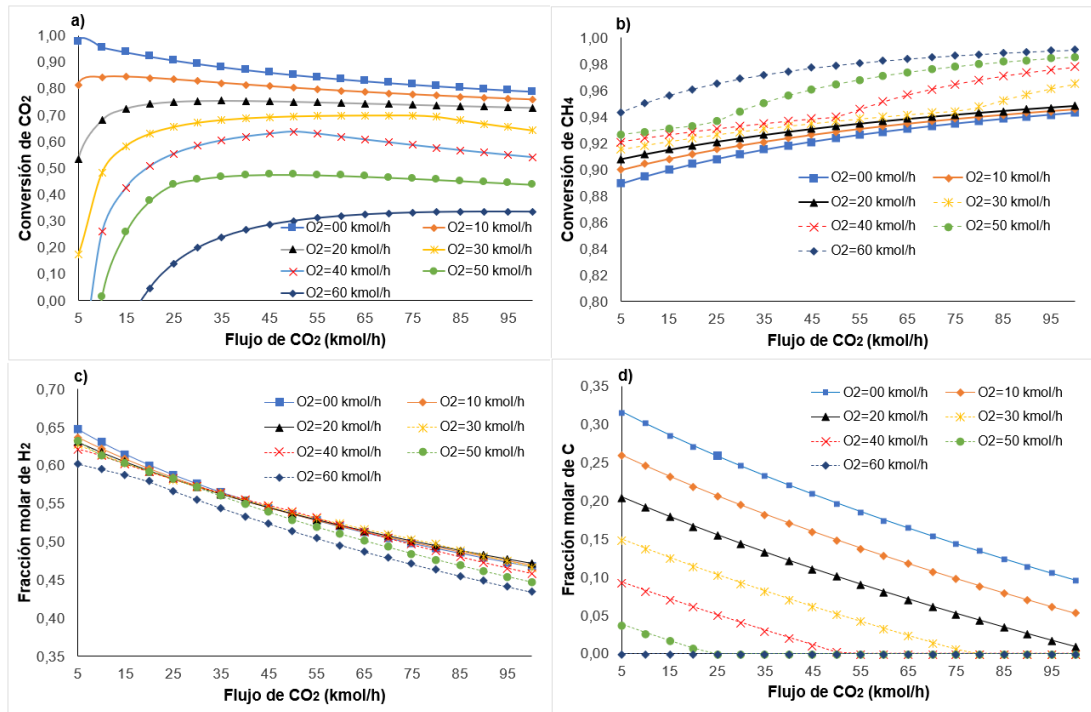
<sup>60</sup> FREITAS y GUIRARDELLO. Op. Cit.

<sup>61</sup> NGUYEN, et al. Op. Cit.

desfavorece la producción de  $H_2$  al reaccionar esté último con el  $CO_2$ , pero se amortigua mediante las reacciones (R8) y (R9) que usan como reactivos el  $H_2O$  generando hidrógeno. Por último, se observa que (R10) por medio de la oxidación de  $CH_4$  disminuirá la conversión de  $CO_2$  al generar esta sustancia y ser la más exotérmica, siendo este último factor positivo en el proceso debido a que aporta energía al sistema.

**3.1.1. Análisis termodinámico de la composición del alimento para la reacción de RSO.** Los resultados obtenidos en la simulación a partir de la variación del flujo de alimentación de oxígeno y dióxido de carbono a temperatura de  $750^\circ C$  y 1 atm de presión se presentan en la Figura 1.

Figura 1. Resultados de simulación termodinámica para la reacción de RSO variando los flujos molares de  $CO_2$  y  $O_2$  a  $750^\circ C$  y 1 atm para 100 kmol/h de  $CH_4$ : (a) Conversión de dióxido de carbono. (b) Conversión de metano. (c) Fracción molar de hidrógeno. (d) Fracción molar de carbono.



Fuente: "Elaboración Propia".

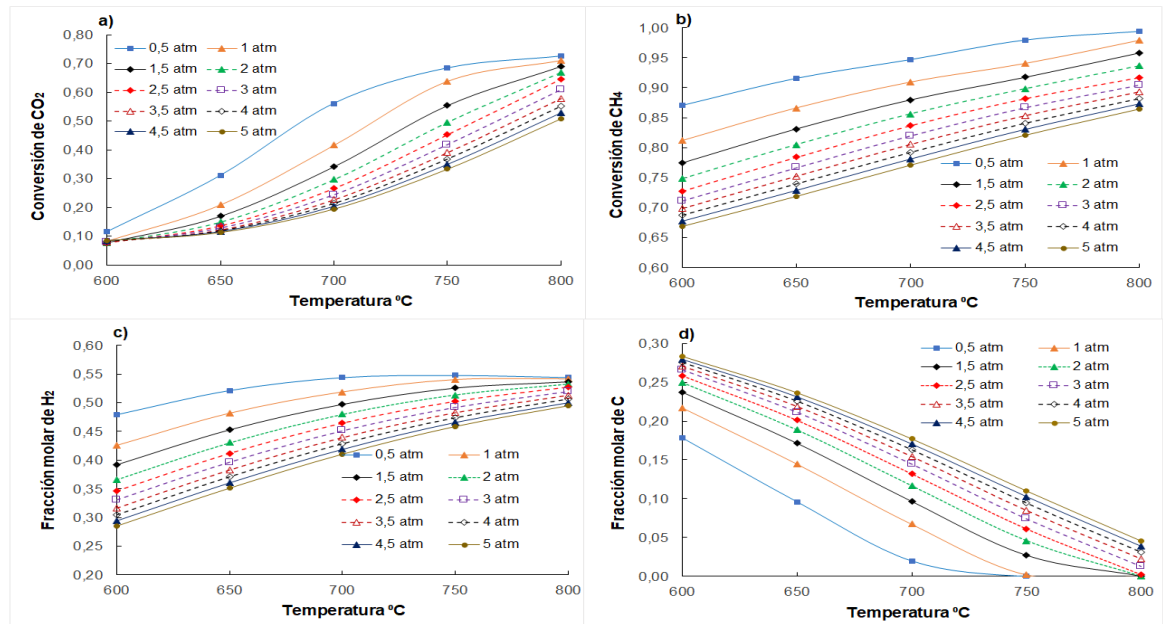
Se observa que la adición de  $O_2$  y  $CO_2$  disminuye la formación de carbono (Fig. 1d), reduciendo la deposición de coque en la superficie de catalizadores que se requieren en este proceso. Pero, el aumento del  $O_2$  promueve la combustión del metano generando agua y dióxido de carbono, en el caso de este último los valores más altos de  $O_2$  producen más  $CO_2$  del que acompaña al  $CH_4$  a la entrada (Fig. 1a). La fracción molar de hidrógeno disminuye en la corriente de productos a medida que disminuye la de carbono. El valor de la fracción molar de  $H_2$  no tiene dependencia con el nivel de oxígeno aplicado, lo que significa que depende solamente de la composición de  $CO_2$  en el gas de alimento ya que a medida que se aumente el  $CO_2$  en la reacción se beneficia la reacción (R3). La alta conversión de metano que se obtiene en RSO se debe a la oxidación del  $CH_4$  por medio de (R2) y (R10) de naturaleza exotérmica, y la reacción del metano restante en las reacciones en (R1), (R4) y (R8).

Los valores de fracción molar de  $CO$  y  $H_2O$  no se discuten en esta sección, pero se pueden ver en el Anexo C.

En general, reacción de RSO muestra que a medida que aumenta la cantidad de dióxido de carbono acompañando al metano en el gas de alimentación se requiere menor cantidad de oxígeno para inhibir la deposición de coque, justificando la importancia del análisis de estas variables.

**3.1.2. Análisis termodinámico del efecto de la presión y temperatura en la reacción de RSO.** Los resultados obtenidos en la simulación a partir de la variación de presión y temperatura para un flujo de  $CH_4:CO_2:O_2$  de 100:50:40 kmol/h se presentan en la Figura 2. La selección de la alimentación se tomó en base a una composición en la Figura 1 que inhibiera la formación de coque y tuviera un valor de fracción molar de hidrógeno mínimo de 0.5.

Figura 2. Efecto de la presión en el proceso de RSO a diferentes temperaturas en reacción de RSO para flujo molar de  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$  de 100:50:40 kmol/h: a) Conversión de  $\text{CO}_2$ , b) Conversión de  $\text{CH}_4$ , c) Fracción molar de  $\text{H}_2$ , d) Fracción molar de C.



Fuente: “Elaboración Propia”.

A 0.5 atm y temperaturas por encima de 750°C se obtiene los valores más altos de fracción molar de  $\text{H}_2$  y menor formación de carbono en comparación a los resultados de presiones más altas (Fig. 2c y 2d). Por otro lado, la mayor conversión de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  se da a 0.5 atm creciendo con el incremento de la temperatura, con estos resultados se prevee que la reacción de RSO se beneficia a presiones menores a la atmosférica y temperaturas por encima de 750°C. Por otra parte, el aumento de la presión no es favorable porque disminuye la fracción de  $\text{H}_2$  y aumenta la deposición de coque, además que hace disminuir los valores de conversión de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ . En el caso de las fracciones molares de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , para el primer producto,

los resultados son mayores a baja presión, mientras que para el segundo la tendencia aumenta conforme crece la presión de sistema. Los resultados de estas dos fracciones se detallan en el Anexo D.

Con base a los resultados termodinámicos, analizando los efectos simultáneos que ejerce la temperatura y presión sobre la conversión de reactivos y distribución de productos, se sugiere para el proceso de RSO usar como máximo una condición de presión de 1 atm y temperaturas por encima de 700°C representando resultados convenientes para el proceso de reformado estudiado.

## **3.2. ANÁLISIS CINÉTICOS DEL REFORMADO SECO (RS) Y REFORMADO SECO CON OXIDACIÓN PARCIAL (RSO)**

**3.2.1. Análisis cinéticos de la composición de  $CO_2$  en RS a diferentes temperaturas.** La simulación de la reacción de reformado seco (R1) se acompañó con (R3) y (R4) al ser reportadas. Según Benguerba, et al<sup>62</sup> estas tres reacciones se aproximan al comportamiento real del proceso. El modelo cinético catalítico usado en la simulación del reactor RPlug es *Langmuir-Hinshelwood*; este asume que la reacción de los gases ocurre en la superficie del catalizador<sup>63</sup>. Los valores cinéticos para las constantes de velocidad de reacción, constantes de adsorción y constante de equilibrio termodinámico se presentan en la Tabla E (Anexo E), las condiciones de operación y dimensiones se reportan en la Tabla F1 (Anexo F) y las ecuaciones cinéticas de velocidad en función de las presiones parciales se presentan en la Tabla F2 (Anexo F).

La figura 3 reporta los valores obtenidos de conversión del dióxido de carbono, fracción molar en la corriente de productos del hidrógeno y carbono y relación molar

---

<sup>62</sup> Benguerba, et al. Op. Cit.

<sup>63</sup> MAHADI, et al. Op. Cit.

$\frac{H_2}{CO}$  a diferentes temperaturas y composición del gas de entrada ( $x_i = CH_4$  y  $y_i = CO_2$ ). Se observa que la conversión de  $CO_2$  aumenta a baja composición de este compuesto en el gas, reaccionando por (R1) y (R3). La baja composición de  $CO_2$  en el gas permite que el  $CH_4$  se descomponga mayoritariamente en (R4) y el restante en (R1), aumentando esta tendencia a menores temperaturas al ser (R4) menos endotérmica que (R1), generando mayores valores de carbono en los productos (Fig. 4c). Esto es un problema en el proceso ya que este producto es indeseado. También, desde el punto de vista catalítico, la generación de carbono es un inconveniente porque propicia la desactivación del catalizador por coquización. Por tanto, para reducir este inconveniente es necesario aumentar la temperatura y limitar el tipo de gas a gases con fracción molar equimolar entre  $CH_4$  y  $CO_2$ , aun así, se observa que los valores de fracción molar son muy grandes, reportando un mínimo valor de 0.10. Otro aspecto que conlleva a estos resultados de coque es la naturaleza del catalizador. En este estudio se usó como soporte un óxido ácido ( $Al_2O_3$ ) que aumenta la tendencia el  $CH_4$  a descomponerse por (R1) en los sitios ácidos del catalizador generando carbono que se reduce con el aumento de  $CO_2$  ya que la activación de dióxido de carbono genera oxígeno móvil en la superficie del catalizador convirtiendo el C a CO<sup>64 65</sup>. Por otro lado, la fracción molar de hidrógeno reportada en los productos depende de la cantidad de  $CO_2$  alimentado y no de la temperatura estudiada. A menor composición, mayor fracción de  $H_2$ , debido que la transformación de  $CH_4$  en su mayoría se da por (R4). Los resultados de la relación  $\frac{H_2}{CO}$  del syngas (Fig. 3d) disminuyen a medida que aumenta la concentración de  $CO_2$  aumentando la producción de CO. Tal como se ha venido discutiendo, los resultados de RS indican que se debe limitar el gas de alimentación a una composición equimolar, por tanto, la relación de  $\frac{H_2}{CO}$  que se obtiene es cercana a 1.2 reduciendo el uso posterior que se puede dar al syngas. En el Anexo G se

---

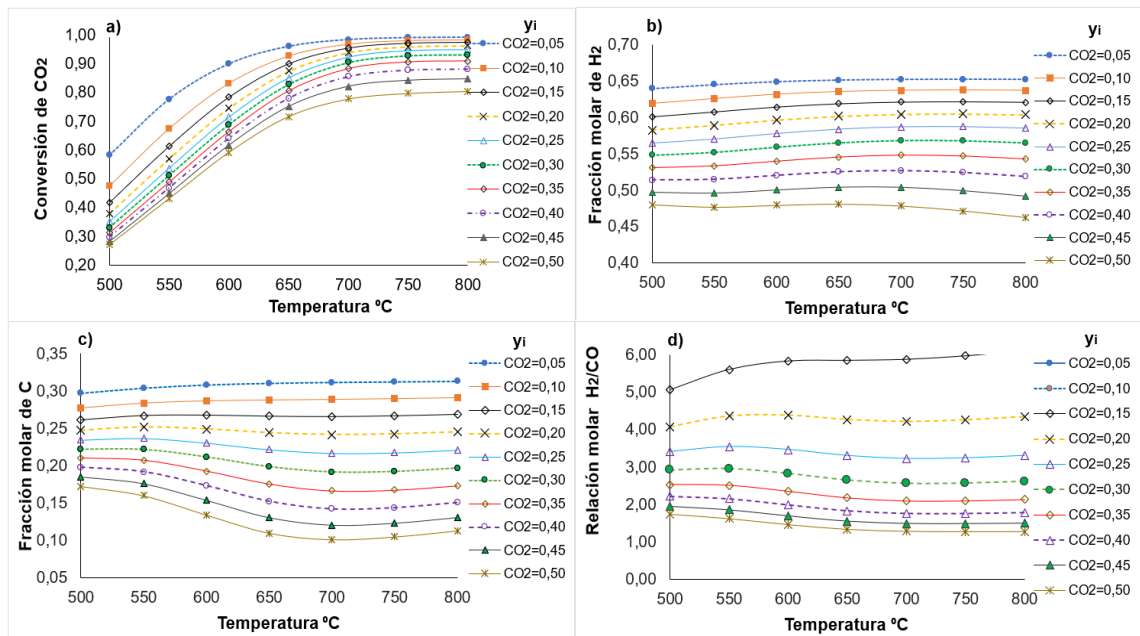
<sup>64</sup> IZQUIERDO, et al. Op. Cit.

<sup>65</sup> WON, et al. Op. Cit.

observa los productos que se obtiene del gas de síntesis dependiente de su relación  $\frac{H_2}{CO}$ .

Los valores de conversión de  $CH_4$ , fracción molar de  $CO$  y  $H_2O$  no se discutieron en esta sección, pero se pueden observar en el Anexo H.

Figura 3. Resultados de simulación cinética para la reacción de reformado seco con variación de temperatura y composición de entrada de metano y dióxido de carbono: (a) Conversión de dióxido de carbono. (b) Fracción molar de hidrógeno. (c) Fracción molar de carbono. (d) Relación molar  $H_2/CO$ .



Fuente: "Elaboración Propia".

En general se observa en los resultados obtenidos del estudio RS, que las condiciones de temperatura y composición que reportan mayor fracción molar de hidrógeno son las mismas que conducen a una mayor fracción molar de coque en los productos, debido a que la transformación de metano a syngas ocurre en su mayoría por (R4) dado que su entalpía de reacción es menor a la de (R1). Por tanto, para reducir la formación de coque se debe limitar la composición del gas de alimentación compuesto por  $CH_4$  y  $CO_2$  a una fracción equimolar entre ellos,

obteniendo aun así valores de carbono considerablemente altos. Por otro lado, esta limitación reporta los menores valores en la producción de  $H_2$  y la relación molar  $\frac{H_2}{CO}$ . Se sugiere para poder contrarrestar este efecto indeseado en la producción de  $H_2$ , el uso de catalizadores básicos o por medio de promotores óxidos aumentar la basicidad del soporte  $Al_2O_3$ . La literatura sugiere que promotores óxidos como  $MgO$  o  $CeO_2$ , aumentan la dispersión de Ni reduciendo la desactivación del catalizador<sup>66</sup>  
<sup>67</sup> <sup>68</sup>.

**3.2.2. Análisis cinético de la composición de  $CO_2$  y relación de  $O_2$  en reacción de RSO a diferentes temperaturas.** Se ha observado que la reacción en oxidación parcial (PO), usando catalizadores de Ni, ocurre de manera indirecta<sup>69</sup> <sup>70</sup> <sup>71</sup> <sup>72</sup> <sup>73</sup> <sup>74</sup>. Primero se oxida completamente una parte del metano alimentado por medio de (R10), seguido de la conversión del metano restante a syngas por (R8)<sup>75</sup> <sup>76</sup> <sup>77</sup> <sup>78</sup>. Para poder tener una predicción confiable en los resultados de un sistema de PO, es necesario tener los datos cinéticos del tipo de catalizador usado o realizar

---

<sup>66</sup> MOHAMED SUFIYAN, et al. Op. Cit.

<sup>67</sup> IZQUIERDO, et al. Op. Cit.

<sup>68</sup> WON, et al. Op. Cit.

<sup>69</sup> HOANG, Dinh; CHAN, Siewhwa y DING, Ovi. Kinetic modelling of partial oxidation of methane in an oxygen permeable membrane reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 2005. vol. 83, pp. 177–186. ISSN: 0263-8762

<sup>70</sup> HICKMAN, D. Y SCHMIDT, L. Production of syngas by direct catalytic oxidation of methane. *American Association for the Advancement of Science*. 1993. vol. 259, nro. 5093, pp. 343–346. ISSN: 0036-8075

<sup>71</sup> DE GROOTE, Ann y FROMENT, Gilbert. Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. *Applied Catalysis A: General*. 1996. vol. 138, nro. 2, pp. 245–264. ISSN 0926-860X

<sup>72</sup> DE SMET, Carlo, et al. Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells. *Chemical Engineering Science*. 2001. vol. 56, no. 16, pp. 4849–4861. ISSN 0009-2509.

<sup>73</sup> QIN JIN, Wanqing, et al. Experimental and simulation study on a catalyst packed tubular dense membrane reactor for partial oxidation of methane to syngas. *Chemical Engineering Science*. 2000. vol. 55, nro. 14, pp. 2617–2625. ISSN 0009-2509.

<sup>74</sup> OSTROWSKI, Thomas, et al. Comparative study of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas in fixed-bed and fluidized-bed membrane reactors Part I: A modeling approach. *Catalysis Today*. 1998. vol. 40, nro. 2–3, pp. 181–190. ISSN 0920-5861.

<sup>75</sup> HOANG; CHAN y DING. Op. Cit.

<sup>76</sup> DE GROOTE y FROMENT. Op. Cit.

<sup>77</sup> QIN JIN, et al. Op. Cit.

<sup>78</sup> OSTROWSKI, et al. Op. Cit.

ensayos experimentales para determinarlos<sup>79</sup>. Los datos cinéticos para estas dos reacciones basados en el modelo *Langmuir-Hinshelwood*, se tomaron según Hoang; Chan y Ding<sup>80</sup>; los respectivos valores se presentan en la Tabla I (Anexo I). Las condiciones para realizar la simulación son las mismas que las usadas en la simulación de RS, con la excepción de la adición de oxígeno. Es importante mencionar que se realiza el análisis por medio de la interacción de las reacciones químicas de RS y PO en un mismo conjunto, debido a la presencia de  $CO_2$  en el gas de alimentación. Las ecuaciones cinéticas de velocidad para (R10) y (R8) tomadas se muestran en la Tabla J (Anexo J).

Se analizaron los resultados de tres composiciones de  $CO_2$  en el gas de alimentación a 650°C y 750°C. La decisión de las temperaturas de tomó con base a los resultados obtenidos en el análisis cinético de RS exhibiendo resultados que beneficiaron a esa tecnología, como también con base al análisis termodinámico de temperatura y presión realizado. Se analizó la temperatura de 650°C porque se quiso observar los resultados a una temperatura más baja que la recomendada en el estudio termodinámico. Por otro lado, los valores para cada composición de  $CO_2$  en el gas teniendo en cuenta la variación de temperatura en un rango más amplio desde 500 a 800°C junto al efecto del  $O_2$  se ven en el Anexo K.

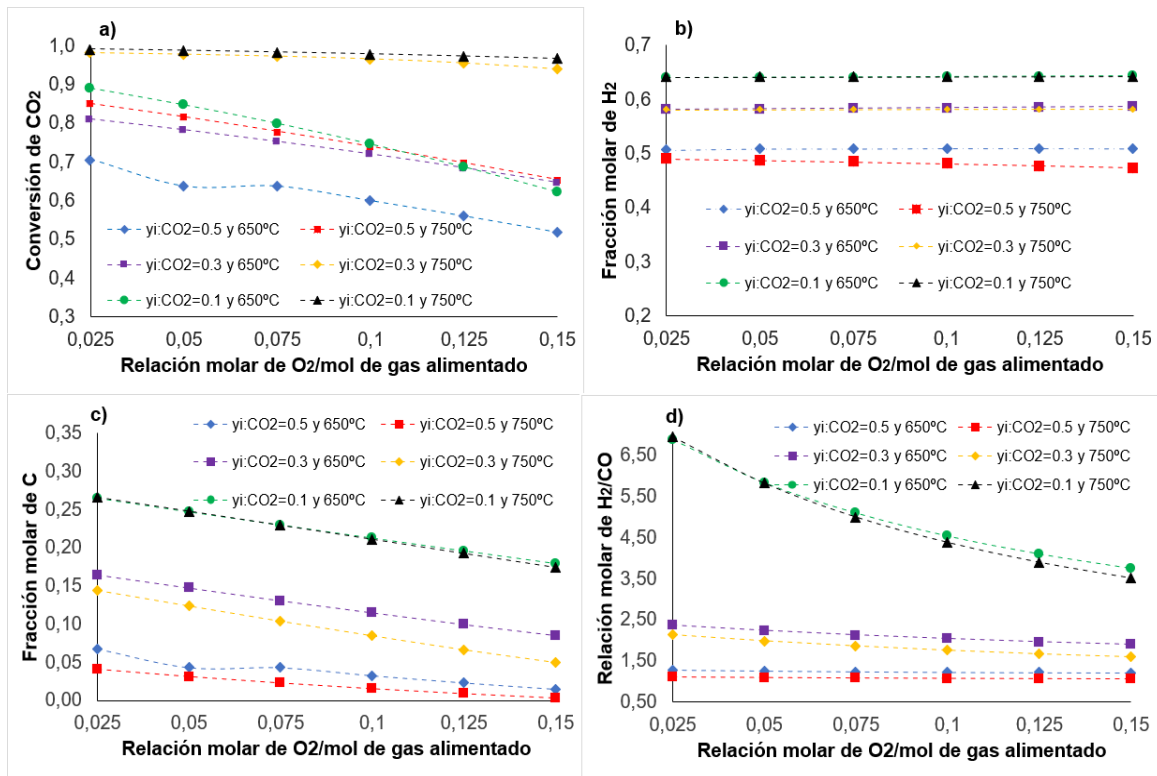
En la Figura 4 se reporta los valores de conversión de  $CO_2$ , fracción molar de  $H_2$  y  $C$  y relación molar de  $\frac{H_2}{CO}$  en tres gases de alimentación conformados por una fracción molar de  $CO_2$  de 0.5, 0.3 y 0.1 respectivamente. Donde cada composición representó un tipo de gas.

---

<sup>79</sup> HOANG; CHAN y DING. Op. Cit.

<sup>80</sup> Ibid.

Figura 4. Resultados de simulación cinética para la reacción de RSO en tres tipos de gas compuestos por diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$  con variación de la relación molar de oxígeno a 650 y 750°C: (a) Conversión de dióxido de carbono (b) Conversión de hidrógeno. (c) Fracción molar de carbono. (d) Relación molar de  $\text{H}_2/\text{CO}$ .



Fuente: “Elaboración Propia”.

Se observa que la conversión de dióxido de carbono es mayor para gases con la menor cantidad de  $\text{CO}_2$  igual que en RS, y disminuye conforme aumenta el oxígeno en la alimentación (Fig. 4a). Es decir, la adición de  $\text{O}_2$  favorece la combustión de metano por medio de (R10) generando  $\text{CO}_2$  en el proceso. Por eso, los resultados con la fracción molar de 0.5 son los de menor conversión debido al exceso de este

compuesto que no se alcanza a consumir por medio de las reacciones (R1) y (R3), mientras que, para la fracción molar de 0.3 y 0.1 de  $CO_2$  a  $750^\circ C$  se consume este compuesto junto al generado por (R10) en su totalidad debido a la naturaleza endotérmica de estas reacciones. En la Fig. 4b, los valores con la mayor fracción de  $H_2$  se obtienen en los gases con la menor composición de  $CO_2$ , indicando que la presencia de dióxido de carbono en el alimento propicia el consumo de hidrógeno por medio de la reacción (R3). Para esta variable no se observa dependencia con la cantidad de  $O_2$  alimentado ni del cambio de temperatura, indicando que la fracción molar de  $H_2$  sólo depende de la composición de  $CO_2$  en el gas. Ahora, analizando el carbono generado (Fig. 4c). Se muestra que esta sustancia no tiene cambio significativo con respecto a las dos temperaturas establecidas, pero si depende de la composición de  $CO_2$  en el gas y de la adición de  $O_2$ , disminuyendo conforme se aumente estas dos variables. En otras palabras, poca presencia de estas sustancias provoca que el  $CH_4$  se transforme en su mayoría por medio de la reacción (R4) generando coque, mientras que, al aumentar el  $CO_2$  y el  $O_2$  en el sistema, la ruta de descomposición del metano se dará en su mayoría por (R10) al ser exotérmica y el restante se descompondrá por medio de las reacciones (R1) y (R8), disminuyendo la carga consumida en (R4). Desde el punto de vista catalítico, Izquierdo, et al<sup>81</sup> menciona que la adición de  $O_2$  mejora los ciclos de oxidación-reducción entre las especies adsorbidas y sitios activos y Won, et al<sup>82</sup> dice que el RSO tiene como ventaja por medio de la adición de  $O_2$  el aumento del oxígeno móvil en la superficie del catalizador, haciendo que le  $C$  se oxide en  $CO$ . También, es importante mencionar, que en comparación a los resultados obtenidos en RS bajo las mismas cantidades de  $CO_2$  en el alimento y temperatura, la fracción molar de coque disminuye significativamente, alcanzando valores mínimos por debajo de 0.05. Por último, se observa que la relación molar del syngas ( $\frac{H_2}{CO}$ ) no cambia con las temperaturas estudiadas y disminuye con el aumento de  $CO_2$  en el gas, ya que la

---

<sup>81</sup> IZQUIERDO, et al. Op. Cit.

<sup>82</sup> WON, et al. Op. Cit.

presencia de esta sustancia incrementa la producción de  $CO$  en el reactor por medio de las reacciones (R1) y (R3). Se observa que el efecto del oxígeno sobre la relación  $\frac{H_2}{CO}$  disminuye conforme aumenta la presencia de  $CO_2$ , teniendo el mayor impacto en la composición de 0.1 ya que el  $O_2$  propicia la combustión de metano en (R10) produciendo  $CO_2$  y agua que luego reaccionan en (R1), (R3) y (R8) generando  $CO$ .

Los valores de conversión de  $CH_4$ , fracción molar de  $CO$  y  $H_2O$  no se discutieron en esta sección, pero se pueden observar en el Anexo L.

En general, se evidencia la reducción de coque en los productos por medio de la adición de  $O_2$ . Según los resultados, el proceso de RSO amplía las condiciones de composición en el gas de alimentación en comparación al RS ya que se puede manejar un rango de composición entre 0.3 y 0.5 de  $CO_2$ . No se recomienda composiciones en el gas menores a 0.3 bajo las condiciones de oxígeno analizadas debido a alta formación de carbono. Con respecto al  $O_2$  alimentado, se observa que el requerimiento de este decrece con la cantidad de  $CO_2$  en el gas. Por ejemplo, para el gas de 0.5 de  $CO_2$  se recomienda una relación molar de oxígeno de 0.05 si se desea disminuir la fracción molar de C por debajo de 0.05, garantizando una conversión de dióxido de carbono por encima de 0.6 y una fracción molar de  $H_2$  en los productos cercana a 0.5, en estas condiciones el aumento de temperatura sólo garantiza una mayor conversión de  $CO_2$ . Por otro lado, si se quiere aumentar la fracción molar de  $H_2$  hasta 0.6 se recomienda el gas con composición de 0.3 con una mínima relación molar de  $O_2$  de 0.15 y  $750^\circ C$  ya que a estas condiciones se obtiene la menor fracción molar de C correspondiendo a 0.05. Por último, los valores de relación molar  $\frac{H_2}{CO}$  para el gas de 0.5 son cercanos a 1 mientras que para el gas de 0.3 se aproximan a 2 en todas las condiciones estudiadas en ambos casos. El Anexo G menciona los productos que se pueden obtener del syngas en función de su relación  $\frac{H_2}{CO}$ .

**3.2.2.1. Comparación de resultados.** Como se ha mencionado, se propuso un estudio cinético de RSO combinando información cinética de RS y PO <sup>83 84</sup>. Con el fin de observar la validez de esa propuesta y con base a los resultados obtenidos del análisis cinético en el ítem anterior, se escogió el gas con composición molar: 0.5 de  $CO_2$  y relación molar de  $O_2$  de 0.05. En la Figura 5 se reporta los resultados termodinámicos y cinéticos de la condición de alimentación mencionada. Se observa en los valores de  $CH_4$  y  $CO_2$  a partir de 750°C concordancia en los resultados de los cálculos de equilibrio y cinéticos. Pero, por debajo de esta temperatura la desviación de los resultados cinéticos para  $H_2$  y  $C$  es grande con respecto a los termodinámicos. Para dar respuesta a una posible solución de este inconveniente, con base en Mohamed Sufiyan, et al<sup>85</sup> y Hoang; Chan y Ding<sup>86</sup>, se espera que ajustando los parámetros cinéticos para RSO se reduzca este error, debido a que los parámetros usados son los ajustados por los estudios originales. Con base a la Fig. 5, a pesar de la desviación de  $H_2$  y  $C$ , se observa en general que todos los resultados siguen la misma tendencia con el efecto de la temperatura. Por tanto, se podría pensar que la propuesta es óptima a temperaturas por encima de 750°C, respaldando esta decisión con resultados de investigaciones experimentales sobre RSO que concuerdan con lo obtenido en este trabajo. Por ejemplo, Mohamed Sufiyan, et al<sup>87</sup> en su estudio dicen que para un gas equimolar de  $CH_4$  y  $CO_2$  a una temperatura de 800°C y 1 bar de presión con un contenido de oxígeno de 0,5 mol se obtenga una deposición de carbono casi insignificante. Por otro lado, Qingxiang, et al<sup>88</sup> y Silva, et al<sup>89</sup> observan que la fracción molar de hidrógeno en la corriente de productos disminuye con el aumento del  $CO_2$  para un gas compuesto de  $CH_4$  y

---

<sup>83</sup> BENGUERBA, et al. Op. Cit.

<sup>84</sup> HOANG; CHAN y DING. Op. Cit.

<sup>85</sup> MOHAMED SUFIYAN, et al. Op. Cit.

<sup>86</sup> HOANG; CHAN y DING. Op. Cit.

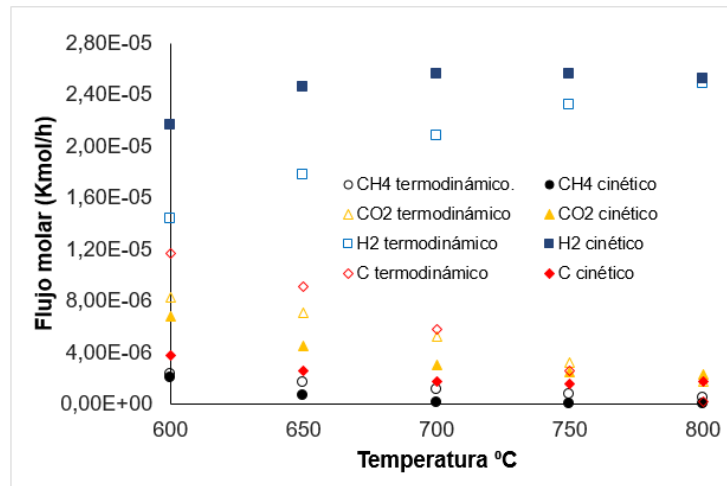
<sup>87</sup> MOHAMED SUFIYAN, et al. Op. Cit.

<sup>88</sup> QINGXIANG, et al. Op. Cit.

<sup>89</sup> SILVA, et al. Op. Cit.

$CO_2$  con adición de oxígeno en catalizadores de Ni mientras que en el caso del  $CO$  ocurre lo contrario.

Figura 5. Resultados termodinámicos y cinéticos para la simulación de la reacción de RSO en un gas  $CH_4:CO_2=0.5:0.5$  y relación molar de  $O_2$  de 0.05 con variación de la temperatura.



Fuente: "Elaboración Propia".

**3.2.3. Perspectivas en el diseño de catalizadores para RS y RSO.** El desempeño en resultados de sistemas de reformado no sólo depende de las condiciones de operación como composición, temperatura o presión. Además, se demostró que los resultados de un sistema de reformado están sujetos al tipo de catalizador implementado, como también, del método de preparación y características fisicoquímicas del catalizador<sup>90 91 92 93</sup>. A continuación, se sugiere características fisicoquímicas que debería tener un catalizador de  $Ni/Al_2O_3$  con base a los reportes en resultados de investigación detallados sobre diferentes tipos de catalizadores

<sup>90</sup> IZQUIERDO, et al. Op. Cit.

<sup>91</sup> WON, et al. Op. Cit.

<sup>92</sup> FERESHTEH; MEHRAN, y MAHMOOD. Op. Cit.

<sup>93</sup> QINGXIANG, et al. Op. Cit.

para los reformados mencionados. Se hace hincapié al Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porque es el catalizador usado en este trabajo. La preparación del catalizador es un punto que no se abordó.

- **Basicidad del soporte:** Se sugiere adicionar precursores óxidos (MgO, CeO<sub>2</sub> o CaO) al soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para disminuir la descomposición de CH<sub>4</sub> a C en los sitios ácidos del soporte. Won, *et al*<sup>94</sup> menciona que la combinación de MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduce la sinterización de Ni y mejora la resistente al carbono al aumentar la dispersión del metal.
- **Tamaño de partícula:** Se sugiere el diseño de catalizadores a escala nanométrica. Izquierdo, *et al*<sup>95</sup> y Won, *et al*<sup>96</sup> encontraron que partículas de Ni menores a 10 nm obstaculizan la descomposición de CH<sub>4</sub> a C cinéticamente. Mejorando la actividad catalítica porque aumenta la resistencia al carbono.
- **Interacción metal-soporte:** Se sugiere el diseño de catalizadores bimetalicos por ejemplo Ni-Co para aumentar la interacción con el soporte mejorando la dispersión y proporcionando sitios activos adicionales, reduciendo la sinterización de Ni cuando trabaja a altas temperaturas<sup>97 98</sup>.
- **Capacidad de almacenamiento de O<sub>2</sub>:** Se sugiere el uso de soportes de óxidos mixtos para aumentar junto a la activación del CO<sub>2</sub>, el O<sub>2</sub> móvil en la superficie del catalizador y así oxidar el C a CO. Por otro lado, soportes de óxidos mixtos en RSO aumenta el rendimiento catalítico<sup>99</sup>.

---

<sup>94</sup> WON, et al. Op. Cit.

<sup>95</sup> Izquierdo, et al. Op. Cit.

<sup>96</sup> Won, et al. Op. Cit.

<sup>97</sup> Izquierdo, et al. Op. Cit.

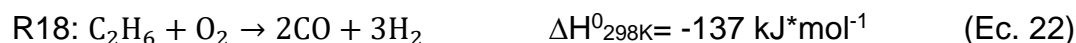
<sup>98</sup> Won, et al. Op. Cit.

<sup>99</sup> Ibid.

### 3.3. ANÁLISIS DE EFECTO DE ETANO, PROPANO Y BUTANO EN REACCIÓN DE REFORMADO SECO CON OXIDACIÓN PARCIAL.

Se estableció un conjunto de reacciones que ocurren en un gas natural con dióxido de carbono y fracciones de etano, propano y butano en RSO. <sup>100 101 102 103 104 105 106</sup>

<sup>107 108</sup>



<sup>100</sup> BAOHUAI, et al. Op. Cit.

<sup>101</sup> SUDHAKARAN, et al. Op. Cit.

<sup>102</sup> BINHANG, et al. Op. Cit.

<sup>103</sup> MATEOS; GONZALEZ y RUIZ. Op. Cit.

<sup>104</sup> MALAIBARI, et al. Op. Cit.

<sup>105</sup> MOSAYEBI, et al. Op. Cit.

<sup>106</sup> XIAOTI y KNUDSEN. Op. Cit.

<sup>107</sup> IWASAKI, et al. Op. Cit.

<sup>108</sup> MINGZHENG, et al. Op. Cit.



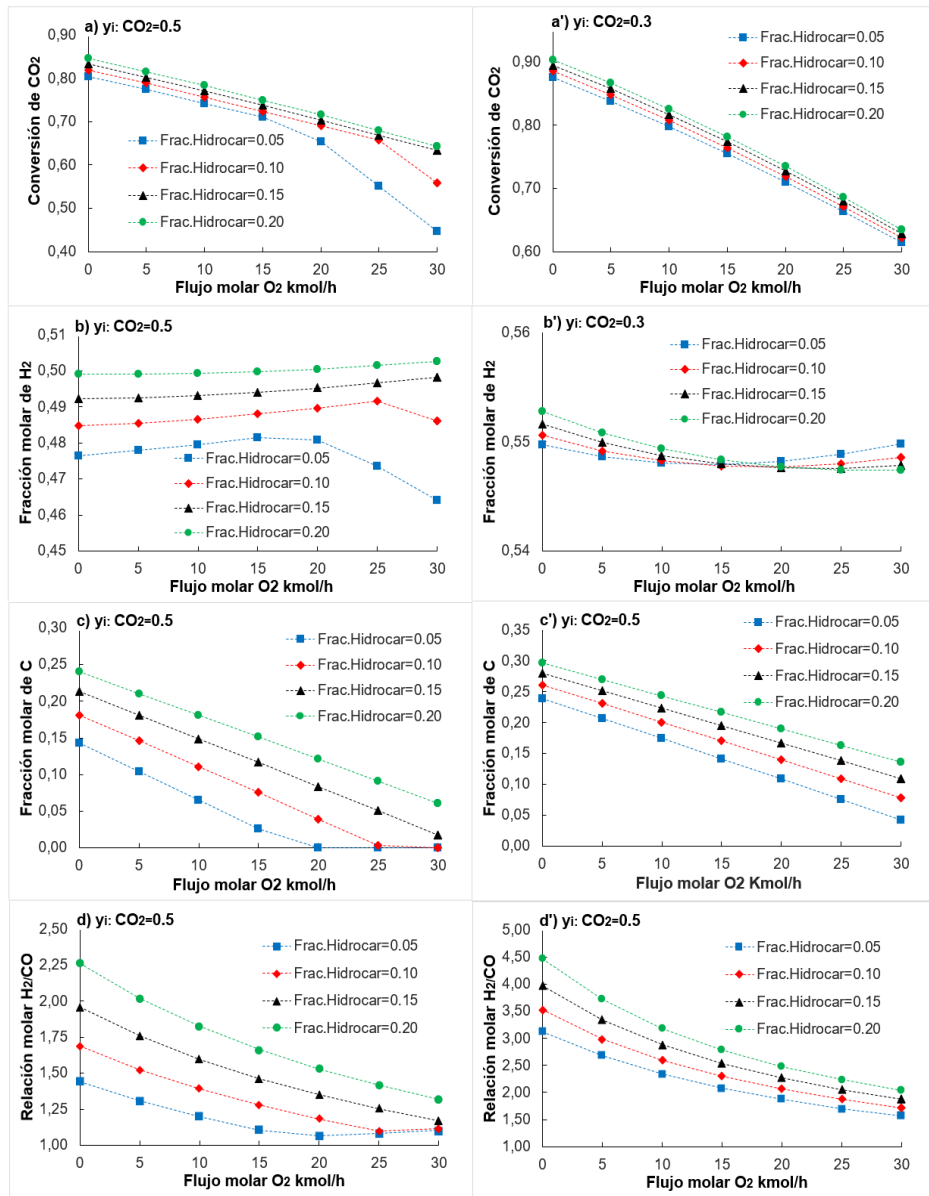
En la Tabla M (Anexo M). Se observa que las reacciones ocurren sobre catalizadores similares a los implementados en reformado seco y oxidación parcial de metano.

**3.3.1. Análisis termodinámico de composición de hidrocarburos y adición de oxígeno en RSO para un gas con relación  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  de 0.5:0.5 y 0.7:0.3.** Los resultados obtenidos para este ítem se presentan en la Figura 6, donde se agrupan las conversiones y fracciones molares reportadas para dos gases, uno con proporción de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  equimolar y el otro con composición de 0.7: 0.3 respectivamente a temperatura de 750°C y 1 atm de presión. En este ítem no se discutió la fracción molar de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  ni conversión de  $\text{CH}_4$ , pero sus valores se reportan en el Anexo N.

En los resultados del gas de composición molar de 0.5 de  $\text{CO}_2$  se observa que la conversión de dióxido de carbono no tiene un cambio respecto a la fracción de hidrocarburos aplicando una relación de oxígeno menor a 15 kmol/h (Fig. 6a), por encima de esta cantidad de  $\text{O}_2$  alimentado la diferencia en la conversión de  $\text{CO}_2$  es considerable, disminuyendo en la fracción de 0.05 frente a los otros tres niveles. Mientras que en el gas con composición de 0.3 de  $\text{CO}_2$  no se detalla una dependencia en el valor de la conversión de dióxido de carbono con respecto a la cantidad de hidrocarburos (Fig. 6a'). En ambos gases, la conversión de  $\text{CO}_2$  esta sujeta a la condición de oxígeno, disminuyendo conforme aumenta el  $\text{O}_2$  en el sistema debido a la combustión de  $\text{CO}_2$  en las reacciones (R21), (R24) y (R26). También se observa que los valores de conversión de dióxido de carbono en el gas de 0.3 de  $\text{CO}_2$  son mayores en todos los niveles con respecto a los reportados en la composición de 0.5 de  $\text{CO}_2$ . Esto se debe a que aumentar el  $\text{CO}_2$  en la alimentación

reduce el consumo de esta sustancia con los alcanos  $C_2$ ,  $C_3$  y  $C_4$  en las reacciones (R13), (R14) y (R17) respectivamente.

Figura 6. Conversión de reactivos y fracción molar de productos vs relación de  $O_2$  a diferentes niveles de composición de hidrocarburos en RSO a  $750^\circ C$  y 1 atm con relación de  $CH_4:CO_2$  de 0.5:0.5 y 0.7:0.3: a) Conversión de  $CO_2$ , b) Conversión de  $CH_4$ , c) Fracción molar de  $H_2$  en productos y d) Relación molar  $H_2/CO$ .



Fuente: "Elaboración Propia".

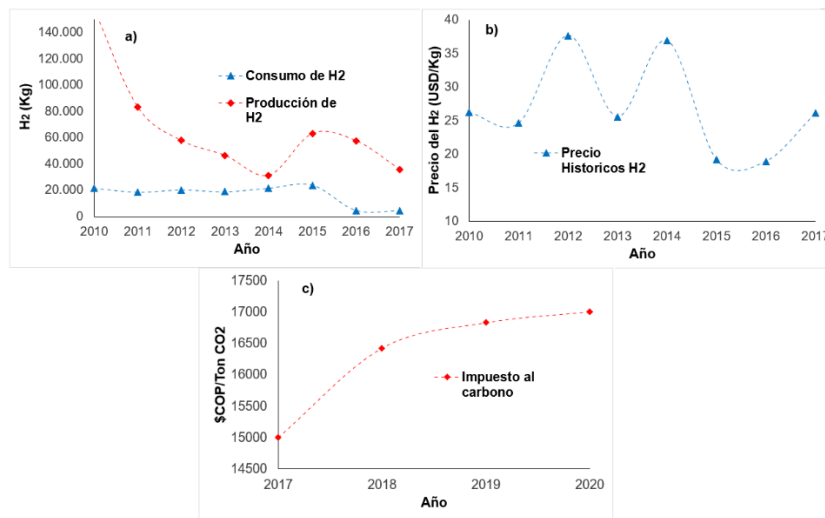
La fracción molar del  $H_2$  muestra un comportamiento con poco cambio en el gas de 0.5 de  $CO_2$  con respecto a la fracción molar de alcanos y  $O_2$  alimentado (Fig. 6b). Mientras que, en la composición de 0.3 de  $CO_2$ , la dependencia en la producción de  $H_2$  con respecto al  $O_2$  y los hidrocarburos en el alimento, es nula (Fig. 6b'). Esto lleva a pensar que la formación de hidrógeno en gran parte depende de las ecuaciones de RSO: (R1), (R3), (R4) Y (R8) mencionadas en el estudio cinético. La fracción molar de carbono en la corriente de salida tanto para la composición de 0.5 como la de 0.3 de  $CO_2$  es afectada notoriamente por la fracción de hidrocarburos (Fig. 6c y 6'c). Por ejemplo, el propano en (R15) se descompone en eteno y este a su vez por medio de (R16) se descompone en carbono. Por otro lado, ocurre la descomposición de etano en (R25) a coque, cabe resaltar que la naturaleza endotérmica de esta reacción es la más baja del sistema. En general, observa que el aumento de estos compuestos en el gas de alimentación promueve la formación de  $C$ , debido a la capacidad de estas sustancias de reaccionar por descomposición (cracking). Por otra parte, la presencia de oxígeno contrarresta la generación de coque en mayor cantidad para el gas con composición de 0.5 de  $CO_2$ . Por último, se aprecia que la relación molar  $\frac{H_2}{CO}$  disminuye en ambos gases de composición de  $CO_2$  con el aumento del  $O_2$ .

Con base en los resultados termodinámicos, se propone que el proceso para un gas de 0.5 de  $CO_2$  podría ser conveniente en condiciones de 30 kmol/h para cualquier fracción de hidrocarburos, obteniendo fracciones molares menores a 0.06 y  $\frac{H_2}{CO}$  entre 1 y 1.5. Mientras que para el gas de 0.3 de  $CO_2$ , el proceso es conveniente sólo cuando se tiene un flujo de  $O_2$  de 30 kmol/h y la menor fracción de hidrocarburos obteniendo una fracción de carbono menor a 0.06 y  $\frac{H_2}{CO}$  de 1.5.

### 3.4. PERSPECTIVAS ECONÓMICAS DEL PROCESO DE REFORMADO SECO CON OXIDACIÓN

En la Figura 7c se ilustra el valor del impuesto al carbono que pagan las empresas que generan carbón, se observa un incremento en las tarifas propuestas por el Gobierno de Colombia. En la Figura 7a, el comportamiento decreciente en la producción de  $H_2$  en el país se ajusta a lo mencionado por el autor Castro Páez<sup>109</sup>, indicando que son específicas las tareas en que se usa (procesos de combustión, laboratorio de cromatografía de gases, entre otras). Se observa que a partir del año 2015 la producción y consumo del hidrógeno decaen. Según Castro, este comportamiento indica la posibilidad de algunas empresas en producir  $H_2$  en sus mismas plantas para su posterior consumo.

Figura 7. a) Históricos de producción y consumo de  $H_2$  en Colombia. b) Históricos de precio del  $H_2$  en Colombia. c) Precio del impuesto al carbono en Colombia.



Fuente: DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADISTICA. [Sitio Web]. Bogotá: DANE, Encuesta Anual Manufacturera (EAM). [Consulta: 29 de

<sup>109</sup> CASTRO PÁEZ, Carlos. Producción y Almacenamiento de Hidrógeno. Trabajo de grado Ingeniero Mecánico. Bogotá D.C: Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería Mecánica, 2004. 65p.

septiembre de 2020]. Disponible en:  
<https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/industria/encuesta-anual-manufacturera-enam/eam-historicos>

COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Decreto 926 (01 de junio de 2017). Por el cual se establece el Procedimiento para la No Causación del Impuesto Nacional al Carbono. Bogotá: El Ministerio, 2017. 11p.

COLOMBIA. DIRECCIÓN DE IMPUESTOS Y ADUANAS NACIONALES. Resolución número 000009. (31 de enero de 2020). Por la cual se ajustan las tarifas del Impuesto Nacional a la Gasolina y al ACPM, y del Impuesto Nacional al carbono. Bogotá. DIAN, 2020. 4p.

YEPES, Luis Augusto. El impuesto al carbono: tiempo de cambios. Portafolio. [En línea]. 2018. [Consultado 29 de septiembre de 2020]. Disponible en <https://www.portafolio.co/opinion/luis-augusto-yepes/el-impuesto-al-carbono-tiempo-de-cambios-analisis-524116>.

ACTUALÍCESE. [Sitio Web]. Bogotá: Impuesto nacional al carbono: plazo para su declaración y pago bimestral durante 2019. [Consulta 29 de septiembre de 2020]. Disponible en <https://actualicese.com/impuesto-nacional-al-carbono-plazo-para-su-declaracion-y-pago-bimestral-durante-2019/>

Se deduce que los precios históricos del  $H_2$  (Fig. 7b), dependen directamente de la fluctuación de la producción y consumo de este mismo. Por último, no se encontró en las bases de datos públicas nacionales, información en producción, consumo y precio del syngas. En general, una economía a base de  $H_2$  por medio de reformado de gas quemado no tendrá problema en satisfacer la demanda actual del país. Por último, se debe tener en cuenta que a nivel mundial es tentativa la obtención de esta sustancia haciendo un llamado a la búsqueda de alternativas para el aprovechamiento del hidrógeno como un recurso energético.

## 4. CONCLUSIONES

Los resultados de la simulación termodinámica por medio del método de minimización de energía libre de Gibbs permiten predecir el comportamiento de un sistema. Para el RSO se refleja que escenarios de alta temperatura ( $>750^{\circ}\text{C}$ ) y baja presión benefician al proceso, obteniendo valores de  $H_2$  en los productos y conversión de  $CO_2$  relativamente altos con muy baja formación de carbono. Por otro lado, el aumento de  $CO_2$  en el sistema disminuye el requerimiento de  $O_2$  necesario para inhibir la formación de coque.

La simulación cinética de RSO por medio de la combinación de estudios cinéticos individuales de RS y PO disponibles en la literatura, mostró desviación entre la compatibilidad termodinámica y cinética de los resultados a temperaturas menores de  $750^{\circ}\text{C}$ . Por encima de esta temperatura, los resultados cinéticos mostraron convergencia junto a los termodinámicos.

Se refleja que el RS para una mezcla de  $CH_4$  y  $CO_2$  rica en  $CO_2$  genera entre sus productos fracciones molares de  $C$  por encima de 0.10, conduciendo a la desactivación del catalizador. Esto indica la búsqueda de catalizadores con características de basicidad, dispersión, tamaño de partícula, interacción metal-soporte, entre otras que aumenten la resistencia a la formación de carbono en su superficie. También se observa que por medio de la adición de  $O_2$  en el RSO se disminuye o inhibe la formación de carbono.

Los resultados cinéticos de RSO indica que la transformación de  $CH_4$  con presencia de  $CO_2$  a syngas es posible. Se sugiere el uso de mezclas de alimentación de  $CH_4$  y  $CO_2$  comprendidas entre 0.5 y 0.3 en fracción molar de  $CO_2$ , temperaturas por encima de  $750^{\circ}\text{C}$ , presión atmosférica y relación molar de  $O_2$  con respecto al gas de alimento mínimo de 0.05 en la mezcla 0.5 de  $CO_2$  y 0.15 en la mezcla de 0.3 de  $CO_2$ , para garantizar fracciones molares de carbono en los productos por debajo de

0.05. Bajo estas condiciones se limita la relación molar de  $\frac{H_2}{CO}$  a valores entre 1-2 aumentando con la disminución de  $CO_2$  en el gas.

Los resultados de la simulación termodinámica de RSO teniendo en cuenta la presencia de  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  y  $C_4H_{10}$  en la mezcla de  $CH_4$  y  $CO_2$  (con dos composiciones) usando el reactor de Gibbs, reflejan los efectos de su presencia en la reacción. Conforme crece la cantidad de estos alcanos, la fracción molar de  $C$  aumenta; el valor de conversión de  $CO_2$  para el gas con menor concentración de este compuesto y la fracción molar de  $H_2$  en ambos casos no tiene cambio en presencia de los alcanos. Con lo anterior, se sugiere la búsqueda de catalizadores con características semejantes mencionadas para el proceso de RS

## BIBLIOGRAFÍA

ACTUALÍCESE. [Sitio Web]. Bogotá: Impuesto nacional al carbono: plazo para su declaración y pago bimestral durante 2019. [Consulta 29 de septiembre de 2020]. Disponible en <https://actualicese.com/impuesto-nacional-al-carbono-plazo-para-su-declaracion-y-pago-bimestral-durante-2019/>

AGENCIA NACIONAL DE HIDROCARBUROS. [Sitio Web]. Bogotá: ANH Estadísticas de producción. Balance de Producción de Gas 2019. [Consulta: 05 de febrero de 2020]. Disponible en: <https://www.anh.gov.co/estadisticas-del-sector/sistemas-integrados-operaciones/estad%C3%ADsticas-producci%C3%B3n>

BAOHUAI, Zhao, et al. LaFe<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> perovskite catalyst with enhanced activity and coke-resistance for dry reforming of ethane. *Journal of Catalysis*. 2017 vol. 358, pp. 168–178.

BENQUERBA, Yacine, et al. Modelling of methane dry reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a fixed-bed catalytic reactor. *Reac Kinet Mech Cat*. 2015. Vol 114, p. 109-119.

BINHANG, Yan, et al. Dry Reforming of Ethane and Butane with CO<sub>2</sub> over PtNi/CeO<sub>2</sub> Bimetallic Catalysts. *ACS Catal*. 2016. vol. 6, nro. 11, pp. 7283–7292.

CALVO, Miryam. Producción de hidrógeno por oxidación parcial de metano sobre catalizadores derivados de aluminato de níquel. Trabajo de grado Doctor en

Ingeniería Química. Leioa: Universidad del País Vasco. Facultad de Ingeniería Química. 2018. 386p.

CAMPANARIO, Francisco. Estudio termodinámico y experimental del reformado con agua supercrítica de compuestos modelos presentes en la fracción acuosa de bio-óleo. Trabajo para optar el título de Máster en ingeniería ambiental. Sevilla. Universidad de Sevilla. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental 2016. 164 P.

CAÑETE, Benjamin. Aprovechamiento de gas natural con alto contenido de CO<sub>2</sub>. [En línea]. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur. Argentina. 2014. [Consultado 10 de marzo de 2020]. Disponible en: [http://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/2540/1/TESIS%20-%20CA%C3%91ETE\\_B.pdf](http://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/2540/1/TESIS%20-%20CA%C3%91ETE_B.pdf)

CARVAJAL, Jesús y BARBOSA. Aida, Avances en las tecnologías de reformado de metano: estudio de rutas catalíticas para la obtención de hidrógeno y gas de síntesis. Revista Institucional de la Facultad de Ingeniería. 2013. pp. 67–82. ISSN: 1900-768X.

CASTRO PÁEZ, Carlos. Producción y Almacenamiento de Hidrógeno. Trabajo de grado Ingeniero Mecánico. Bogotá D.C: Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería Mecánica, 2004. 65p.

COLOMBIA. DIRECCIÓN DE IMPUESTOS Y ADUANAS NACIONALES. Resolución número 000009. (31 de enero de 2020). Por la cual se ajustan las tarifas

del Impuesto Nacional a la Gasolina y al ACPM, y del Impuesto Nacional al carbono. Bogotá. DIAN, 2020. 4p.

COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Decreto 926 (01 de junio de 2017). Por el cual se establece el Procedimiento para la No Causación del Impuesto Nacional al Carbono. Bogotá: El Ministerio, 2017. 11p.

COLOMBIA. MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA, Resolución 181495 (02 de septiembre de 2009). Por la cual se establecen medidas en materia de Exploración y Explotación de Hidrocarburos. Bogotá: El Ministerio, 2009. 22 p.

DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADÍSTICA. [Sitio Web]. Bogotá: DANE, Encuesta Anual Manufacturera (EAM). [Consulta: 29 de septiembre de 2020]. Disponible en: <https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/industria/encuesta-anual-manufacturera-enam/eam-historicos>

DE GROOTE, Ann y FROMENT, Gilbert. Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. Applied Catalysis A: General. 1996. vol. 138, nro. 2, pp. 245–264. ISSN 0926-860X

DE SMET, Carlo, et al. Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells. Chemical Engineering Science. 2001. vol. 56, no. 16, pp. 4849–4861. ISSN 0009-2509.

ENGER, Chistian; LODENG, Rune y HOLMEN, Andrés. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2008. vol 346, pp 1-27. ISSN 0926-860X.

FERESHTEH, Meshkani; MEHRAN, Rezaei y MAHMOOD, Andache. Investigation of the catalytic performance of Ni / MgO catalysts in partial oxidation, dry reforming and combined reforming of methane, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013. Vol 20, nro. 4, pp. 1251–1260. ISSN 1226-086X.

FREITAS, Antonio y GUIRARDELLO, Reginaldo. Thermodynamic analysis of methane reforming with  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$  and  $\text{CO}_2 + \text{air}$  for hydrogen and synthesis gas production, Elsevier Ltd, 2014. vol. 7, pp. 30–38, ISSN: 2212-9820.

GARZÓN, Cindy Paola y AMEZQUITA, Daniel Hernando. Marco técnico como base para la reglamentación ambiental de las emisiones atmosféricas en la operación de las TEAS en el sector de hidrocarburos. Pasantía de Investigación Ingeniero Ambiental y Sanitario. Bogotá D.C.: Universidad de la Salle. Facultad de ingeniería. 2013. 137p.

HICKMAN, D. Y SCHMIDT, L. Production of syngas by direct catalytic oxidation of methane. *American Association for the Advancement of Science*. 1993. vol. 259, nro. 5093, pp. 343–346. ISSN: 0036-8075

HOANG, Dinh; CHAN, Siewhwa y DING, Ovi. Kinetic modelling of partial oxidation of methane in an oxygen permeable membrane reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 2005. vol 83, pp. 177–186. ISSN: 0263-8762

IZQUIERDO, Armando, et al. Excess-methane dry and oxidative reforming on Ni-containing hydrotalcite-derived catalysts for biogas upgrading into synthesis gas. Elsevier Ltda. 2018. vol. 43, nro. 27. ISSN: 0360-3199

IWASAKI, Naoyoshi, et al. Partial oxidation of ethane to synthesis gas over Co-loaded catalysts. *Catalysis Today*. 2006. vol. 111, pp. 391-397. ISSN: 0920-5861.

KHOSHTINAT, Maryam y SAIDINA, Nor Aishah. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. *Fuel Processing Technology*. 2011. vol. 92, nro. 3, pp. 678–691. ISSN 0378-3820.

LOPEZ, Alejandro, et al. ScienceDirect Thermodynamic analysis and process simulation of syngas production from methane using CoWO<sub>4</sub> as oxygen carrier. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, nro. 51, pp. 30223-30236. ISSN 0360-3199.

MAHADI, Bajari, et al. Hydrogen production via CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reforming over cobalt-supported mesoporous alumina: A kinetic evaluation. *International Journal of Hydrogen energy*. 2020. p 1-12. ISSN: 0360-3199.

MALAIBARI, Zuhair, et al. Performance characteristics of Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in LPG oxidative steam reforming for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. vol. 39, nro. 19, pp. 10061–10073. ISSN: 0360-3199.

MATEOS, Cecilia; GONZALEZ, Silvia y RUIZ, Patricio. Preliminary results on the role of the deposition of small amounts of ZrO<sub>2</sub> on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support on the partial oxidation of methane and ethane over Rh and Ni supported catalysts. *Catalysis Today*. 2020. nro. January, pp. 0–1. ISSN: 0920-5861

MIERCZYNSKI, Pawel, et al. Carbon Deposits Formed on the Surface of Ru–Ni Catalysts During the Mixed Reforming of Methane Process. *Kinetics and Catalysis*. 2018, vol. 59, nro. 3, pp. 372–377. ISSN: 372–377.

MINGZHENG, Liao, et al. Efficient hydrogen production from partial oxidation of propane over SiC doped Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Energy Procedia*. 2019. vol. 158, pp. 1772-1779. ISSN 1876-6102.

MOHAMED SUFIYAN, Challiwala, et al. A combined thermo-kinetic analysis of various methane reforming technologies: Comparison with dry reforming. *USA: Biochem. Pharmacol*. 2017. p. 99 111.

MOSAYEBI, Amir, et al. Ni@Pd nanoparticle with core–shell structure supported over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for partial oxidation process of butane to syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. vol. 42, nro. 30, pp. 18941–18950. ISSN: 0360-3199.

NGUYEN, Hoang, et al. Microwave-assisted catalytic methane reforming: A review. *Applied Catalysis A: General*, 2020. vol 599. ISSN 0926-860X

OLEJNIK, Ricardo. Estudio del reformado autotérmico de metano empleando catalizadores estructurados Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la producción de gas de síntesis. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Caracas: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. 2010, 94p

OSTROWSKI, Thomas, et al. Comparative study of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas in fixed-bed and fluidized-bed membrane reactors Part I: A modeling approach. *Catalysis Today*. 1998. vol. 40, nro. 2–3, pp. 181–190. ISSN 0920-5861.

QINGXIANG, Ma, et al. Combined methane dry reforming and methane partial oxidization for syngas production over high dispersion Ni based mesoporous catalyst. Elsevier Ltd. 2019. vol. 188, pp.98–104. ISSN 0378-3820.

QIN JIN, Wanqing, et al. Experimental and simulation study on a catalyst packed tubular dense membrane reactor for partial oxidation of methane to syngas. *Chemical Engineering Science*. 2000. vol. 55, nro. 14, pp. 2617–2625. ISSN 0009-2509.

SCHWARTZENTRUBER, Jacques; RENON, Henri y WATANASIRI, Suphat. Development of a new cubic equation of state for phase equilibrium calculations. *Fluid Phase Equilibria*. 1989. vol 52, pp127-134. ISSN 0378-3812.

SILVA, Breno, et al. Perovskite-type catalysts based on nickel applied in the Oxy-CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>: Effect of catalyst nature and operative conditions, *Catalysis Today*, 2020. pp. 0–1. ISSN: 0920-5861.

SPEK, Mijndert; ROUSSANALY, Simon y RUBIN, Edward. Best practices and recent advances in CCS cost engineering and economic análisis. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2019. vol. 83, pp. 91-104. ISSN 1750-5836

SUDHAKARAN, M, et al. Iron–ceria spinel (FeCe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) catalyst for dry reforming of propane to inhibit carbon formation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018. vol. 61, pp. 142–151. ISSN: 1226-086X.

THE WORLD BANK. Global Gas Flaring Reduction Partnership (GGFR). [En línea]. [Fecha de consulta 19 de enero de 2020]. Disponible en <https://www.worldbank.org/en/programs/gasflaringreduction#1>

THE WORLD BANK. Zero Routine Flaring by 2030. [En línea]. [Fecha de consulta 19 de enero de 2020]. Disponible en <https://www.worldbank.org/en/programs/zero-routine-flaring-by-2030>

Vanti. [Sitio Web]. Bogotá D.C: Distribución del gas natural. [Consulta: 29 de septiembre de 2020]. Disponible en <https://www.grupovanti.com/conocenos/el-gas-natural/que-es/>

VILOCHE BAZÁN, Juan. Foro Regional: Gas Natural-Propiedades y Uso-Proyectos Presentes y Futuros. Perú: Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann. Facultad de Ingeniería: EAP de Ingeniería Química. p 45.

WON, Jun Jang, et al. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. Elsevier Ltd, 2019. vol. 324, nro. June 2018, pp. 15–26. ISSN: 0920-5861

WORLD BANK BLOGS. Global gas flaring inches higher for the time five years. [En línea]. [Fecha de consulta 19 de enero de 2020]. Disponible en <https://blogs.worldbank.org/opendata/global-gas-flaring-inches-higher-first-time-five-years>

XIAOTI, Cui y KNUDSEN, Soren. Thermodynamic analysis of steam reforming and oxidative steam reforming of propane and butane for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy. 2018. vol. 43, nro. 29, pp. 13009–13021. ISSN: 0360-3199

YEPES, Luis Augusto. El impuesto al carbono: tiempo de cambios. Portafolio. [En línea]. 2018. [Consultado 29 de septiembre de 2020]. Disponible en <https://www.portafolio.co/opinion/luis-augusto-yepes/el-impuesto-al-carbono-tiempo-de-cambios-analisis-524116>

## ANEXOS

### Anexo A. Condiciones de gas de alimentación y oxígeno para el análisis cinético de RSO

Tabla A1: Casos de estudio para una composición de CO<sub>2</sub> en el gas de alimentación junto a una adición de O<sub>2</sub>.

Estudio	Fracción molar de CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> en el gas de alimentación	Fracción molar de O <sub>2</sub> en base a 1 mol de gas de alimentación
1	0.5:0.5	0.025
		0.050
		0.075
		0.100
		0.125
		0.150
2	0.7:0.3	0.025
		0.050
		0.075
		0.100
		0.125
		0.150
3	0.9:0.1	0.025
		0.050
		0.075
		0.100
		0.125
		0.150

Fuente: "Elaboración Propia"

**Anexo B. Condiciones de gas de alimentación compuesto por CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>**

Tabla B1: Condiciones de gas de alimentación con composiciones CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=0.5:0.5

Muestra	F. metano	F. dióxido de carbono	F. hidrocarburos	F. etano	F. propano	F. Butano
1	0,475	0,475	<b>0,05</b>	0,0286	0,0143	0,0071
2	0,45	0,45	<b>0,1</b>	0,051	0,0286	0,0143
3	0,425	0,425	<b>0,15</b>	0,087	0,0429	0,0214
4	0,4	0,4	<b>0,2</b>	0,1143	0,0571	0,0286

Fuente: "Elaboración Propia"

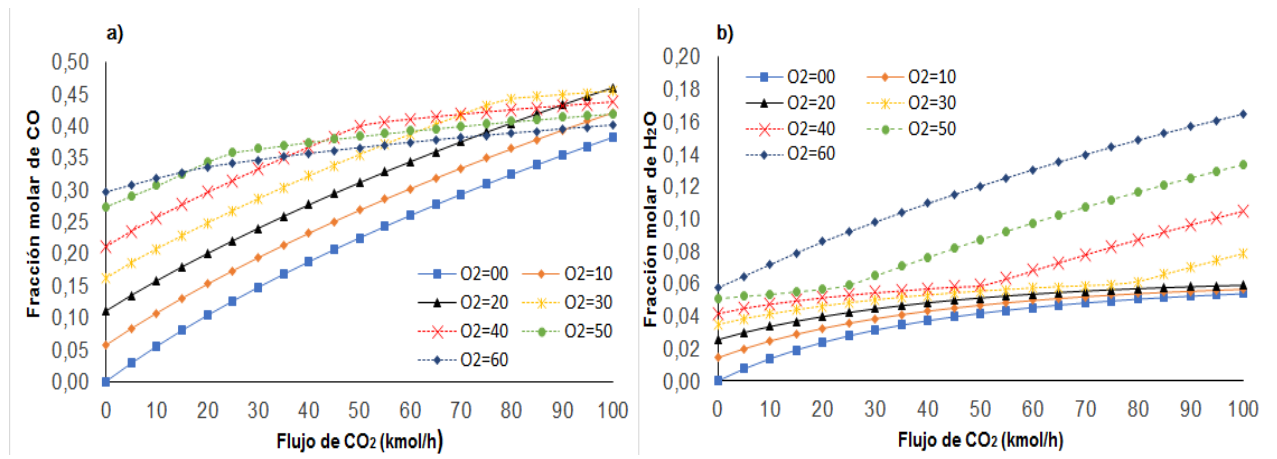
Tabla B2: Condiciones de gas de alimentación con composiciones CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=0.7:0.3

Muestra	F. metano	F. dióxido de carbono	F. hidrocarburos	F. etano	F. propano	F. Butano
1	0,665	0,285	<b>0,05</b>	0,0286	0,0143	0,0071
2	0,63	0,27	<b>0,1</b>	0,0571	0,0286	0,0143
3	0,595	0,255	<b>0,15</b>	0,0857	0,0429	0,0214
4	0,56	0,24	<b>0,2</b>	0,1143	0,0571	0,0286

Fuente: "Elaboración Propia"

### Anexo C. Fracción molar de CO y H<sub>2</sub>O del estudio termodinámico de RSO a diferentes composiciones de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

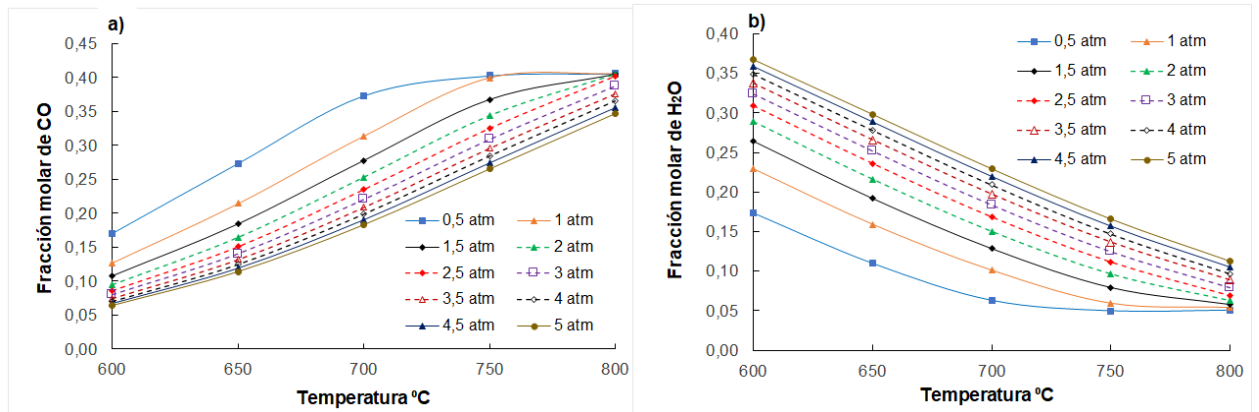
Figura C1: Resultados de simulación termodinámica para la reacción de RSO variando los flujos molares de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a 750 °C y 1 atm para 100 kmol/h de CH<sub>4</sub>: a) Fracción molar de CO, b) Fracción molar de H<sub>2</sub>O



Fuente: "Elaboración Propia"

## Anexo D. Fracción molar de CO y H<sub>2</sub>O de estudio termodinámico de RSO a diferentes temperaturas y presiones.

Figura D1: Efecto de la presión en el proceso de RSO a diferentes temperaturas en reacción de RSO para flujo molar de CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> de 100:50:40 kmol/h: a) Fracción molar de CO, b) Fracción molar de H<sub>2</sub>O.



Fuente: "Elaboración Propia"

## Anexo E. Constantes cinéticas de adsorción, equilibrio y reacción para RS.

Tabla E1: Valor de constantes de velocidad de reacción ( $k_i$ ), constante de adsorción ( $K_{j,i}$ ) y constante de equilibrio ( $K_{P_i}$ ) en modelo LHHW para R1, R2 y R3.

Variable	Valor	Unidades	Valor (SI)	Unidades
$k_1$	1.2 $* 10^6 e^{(-\frac{102065}{RT})}$	$\frac{\text{mol}}{\text{kg} * \text{s}}$	$1.29 * 10^6 e^{(-\frac{102065}{RT})}$	$\frac{\text{mol}}{\text{kg} * \text{s}}$
$K_{\text{CO}_2,1}$	2.61 $* 10^{-2} e^{(\frac{37641}{RT})}$	$\text{bar}^{-1}$	$2.61 * 10^{-7} e^{(\frac{37641}{RT})}$	$\text{Pa}^{-1}$
$K_{\text{CH}_4,1}$	2.60 $* 10^{-2} e^{(\frac{40684}{RT})}$	$\text{bar}^{-1}$	$2.60 * 10^{-7} e^{(\frac{40684}{RT})}$	$\text{Pa}^{-1}$
$K_{P_1}$	6.78 $* 10^{14} e^{(-\frac{259660}{RT})}$	$\text{bar}^2$	6.78 $* 10^{24} e^{(-\frac{259660}{RT})}$	$\text{Pa}^2$
$k_3$	0.35 $* 10^6 e^{(-\frac{81030}{RT})}$	$\frac{\text{mol}}{\text{kg} * \text{s}}$	$0.35 * 10^6 e^{(-\frac{81030}{RT})}$	$\frac{\text{mol}}{\text{kg} * \text{s}}$
$K_{\text{CO}_2,3}$	$0.5771 * e^{(\frac{9262}{RT})}$	$\text{bar}^{-1}$	$0.58 * 10^{-6} e^{(\frac{9262}{RT})}$	$\text{Pa}^{-1}$
$K_{\text{H}_2,3}$	$1.494 e^{(\frac{6025}{RT})}$	$\text{bar}^{-1}$	$1.494 * 10^{-5} e^{(\frac{6025}{RT})}$	$\text{Pa}^{-1}$
$K_{P_3}$	$56.497 e^{(-\frac{36580}{RT})}$	adimensional	$56.497 e^{(-\frac{36580}{RT})}$	adimensional
$k_4$	6.95 $* 10^3 e^{(-\frac{58893}{RT})}$	$\frac{\text{mol}}{\text{kg} * \text{s}}$	$6.95 * 10^3 e^{(-\frac{58893}{RT})}$	$\frac{\text{mol}}{\text{kg} * \text{s}}$
$K_{\text{CH}_4,4}$	$0.21 e^{(-\frac{567}{RT})}$	$\text{bar}^{-1}$	$2.1 * 10^{-6} e^{(-\frac{567}{RT})}$	$\text{Pa}^{-1}$
$K_{\text{H}_2,4}$	5.1 $* 10^7 e^{(-\frac{133210}{RT})}$	$\text{bar}^{1.5}$	1.638 $* 10^{15} e^{(-\frac{133210}{RT})}$	$\text{Pa}^{1.5}$

Fuente: BENGUERBA, Yacine, et al. Modelling of methane dry reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a fixed-bed catalytic reactor. *Reac Kinet Mech Cat.* 2015. Vol 114, p. 109-119.

## Anexo F. Datos y modelo cinético para RS.

Tabla F1: Condiciones de operación para la simulación de reformado seco y reformado seco con oxidación parcial.

Variable	Valor
Presión	101,325 kPa
Longitud de reactor	0,22 m
Diámetro de reactor	0,008 m
Tipo de catalizador	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Masa de catalizador	0,0002 kg
Densidad de catalizador	1970 kg/m <sup>3</sup>
Flujo de gas de alimentación	52 mL/min
Fracción molar de inerte (N <sub>2</sub> )	0,8

Fuente: BENGUERBA, Yacine, et al. Modelling of methane dry reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a fixed-bed catalytic reactor. *Reac Kinet Mech Cat.* 2015. Vol 114, p. 109-119.

Tabla F2: Ecuaciones cinéticas de velocidad para (R1), (R2) y (R3)

Reacción	Modelo cinético de velocidad de reacción
R1	$r_1 = \frac{(k_1 K_{CO_2,1} K_{CH_4,1}) P_{CO_2} P_{CH_4} - \left(\frac{k_1 K_{CO_2,1} K_{CH_4,1}}{K_{P_1}}\right) * P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{(1 + K_{CO_2,1} P_{CO_2} + K_{CH_4,1} P_{CH_4})^2}$
R3	$r_3 = \frac{(k_3 K_{CO_2,3} K_{H_2,3}) P_{CO_2} P_{H_2} - \left(\frac{k_3 K_{CO_2,3} K_{H_2,3}}{K_{P_3}}\right) * P_{CO} P_{H_2O}}{(1 + K_{CO_2,3} P_{CO_2} + K_{H_2,3} P_{H_2})^2}$
R4	$r_4 = \frac{(k_4 K_{CH_4,4}) P_{CH_4} - \left(\frac{k_4 K_{CH_4,4}}{K_{P_4}}\right) * P_{H_2}^2}{(1 + K_{CH_4,4} P_{CH_4} + \frac{1}{K_{CH_4,4}} P_{H_2})^2}$

Fuente: BENGUERBA, Yacine, et al. Modelling of methane dry reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a fixed-bed catalytic reactor. *Reac Kinet Mech Cat.* 2015. Vol 114, p. 109-119.

## **Anexo G. Productos que dependen de la relación molar H<sub>2</sub>/CO.**

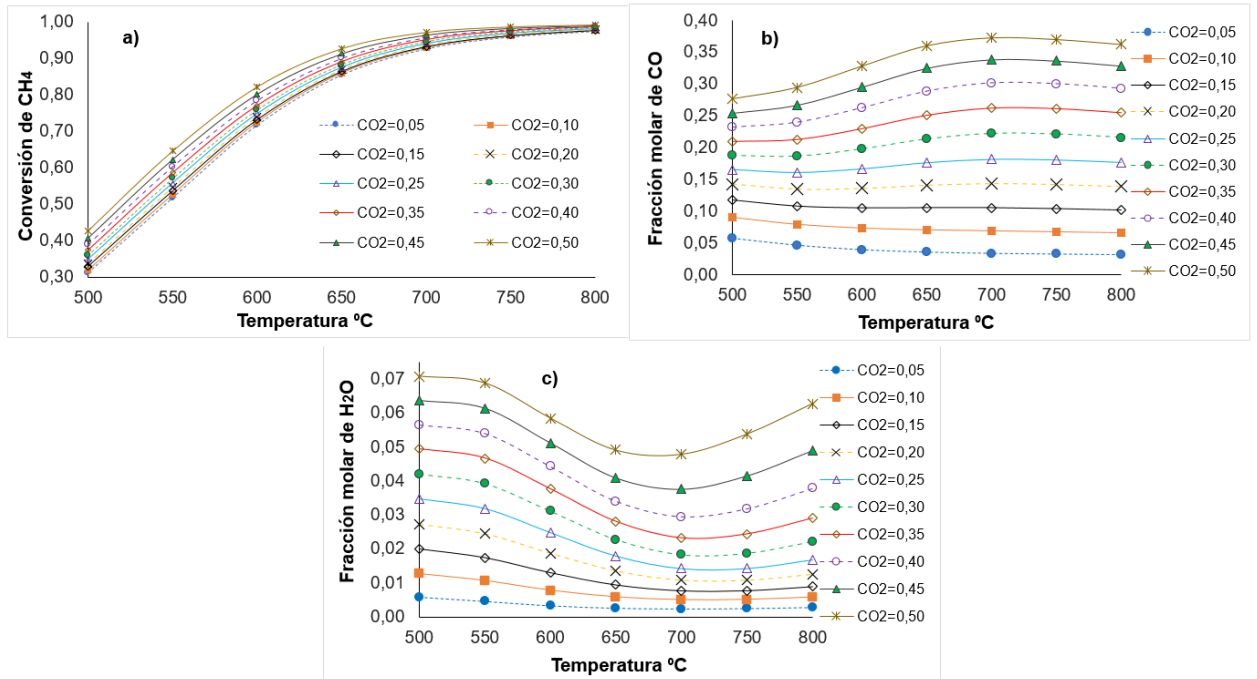
Tabla G1: Productos que se pueden obtener a partir de la relación molar H<sub>2</sub>/CO del Syngas.

<b>Relación H<sub>2</sub>/CO</b>	<b>Productos</b>
<b>4 – 4,5</b>	Hidrogeno, urea, amoniaco.
<b>0,5 – 1</b>	Dimetil éter, ácido acético.
<b>1 – 1,2</b>	
<b>2 – 2,3</b>	Hidrocarburos de cadena larga

Fuente: “Elaboración Propia”

**Anexo H. Conversión de CH<sub>4</sub>, fracción molar de CO y H<sub>2</sub>O en corriente de productos a diferentes composiciones de CO<sub>2</sub> y temperatura de estudio cinético de RS.**

Figura H1: a) Conversión de CH<sub>4</sub> b) Fracción molar de CO. c) Fracción molar de H<sub>2</sub>O. Resultados cinéticos del reformado seco del CH<sub>4</sub>.



Fuente: "Elaboración Propia"

## Anexo I. Constantes cinéticas de adsorción, equilibrio y reacción para OP.

Tabla I1: Valor de constantes de velocidad de reacción  $k_i$ , constante de adsorción  $K_{j,i}$ , constante de equilibrio  $K_{ei}$  y constante de adsorción de combustión  $K_{j,i}^C$  en modelo LHHW para R10 y R8.

Variable	Valor	Unidades	Valor (SI)	Unidades
$k_{10}$	$3.287 * 10^2 e^{(-\frac{30800}{RT})}$	$\text{bar}^{-1.5}$	$1.039 * 10^{-5} e^{(-\frac{30800}{RT})}$	$\text{Pa}^{-1.5}$
$K_{O_2,10}^C$	$7.4 * 10^{-5} e^{(\frac{57970}{RT})}$	$\text{bar}^{-0.5}$	$2.34 * 10^{-7} e^{(\frac{57970}{RT})}$	$\text{Pa}^{-0.5}$
$K_{CH_4,10}^C$	$2.02 * 10^{-3} e^{(\frac{36330}{RT})}$	$\text{bar}^{-1}$	$2.02 * 10^{-8} e^{(\frac{36330}{RT})}$	$\text{Pa}^{-1}$
$k_8$	$9.04 * 10^{11} e^{(-\frac{209500}{RT})}$	$\text{bar}^{0.5}$	$2.86 * 10^{14} e^{(-\frac{209500}{RT})}$	$\text{Pa}^{0.5}$
$K_{e,8}$	$5.75 * 10^{12} e^{(-\frac{95411}{RT})}$	$\text{bar}^2$	$5.75 * 10^{22} e^{(-\frac{95411}{RT})}$	$\text{Pa}^{0.5}$
$K_{CO,8}$	$8.11 * 10^{-5} e^{(\frac{70230}{RT})}$	$\text{bar}^{-1}$	$8.11 * 10^{-10} e^{(\frac{70230}{RT})}$	$\text{Pa}^{-1}$
$K_{H_2,8}$	$7.05 * 10^{-9} e^{(\frac{82550}{RT})}$	$\text{bar}^{-1}$	$7.05 * 10^{-14} e^{(\frac{82550}{RT})}$	$\text{Pa}^{-1}$
$K_{CH_4,8}$	$1,995 * 10^{-3} e^{(\frac{36650}{RT})}$	$\text{bar}^{-1}$	$1,995 * 10^{-8} e^{(\frac{36650}{RT})}$	$\text{Pa}^{-1}$
$K_{H_2O,8}$	$1.68 * 10^4 e^{(-\frac{85770}{RT})}$	$\frac{\text{mol}}{\text{kg} * \text{s}}$	$1.68 * 10^4 e^{(-\frac{85770}{RT})}$	$\frac{\text{mol}}{\text{kg} * \text{s}}$

Fuente: HOANG, Dinh; CHAN, Siewhwa y DING, Ovi. Kinetic modelling of partial oxidation of methane in an oxygen permeable membrane reactor. Chemical Engineering Research and Design, 2005. vol 83, pp. 177–186. ISSN: 0263-8762

## Anexo J. Modelo cinético para OP.

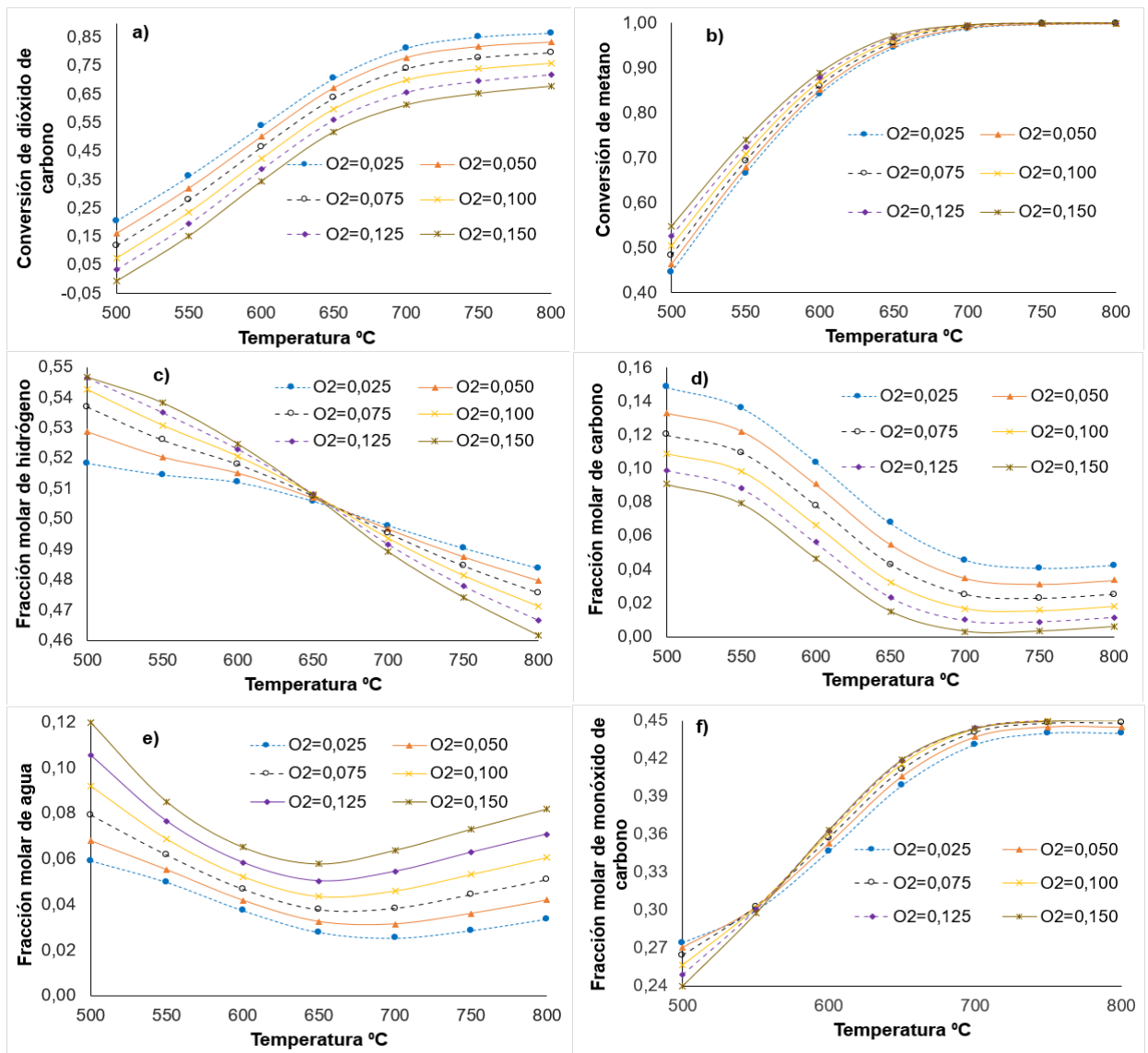
Tabla J1: Ecuaciones cinéticas de velocidad para (R10) y (R8)

Reacción	Modelo cinético de velocidad de reacción
R10	$r_{10} = \frac{k_{10} P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2}^{0,5}}{(1 + K_{\text{CH}_4}^C P_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2}^C P_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}^{0,5})^2}$
R8	$r_8 = \frac{k_8 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2}^{-2,5} - \left(\frac{k_2}{K_{e_2}}\right) * P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^{0,5}}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}^{-1})^2}$

Fuente: HOANG, Dinh; CHAN, Siewhwa y DING, Ovi. Kinetic modelling of partial oxidation of methane in an oxygen permeable membrane reactor. Chemical Engineering Research and Design, 2005. vol 83, pp. 177–186. ISSN: 0263-8762

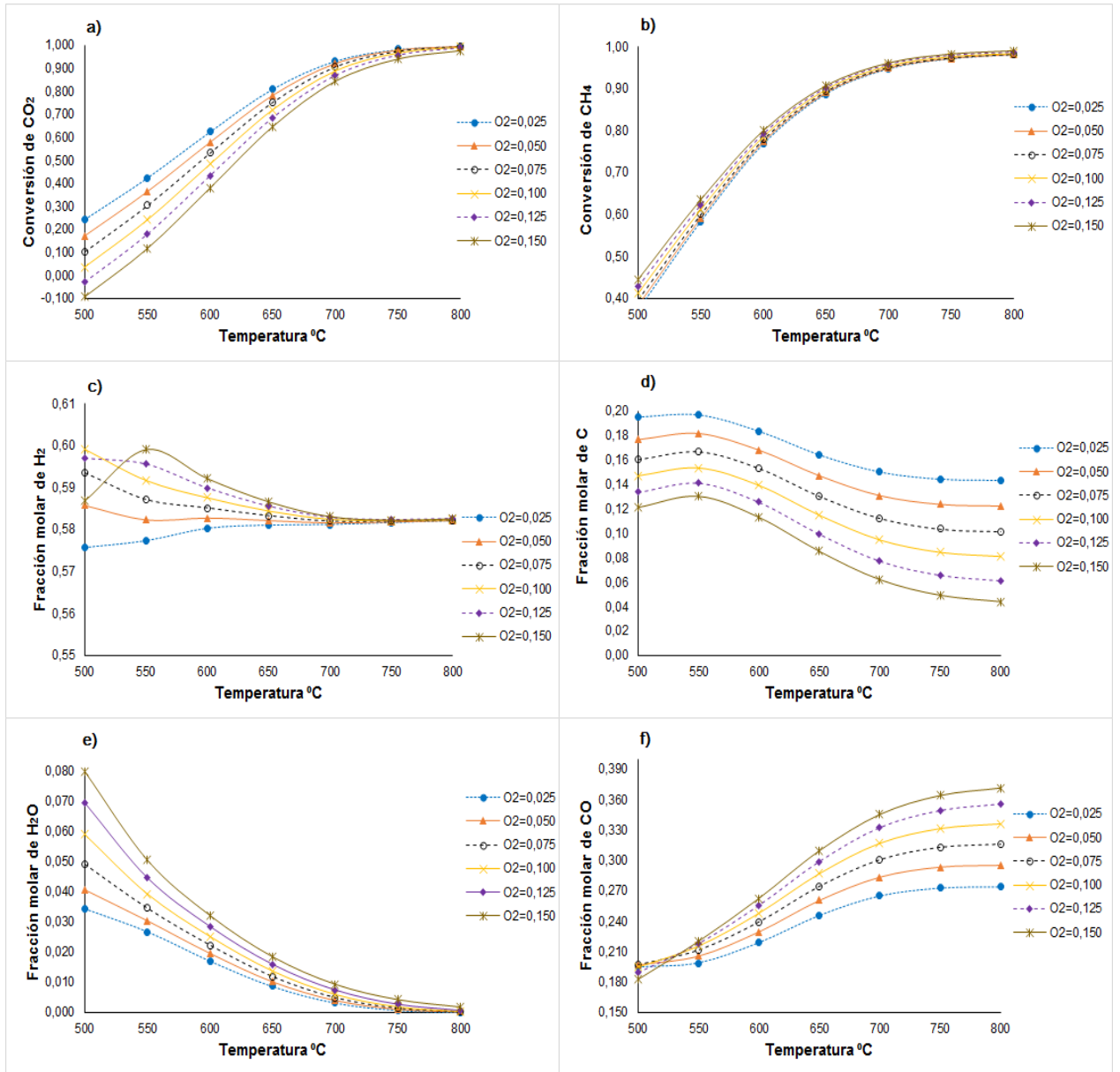
**Anexo K. Conversión y fracción molar a diferentes relaciones de O<sub>2</sub> y temperatura en RSO para un gas con fracción de CO<sub>2</sub> de 0.5, 0.3 y 0.1.**

Figura K1: (a) Conversión de CO<sub>2</sub>. (b) Conversión de CH<sub>4</sub>. (c) Fracción molar de H<sub>2</sub>. (d) Fracción molar de C. (e) Fracción molar de H<sub>2</sub>O. (f) Fracción molar de CO. Resultados cinéticos del reformado seco con oxidación parcial de CH<sub>4</sub> en gas con fracción 0.5 de CO<sub>2</sub>



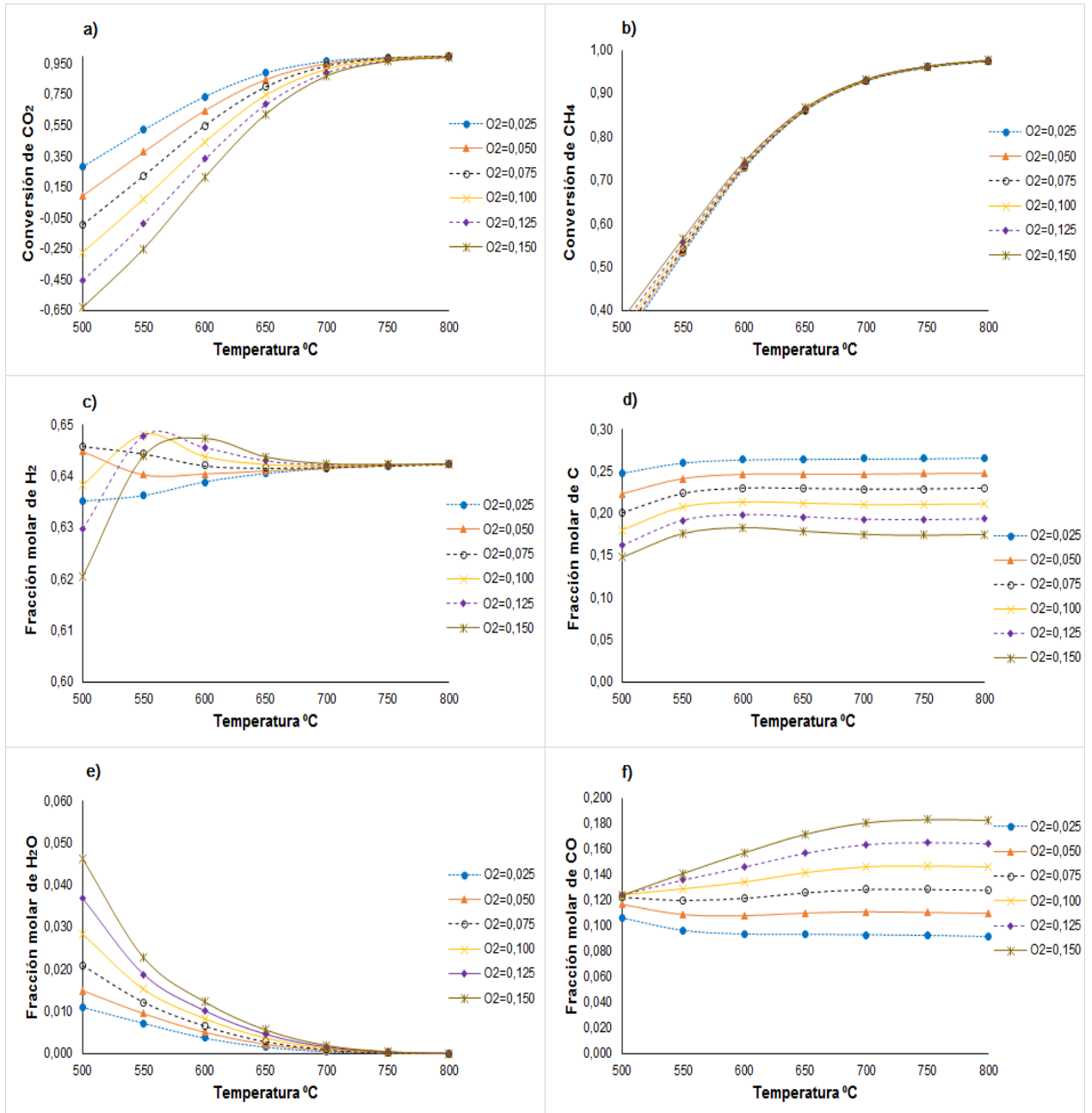
Fuente: "Elaboración Propia"

Figura K2: (a) Conversión de CO<sub>2</sub>. (b) Conversión de CH<sub>4</sub>. (c) Fracción molar de H<sub>2</sub>. (d) Fracción molar de C. (e) Fracción molar de H<sub>2</sub>O. (f) Fracción molar de CO. Resultados cinéticos del reformado seco con oxidación parcial de CH<sub>4</sub> en gas con fracción 0.3 de CO<sub>2</sub>



Fuente: "Elaboración Propia"

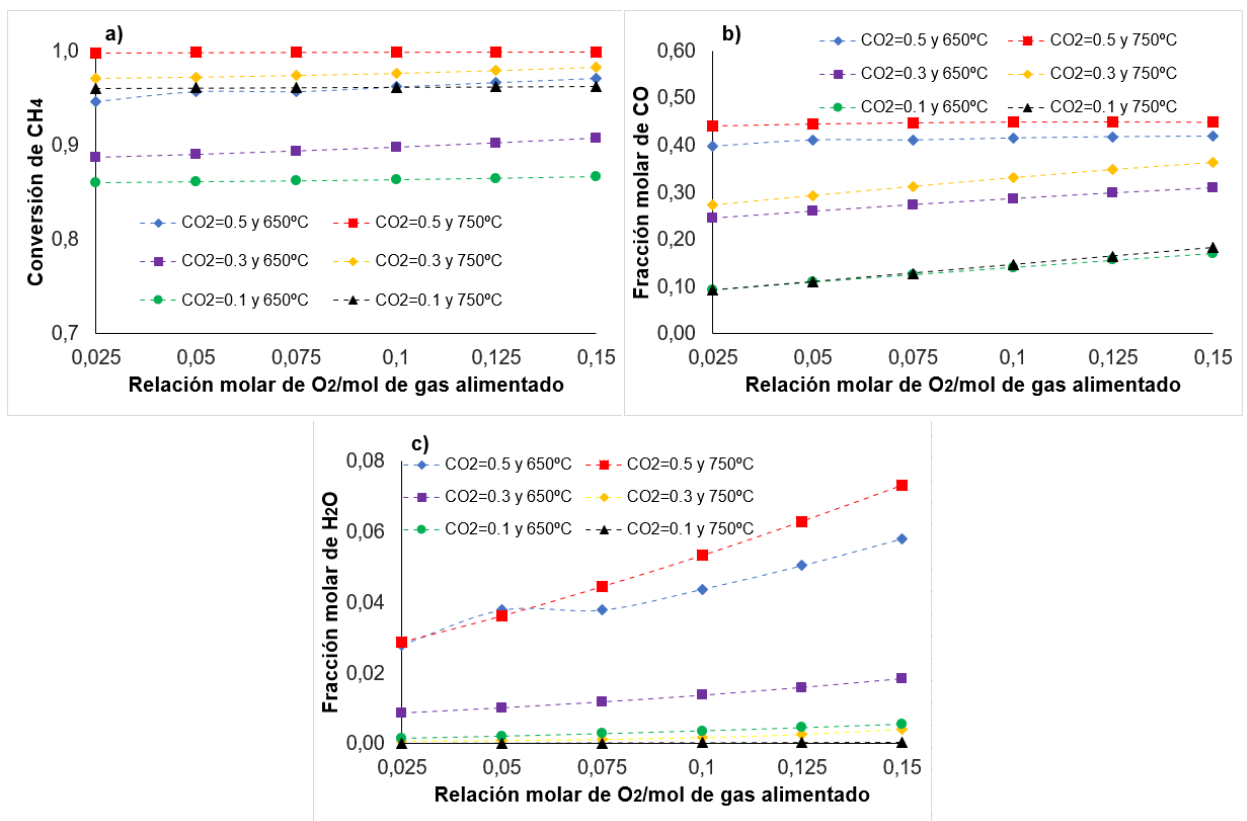
Figura K3: (a) Conversión de CO<sub>2</sub>. (b) Conversión de CH<sub>4</sub>. (c) Fracción molar de H<sub>2</sub>. (d) Fracción molar de C. (e) Fracción molar de H<sub>2</sub>O. (f) Fracción molar de CO. Resultados cinéticos del reformado seco con oxidación parcial de CH<sub>4</sub> en gas con fracción 0.1 de CO<sub>2</sub>



Fuente: "Elaboración Propia"

**Anexo L. Conversión de CH<sub>4</sub>, fracción molar de CO y H<sub>2</sub>O a diferentes relaciones de O<sub>2</sub> y temperatura en RSO para un gas con fracción de CO<sub>2</sub> de 0.5, 0.3 y 0.1.**

Figura L1: Resultados de simulación cinética para la reacción de RSO en tres tipos de gas compuestos por diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> con variación de la relación molar de oxígeno a 650 y 750°C: (a) Conversión de metano (b) Fracción molar de monóxido de carbono. (c) Fracción molar de agua.



Fuente: "Elaboración Propia"

## Anexo M. Reacciones de etano, propano y butano en RSO.

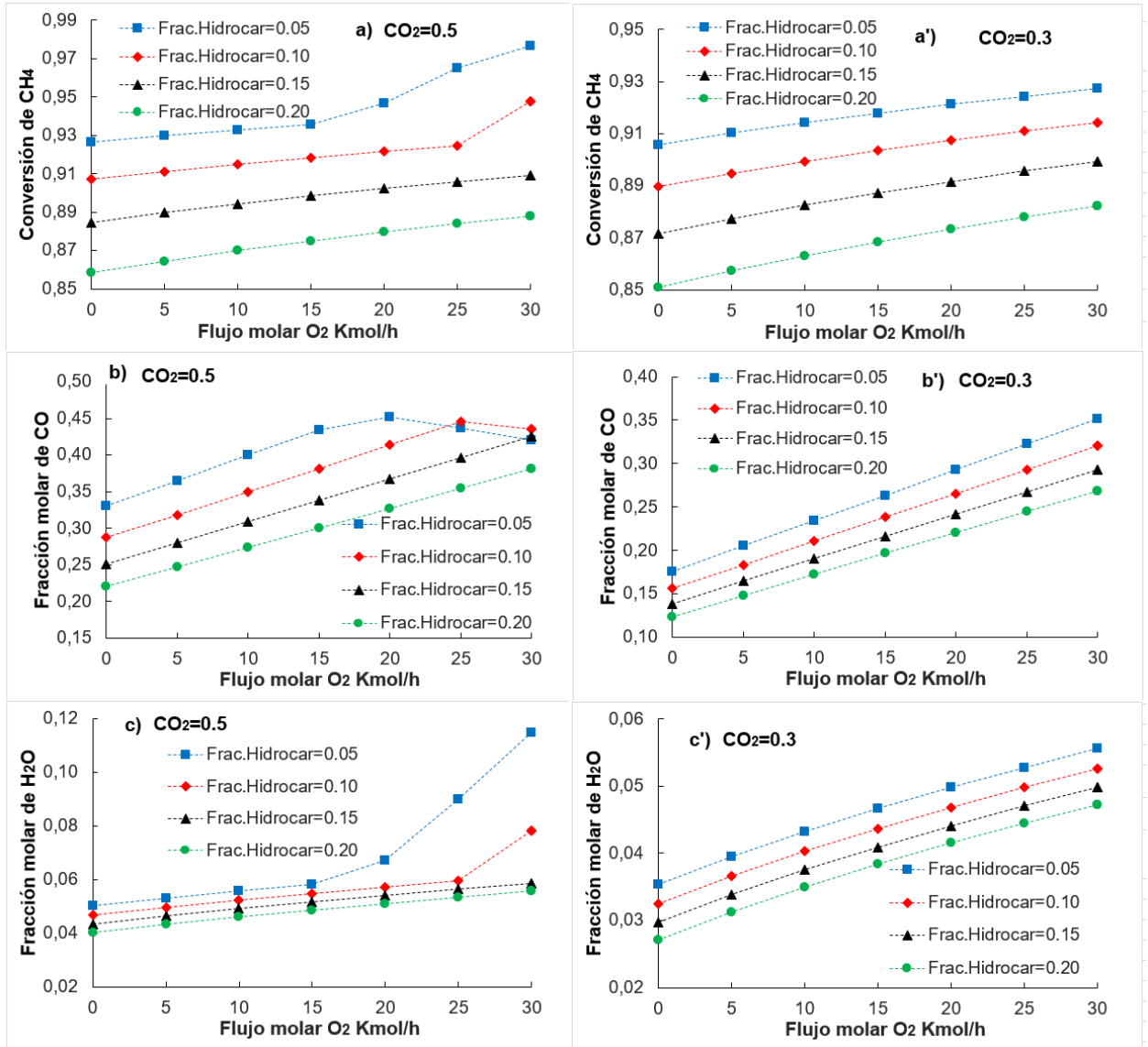
Tabla M1: Reacciones químicas de etano, propano y butano con dióxido de carbono y oxígeno en presencia de catalizadores.

Nro.	Reacción	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	Nombre	Catalizador
13	$C_2H_6 + 2CO_2 \rightarrow 4CO + 3H_2$	428.1	Reformado seco de etano	$LaFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$
14	$C_3H_8 + 3CO_2 \rightarrow 6CO + 4H_2$	644,8	Ref. seco de propano	$FeCe_2O_4/Al-F$
15	$C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$	89	Descomposición de propano en eteno y metano Cracking de propano	
16	$C_2H_4 \rightarrow 2H_2 + 2C$	124		
17	$C_4H_{10} + 4CO_2 \rightarrow 8CO + 5H_2$	817,1	Reformado seco de n-butano	$PtNi/CeO_2$
18	$C_2H_6 + O_2 \rightarrow 2CO + 3H_2$	-137	Oxidación parcial de etano	$Ni/1ZrAl$ ; $Rh/1ZrAl$
19	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	136		
20	$C_3H_8 + 3/2O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2$	-299	Cracking de etano Oxidación parcial de propano	$Mo-Ni/Al_2O_3$
21	$C_4H_{10} + 2O_2 \rightarrow 4CO + 5H_2$	--	Oxidación parcial de n-butano	$Ni/Y-Al_2O_3$
22	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + H_2$	125	Cracking de n-butano	--
23	$C_4H_{10} \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	72		
24	$C_2H_6 + 7/2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	-1428	Des. de n-butano en metano Oxidación Completa de etano	$Co/CeO_2$
25	$C_2H_6 \rightarrow CH_4 + H_2 + C$	10		
26	$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	-2043	Formación de carbono por pirólisis de etano Oxidación completa de propano	$Ni/Al_2O_3$

Fuente: "Elaboración Propia"

**Anexo N. Conversión y fracción molar a diferentes flujos de O<sub>2</sub> y fracción de hidrocarburos en RSO para un gas con relación CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> de 0.5:0.5 y 0.7:0.3.**

Figura N1: (a) Fracción molar de CH<sub>4</sub>. (b) Fracción molar de CO. c) Fracción molar de H<sub>2</sub>O. Resultados del reformado seco con oxidación parcial de CH<sub>4</sub> en gas con fracción 0.5 y 0.3 de CO<sub>2</sub>



Fuente: "Elaboración Propia"