

Título de la Tesis: “Simulación y optimización de reactores de reformado de metano con vapor”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Piña, Juliana

Directores: Dr. Daniel Borio - Dra. Verónica Bucalá

Resumen

En la presente tesis se estudia el comportamiento del proceso de reformado de metano, asignando especial énfasis a la operación del reformador primario en la generación del gas de síntesis para la producción de amoníaco. El objetivo principal de este estudio es avanzar en el desarrollo de módulos de simulación (basados en modelos matemáticos suficientemente detallados) que permitan representar adecuadamente la operación del reformador primario. Asimismo, estos módulos de simulación se utilizan para identificar las variables críticas del proceso; estimar el impacto de éstas sobre el comportamiento del reactor, evaluar la posibilidad de incorporar cambios que permitan optimizar su operación, definir ventanas operativas que garanticen una operación segura y eficiente; y analizar los problemas operativos más frecuentes.

Basándose en los objetivos planteados, la presente Tesis se organiza de la siguiente manera:

En el Capítulo 1 –introdutorio- se presentan tanto la importancia del gas de síntesis en la industria del amoníaco como la de este producto en el mercado mundial. Asimismo, se introducen los procesos y materias primas disponibles para la generación del gas de síntesis. Seguidamente, se describe el proceso de obtención de amoníaco vía la ruta de reformado de gas natural con vapor, detallando las condiciones operativas y unidades del sector de reformado. Finalmente, se presentan otras aplicaciones de interés del proceso de reformado con vapor.

En el Capítulo 2 se describe un modelo matemático heterogéneo unidimensional, el cual se utiliza en los Capítulos 3, 5 y 6 para representar y analizar distintos aspectos de interés relativos a la operación del reformador primario. Previo al planteo de este modelo,

Título de la Tesis: “Simulación y optimización de reactores de reformado de metano con vapor”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Piña, Juliana

Directores: Dr. Daniel Borio - Dra. Verónica Bucalá

se presentan el esquema de reacción, las correspondientes expresiones cinéticas adoptadas y el catalizador comercial seleccionado. También, se realiza una descripción detallada de las tareas experimentales que permitieron determinar algunos de los parámetros necesarios para el modelado de la partícula y del lecho catalítico.

En el Capítulo 3 se estudia la influencia de los perfiles axiales de flujo calórico sobre la operación de los reformadores con vapor y se estiman distribuciones óptimas de flujo calórico que permitan, bajo ciertas restricciones, maximizar la producción del reactor o minimizar la máxima temperatura de piel de tubo (es decir, extender la vida útil del tubo de reformado). Para resolver estos problemas de optimización se utilizan el modelo heterogéneo presentado en el Capítulo 2 y un modelo pseudohomogéneo, desarrollado para simular la operación del reformador primario en menores tiempos de cómputo pero con grado de precisión comparable.

Debido al elevado ingreso de calor a través de la pared del tubo y a la naturaleza endotérmica de las reacciones de reformado, los tubos catalíticos están expuestos a significativos gradientes radiales de temperatura. Para representar estos fenómenos locales, en el Capítulo 4 se plantea un modelo heterogéneo bidimensional. En particular, se estudian en detalle los perfiles radiales de las velocidades de reacción y de los factores de efectividad. Además, el modelo bidimensional se utiliza para comparar la operación de reformadores de fuego lateral y superior; analizar la influencia del diámetro del tubo de reformado sobre la performance del reactor; y estudiar la conveniencia de usar diferentes distribuciones axiales y radiales de actividad catalítica, con el propósito de reducir simultáneamente la máxima temperatura de pared de tubo y la masa del catalizador de mayor actividad.

En el Capítulo 5 se analiza uno de los problemas operativos más frecuentes en los reformadores primarios industriales, la desactivación del catalizador como consecuencia

Título de la Tesis: “Simulación y optimización de reactores de reformado de metano con vapor”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Piña, Juliana

Directores: Dr. Daniel Borio - Dra. Verónica Bucalá

del envenenamiento por azufre. Previa revisión de los modelos disponibles en la literatura abierta, se presenta un modelo matemático para describir apropiadamente la distribución del veneno en la partícula de catalizador y en la fase gas a lo largo del tubo de reformado, el cual se acopla al modelo heterogéneo unidimensional (descrito en el Capítulo 2), actualizando las velocidades de reacción sobre el catalizador parcialmente desactivado a medida que progresa el envenenamiento. En particular, se estudian los efectos del envenenamiento por azufre sobre la performance del catalizador y sobre la operación del reactor.

En el Capítulo 6 se considera uno de los problemas operativos más drásticos de los procesos industriales de reformado de metano con vapor, la formación de carbón filamentosos. El riesgo de deposición de carbón en la partícula de catalizador y en la fase gas a lo largo del tubo de reformado, se predice utilizando el modelo heterogéneo unidimensional introducido en el Capítulo 2 y evaluando expresiones cinéticas para las reacciones de formación y gasificación de carbón reportadas en la literatura abierta. En particular, se estudia la influencia de la actividad catalítica, el flujo calórico medio y la composición y temperatura de la alimentación sobre el riesgo de formación de carbón. Asimismo, el modelo cinético de deposición de carbón se utiliza para estimar distribuciones óptimas de temperatura de piel de tubo, que permitan maximizar la producción del reactor y asegurar condiciones de operación libres de carbón; analizar los efectos del envenenamiento por azufre sobre la formación de carbón; y determinar la influencia de las hipótesis de modelado en la predicción de la deposición de carbón.

Por último, en el Capítulo 7, se presenta una síntesis de las conclusiones más importantes que pueden extraerse de los estudios realizados en esta Tesis.

Título de la Tesis: “Simulación y optimización de reactores de reformado de metano con vapor”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Piña, Juliana

Directores: Dr. Daniel Borio - Dra. Verónica Bucalá

Abstract

This Thesis is focused on the methane steam reforming process. Special emphasis is placed on the primary reformer operation in the synthesis gas generation for the ammonia production. The main goal of this study is to develop simulations modules (based on sufficiently detailed mathematical models) aiming to represent the steam reformer operation properly. Furthermore, these simulations modules are used to identify critical process variables; to estimate the impact of these ones on the reactor behavior; to optimize its operation; to define operating conditions to guarantee an efficient and safe operation; and to analyze the most frequent operating problems.

Based on the stated objectives, the present Thesis is organized as follows:

In Chapter 1 -introductory- the importance of the synthesis gas in the ammonia industry as well as the role of the ammonia in the world market, are presented. In addition, the main processes and raw materials available for the gas synthesis generation are introduced. The steam-reforming route to ammonia is also described, detailing particularly the operating conditions and catalytic units of the reforming section. Finally, other interesting applications of the steam reforming process are presented.

A one-dimensional heterogeneous mathematical model is described in Chapter 2. This model is used in Chapters 3, 5 and 6 to represent and analyze different relevant aspects of the primary reforming operation. The adopted reaction scheme, the corresponding kinetic expressions and the selected commercial catalyst, are presented to complete the mathematical reactor formulation. In addition, the experiments performed to

Título de la Tesis: “Simulación y optimización de reactores de reformado de metano con vapor”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Piña, Juliana

Directores: Dr. Daniel Borio - Dra. Verónica Bucalá

determine some of the reactor parameters required to model the catalyst particle and the fixed bed are described.

In Chapter 3, the influence of the heat-flux profiles on the operation of steam reformers is analyzed. Optimal heat-flux distributions, aiming to maximize the reactor production or minimize the tube skin temperature (i.e., to extend the tube lifetime) for a given set of restrictions, are estimated. To solve these optimization problems two different one-dimensional models are used; the heterogeneous model presented in Chapter 2 and a pseudohomogenous model developed to reduce the computing time of the primary reformer simulation without losing accuracy.

Due to the high heat input through the reformer tube wall and the endothermic nature of the reforming reactions, the catalyst tubes are exposed to significant radial temperature gradients. In order to represent these local phenomena, in Chapter 4 a two-dimensional heterogeneous model is presented. Particularly, radial profiles of methane reaction rates and effectiveness factors are studied in detail. The two-dimensional model is also used to compare the operation of the top- and side-fired designs; to analyze the influence of the tube diameter on the reformer performance; and to study the convenience of using axial and radial catalyst activity distributions to reduce simultaneously the maximum tube wall temperature and the mass of the catalyst of higher activity.

In Chapter 5, the catalyst deactivation due to sulfur poisoning -one of the most frequent operating problems of industrial primary reformers- is analyzed. Next to a thorough revision of the models available in the open literature, a novel mathematical model for the sulfur distribution in the bulk gas phase and inside the catalyst particles along the reactor tube is presented. This model is coupled to the one-dimensional heterogeneous model described in Chapter 2, updating the reaction rates on the deactivated

Título de la Tesis: “Simulación y optimización de reactores de reformado de metano con vapor”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Piña, Juliana

Directores: Dr. Daniel Borio - Dra. Verónica Bucalá

catalyst as the sulfur poisoning progresses. Particularly, the effects of sulfur poisoning on the performance of the catalyst particle and on the reactor operation are analyzed.

In Chapter 6, the whisker carbon formation -one of the most drastic problems of the industrial methane steam reforming processes- is considered. The risk of carbon formation, in the bulk gas phase and inside the catalyst particles along the reactor tube, is predicted by using the one-dimensional heterogeneous model (presented in Chapter 2) and evaluating kinetic expressions for the carbon formation and gasification reactions. Particularly, the influence of the catalyst activity, heat duty, feed composition and inlet temperature related to the risk of carbon formation are analyzed. The kinetic model for the carbon deposition is also used to estimate optimal tube skin temperature distributions, aiming to maximize the reactor production and ensure carbon free operating conditions; to analyze the effects of sulfur poisoning on the carbon formation; and to determine the influence of the modeling hypothesis on the prediction of the carbon deposition.

Finally in Chapter 7, the most important conclusions extracted from the studies concerning to the present Thesis are summarized.