



**Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología**

**GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA**

**Trabajo de Fin de Grado**

**PROCESO STEAM-IRON PARA LA PRODUCCIÓN DE  
HIDRÓGENO**

**David Nieva Moreno**

**Director: Javier Dufour Andía  
Colaborador: Abel Sanz de Juan**



## **GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA**

### **Trabajo de Fin de Grado**

El presente trabajo, titulado “PROCESO STEAM-IRON PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO” constituye la memoria correspondiente a la asignatura Trabajo Fin de Grado que presenta D. DAVID NIEVA MORENO como parte de su formación para aspirar al título de Graduado en Ingeniería de la Energía. Este trabajo ha sido realizado en la UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS y en el INSTITUTO IMDEA ENERGÍA, bajo la dirección de D. JAVIER DUFOUR ANDÍA y con la colaboración de D. ABEL SANZ DE JUAN.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 10 de Septiembre del 2013.

Fdo. D. Javier Dufour Andía

Fdo. Abel Sanz de Juan

# Índice

1. RESUMEN .....	1
2. INTRODUCCIÓN .....	2
2.1 Panorama energético actual .....	2
2.2 El hidrógeno .....	4
2.3 Métodos de producción de H <sub>2</sub> .....	6
2.4 Proceso Steam-Iron .....	8
3. OBJETIVOS .....	10
4. SOLUCIÓN TÉCNICA Y RESULTADOS.....	11
4.1 Introducción .....	11
4.2 Modo de operación .....	12
4.3 Corriente reductora.....	13
4.4 Óxidos de hierro .....	14
4.5 Corriente oxidante.....	17
4.6 Reacciones y termodinámica del proceso Steam-Iron.....	18
4.6.1 Temperatura y presión del proceso .....	18
4.6.2 Reacciones del proceso Steam-Iron. ....	20
4.6.3 Velocidad de reacción .....	27
4.7 Simulación y resultados.....	27
4.7.1 Tratamiento de la corriente reductora. ....	29
4.7.2 Simulación 1: Análisis de sensibilidad en el condensador .....	30
4.7.3 Simulación 2: Diseño de la planta de Steam-Iron .....	36
4.7.4 Estimación de costes y comparación. ....	45
4.7.5 Mejoras y Trabajo futuro.....	47
5. CONCLUSIONES .....	49

6. BIBLIOGRAFÍA .....	50
ANEXO I: COMPOSICIÓN DE LA CORRIENTE DE ENTRADA .....	54
ANEXO II: ESQUEMA DE LA PLANTA DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA. ....	55
ANEXO III: ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD EN EL CONDENSADOR.....	57
Diagrama de flujo en Aspen Plus® del análisis de sensibilidad. ....	57
Descripción del diagrama de flujo de la Simulación 1:.....	58
Resultados del análisis de sensibilidad.....	60
ANEXO IV: SIMULACIÓN 2, PLANTA DISEÑADA.....	63
Diagrama de flujo en Aspen Plus® de la planta diseñada. ....	63
Descripción del diagrama de flujo de la Simulación 2:.....	64
Cálculo de las pérdidas de carga en la planta y presiones de trabajo de los equipos .....	68
Cálculo de la cantidad de magnetita, de vapor de agua y el número de reactores.....	70
ANEXO V: SIMULACIÓN 2, RESULTADOS.....	74
Corrientes .....	74
Equipos de la planta .....	77
ANEXO VI: PLANO DE LA PLANTA STEAM-IRON.....	81
ANEXO VII: CÁLCULO DETALLADO DEL COSTE DE LOS EQUIPOS .....	82
ANEXO VIII: ESTIMACIÓN DE COSTES DE LA PLANTA DISEÑADA .....	85

## 1. RESUMEN

El empleo globalizado de los combustibles fósiles como principal fuente de energía ha provocado que se llegue a la actual situación medioambiental, donde la contaminación se ha convertido en uno de los problemas más graves de la sociedad. En este marco, se posiciona el hidrógeno como una opción de futuro muy prometedora, pues se trata de un vector energético que muestra una gran ventaja respecto a la electricidad y es que además de la gran variedad de fuentes de la que puede ser obtenido, incluida las fuentes renovables, puede ser almacenado.

En la actualidad, casi la totalidad del hidrógeno se produce mediante el reformado con vapor de gas natural pero existe una gran variedad de métodos para su producción, muchos de ellos producirían el llamado *hidrógeno verde*, es decir, libre de emisiones contaminantes durante su producción. Uno de esos muchos métodos de producción de hidrógeno es el proceso Steam-Iron que, aunque se conoce desde principios del siglo XX, ha recobrado mucho interés en la actualidad debido a que no es necesario el empleo de unidades PSA, evitando su alto coste. Este proceso de producción se basa en la alternancia de ciclos redox en los óxidos de hierro que emplea. El hidrógeno es producido durante la etapa de oxidación y se obtiene mezclado únicamente con vapor de agua que se condensa.

En esta memoria se estudia la viabilidad de una planta que se diseña basándose en este proceso y empleando una corriente reductora producto de la gasificación de biomasa de chopo, produciéndose, por tanto, hidrógeno de origen renovable. El principal problema presente a la hora de diseñar esta planta es que las corrientes con dicho origen no son capaces de reducir los óxidos hasta hierro (Fe) debido a sus bajas concentraciones en el equilibrio  $H_2O-H_2$  de hidrógeno y, en el equilibrio  $CO_2-CO$  de monóxido de carbono, repercutiendo en una menor producción. Aun así, se propone una mejora consistente en la condensación del vapor de agua de esta corriente que tiene como resultado una producción cuatro veces superior a la que se obtendría sin dicho pretratamiento. Pero, aunque se realice esta mejora, el proceso Steam-Iron descrito sigue presentando una baja producción debido a la inviabilidad de capturar el  $CO_2$  de la corriente reductora empleada, responsable del que poder reductor no sea suficiente para conseguir la reducción hasta hierro.

Por último, se realiza una comparación del rendimiento y los costes de la planta diseñada con una planta que emplea la misma corriente de entrada y que basa su método de producción de hidrógeno en la reacción WGS y en una unidad de separación PSA. Se confirma con esta comparación que la planta diseñada tiene una baja producción, y por tanto un menor rendimiento, y un mayor coste de producción lo que hace que, hoy por hoy, no pueda competir con la planta WGS.

## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1 Panorama energético actual

El panorama energético actual se basa en el empleo intensivo de los combustibles fósiles como fuente de energía. Los combustibles fósiles presentan un grave problema medioambiental, pues son la principal fuente de emisiones contaminantes a la atmósfera. En concreto, las emisiones generadas en su combustión, dióxido de carbono principalmente, son el principal responsable del efecto invernadero y del consiguiente cambio climático que se está produciendo en el planeta.

A continuación, en la Figura 1 [1], se muestra el consumo mundial de energía primaria por fuentes de energía en 2011. Se puede observar que los combustibles fósiles acaparan el 87% del consumo mundial de energía primaria.

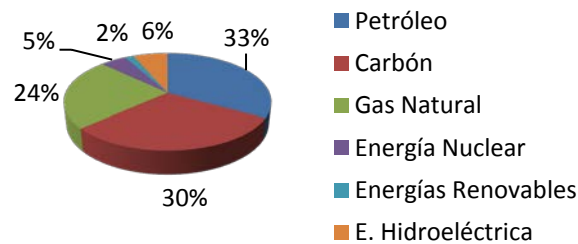


Figura 1. Consumo mundial de energía primaria en 2011.

El consumo de energía primaria en el mundo sigue aumentando aunque, en los últimos años, lo hace en menor medida. La aportación de las energías renovables está creciendo pero, en cualquier caso, sigue siendo un aporte minoritario y se debe continuar con su desarrollo e implantación. El petróleo es la energía primaria más consumida mundialmente, pero continúa perdiendo, poco a poco, peso en el mix energético en los últimos años. El consumo de gas natural ha vuelto a aumentar, como consecuencia de las nuevas técnicas para la extracción de gas natural no convencional, que han aumentado las reservas y abaratado su precio, principalmente en EEUU [2]. Por último, llama la atención el gran aumento en el consumo del carbón, que es la principal fuente de energía en los países emergentes, y de ahí el aumento de su consumo a nivel mundial. El principal consumidor de carbón es China. El mercado del carbón, con el crecimiento experimentado en 2011, alcanza el 30% de la energía primaria consumida, el máximo desde 1969 [1].

En cuanto a la generación eléctrica se observa, con ayuda de la Figura 2 [3], que del año 1973 al año 2010, se ha multiplicado por más de tres la energía eléctrica producida a nivel mundial. Esto se debe

al constante aumento de su demanda por parte de una sociedad creciente en la que la electricidad es el principal vector energético. La electricidad no es una energía primaria, ni tampoco un recurso energético, porque no se encuentra en la naturaleza, hay que producirla a partir de fuentes de energía, que sí son primarias, como, por ejemplo: energía nuclear, energía hidráulica... etc.

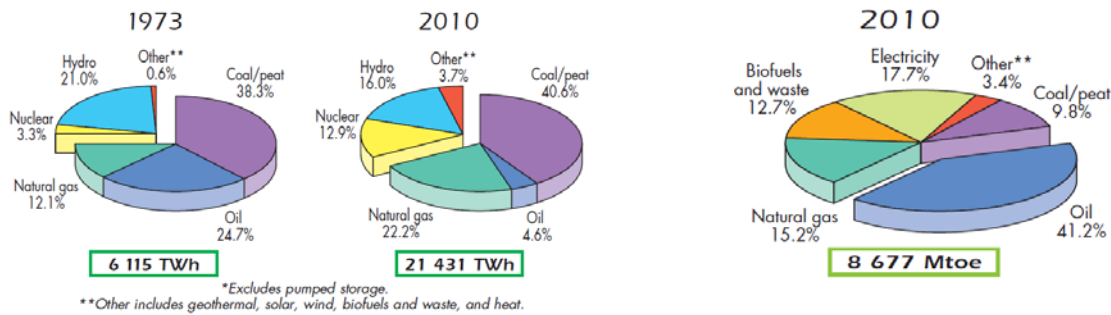


Figura 3. Consumo final de energía en el mundo.

Figura 2. Evolución de la generación eléctrica mundial por fuente de energía.

Por último, en la Figura 3 [3], se muestra la energía final consumida a nivel mundial en la actualidad. Una vez más, se vuelve a la conclusión inicial de esta introducción: el panorama energético actual se basa en los combustibles fósiles, que, como se puede observar, acaparan el 66% del consumo final de energía en el mundo. Además, hay que tener en cuenta que de la electricidad consumida a nivel mundial, un 67% proviene de combustibles fósiles, como se ha mostrado en la Figura 2.

Como consecuencia de todo ello, se ha alcanzado la actual situación medioambiental. Una situación insostenible a la que se ha llegado debido al continuo aumento de las emisiones producidas por el uso masificado de estos combustibles tal y como se muestra en la Figura 4 [3].

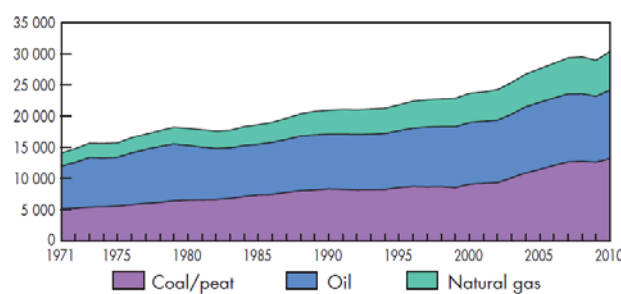


Figura 4. Evolución de las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> en Mt de CO<sub>2</sub>

Si se continúa por este camino, en el que estos tres combustibles representan más de la mitad del mix energético, no se alcanzará de ninguna manera un desarrollo sostenible de nuestra sociedad que no comprometa el futuro de la misma. Teniendo en cuenta todos estos aspectos y los futuros escenarios planteados por la International Energy Agency (IEA), basados en los nuevos desarrollos y políticas, el ser humano está fracasando en su intento de reconducir el sistema energético mundial

hacia un camino más sostenible [4]. Para conseguir alcanzar los objetivos planteados en protocolos como el protocolo de Kioto o la cumbre de Durban, hay que cambiar la manera en la que el ser humano obtiene energía. Por ejemplo, en el caso del petróleo, no se puede continuar con su despilfarro como combustible por excelencia para el transporte, que es uno de los sectores que más emisiones produce [3]. Debe ser usado para lo que realmente es una materia prima excelente, en la industria petroquímica [5].

Para ello es necesario un cambio en el sistema energético mundial en el que se apueste por una disminución progresiva en el empleo de combustibles fósiles. Hay que frenar la fuerte dependencia que existe con estos combustibles, lo que hará que se vayan reduciendo paulatinamente las emisiones producidas. El hueco que, poco a poco, vayan dejando tanto el petróleo como el carbón y el gas natural, debe ser asumido por fuentes de energías limpias y sin emisiones, como lo son las energías renovables, y por combustibles que contaminen menos como los biocombustibles o el hidrógeno.

## 2.2 El hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más ligero y más abundante en el universo, pero en la Tierra raramente se encuentra en estado libre, pues, debido a su naturaleza altamente reactiva, suele encontrarse formando, junto a otros elementos, moléculas, como por ejemplo de agua o de hidrocarburos [6]. Por tanto, no es un recurso natural y tampoco es una fuente de energía primaria. Se define el hidrógeno como un vector energético, que al igual que la electricidad, se ha de producir y transportar, pero que además muestra una gran ventaja respecto a la electricidad, y es que puede ser almacenado.

En la actualidad, no se conoce ningún método eficiente de almacenar grandes cantidades de electricidad, lo cual supone un gran problema para el sistema energético actual y para la integración de las energías renovables en el mismo [7]. Hoy en día, las centrales hidroeléctricas de bombeo, o reversibles, son la única tecnología extendida para el almacenamiento de grandes cantidades de energía. El hecho de que el hidrógeno pueda almacenarse, lo hace una opción de futuro muy prometedora [8].

El hidrógeno cumple con los requisitos que debe de tener un vector energético. Puede ser obtenido por medio de cualquiera de las fuentes de energía primaria, incluidas las fuentes renovables, requisito imprescindible para poder convertir el sistema energético actual en un sistema menos contaminante. Además es limpio y benigno medioambientalmente, en su combustión no se



producen subproductos nocivos, solo se produce agua y calor, convirtiéndose en un combustible ideal para el transporte [9].

A largo plazo, el hidrógeno se vislumbra como el sustituto perfecto del petróleo como combustible para el transporte gracias a los vehículos con pilas de combustible integradas. En la actualidad, se están empezando a comercializar este tipo de vehículos [10]. Además, los vehículos que funcionen con pilas de combustible serán más eficientes energéticamente que los actuales vehículos basados en motores de combustión interna, manteniendo las mismas prestaciones, y reduciendo de forma drástica las emisiones del sector del transporte [11].

La perspectiva de futuro del hidrógeno en sintonía con el cambio, mencionado en la primera parte de la introducción, que debe producirse en el panorama energético mundial de nuestros días, es la obtención de “hidrógeno renovable”, es decir, hidrógeno producido a partir de fuentes de energía renovable sin emisiones contaminantes a la atmósfera [12, 13].

A la vista de la Figura 5, se observa otra de las grandes ventajas que presenta el hidrógeno, la gran variedad de fuentes disponibles para su producción [14]. Además puede cubrir la demanda de necesidades energéticas para el transporte, el consumo de los edificios y de la industria.

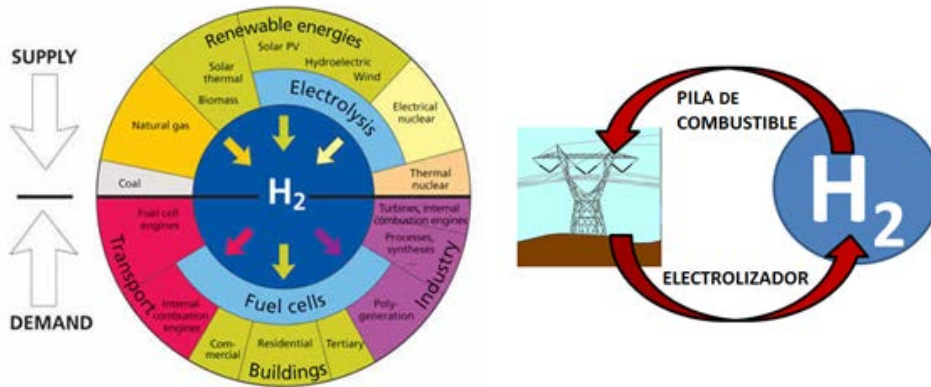


Figura 5. Integración del H<sub>2</sub> en el sistema energético actual.

Adicionalmente, el hidrógeno tiene la gran ventaja de que puede complementarse con el vector energético actual, es decir, con la electricidad. El excedente de electricidad producida se transformaría, por medio de un electrolizador, en hidrógeno que sería almacenado. Este hidrógeno almacenado podría ser de nuevo transformado en electricidad empleando una pila de combustible, o se podría emplear directamente como combustible. Tanto las pilas de combustible como los electrolizadores son, por tanto, dos equipos fundamentales a la hora de trabajar con hidrógeno y

cuentan con la gran ventaja de que son equipos que presentan una eficiencia alta ya que no son máquinas térmicas y están libres de las limitaciones del ciclo de Carnot.

El hidrógeno posee un gran contenido de energía por unidad de masa si lo comparamos con otros combustibles habituales. Pero también posee una muy baja densidad a presión y temperatura ambiente, haciéndolo poco práctico para muchas aplicaciones y convirtiendo su almacenamiento en un problema en estas condiciones.

El almacenamiento de hidrógeno aún presenta algunas dificultades técnicas, sobre todo para el transporte, donde el espacio en los vehículos es muy limitado, haciendo inviables grandes depósitos [15, 16]. Éste es un factor, junto a la escasez de infraestructuras, que está influyendo en que no se esté desarrollando e implementando la economía del hidrógeno en los plazos marcados por la comunidad científica [12]. Algunas de las soluciones para el almacenamiento de hidrógeno son el almacenamiento físico por compresión, la licuefacción y la adsorción química o física en sólidos. Cada opción de almacenamiento cuenta con ventajas y desventajas respecto a las otras, pero hasta el momento no se ha encontrado ningún método que cumpla todos los requisitos que debe tener un buen sistema de almacenamiento: alta eficiencia, un tamaño adecuado, un peso que no sea excesivo, un coste competitivo en el mercado y alta seguridad del sistema exenta del riesgo de accidentes [12].

Actualmente, el hidrógeno se utiliza para numerosas aplicaciones como la producción de amoníaco y fertilizantes (36%), en procesos de refinería para aumentar la calidad del combustible (27%), en la síntesis de metanol (6%), en procesos metalúrgicos (8%) y como combustible aeroespacial (3%), entre otras aplicaciones [9].

## 2.3 Métodos de producción de H<sub>2</sub>

Como ya se ha comentado, el hidrógeno debe producirse a partir de fuentes renovables. Si no fuera así, no se solucionaría el actual problema de contaminación. Pero, puesto que los precios de producción de hidrógeno obtenido mediante fuentes de energía renovables siguen sin ser competitivos, en la actualidad, la mayoría del hidrógeno producido proviene de los combustibles fósiles. A la vista de la Figura 6, se observa que la principal materia prima para la

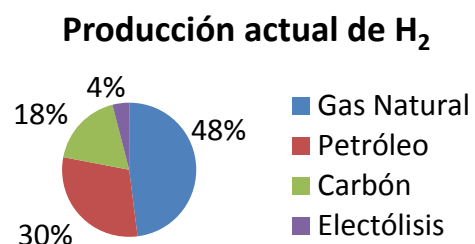


Figura 6. Producción actual de H<sub>2</sub>

producción del hidrógeno en la actualidad es el gas natural. Además, se concluye que, hoy por hoy, el hidrógeno obtenido no es de origen renovable, pues el 96% de la producción total proviene directamente de combustibles fósiles. El resto, un 4%, se obtiene mediante electrolisis, es decir, a partir de electricidad, que posiblemente tampoco tenga un origen renovable [17, 18, 19].

La obtención de hidrogeno a partir de combustibles fósiles es un primer paso hacia el uso del hidrógeno a gran escala, y paulatinamente debe introducirse el hidrógeno de origen renovable [13].

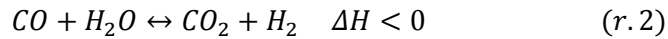
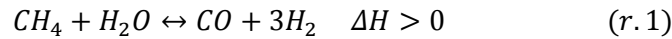
Existen un gran número de métodos para la producción de hidrógeno, es más, el número va incrementándose debido a toda la investigación que existe en torno a este tema [20]. Habitualmente, todos los procesos conocidos para la producción de hidrógeno se agrupan en tres grandes grupos [11]:

- **Métodos termoquímicos:** Consisten en reacciones químicas, que pueden ser de oxidación o no, para la separación del hidrógeno de la materia prima empleada en el proceso y a las que hay que aportar energía para que se produzcan. Algunos de los métodos termoquímicos empleados constituyen tecnologías de producción bien establecidas a nivel industrial, principalmente el reformado de gas natural con vapor de agua, pero también otros como la oxidación parcial, el reformado autotérmico, o incluso el propio proceso Steam-Iron.
- **Métodos electroquímicos:** Se basan en el empleo de una corriente eléctrica para la producción del hidrógeno. Es aquí donde se encuadra la electrolisis, que es la tecnología más limpia para la producción de hidrógeno si la electricidad proviene de una energía renovable, pero esto hace que su precio aumente demasiado. Otro método electroquímico es la producción de hidrógeno de forma fotoelectroquímica, basada en la utilización de la energía derivada de los fotones [21].
- **Métodos biológicos:** El hidrógeno es producido de forma biológica o de forma fotosintética a partir de microorganismos anaeróbicos y fotosintéticos, respectivamente. Para ello hacen uso de materias primas no tóxicas y ricas en carbohidratos. Es una técnica emergente y prometedora que, a escala de laboratorio, presenta altas eficiencias [22].

De todos los métodos conocidos para la producción de hidrógeno en la actualidad, es el reformado de gas natural con vapor de agua el más empleado para la producción comercial de hidrógeno a nivel mundial con mucha diferencia, pues se trata de uno de los métodos más desarrollados y de los pocos verdaderamente rentables económicamente [11, 23].

Los procesos básicos que componen el reformado con vapor de gas natural son la preparación de la materia prima, el reformado con vapor del gas natural (metano) a gas de síntesis (r.1), la conversión

a un gas rico en hidrógeno mediante la reacción de water gas shift , WGS (r.2), que tiene lugar en dos pasos, a alta y a baja temperatura [23], y por último la purificación de la corriente para separar el hidrógeno del resto de componentes que contiene la corriente de proceso. Las temperaturas típicas a las que se lleva este proceso se encuentran entre los 700 y los 1000°C, y la presión varía entre 13 y 30 bar [18]. Las reacciones que componen el proceso son:



El reformado de gas natural con vapor de agua es un proceso catalítico puesto que la reacción de reformado es altamente endotérmica [24], siendo el catalizador un factor determinante del mismo, pues acelera el proceso. Los catalizadores se formulan combinando Ru, Rh, Ir, Ni, Pt y Pd.

Además del alto precio de los catalizadores, y de que se está usando un hidrocarburo para la producción de hidrógeno, lo que supone que no es de origen renovable, otro de los problemas de este proceso es que hay que purificar la corriente de salida del proceso para separar el hidrógeno del resto de compuestos. Esta operación de separación se realiza en las unidades PSA (Pressure Swing Adsorption) con zeolitas y carbones activos, y añade mucho coste al proceso [25].

## 2.4 Proceso Steam-Iron

El proceso Steam-Iron es uno de los métodos más antiguos para la producción industrial de hidrógeno de alta pureza [9]. Fue desarrollado a finales del siglo XIX y principios del siglo XX por pioneros como Messerschmitt [26] y Lane [27], para producir gas rico en hidrógeno a partir de carbón gasificado [28].

Este proceso se basa en la alternancia de ciclos de reducción y oxidación de óxidos metálicos, normalmente óxidos de hierro, para la producción del hidrógeno. Las temperaturas a las que se desarrolla normalmente el proceso varían entre 750°C y 900°C [29]. A continuación se detallan ambas etapas que quedan representadas en la Figura 7:

- **Etapas de reducción:** Esta etapa del proceso es endotérmica. Consiste en la reducción de los óxidos de hierro de mayor a menor grado de oxidación. La reducción se lleva a cabo por medio de una corriente reductora compuesta principalmente de monóxido de carbono, de hidrógeno o de una mezcla de ambos, gas de síntesis. El origen de esta corriente reductora puede ser muy diverso: gas obtenido mediante la gasificación de carbón, de biomasa [30], gas de síntesis obtenido mediante el reformado de hidrocarburos ligeros [13], productos de

la pirolisis del petróleo en las refinerías [31], gas natural [32] y otros muchos que se encuentran en investigación en la actualidad. Los óxidos de hierro son reducidos desde hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hasta wustita ( $\text{FeO}$ ) o hierro metálico ( $\text{Fe}$ ), si el poder reductor de la corriente es suficiente.

- Etapa de oxidación:** Los compuestos reducidos en la etapa anterior son re-oxidados con vapor de agua en exceso, obteniéndose una corriente de hidrógeno y agua. Esta etapa es exotérmica.

La mezcla de vapor de agua e hidrógeno obtenida en la fase de oxidación se separa por medio de una simple condensación del vapor de agua, obteniéndose hidrógeno de altísima pureza (99,99%) [13], lo que hace posible su uso directo en aplicaciones como la pila de combustible.

De este modo, producir hidrógeno por medio del proceso Steam-Iron, tiene como ventaja que no hay que usar reactores WGS, ni realizar operaciones de purificación del hidrógeno obtenido, evitando también el alto coste de unidades como la unidad de PSA y otros costes de proceso que puedan darse aguas abajo.

Además también se reduce el coste del catalizador. Los catalizadores usados en el reformado con vapor de gas natural son muy caros si los comparamos con los óxidos de hierro que se usan en este proceso.

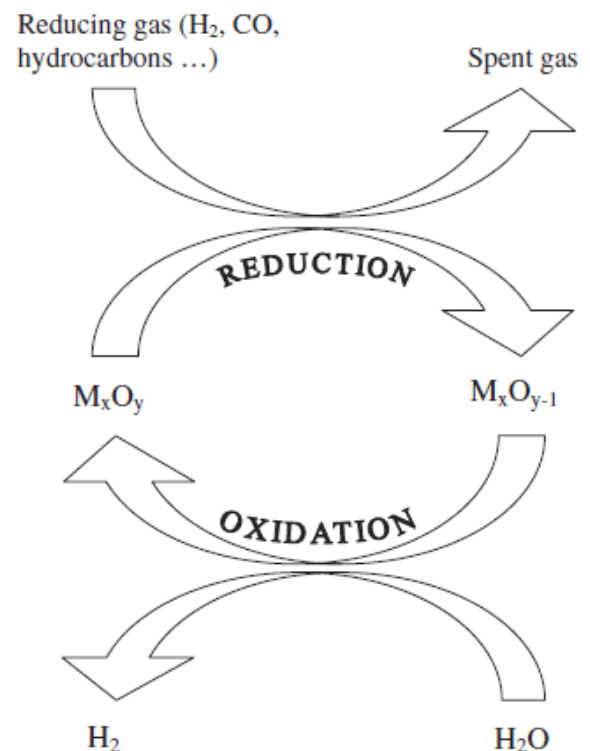


Figura 7. Esquema proceso Steam-Iron

Por último, en cuanto a las emisiones producidas en el proceso diseñado, cabe destacar que en este proyecto, en el que se usa la gasificación de la biomasa para la producción de la corriente reductora, las emisiones de dióxido de carbono emitidas en el proceso durante la reducción, son emisiones fijadas al provenir de la biomasa, y por tanto se puede considerar el hidrógeno producido como hidrógeno renovable, lo que supone una ventaja más frente al reformado de gas natural con vapor de agua.

### 3. OBJETIVOS

El presente trabajo de fin de grado tiene como objetivo final determinar la viabilidad del proceso Steam-Iron usando como corriente reductora la corriente producida en una planta de gasificación de biomasa de chopo. Para ello, previamente, se realiza una revisión bibliográfica del proceso Steam-Iron con el fin de conocer todos los factores que influyen en dicho proceso y cómo afectan al mismo. Una vez conocido al detalle el modo en el que se desarrolla este proceso, se puede afrontar los objetivos principales que tiene este trabajo de fin de grado y que permitirán alcanzar el objetivo final:

- Diseñar una planta a gran escala para la producción continua de hidrógeno basada en el proceso Steam-Iron, y que utilice como corriente de entrada al proceso la corriente final obtenida en una planta de gasificación de biomasa procedente del chopo.
- Durante el diseño, tomar todas las medidas posibles enfocadas a mejorar el proceso. Como por ejemplo, acciones encaminadas a aprovechar al máximo la exergía de las corrientes de la planta, reducir el consumo de servicios externos de frío o calor, reducir el consumo de los equipos o realizar pre-tratamientos para mejorar las condiciones de la corriente reductora, justificando que verdaderamente constituyen mejoras.
- Simular el diseño realizado con el software *Aspen Plus*<sup>®</sup>.
- Realizar una discusión crítica de los resultados obtenidos en las simulaciones para el diseño realizado.
- Identificar aspectos de relevancia y problemas que ayuden a la propuesta de nuevas mejoras para optimizar la planta diseñada.
- Comprobar mediante diferentes simulaciones que las mejoras propuestas sobre el diseño realmente tienen el efecto deseado y estudiar su viabilidad, tanto técnica como económica, para justificar su integración en el proceso diseñado.
- Realizar una estimación de costes de la planta diseñada.
- Comparar la estimación de costes de la planta Steam-Iron con la estimación de costes de una planta que usa la misma corriente de entrada pero que emplea, para la producción de hidrógeno, un proceso basado en la reacción WGS (“Water Gas Shift”) en la que se obtiene una corriente pura de hidrógeno mediante su separación en una unidad PSA (Pressure Swing Adsorption).
- Realizar una propuesta de estudios y trabajos futuros que pueden ayudar a mejorar la planta diseñada justificando su relevancia.

## 4. SOLUCIÓN TÉCNICA Y RESULTADOS.

### 4.1 Introducción

A continuación, se analizan todos los factores que influyen en el proceso Steam-Iron. Además, se justifica por qué se eligen unas opciones u otras, mostrándose qué ventajas y desventajas implican las elecciones realizadas respecto a otras posibilidades.

Por otra parte, se explican las simulaciones realizadas con el software Aspen Plus®, detallando las simplificaciones asumidas y otros aspectos de relevancia. Además, se expone el plano y los resultados obtenidos para la planta diseñada, se justifican los mismos y se proponen mejoras, de las que se estudia su viabilidad y efectividad.

Por último, se realiza un análisis económico de la planta diseñada, calculándose la inversión total así como los costes anuales para su correcto funcionamiento, y se comparan dichos costes con los de una planta de producción de hidrógeno basada en la reacción WGS y la posterior separación del hidrógeno mediante una unidad PSA, que utiliza la misma corriente de entrada que la planta diseñada en este trabajo.

Para entender cada uno de los factores que se tratan en la memoria, se muestra a continuación un esquema, Figura 8, en la que se presenta un reactor durante su fase de reducción y durante su fase de oxidación:

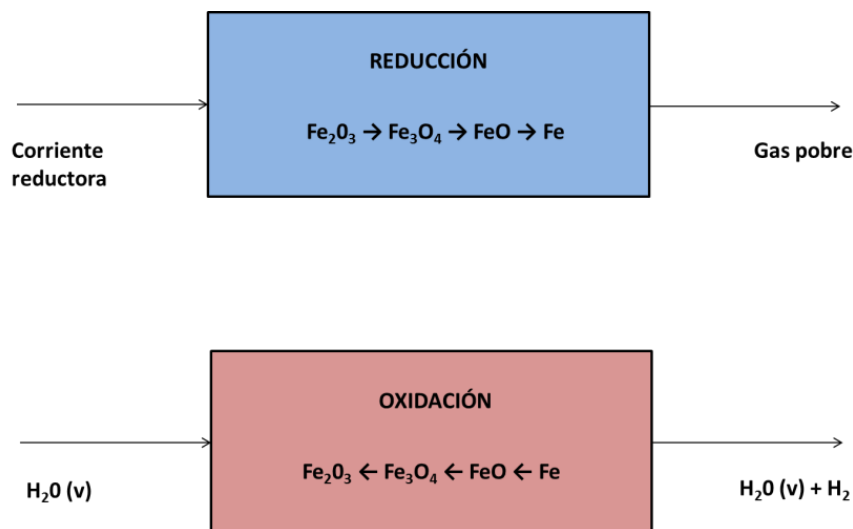


Figura 8. Esquema de un reactor en las fases de reducción y oxidación.

## 4.2 Modo de operación

El proceso Steam-Iron, en función de cómo sea diseñado, puede operar en continuo, que es la opción más usada cuando el objetivo es la producción de hidrógeno, y también puede operar en discontinuo [33]. Cuando el modo de operación es en discontinuo, se suele emplear el proceso Steam-Iron como un sistema de almacenamiento de hidrógeno [34, 35].

- **Modo de operación continuo:** La simultaneidad de las etapas de reducción y oxidación se puede conseguir mediante dos disposiciones diferentes:

- **Reactores de lecho fijo en paralelo:** Mediante un sistema de válvulas adecuado, se hace que se alternen la corriente reductora y la corriente oxidante en cada uno de los reactores, es decir, las etapas de reducción y oxidación. De esta forma, se consigue que, en todo momento, haya uno o varios reactores, en la etapa de oxidación, que es la etapa en la que se produce el hidrógeno, mientras otros están en la etapa de reducción. De modo que, mediante la alternancia de los ciclos redox entre los diferentes reactores, se consigue una producción continua de hidrógeno [30]. Los óxidos de hierro constituyen el lecho fijo de los reactores en este modo de operación.

- **Reactores de lecho fluidizado:** La producción continua de hidrógeno se produce mediante la circulación de sólidos entre dos zonas de reacción separadas. Los sólidos que se encuentran en circulación son los propios óxidos de hierro soportados en partículas. Los óxidos de hierro se reducen u oxidan según en cuál de los dos compartimentos del reactor se encuentran. La continua circulación en el reactor de lecho fluidizado, hace que se den de manera simultánea la reducción y la oxidación, lo que se traduce en una continua producción de hidrógeno [9].

Este método aún no está bien definido, pues existen problemas con el flujo de los óxidos a través del reactor de lecho fluidizado y sólo se ha probado a escala de laboratorio. Actualmente, se está investigando en cómo solucionar dichos problemas y, si se consigue, podría convertirse en un modo de operación interesante puesto que, mediante un sistema de Chemical Looping Combustion, se puede diseñar el proceso de tal forma que el dióxido de carbono emitido quede aislado en una corriente, facilitando su posterior captura [9]. Al no ser aún un sistema lo suficientemente desarrollado, se descarta este método de operación para el diseño de una planta a gran escala como la que se realiza en este trabajo.



Puesto que el objetivo de la planta que se va a diseñar es la producción continua de hidrógeno, el modo de operación que se utilizará en su diseño y durante las simulaciones que se llevarán a cabo, será el modo en continuo. En concreto, se utilizará una disposición de reactores de lecho fijo en paralelo que, alternándose entre sí, permitirán la producción continua de hidrógeno de la planta diseñada.

### 4.3 Corriente reductora

En la actualidad, los estudios de las diferentes corrientes empleadas para la reducción son, junto a los estudios sobre los óxidos metálicos utilizados en el proceso, las dos vertientes de investigación por excelencia sobre el proceso Steam-Iron.

Como ya se ha comentado en la introducción, hay una gran variedad de corrientes que pueden emplearse para la reducción de los óxidos. La elección de una corriente u otra va a definir los parámetros del proceso y las posibles limitaciones del mismo, así como si el hidrógeno obtenido es de origen renovable.

En este trabajo de fin de grado, la corriente reductora es una corriente de gas obtenida mediante la gasificación de biomasa, y sus condiciones de presión y temperatura, así como, su composición y caudal, son los datos de partida que se han recibido y a partir de los cuales se ha realizado todo el diseño de la planta.

En concreto, la corriente reductora, cuyas condiciones, composición y caudal se especifica en el *ANEXO I*, es una corriente resultado de la gasificación indirecta de biomasa procedente del chopo y sometida a varios procesos de purificación. El proceso de gasificación y el tratamiento posterior de la corriente, antes de ser introducida en la planta que será diseñada, se presenta y se describe en el diagrama de bloques del *ANEXO II* [36,37].

Concretamente, dentro de la composición de la corriente obtenida con la gasificación de la biomasa, es el gas de síntesis producido, la mezcla de  $H_2$  y  $CO$ , el que actúa como agente reductor de los óxidos de hierro durante la etapa de reducción.

En la composición de la corriente, se observa que hay un cierto contenido de metano, acetileno, etileno y etano. Estos hidrocarburos ligeros formados en el gasificador, también tienen cierto poder reductor, pero se ha demostrado en diversos artículos sobre el proceso Steam-Iron, que el poder reductor de los hidrocarburos mencionados es prácticamente nulo a la hora de reducir este tipo de

óxidos, y, por ello, a la hora del diseño de este proceso, se considerará que no reaccionan en la etapa de reducción con los óxidos [38].

El uso de una corriente reductora resultado de la gasificación de biomasa tiene la gran ventaja de que el hidrógeno producido durante el proceso Steam-Iron es de origen renovable. Esto se debe a que el dióxido de carbono producido en el proceso está fijado puesto que proviene de biomasa, lo cual convierte el proceso Steam-Iron diseñado en un proceso de producción de hidrógeno renovable. Todo esto tiene una gran importancia en el actual panorama energético que se he comentado en la introducción de este trabajo, y si se concluye que el proceso es viable técnica y económicamente, se puede convertir en la alternativa a la actual producción de hidrógeno basada en el empleo de hidrocarburos, como se mostraba también en la introducción.

La gran desventaja que se presenta al usar el gas obtenido mediante gasificación de biomasa es que las presiones parciales de hidrógeno y monóxido de carbono en la corriente suele ser relativamente baja, por debajo del 50%, lo que implica que las reacciones de reducción y oxidación se darán solo entre las fases de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y la wustita ( $\text{FeO}$ ) como se verá más adelante [39]. Es decir, el poder reductor de la corriente no es suficiente para llegar a la fase del hierro ( $\text{Fe}$ ), y esto se traducirá en una producción menor de hidrógeno.

La abundante presencia de agua en la corriente reductora, que proviene de que la gasificación se lleva a cabo con vapor de agua, supone una gran limitación termodinámica que hará que se reduzca la eficiencia global del proceso [40].

Asimismo, siempre es deseable la menor cantidad de dióxido de carbono en la corriente reductora. Puesto que, como se explicará más adelante, conforme se producen las reacciones de reducción de los óxidos, se consume el hidrógeno y el monóxido de carbono en favor de la formación de vapor de agua y dióxido de carbono, respectivamente. Cuanto mayor sea la concentración inicial de entrada al reactor Steam-Iron de vapor de agua y dióxido de carbono, antes se llegará al equilibrio de las reacciones, y menos cantidad de óxido se podrá llegar a reducir, repercutiendo directamente en la cantidad de hidrógeno producido y en el rendimiento del proceso.

## 4.4 Óxidos de hierro

Como ya se ha insistido, el proceso Steam-Iron es un proceso termoquímico para la producción de hidrógeno que se sustenta en la alternancia de ciclos de oxidación y de reducción de ciertos materiales metálicos. De modo que estos materiales desempeñan un papel fundamental, y la

investigación en la mejora de éstos es uno de los temas alrededor del cual se centran la mayor parte de las investigaciones realizadas en la actualidad sobre dicho proceso.

A lo largo de la historia del proceso Steam-Iron han sido los óxidos de hierro, que se muestran en la Figura 9, los materiales empleados por excelencia en este proceso, de aquí su nombre. Fundamentalmente, han sido seleccionados debido a tres razones: su alta capacidad redox, su alta disponibilidad en la naturaleza y su más que probada viabilidad económica [12, 33].

Otra propiedad a la que hay que prestar suma atención es a la estabilidad de los óxidos. La estabilidad debe de ser alta para que se pueda trabajar durante un gran número de ciclos, sin perder la capacidad redox inicial, y sin tener que recurrir a la continua introducción de óxidos nuevos en el sistema, para mantener una producción de hidrógeno lo más constante posible.

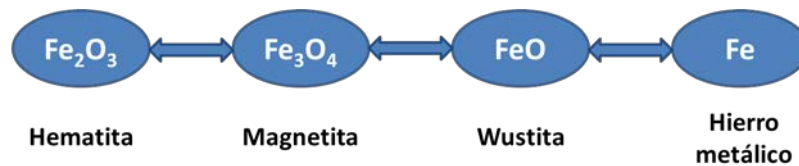


Figura 9. Óxidos de hierro.

Debe mencionarse aquí, que el contenido en oxígeno de la wustita,  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}^1$ , varía según la bibliografía consultada. El rango en el que varía ( $1-y$ ) es de 0.83 a 0.95 pero, comúnmente, se trabaja, por simplificación, suponiendo que es 1 [39]. Por tanto, a lo largo de este trabajo se considerará la wustita como  $\text{FeO}$ , tal y como se muestra en la Figura 9.

El principal problema de estos compuestos es que hay una disminución de la estabilidad del óxido con el número de ciclos redox al que es sometido [33]. Esta disminución continuada de la capacidad redox de los óxidos empleados en el proceso repercute directamente sobre la eficiencia del proceso, pues con el paso de tiempo no se conseguirá reducir ni oxidar las cantidades iniciales de material.

Este problema se presenta principalmente debido a los cambios estructurales que sufre el material como consecuencia de los continuados ciclos redox a los que se somete durante el proceso. Los cambios estructurales que provocan la indeseada disminución en su capacidad redox son la aglomeración y la sinterización de los óxidos empleados [41].

En la actualidad, con objeto de aumentar la estabilidad de los óxidos de hierro con el número de ciclos de trabajo, se está investigando el dopaje de los óxidos de hierro añadiendo materiales para conseguir propiedades nuevas en los óxidos que se han usado habitualmente en este proceso [42].

Hasta ahora, los materiales que se han probado con este fin se han dividido en tres grandes grupos según qué característica añaden o potencian a los óxidos de hierro:

- **Al, Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Mo y Ce:** Previenen la desactivación del óxido con la repetición de ciclos.
- **Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Nb, W, y Re:** Estos aditivos muestran un comportamiento neutral o negativo a la estabilidad cíclica del óxido. En el caso del Co, Ni y Cu, los ensayos realizados hasta el momento muestran mejoras en la descomposición del vapor de agua usado en la etapa de oxidación a temperaturas de trabajo menores a las normalmente usadas.
- **Mg, Ca, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir y Pt:** Aceleran la tasa de oxidación de los óxidos de hierro pero no son capaces de prevenir la desactivación con el paso de los ciclos redox.

En la actualidad, el ensayo con todos estos materiales se está llevando a cabo a escala de laboratorio y no se introducirán a nivel de producción hasta que no se confirme que de verdad muestran mejoras que hagan rentable su adición a los actuales óxidos de hierro usados ya que son materiales caros. También se está estudiando y realizando ensayos para demostrar si es posible obtener un efecto sinérgico mediante la co-adición de aditivos que mejoren propiedades diferentes [33].

Por todo ello, para el diseño de la planta que se realiza en este trabajo, los óxidos metálicos seleccionados son óxidos de hierro sin ningún elemento más en sus composiciones. Debido, básicamente, a que aún no están lo suficientemente desarrollados como para utilizarlos en el diseño de una planta de producción de hidrógeno a una escala mayor que la de laboratorio.

En concreto, se utilizará como masa de contacto, que es el nombre con el que se suele denominar a los óxidos empleados para el desarrollo del proceso Steam-Iron, pellets de esponja de hematita. Esta masa de contacto se encuentra disponible comercialmente y tiene como gran ventaja su gran área superficial, que mejora el contacto con los demás reactivos, y una alta resistencia de sus poros, que retrasa los procesos de sinterización y aglomeración, responsables de la caída de la capacidad redox del material [30, 39].

Hay que tener claro que los óxidos de hierro no actúan como catalizadores del proceso, forman parte de él en calidad de reactivos que se reducirán en la etapa de reducción por medio de la corriente reductora, y reaccionaran con el vapor de agua en la etapa de oxidación para producir el hidrógeno.

Por último, en la simulación se supondrá que no se produce una caída de la capacidad redox de los óxidos empleados en el proceso puesto que dificultaría en exceso la simulación realizada. El hecho de que existe tal degradación se tendrá en cuenta programando una reposición de los óxidos empleados cada 4 meses por una nueva partida de masa de contacto fresca [40].

## 4.5 Corriente oxidante.

La corriente oxidante que reacciona con los óxidos de hierro reducidos tras la etapa de reducción es una corriente pura de vapor de agua. Para asegurar que la reacción se completa de manera correcta y mejorar el contacto con los óxidos reducidos que se encuentran en el reactor, el vapor de agua introducido durante la etapa de oxidación se encuentra en exceso.

De este modo, se asegura que siempre sean los óxidos de hierro reducidos el reactivo limitante de la etapa de oxidación, o lo que es lo mismo, que el aprovechamiento de la masa de contacto va a ser total y reaccionará de forma que se produzca la mayor cantidad de hidrógeno posible a la salida de la etapa de oxidación del proceso.

La utilización de vapor de agua como corriente oxidante tiene la gran ventaja de que a la salida del proceso de oxidación se obtiene una corriente en la que están mezclados el hidrógeno producido con el vapor de agua que no ha reaccionado. El vapor de agua se puede separar de dicha corriente por condensación, obteniéndose una corriente de hidrógeno puro, que no es necesario que sea sometida a procesos de purificación [9, 38]. Esto supone uno de las grandes ventajas del proceso Steam-Iron ya que el hidrógeno producido puede ser empleado directamente en pilas de combustible sin que se corra riesgo de envenenamiento, con compuestos como el monóxido de carbono [38].

Para ello hay que asegurar que la corriente de vapor de agua que entra en el reactor es una corriente libre de impurezas, es decir, que no se encuentre contaminada por ningún tipo de compuesto que pueda suponer un problema a la hora de suministrar el hidrógeno producido a la pila de combustible o a otra aplicación que se le pueda dar.

En cambio, también tiene una desventaja. Como se ha comentado, la masa de contacto utilizada son pellets de esponja de hematita. El uso de vapor de agua para la oxidación de los óxidos reducidos limita el proceso. Puesto que no es posible re-oxidar hasta hematita con el uso de vapor de agua. Para conseguir esta oxidación debe utilizarse una corriente de oxígeno puro u aire [9]. De modo que en el proceso diseñado, en el primer ciclo se tendrá una reducción desde hematita hasta wustita, y desde esa primera reducción el proceso alternará las reacciones de oxidación y reducción entre las fases de la magnetita y la wustita ya que, como se ha visto, tampoco es posible reducir hasta hierro con una corriente reductora producto de la gasificación de biomasa.

## 4.6 Reacciones y termodinámica del proceso Steam-Iron.

### 4.6.1 Temperatura y presión del proceso

Como ya se ha comentado anteriormente, uno de los problemas del proceso Steam-Iron es la degradación de la masa de contacto a lo largo de los ciclos redox a los que se somete. Aunque en la simulación de la planta diseñada, no se va a tener en cuenta dicha degradación, pues se asumirá que la conversión de los óxidos de hierro se mantiene constante con el número de ciclos, se debe tener en cuenta que la elección de la temperatura y la presión de trabajo de la planta diseñada repercutirá directamente sobre la degradación de la masa de contacto empleada en el proceso y en la producción de la planta diseñada. Además, la temperatura a la que se desarrollará el proceso también influirá directamente sobre cómo van a producirse las reacciones.

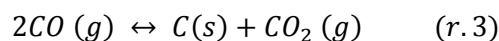
Se conoce como intervalo de máxima conversión al tiempo que es capaz de mantener la masa de contacto empleada la máxima producción de hidrógeno de la planta. Este intervalo de máxima producción aumenta con la temperatura a la que se produce el proceso. Esto se debe al aumento de los niveles de conversión de los óxidos de hierro.

Por otro lado, un aumento desmedido de la temperatura tiene una gran desventaja y es que favorece los procesos de aglomeración y sinterización de la masa de contacto empleada en el proceso, es decir, contribuye a la pérdida de estabilidad cíclica de la masa de contacto [41].

Es por ello que hay que encontrar un punto óptimo de temperatura que aumente el intervalo de máxima conversión sin que se corra el riesgo de favorecer los cambios estructurales de los óxidos de hierro empleados.

En la introducción de este trabajo se establece que el rango de temperaturas habitual para el proceso Steam-Iron se comprende entre 750 y 900°C. La temperatura de trabajo del proceso Steam-Iron diseñado será de 800°C, que es la temperatura más empleada en toda la bibliografía consultada ya que no es lo suficientemente alta como para acelerar los procesos de aglomeración y sinterización de los óxidos de hierro, y además presenta un intervalo de máxima conversión adecuado [13, 39, 40].

Otra razón para justificar la elección de esta temperatura de trabajo es la presencia de monóxido de carbono en la corriente reductora. Este hecho implica que se deba trabajar a alta temperatura, por encima de 700°C [39], en la etapa de reducción para evitar, o minimizar lo máximo posible, la formación de carbón y su deposición sobre la masa de contacto debido a la reacción de Boudouard [33]:



Esta reacción se ve favorecida cuanto menor es la temperatura y hay que evitar que se produzca porque la deposición de carbón sobre la masa de contacto tendría como consecuencia una gran disminución en las conversiones de las reacciones de reducción y oxidación del proceso Steam-Iron.

Con una temperatura de 800°C, se reduce drásticamente la aparición de esta reacción en el proceso tal y como se desprende de la curva de Boudouard, Figura 10. Esta curva facilita las proporciones teóricas de CO y CO<sub>2</sub> que pueden existir en equilibrio según la temperatura de trabajo:

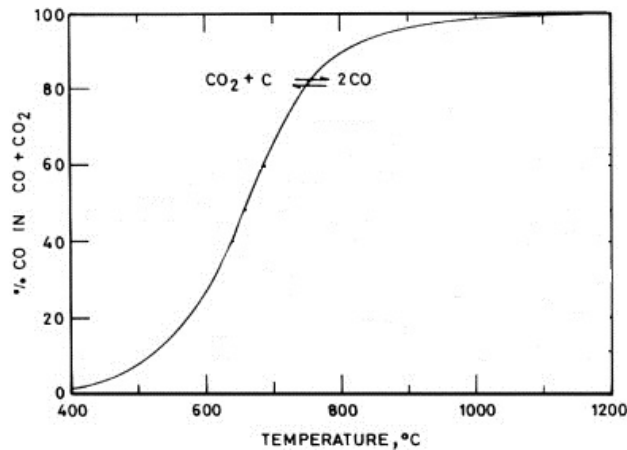


Figura 10. Curva de Boudouard

La curva de Boudouard indica que cuando se somete a una reducción un material metálico, como en este caso los óxidos de hierro, se producirá monóxido de carbono a altas temperaturas. En cambio si la reducción se da a bajas temperaturas, lo que se produce es una deposición de carbón y la producción de dióxido de carbono [43, 44].

Por tanto, se evita que la reacción de Boudouard se vea desplazada hacia la formación de carbón y dióxido de carbono, cuando se incrementa la temperatura y también cuando se disminuye la presión y a medida que disminuye la relación CO/CO<sub>2</sub>, es decir, a medida que avanza la etapa de reducción del proceso Steam-Iron, lo que asegura que la indeseada formación de carbono no se produzca prácticamente en los reactores de la planta.

Por todo ello, a la hora de realizar la simulación, se toma como simplificación que esta reacción no se produce en el proceso diseñado. Como se ha visto, es una suposición totalmente válida puesto que en la realidad, con las precauciones tomadas a la hora de elegir la temperatura y la presión del proceso, no se dará la reacción de Boudouard hacia la formación de carbón y CO<sub>2</sub>.

En cuanto a la elección de la presión de trabajo de los reactores, se acaba de comentar que se evita la formación de depósitos de carbón en el reactor conforme disminuimos la presión del proceso.

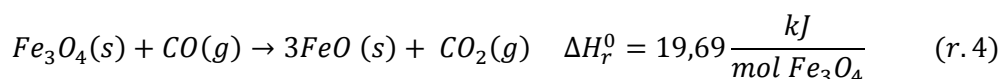
Los estudios de bibliografía muestran que un cambio en la presión de trabajo no se traduce en un cambio en los equilibrios entre el CO/CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Algo lógico, pues como se verá en el apartado de reacciones, las reacciones de oxidación y reducción entre la magnetita y la wustita, son reacciones equimolares [29].

Por ello, y para no favorecer la formación de depósitos de carbón en los reactores mediante la reacción de Boudouard, se llega a la conclusión de que cuanto menor sea la presión de trabajo en los reactores mejor afectará al proceso. Pero hay que tener en cuenta las pérdidas de carga que sufre todo fluido al atravesar las conducciones y los equipos de una planta. En la bibliografía [40], a escala de laboratorio, se usan presiones ligeramente superiores a la atmosférica porque son diseños muy pequeños en los cuales las pérdidas de carga son poco significativas. En cambio, en el diseño de una planta como ésta hay que tener en cuenta las pérdidas de carga que existen a lo largo de la planta. Para conseguir superar dichas pérdidas de carga se deben de introducir los pertinentes compresores y bombas como se verá en el diseño final, y por esta razón hasta que no se termine el diseño de toda la planta no es posible conocer la presión de trabajo exacta de los reactores. En cualquier caso, el diseño se ha realizado con la vista puesta en intentar que la presión de trabajo en los reactores sea la mínima posible para no favorecer la formación de carbón.

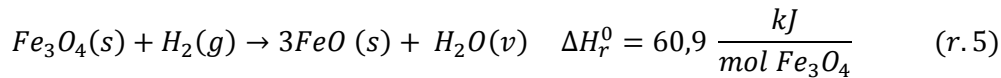
#### 4.6.2 Reacciones del proceso Steam-Iron.

En este apartado se define cómo se producen las reacciones que componen el proceso Steam-Iron. Las reacciones del proceso tendrán lugar en los reactores de lecho fijo, en los cuales se tendrá la masa de contacto. En función del estado de oxidación de la masa de contacto y de la corriente que se introduzca en el reactor, se llevará a cabo la etapa de reducción, o bien, la etapa de oxidación. La reducción tendrá lugar cuando la masa de contacto se encuentre en la fase de la magnetita y la corriente que se introduzca en el reactor sea el gas reductor obtenido mediante la gasificación de biomasa. Una vez reducida la masa de contacto, se obtiene la wustita. En ese momento, mediante los sistemas de válvulas adecuados y sus pertinentes sistemas de control, se introduce el vapor de agua en exceso, dándose la etapa de oxidación. El vapor de agua reacciona con la wustita obteniéndose una mezcla de hidrógeno con el vapor de agua que no reacciona. Además la wustita se re-oxida, retornando al estado inicial, es decir, a la fase de la magnetita.

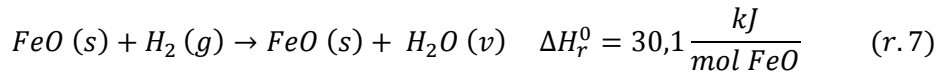
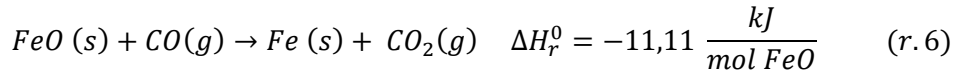
La etapa de reducción es endotérmica y en ella participan como agentes reductores el monóxido de carbono y el hidrógeno que se encuentra en la corriente reductora:





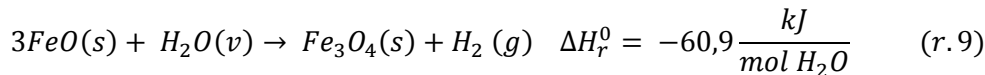
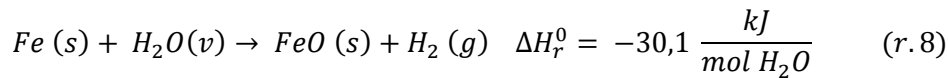


Si el poder reductor de la corriente fuera suficiente como para reducir la wustita hasta hierro, las reacciones que se producirían simultáneamente serían las siguientes:



Pero, como ya se ha comentado, cuando la corriente reductora empleada en el proceso es una corriente producto de la gasificación de biomasa, el poder reductor de la corriente no es suficiente para que se produzca la reducción hasta hierro [30], y por tanto no se dan las Reacciones 6 y 7.

Por otro lado, la etapa de oxidación es exotérmica. Si la corriente reductora fuera capaz de reducir hasta hierro en la etapa de reducción, se daría la Reacción 8 durante la etapa de oxidación, y la wustita formada reaccionaría, de forma simultánea, tal y como se indica en la Reacción 9. En el caso objeto de este trabajo, la Reacción 8 no tiene lugar pues no se llega a la fase del hierro, y directamente la reacción que tendrá lugar en la etapa de oxidación será la Reacción 9:



Las entalpías estándar de todas estas reacciones se han calculado a partir de la diferencia entre las entalpías estándar de formación de los productos y los reactivos que intervienen en las mismas, a partir de los datos que se muestran en la Tabla 1:

**Ecuación 1. Entalpía estándar de reacción.**

$$\Delta H_r^0 = \sum H_f^0(\text{productos}) - \sum H_f^0(\text{reactivos})$$

**Tabla 1. Entalpías de formación estándar.**

Compuesto	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	FeO(s)	Fe(s)	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(v)
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> (kJ/mol)	-1118,4	-271,9	0	-110,5	-393,51	0	-241,8

A la vista de las tres reacciones que componen el proceso, las Reacciones 4, 5 y 9, se puede anticipar que el proceso en global será exotérmico. Esto se debe a que la Reacciones 5 y 9 se tratan de la

misma reacción pero en sentidos contrarios, y por tanto, el calor aportado para que se produzca la reacción endotérmica se contrarresta con el calor liberado en la etapa de oxidación al oxidar la parte de FeO producido por la Reacción 5.

De modo que, para que el proceso en global fuera endotérmico, el calor de reacción de la Reacción 4 tendría que ser mayor en valor absoluto que los 60,9 kJ que van a liberarse en la etapa de oxidación. Como puede observarse, esto no es así, ya que para producir tres moles de FeO, según la Reacción 4, hay que aportar 19,69kJ y, posteriormente, esos tres moles producidos de FeO, liberarán 60,9kJ al reaccionar con el vapor de agua en la etapa de oxidación (Reacción 9).

Por otro lado, a la hora de definir hasta qué punto se producen las reacciones anteriormente descritas, es fundamental utilizar la información que se recoge en el llamado diagrama Baur-Glaessner, Figura 11 [38]. Se trata de un diagrama de los estados de oxidación en los que puede encontrarse el hierro; hierro (sin oxidación), wustita y magnetita, en función de la temperatura de reacción y de las concentraciones en equilibrio del dióxido de carbono o del monóxido de carbono en el equilibrio CO-CO<sub>2</sub> y del agua o del hidrógeno en el equilibrio entre ambos, H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>.

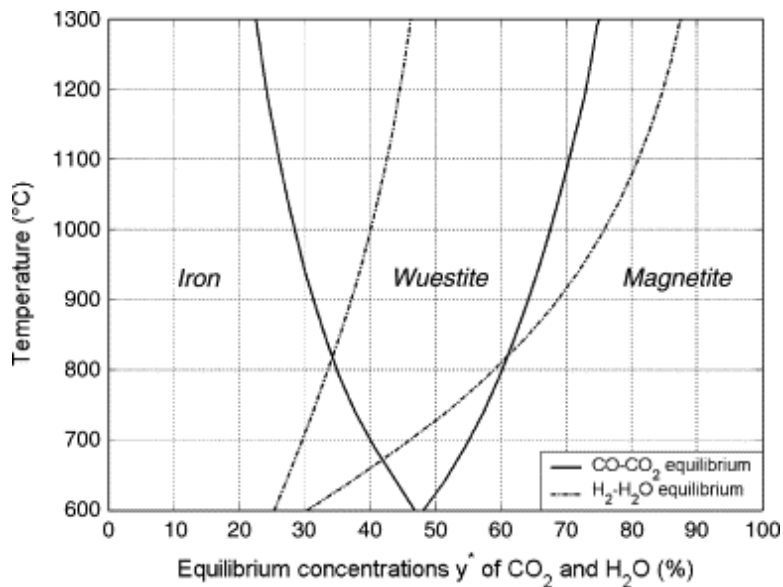


Figura 11. Diagrama Baur-Glaessner

En concreto, en el diagrama expuesto anteriormente, se muestra el equilibrio entre los diferentes estados de oxidación del hierro delimitados por el equilibrio vapor de agua – hidrógeno, en línea discontinua, y por equilibrio dióxido de carbono – monóxido de carbono, representado en línea continua, de aquí en adelante, equilibrio H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> y equilibrio CO<sub>2</sub>-CO, respectivamente.

Las dos líneas más desplazadas a la izquierda muestran el equilibrio entre las fases del hierro y la wustita. Mientras que las dos líneas que se encuentran en la parte derecha del diagrama Baur-Glaessner delimitan el equilibrio entre las fases de la wustita y la magnetita.

A continuación, se definen las concentraciones en equilibrio ( $y_i^*$ ) para cada uno de los cuatro compuestos "i" que intervienen en las reacciones de este proceso. Para el equilibrio H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> se tiene:

**Ecuación 2. Concentraciones de vapor de agua e hidrógeno en el equilibrio H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>.**

$$y_{H_2O}^* = \frac{y_{H_2O}}{y_{H_2O} + y_{H_2}} \qquad y_{H_2}^* = \frac{y_{H_2}}{y_{H_2O} + y_{H_2}}$$

Mientras que para el equilibrio entre el monóxido y el dióxido de carbono se tiene:

**Ecuación 3. Concentraciones de monóxido y dióxido de carbono en el equilibrio CO<sub>2</sub>-CO**

$$y_{CO_2}^* = \frac{y_{CO_2}}{y_{CO} + y_{CO_2}} \qquad y_{CO}^* = \frac{y_{CO}}{y_{CO} + y_{CO_2}}$$

Donde  $y_i$ , representa la fracción molar del compuesto "i" en la corriente. En ambos casos, la suma de las dos concentraciones en equilibrio de los dos componentes debe de ser igual a 1.

Como ya se ha especificado en el apartado anterior, la temperatura de diseño del proceso es de 800°C. Al trazar la horizontal correspondiente a esta temperatura se obtienen las concentraciones en equilibrio del dióxido de carbono y del vapor de agua entre las fases del hierro y la wustita, y también entre las fases de la wustita y la magnetita. Estos valores van a ser lo que marquen hasta qué punto se van a producir la reacciones implicadas, puesto que al alcanzarse esos valores se llegará al equilibrio CO<sub>2</sub>-CO y al equilibrio H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> y las reacciones llegarán a su fin.

En la Tabla 2 se resumen las concentraciones de cada componente en el equilibrio que marcan las fronteras entre las fases hierro-wustita y wustita-magnetita. Como puede observarse directamente sobre el diagrama Baur-Glaessner, a la temperatura de 800°C no se puede dar la reacción de reducción directa desde la magnetita hasta el hierro metálico, ni por el contrario la oxidación directa desde el hierro metálico hasta la magnetita. Estas reacciones sólo podrían darse a temperaturas de trabajo inferiores a 600°C [39], temperaturas fuera del rango de trabajo del proceso Steam-Iron. Por ello, dichas reacciones no se incluyeron anteriormente.

Tabla 2. Concentraciones en el equilibrio de los compuestos en las fronteras de los óxidos de hierro

Frontera	Equilibrio CO-CO <sub>2</sub>		Equilibrio H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	
	$y_{CO_2}^*$	$y_{CO}^*$	$y_{H_2O}^*$	$y_{H_2}^*$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -FeO	0,603	0,397	0,591	0,409
FeO-Fe	0,349	0,651	0,336	0,664

**Etapa de reducción:**

Por tanto, la **etapa de reducción** se va a producir conforme se describe a continuación, Figura 12:

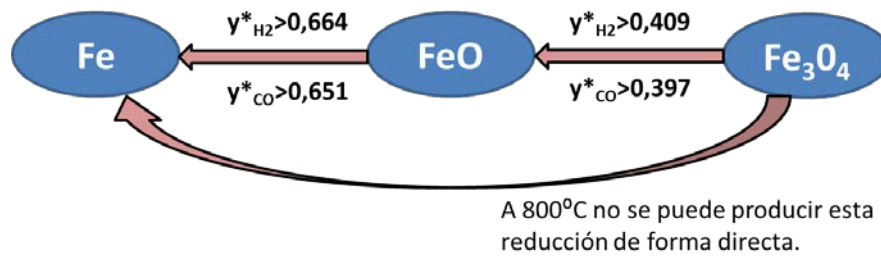


Figura 12. Esquema de la etapa de reducción.

Durante la reducción, la corriente obtenida mediante la gasificación de biomasa se introduce en el reactor. El gas de síntesis que contiene esta corriente reductora reaccionará con la masa de contacto que se encuentra en el reactor de lecho fijo, es decir, con la magnetita.

En el momento inicial de entrada a los reactores, antes de que comiencen a producirse las reacciones de reducción, se tendrán una concentración inicial de hidrógeno en el equilibrio H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>,  $y_{H_2}^*(inicial)$ , y una concentración inicial de monóxido de carbono en el equilibrio CO<sub>2</sub>-CO,  $y_{CO}^*(inicial)$ .

Puesto que al inicio de la etapa de reducción, la masa de contacto se encuentra en la fase de la magnetita, las reacciones que tienen lugar en primer lugar son las Reacciones 4 y 5. Dichas reacciones tendrán lugar si se cumple que no se encuentran en las condiciones de equilibrio que marca el diagrama Baur-Glaessner:

-La Reacción 4 comenzará siempre y cuando se cumpla que:  $y_{CO}^*(inicial) > 0,397$ . O visto de manera inversa, si se observa la concentración inicial del CO<sub>2</sub> en el equilibrio, se tiene que cumplir que:  $y_{CO_2}^*(inicial) < 0,603$ .

-La Reacción 5 comenzará siempre y cuando se cumpla que:  $y_{H_2}^*(inicial) > 0,409$  o del mismo modo cuando se cumpla que:  $y_{H_2O}^*(inicial) < 0,591$ .

A medida que estas dos reacciones avanzan, se producirá un aumento en las fracciones molares de  $CO_2$  y  $H_2O$  en la corriente reductora ( $y_{CO_2}$  y  $y_{H_2O}$ ), pues estos dos compuestos son, respectivamente, productos de las Reacciones 4 y 5.

Pero además, de forma simultánea, se están consumiendo los reactivos de estas reacciones, el  $CO$  y el  $H_2$ , lo que se traduce en una disminución de las fracciones molares de estos dos compuestos en la corriente ( $y_{CO}$  y  $y_{H_2}$ ).

Estos dos sucesos simultáneos verifican, tal y como se desprende de las Ecuaciones 2 y 3, que conforme dichas reacciones se estén produciendo, las concentraciones en equilibrio de hidrógeno y monóxido de carbono están disminuyendo. Esta disminución tendrá lugar hasta que se alcancen las concentraciones en equilibrio de hidrógeno y monóxido de carbono que marcan la frontera entre las fases de la magnetita y la wustita a la temperatura de  $800^\circ C$  en este caso. Al alcanzarse estos valores, Tabla 2, las Reacciones 4 y 5 alcanzarán el equilibrio, y por tanto, se llegará al fin de las mismas.

Para poder conseguir la reducción de la wustita obtenida hasta hierro, la corriente reductora debería cumplir con los requisitos de las Reacciones 6 ( $y_{CO}^* > 0,651$ ) y 7 ( $y_{H_2}^* > 0,664$ ) una vez se empieza a producir la wustita, la reducción a hierro se comenzaría a producir de manera simultánea con la reducción de magnetita a wustita. En ambos casos, estas reacciones llegarían a su fin cuando se alcanzaran sus respectivos límites. Pero, como se ha concluido, en la planta diseñada en este trabajo no se tiene el suficiente potencial reductor como para reducir hasta hierro. Por ello, solo se producirá la reducción hasta la wustita. Es decir, la etapa de reducción acabará cuando se alcance los valores límites:  $y_{CO}^* = 0,397$  y  $y_{H_2}^* = 0,409$ .

Por todo ello, es importante eliminar la máxima cantidad de vapor de agua de la corriente reductora antes de su entrada al reactor. Debido a que, siguiendo el razonamiento anterior y el fundamento del diagrama Baur-Glaessner, cuanto menor sea la fracción molar inicial de vapor de agua en la corriente, más tardará la reacción en alcanzar el equilibrio  $H_2O-H_2$ , y como resultado se obtendrá, una mayor cantidad de wustita en el reactor, que a su vez supondrá un aumento de la producción final de hidrógeno en la planta. Siguiendo el mismo razonamiento, sería interesante reducir el dióxido de carbono de la corriente reductora antes de introducirse en el reactor.

**Etapa de oxidación:**

Una vez finalizada la etapa de reducción en el reactor, se comienza con la **etapa de oxidación**, Figura 13. Para ello, mediante el sistema de válvulas que se encuentra a la entrada de cada reactor, se finaliza la entrada de la corriente reductora en el mismo, y se comienza con la entrada de la corriente de vapor de agua. El vapor de agua en exceso reaccionará con la wustita formada en el reactor durante la etapa de reducción, para dar lugar a una corriente de hidrógeno mezclado con el exceso de vapor de agua que no reacciona.

Hay que mencionar que, aunque no es el caso, si se llegará a obtener hierro durante la reducción, en la oxidación primero se oxidaría a wustita siguiendo la Reacción 8, para que a continuación la wustita se oxide hasta la fase de la magnetita, tal y como se especifica en la Reacción 9. En este caso, al poder solo reducir hasta wustita, en la etapa de oxidación se producirá directamente la Reacción 9.

Para asegurar que se produce la re-oxidación total de los óxidos reducidos hasta la magnetita, de nuevo se ha de observar el diagrama de Baur-Glaessner para obtener los requisitos de concentración en el equilibrio que se han de cumplir en todo momento para que las reacciones de oxidación tengan lugar:

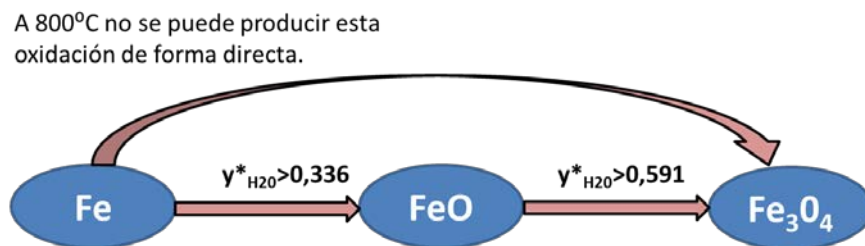


Figura 13. Esquema de la etapa de oxidación.

Para lograr la oxidación total de wustita a magnetita la cantidad de vapor de agua introducida en cada reactor debe de ser tal que a la salida de la etapa de oxidación se cumpla que:  $y^*_{H_2O} = 0,591$ .

Conforme avance la Reacción 9, se consumirá el vapor de agua, de forma que disminuye la fracción molar de vapor de agua,  $y_{H_2O}$ , que inicialmente es 1, pues la corriente que entra es de vapor de agua puro. Además, según dicha reacción, se produce el hidrógeno, de modo que la fracción molar de hidrógeno en la corriente,  $y_{H_2}$ , que inicialmente es 0, empieza a aumentar conforme avanza la reacción. Todo ello se traduce en que la concentración en equilibrio de vapor de agua disminuye según se produzca la Reacción 9, que concluirá cuando alcance el valor de 0,591.

Se concluye que debe introducirse vapor de agua suficiente a la entrada de los reactores durante la etapa de oxidación, como para asegurar que el valor de concentración de vapor de agua en el

equilibrio  $H_2O-H_2$  no es ningún momento inferior a 0,591. Además, sobre esa cantidad se añade un exceso del 10% para asegurar que se produce la re-oxidación total de wustita sin ningún problema.

Mencionar que en el caso de la oxidación, como la corriente de proceso, solo se compone de dos compuestos, el vapor de agua y el hidrógeno que se va a producir, coinciden las fracciones molares de estos compuestos en la corriente con la concentración en el equilibrio  $H_2O-H_2$ .

#### 4.6.3 Velocidad de reacción

El presente trabajo de fin de grado no tiene como objetivo el estudio de la cinética de las reacciones que componen el proceso Steam-Iron diseñado. Aun así, es totalmente indispensable conocer la relación de velocidades existentes entre la etapa de oxidación y la etapa de reducción. Sin conocer dicha relación, sería imposible emprender el diseño adecuado de la planta y más aún conseguir una producción continua de hidrógeno.

La temperatura influye directamente en las velocidades de las reacciones, pues la constante de velocidad de una reacción depende de la temperatura a la que se produzca la reacción. Por ello, según la temperatura de las reacciones para la que se diseñe el proceso, cambiarán las velocidades de las reacciones de reducción y de oxidación, y con ello, la relación de velocidades entre las etapas de reducción y oxidación, ya que no tienen por qué cambiar del mismo modo.

Concretamente, para la temperatura seleccionada de  $800^{\circ}C$ , la velocidad de reacción de la etapa de oxidación es el doble que la velocidad de reacción de la etapa de reducción [30]. Se define una duración de diez minutos para la etapa de oxidación en cada reactor, mientras que la oxidación se lleva a cabo en veinte minutos. Este dato resulta vital a la hora de diseñar la disposición de los reactores de la planta debido a que habrá que diseñar la planta de forma que, en todo momento, existan el doble de reactores en la etapa de reducción que de reactores en la etapa de oxidación para conseguir una producción continua de hidrógeno.

### 4.7 Simulación y resultados

El diseño y la simulación de la planta que se presenta a continuación ha sido realizado con el software *Aspen Plus*<sup>®</sup>. Se han de tener en cuenta las simplificaciones y consideraciones que se han tomado a la hora de realizar el diseño y las distintas simulaciones. Todas ellas se han justificado en los apartados anteriores. A continuación, se mencionan de forma resumida:

- La producción de hidrógeno de esta planta es continua. Para ello, se usa una disposición de reactores de lecho fijo en paralelo.

- La masa de contacto de dichos reactores son pellets de esponja de hematita. Pero, puesto que no es posible re-oxidar con vapor de agua a hematita, en el primer ciclo habría una reducción desde hematita a wustita, y tras esa primera reducción, los ciclos redox se producirán entre la magnetita y la wustita. En la simulación, directamente se asume que los ciclos redox se producen entre estos dos óxidos de hierro. Es decir, no se tiene en cuenta ese primer ciclo de reducción desde hematita, y se realiza el diseño suponiendo que la masa de contacto inicial en los reactores es magnetita.
- Se asume que la reducción de la magnetita se lleva a cabo en paralelo y simultáneamente por el CO (r.4) y el H<sub>2</sub> (r.5) que lleva la corriente reductora hasta que se alcanza el equilibrio determinado por el diagrama Baur-Glaessner, y que solo se produce la reducción hasta la wustita. El resto de componentes de la corriente reductora no reaccionan.
- No tiene lugar la reacción de Boudouard.
- La masa de contacto es estable con el número de ciclos. Es decir, se asume que no se produce una reducción en su capacidad redox con el número de ciclos, y que por tanto, la producción de hidrógeno será constante.
- La corriente oxidante es una corriente cuya composición es, en su totalidad, vapor de agua.
- Se supone que el proceso Steam-Iron es isotermo. Es decir, los reactores se mantendrán a la temperatura constante de 800°C. Para ello, se deberá aportar energía durante la etapa de reducción, que es endotérmica, y extraer calor del reactor durante la etapa de oxidación, que es exotérmica.
- En la simulación, se utiliza un único reactor en reducción, que representa el conjunto de reactores en esta etapa, en el que entra la totalidad de la corriente reductora. Los óxidos reducidos se re-oxidan a continuación, en otro único reactor en oxidación, que se encuentra en serie, y representa el conjunto de reactores en esta etapa. De esta forma, se obtiene la producción de la planta y el resto de caudales de cada corriente y sus datos. Sabiendo la cantidad de óxidos necesarios, se diseña, como se mostrará más adelante, el conjunto de reactores en paralelo, teniendo en cuenta que, a 800°C, la velocidad de la etapa de oxidación es el doble que la de reducción.
- En la simulación final de la planta se tendrán en cuenta las pérdidas de carga que se produzcan en los equipos y se supondrá que no hay pérdida de carga en las conducciones entre los mismos.
- Se tiene como condición que a la mínima temperatura que se puede enfriar una corriente de la planta con el servicio de agua de refrigeración es de 35°C. El agua de refrigeración entra siempre a 25°C y sale a 40°C, lo que varía es la cantidad de agua de refrigeración empleada.



- En los casos en los que sea necesario enfriar corrientes a una temperatura menor de 60°C, es decir, cuando la diferencia de temperaturas de salida entre la corriente que se quiera enfriar y la corriente de agua de refrigeración sea menor a 20°C, los intercambiadores diseñados serán de doble carcasa. De este modo, el cruce de temperaturas que puede darse en estos intercambiadores es real. A la hora de calcular el coste de estos equipos se calcularán como el resto de intercambiadores, y se multiplicará el coste obtenido por un factor de corrección de 2 para reflejar el sobrecoste que implica un intercambiador de doble carcasa.
- Todos los intercambiadores de calor nombrados como “INT-X”, donde “X” es el número del intercambiador, excepto los intercambiadores “INT-2” e “INT-7” que sirven para enfriar con agua de refrigeración, y los dos generadores de vapor “GEN-AP” y “GEN-MP”, han sido diseñados para que se cumpla que como mínimo la diferencia de temperaturas entre las corriente de salida del intercambiador sean de 20°C. De este modo, se asegura que los intercambiadores que se están empleando no tienen un área de intercambio de calor desmedida y que son intercambiadores realistas.

#### 4.7.1 Tratamiento de la corriente reductora.

De acuerdo a lo comentado anteriormente, el problema de las corrientes reductoras con su origen en la gasificación de biomasa, es la alta cantidad de vapor de agua en su composición ya que solo un 5% de vapor de agua impide la completa reducción de los óxidos [45]. En este caso, la fracción molar de vapor de agua a la entrada es del 37,6%. Esto supone un gran problema para el proceso puesto que si, directamente, se introdujera esta corriente en el reactor en la etapa de reducción, se tendría la siguiente concentración inicial de hidrógeno en el equilibrio H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>:

$$y_{H_2}^*(inicial) = \frac{y_{H_2}}{y_{H_2O} + y_{H_2}} = \frac{0,298}{0,376 + 0,298} = 0,442 \approx 0,409$$

Con esta concentración inicial de equilibrio del hidrógeno se llega a producir la Reacción de reducción 6. Pero, debido a que dicho valor se encuentra muy próximo al valor límite para que se produzca dicha reacción ( $y_{H_2}^* = 0,409$ ), la reacción terminaría de manera muy rápida. Puesto que, conforme avance la Reacción 6, se produce un aumento de la fracción molar de vapor de agua a costa de una disminución de la fracción molar de hidrógeno, lo que concluye en que rápidamente se alcanzará el valor que marca el equilibrio y la Reacción de reducción 5 llegará a su fin habiendo reducido muy poca magnetita a wustita y disminuyendo el hidrógeno producido en la planta.

Como consecuencia de ello, y para maximizar la producción de hidrógeno, en este trabajo, se apuesta por eliminar todo el vapor de agua posible de la corriente reductora antes de entrar a la

etapa de reducción, con el objetivo de aumentar al máximo posible la concentración inicial en el equilibrio del hidrógeno.

El hecho de diseñar un pre-tratamiento de la corriente reductora que tiene como fin aumentar  $y_{H_2}^*$  (*inicial*), supone una evidente y novedosa medida de mejora para el proceso Steam-Iron como se demostrará a la vista de los resultados.

Por otro lado, también ocurre algo parecido para el contenido en dióxido de carbono de esta corriente, que es cercano al 15% molar. Se tiene que  $y_{CO}^*$  (*inicial*) = 0,463  $\approx$  0,397. Pero, en este caso, no se puede tomar ninguna medida al respecto porque no existe un método eficiente y económico para la captura del CO<sub>2</sub> de la corriente reductora. Aunque como se verá, con la condensación del vapor de agua, una pequeña fracción de CO<sub>2</sub> queda disuelta en el agua condensada, y  $y_{CO}^*$  (*inicial*) crecería sensiblemente.

#### 4.7.2 Simulación 1: Análisis de sensibilidad en el condensador

En la *Simulación 1*, cuyo diagrama de flujo se encuentra en el ANEXO III, donde también se describe en detalle la simulación llevada a cabo, se estudia cuánto vapor de agua se puede quitar de la corriente. Como ya se ha comentado, el método seleccionado para tal fin, es la condensación del vapor de agua de la corriente reductora, ya que resulta el más eficiente.

Se evaluaron otros métodos para la separación del vapor de agua de la corriente reductora sin tener que recurrir a su condensación. En concreto, se estudió la posibilidad de la adsorción del vapor de agua con zeolitas. Pero, se concluyó que este método resulta peor para tal fin. Principalmente se desechó esta opción por dos razones. En primer lugar, que la temperatura habría que reducirla igualmente pues en el mejor de los casos las zeolitas trabajan de forma efectiva a temperaturas de 300°C como máximo. Y además de tener que seguir bajando la temperatura para la adsorción, ésta, a esas temperaturas, tiene una muy baja eficiencia [46].

En esta primera simulación, los equipos usados para enfriar y calentar las corrientes a sus correspondientes temperaturas son simulados mediante calentadores y enfriadores que en el diseño final serán sustituidos por intercambiadores que aprovechen el calor de otras corrientes de la planta o por servicios auxiliares a la planta de calor o frío. En la *Simulación 1*, se asume que no hay pérdidas de carga en los equipos puesto que con esta simulación únicamente se persigue el fin de conocer cómo afecta a distintas variables la condensación del vapor de agua de la corriente reductora y al proceso Steam-Iron en global.

De la *Simulación 1*, solo se van a considerar los resultados que están en relación con los análisis de sensibilidad que se llevan a cabo. En función de la temperatura a la que trabaje el condensador

“COND-1”,  $T_{COND1}$ , y de su presión,  $P_{COND1}$ , habrá mayor o menor condensación de agua. En esta simulación, el objetivo es el estudio de las siguientes variables en función de las condiciones de trabajo del condensador:

- La concentración inicial de vapor de agua en el equilibrio  $H_2O-H_2$  que entra al reactor,  $y_{H_2O}^*$ . Para ello se estudia como varían las fracciones molares de vapor de agua ( $y_{H_2O}$ ) y de hidrógeno ( $y_{H_2}$ ) en la corriente gaseosa que sale del condensador “COND-1”, corriente 5.
- La cantidad de wustita que se produciría durante la etapa de reducción. Es decir, la cantidad de wustita en la corriente 8.
- El flujo molar de hidrógeno obtenido tras la etapa de oxidación, en la corriente F.
- La cantidad de calor que habría que aportar después de la condensación en el calentador “HEATER-1”, para aumentar la temperatura de la corriente gaseosa hasta  $800^{\circ}C$ .

En la tablas 1, 2, 3, 4 y 5 del ANEXO III, se presentan los resultados de cada una de las cuatro variables anteriores, así como otras variables necesarias para su cálculo, en función de la temperatura de trabajo del condensador y para cinco presiones de trabajo diferentes: 1, 4, 7, 10 y 13 bar. A continuación se muestran las gráficas obtenidas con los datos presentes en dichas tablas:

En primer lugar se muestra la Figura 14, donde se observa la concentración de vapor agua en el equilibrio  $H_2O-H_2$  en función de la temperatura de trabajo del condensador “COND-1”, para cada una de las cinco presiones de trabajo del condensador que se estudian:

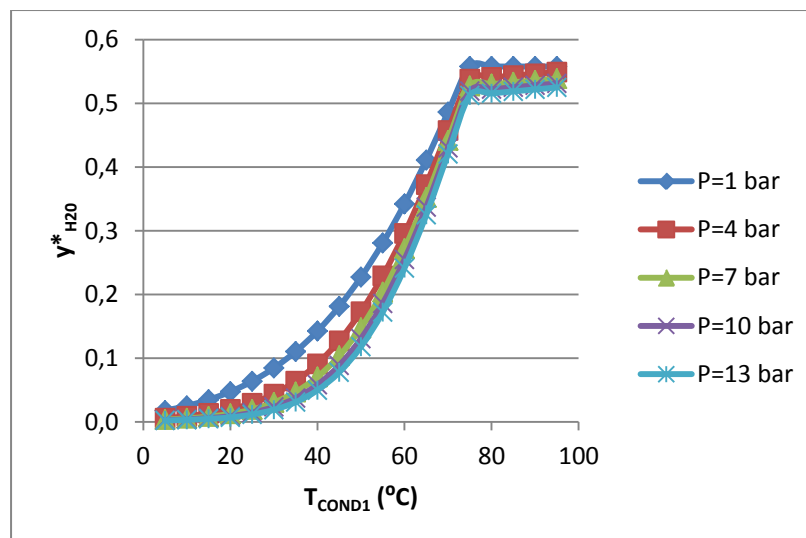


Figura 14. Concentración inicial en el reactor de vapor de agua en el equilibrio  $H_2-H_2O$ .

Como se observa, los resultados obtenidos concuerdan con lo que se espera. Conforme disminuye  $T_{COND1}$ , también lo hace  $y_{H_2O}^*$  en la corriente 5, debido a que la cantidad de vapor de agua que

condensa, y que se separa en la corriente 4, es mayor, reduciéndose  $y_{H_2O}$  a la salida del condensador, y aumentando  $y_{H_2}$ . Lo que se traduce en un en una disminución de  $y_{H_2O}^*$ . Por tanto, se concluye que cuanto menor sea  $T_{COND1}$ , mayor será la  $y_{H_2}^*$  de la corriente que llega al reactor, ya que  $y_{H_2}^* = 1 - y_{H_2O}^*$ , y más tiempo empleará la Reacción de reducción 5 en alcanzar el equilibrio, resultando una mayor cantidad de magnetita reducida. Por otra parte, como es obvio, cuanto mayor sea la presión de trabajo del “COND-1” para una determinada temperatura, mayor será la condensación de vapor de agua alcanzada.

Antes de continuar con la discusión del resto de variables estudiadas en este apartado, cabe destacar cómo las curvas obtenidas en todas las gráficas generadas de esta simulación, Figuras 14, 15, 16 y 17, se aplanan para las mayores temperaturas estudiadas.

Esto ocurre de forma aproximada a partir de los 75°C de temperatura de trabajo del condensador. Por encima de esta temperatura la cantidad de agua que condensa varía muy poco con el cambio de temperatura. Por ejemplo, para la Tabla 1 del ANEXO III, que se corresponde con la presión de 1 bar, se aprecia claramente esta afirmación ya que, directamente, el valor de  $y_{H_2O}$  no varía a partir de dicha temperatura. Para el resto de presiones que se estudian ocurre lo mismo. Aunque, debido a que la presión es mayor, en estos otros casos sí que se observa un pequeño aumento de  $y_{H_2O}$  en la corriente 5 conforme se aumenta la temperatura por encima de los 75°C.

Por tanto, se puede decir que la temperatura de trabajo del condensador de 75°C supone un valor crítico por debajo del cual la cantidad de agua que se consigue condensar en el equipo aumenta de forma mucho más significativa conforme se desciende la temperatura. Por dicha razón, por encima de 75°C, se observa en todas las curvas obtenidas un escalón.

Y por otro lado, también existe una temperatura crítica de condensación por debajo de la cual no se consigue aumentar de manera significativa la cantidad de agua que se condensa. A partir de los datos presentados en las tablas del ANEXO III se puede comprobar este hecho y definir que ese otro valor crítico de temperatura sería aproximadamente de 25°C.

A continuación, en las Figuras 15 y 16, se presenta respectivamente la cantidad de wustita obtenida tras la reducción y el flujo molar de hidrógeno a la salida del reactor de oxidación en función de la temperatura de trabajo del condensador y de su presión:

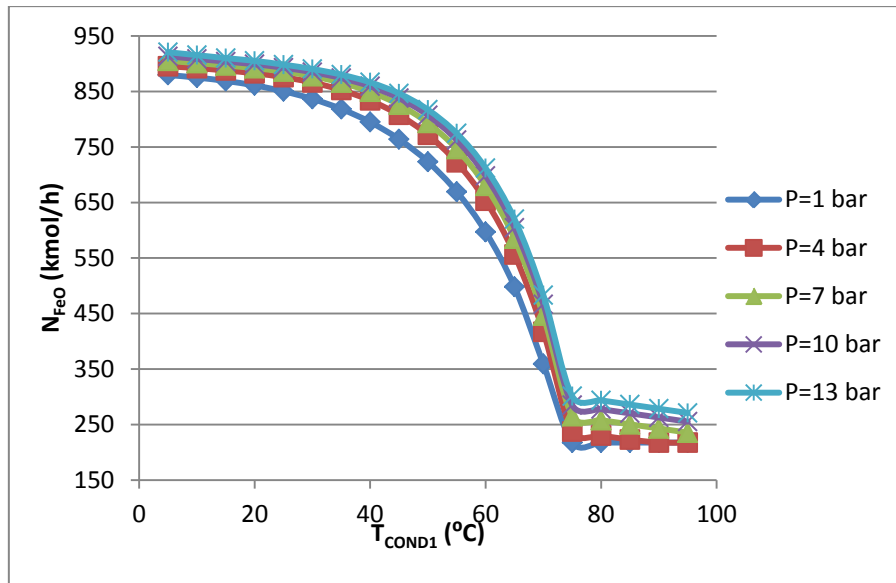


Figura 15. Flujo molar de wustita tras la reducción.

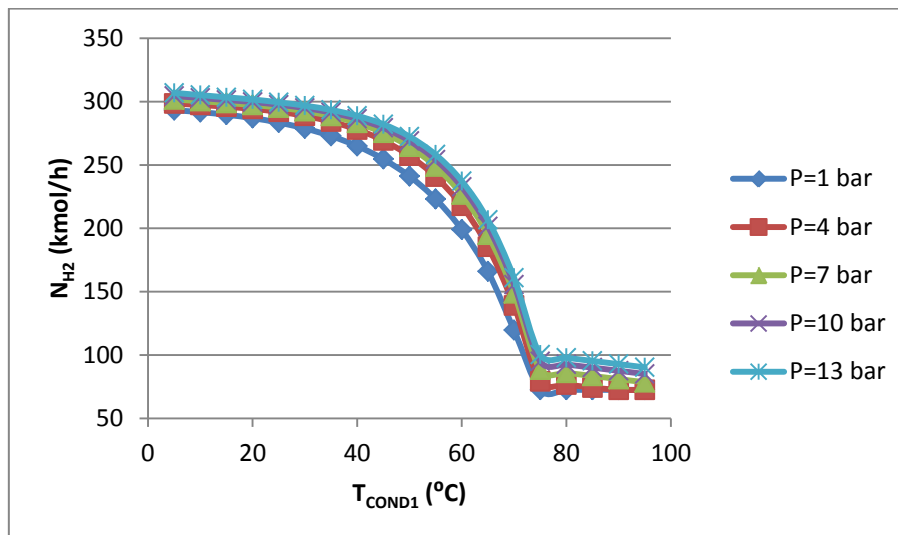


Figura 16. Flujo molar de hidrógeno tras la oxidación.

Como se observa, la tendencia de las curvas en ambos casos es proporcional. Esto se debe a que cuanto mayor sea la cantidad de magnetita reducida a wustita, mayor será la cantidad de hidrógeno producido en la etapa de oxidación, puesto que se tiene más wustita para re-oxidar a magnetita. Concretamente, tal y como se desprende de la estequiometría de la Reacción 9, la cantidad molar de hidrógeno producido será un tercio de la cantidad de wustita conseguida en el paso de reducción.

Por otro lado, en ambos casos, se obtienen curvas con tendencias opuestas a las mostradas en la Figura 14. Esto se debe a que la reducción de magnetita a wustita, como ya se ha visto, y por tanto la producción de hidrógeno en la oxidación, depende directamente de la concentración inicial de hidrógeno en el equilibrio  $H_2O-H_2$  que tiene la corriente reductora al llegar al reactor de reducción.

Cuanto menor sea  $y_{H_2O}^*$ , mayor será  $y_{H_2}^*$ . Por tanto, durante mayor tiempo tendrá lugar la Reacción 5, ya que hay más hidrógeno para consumir hasta alcanzar el equilibrio de la reacción, reduciéndose más magnetita a wustita, y obteniéndose posteriormente más hidrógeno en la etapa de oxidación. Por tanto, para estas dos variables estudiadas, al igual que se ha visto anteriormente con  $y_{H_2O}^*$ , interesa que el condensador trabaje a bajas temperaturas pero a altas presiones.

Por último, en la Figura 17 se estudia la cantidad de calor que habría que aportar en el “HEATER1” para calentar la corriente gaseosa hasta los 800°C de entrada al reactor de reducción en función de las condiciones de presión y temperatura del condensador:

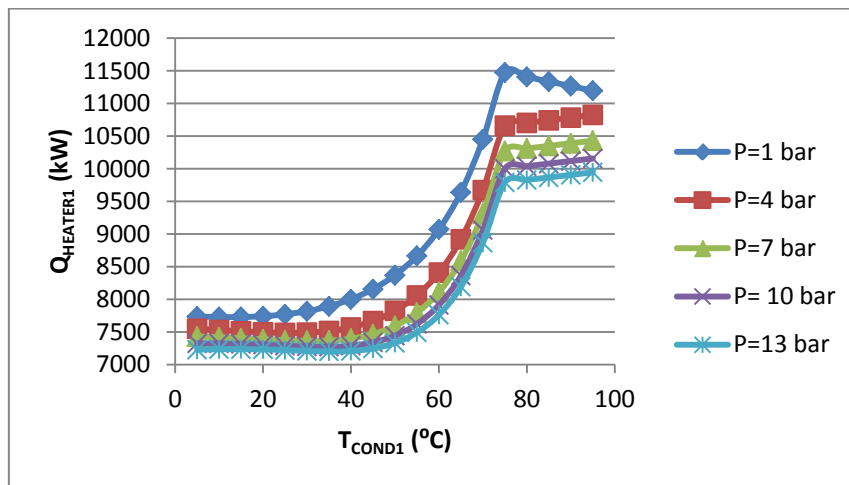


Figura 17. Cantidad de calor a aportar tras la condensación para alcanzar la temperatura requerida (800°C)

A priori, se podría esperar que conforme disminuya la temperatura de condensación mayor será la cantidad de calor para calentar la corriente 5 a 800°C. Pero, como se observa, la tendencia obtenida es la contraria pues debe de tenerse en cuenta lo siguiente: Cuanto menor sea  $T_{COND1}$ , mayor será la cantidad de vapor de agua condensada que sale con la corriente 4, disminuyendo la masa total de la corriente 5 que debe calentarse posteriormente en el calentador “HEATER-1” hasta 800°C y reduciéndose el calor aportador por dicho calentador.

En el caso de la condensación a 1 bar de presión se observa un punto máximo de  $Q_{HEATER1}$  en la curva, a la temperatura de 75°C. Por debajo de esta temperatura, como se ha visto, la condensación de vapor de agua aumenta de forma significativa y por tanto calentar hasta 800°C en el calentador desde una temperatura menor se ve ampliamente compensado con la gran cantidad de vapor de agua que se consigue condensar. En cambio, por encima de 75°C, la cantidad de vapor de agua condensada para la presión de 1 bar es constante, y por ello disminuye la cantidad de calor a aportar en el calentador conforme la corriente 5 sale del condensador “COND-1” a mayor temperatura.

En el resto de presiones estudiadas (4, 7, 10 y 13 bar), como son mayores, sí que existe un aumento de la cantidad de vapor de agua condensada para todas las temperaturas estudiadas conforme éstas van disminuyendo. Aunque, como ya se ha visto anteriormente, por encima de 75°C la cantidad de agua condensada varía muy poco de unas temperaturas a otras, y de ahí que de nuevo se observe el aplanamiento de las curvas anteriormente explicado.

Otro hecho significativo en estas curvas es que presentan un valor mínimo de  $Q_{\text{HEATER1}}$  para una determinada temperatura que varía según la presión desde 10°C para 1 bar hasta 35°C para 13 bar. Esa temperatura, en cada caso, marca el punto crítico por debajo del cual la cantidad de vapor de agua condensada no compensa ya el calor posterior que hay que aportar para subir hasta los 800°C. En cualquier caso, esta variable de estudio presenta, como las anteriores, una zona de variación muy poco significativa para temperaturas bajas. Como se puede observar en la Figura 17, por debajo de 40°C las curvas se mantienen prácticamente constantes. Por ello, pierde importancia la temperatura a la que se produce el mínimo valor de  $Q_{\text{HEATER1}}$ , ya que todas esas temperaturas óptimas se encuentran por debajo de los 40°C, y la variación de  $Q_{\text{HEATER1}}$  es prácticamente insignificante en el rango comprendido entre los 5°C y los 40°C, como se comprueba en las tablas del ANEXO III.

La conclusión obtenida en las cuatro variables estudiadas en este análisis de sensibilidad es idéntica, algo lógico pues todas dependen directamente de la cantidad de vapor de agua que se condense. Para conseguir la mayor condensación de agua y, por tanto, la mayor reducción de magnetita a wustita, la mayor producción de hidrógeno y el mínimo aporte de calor para aumentar la temperatura a 800°C, se debe intentar reducir al máximo posible la temperatura de condensación, en el rango estudiado, y a la vez, aumentar cuanto se pueda la presión de trabajo del condensador.

En ambos casos existen limitaciones que serán las que decidan tanto la temperatura como la presión de trabajo del condensador que se diseñará para este proceso:

-En el caso de la temperatura de trabajo del condensador,  $T_{\text{COND1}}$ , la limitación que se tiene es la temperatura hasta la que se puede enfriar utilizando agua de refrigeración.

Puesto que, como es obvio, no es rentable diseñar un enfriamiento criogénico, ya que, como se ha comentado y como se observa en las tablas del ANEXO III, el margen de mejora por debajo de 25°C es muy pequeño y no merece la pena la instalación de un sistema de enfriamiento tan complejo y caro.

Como se ha indicado en las simplificaciones y consideraciones de este trabajo, se considera que con agua de refrigeración solo es posible enfriar una corriente de la planta hasta un mínimo de 35°C. Por

tanto, la temperatura de trabajo del condensador queda definida por esta consideración y se diseña el proceso con  $T_{COND1}=35^{\circ}\text{C}$ .

También en esas consideraciones previas a la simulación se establece que para el enfriamiento de corrientes por debajo de  $60^{\circ}\text{C}$  con agua de refrigeración, es necesario el uso de intercambiadores de calor de doble carcasa. Este sobrecoste en el condensador se ve justificado en el análisis de sensibilidad realizado en este apartado puesto que, como se observa en las cuatro figuras anteriores, todas las variables estudiadas experimentan una gran mejoría si la temperatura de trabajo del condensador se reduce de  $60^{\circ}\text{C}$  a  $35^{\circ}\text{C}$ .

-Por otro lado, la presión de trabajo del condensador, va a ser determinada por las pérdidas de carga de los equipos anteriores y posteriores al mismo. No tiene sentido introducir un compresor a la entrada del proceso que comprima a una presión mayor de la necesaria con el único fin de aumentar la presión de trabajo del condensador. Además como se puede observar en las tablas del ANEXO III, la mejora obtenida en las variables estudiadas no justifica que se proceda a intentar aumentar la presión y menos si, como es el caso, conlleva un gran coste adicional.

Por último, existe otra razón de peso para no aumentar la presión: Como se ha explicado anteriormente, no interesan presiones excesivamente altas en la parte de reactores, y cuanto mayor sea la presión en el condensador, mayor será la presión de trabajo en el reactor.

Por tanto, no se conocerá la presión de trabajo del condensador, hasta analizar las pérdidas de carga en los equipos de la planta aguas arriba del condensador:

**Ecuación 4. Presión de trabajo del condensador**

$$P_{COND1} = P_{inicial} - \sum \Delta P_{equipos\ anteriores\ a\ COND1}$$

### 4.7.3 Simulación 2: Diseño de la planta de Steam-Iron

#### *Procedimiento y cálculos previos de la Simulación 2*

En la *Simulación 2* del presente trabajo, cuyo diagrama de flujo y explicación se expone en el ANEXO IV, se realiza la simulación de la planta diseñada teniendo en cuenta los resultados del anterior análisis de sensibilidad en el condensador, las pérdidas de carga que se producen en los equipos, y sustituyendo los equipos "COOLER-1" y "HEATER-1" del anterior análisis de sensibilidad por diversos intercambiadores de calor y servicios de agua de refrigeración.

Para el diseño de esta planta, lo primero que se hizo fue realizar la simulación sin tener en cuenta las pérdidas de carga en los equipos. Una vez definidos el número de equipos total de la planta



diseñada, se realizó el cálculo de las pérdidas de cargas existente a lo largo de la misma y se introdujeron las bombas y los compresores necesarios para impulsar las corrientes de forma que superaran las pérdidas de carga obtenidas, hallándose por tanto las presiones de descarga de estos equipos y las presiones de trabajo del resto de equipos de la planta. Tanto el cálculo como los resultados obtenidos se muestran en el ANEXO IV.

De dichos resultados se quiere recalcar la presión de trabajo obtenida para el condensador inicial de la planta (COND1) y para cada uno de los reactores. En el caso del condensador, la presión de trabajo obtenida es de 8,4 bar, lo cual supone un hecho ventajoso para el proceso puesto que, como se ha concluido en el análisis de sensibilidad, éste mejora con el aumento de presión. Por otro lado, como se ha comentado, la presión en los reactores interesa que no sea demasiado alta, y este objetivo también se consigue puesto que la presión de trabajo obtenida para estos equipos es de 6,3 bar.

Conociendo ya todas las condiciones de presión de los equipos de la planta, se hace una primera simulación en la que se introducen en gran exceso tanto la cantidad de agua de la corriente A, es decir, lo que posteriormente será el vapor de agua que entre en la etapa de oxidación, como la cantidad de magnetita que entra en el reactor “RED”, o lo que es lo mismo, la cantidad total de masa de contacto que habrá entre la suma de los reactores que compongan finalmente la planta.

El motivo de esta primera simulación es conocer la cantidad de magnetita estequiométrica del proceso. Puesto que conociendo dicha cantidad, y las características físicas de los reactores y sus capacidades, obtenidas en bibliografía [30], se define tanto la cantidad final de masa de contacto que se tendrá en los reactores de la planta como el propio número de reactores y la cantidad total de vapor de agua que debe llegar a los reactores que se encuentren en la etapa de oxidación.

Para ello, se crea una hoja de cálculo Excel que se programa de tal forma que al introducir la cantidad estequiométrica de magnetita, define el número de reactores para tal cantidad, y se calcula la cantidad de vapor de agua necesaria para alcanzar la re-oxidación total de la wustita a magnetita. Además, se calcula la cantidad de calor que debe aportarse en la fase de reducción y la cantidad de calor a extraer de los reactores en oxidación. En la Tabla 3, se muestran los resultados más relevantes obtenidos con los cálculos que aparecen de forma detallada en el ANEXO IV:

**Tabla 3. Resumen de variables calculadas**

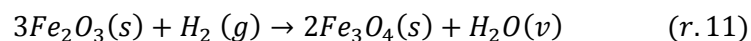
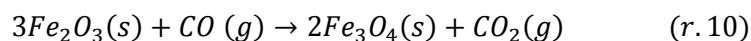
<b>Cantidad total de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	388,769 kmol
<b>Nº de reactores en paralelo</b>	12
<b>Flujo molar total de H<sub>2</sub>O (v)</b>	798,579 kmol/h
<b>Q reducción</b>	6604 kW
<b>Q oxidación</b>	-7306 kW

Destacar que la cantidad total de magnetita se repartirá igualmente entre los 12 reactores de la planta. Esta cantidad está en un exceso del 31% sobre la cantidad estequiométrica. De esta forma, aunque se ha supuesto que no existe degradación en la capacidad redox de la masa de contacto, se asegura que se completen las reacciones sin problemas y que durante mayor tiempo haya masa de contacto fresca en cada uno de los reactores.

Por otro lado, y debido a que la velocidad de la etapa de oxidación es el doble que la de reducción, de los 12 reactores que dispondrá la planta se asegurará mediante el sistema de válvulas que se describe más adelante que en todo momento 8 de esos reactores estén en la etapa de reducción mientras que los otros 4 se encuentran en la etapa de oxidación.

Además, a la vista de los resultados expuestos en la Tabla 3, se confirma que el proceso Steam-Iron en global es un proceso exotérmico, tal y como se adelantó previamente.

Por último, como se ha indicado, la masa de contacto que realmente se introduce en los reactores serían pellets de esponja de hematita, aunque en la simulación se toma la simplificación de que directamente se tiene magnetita. Aun así, se calcula la cantidad de hematita que se necesitaría en el primer ciclo de reducción para obtener la cantidad de magnetita requerida por el proceso, puesto que será lo que se evaluará en la estimación de costes:



Como se observa en las Reacciones 10 y 11, la relación estequiométrica entre la hematita y la magnetita es de 3/2, es decir, por cada 3 moles de hematita reducida se producen 2 moles de magnetita. Por tanto suponiendo una conversión total a magnetita, la cantidad total de hematita a introducir en los reactores sería de:

$$n_{Fe_2O_3} = n_{Fe_3O_4} (kmol) \cdot \frac{3}{2} = 388,769 \cdot \frac{3}{2} = 583,153 \text{ kmol} \llcorner 93140 \text{ kg}$$

### **Plano de la planta y funcionamiento**

Una vez obtenidos todos los datos previos necesarios para completar los input de la *Simulación 2*, se definen todas las corrientes y equipos necesarios para realizar la simulación. Los resultados de esta simulación se presentan en el ANEXO V. En el ANEXO VI se incluye el plano de la planta diseñada con la disposición de todos los equipos reales de la misma, es decir, sin los equipos que solo se habían introducido a efecto de simulación en los diagramas de las simulaciones. En este plano ya se aprecia el conjunto de los 12 reactores de los que dispone la planta con sus respectivos sistemas de válvulas

que permiten a la planta mantener su producción constante de hidrógeno. Para entender la puesta en marcha y el funcionamiento de la planta se muestra a continuación la Figura 18.

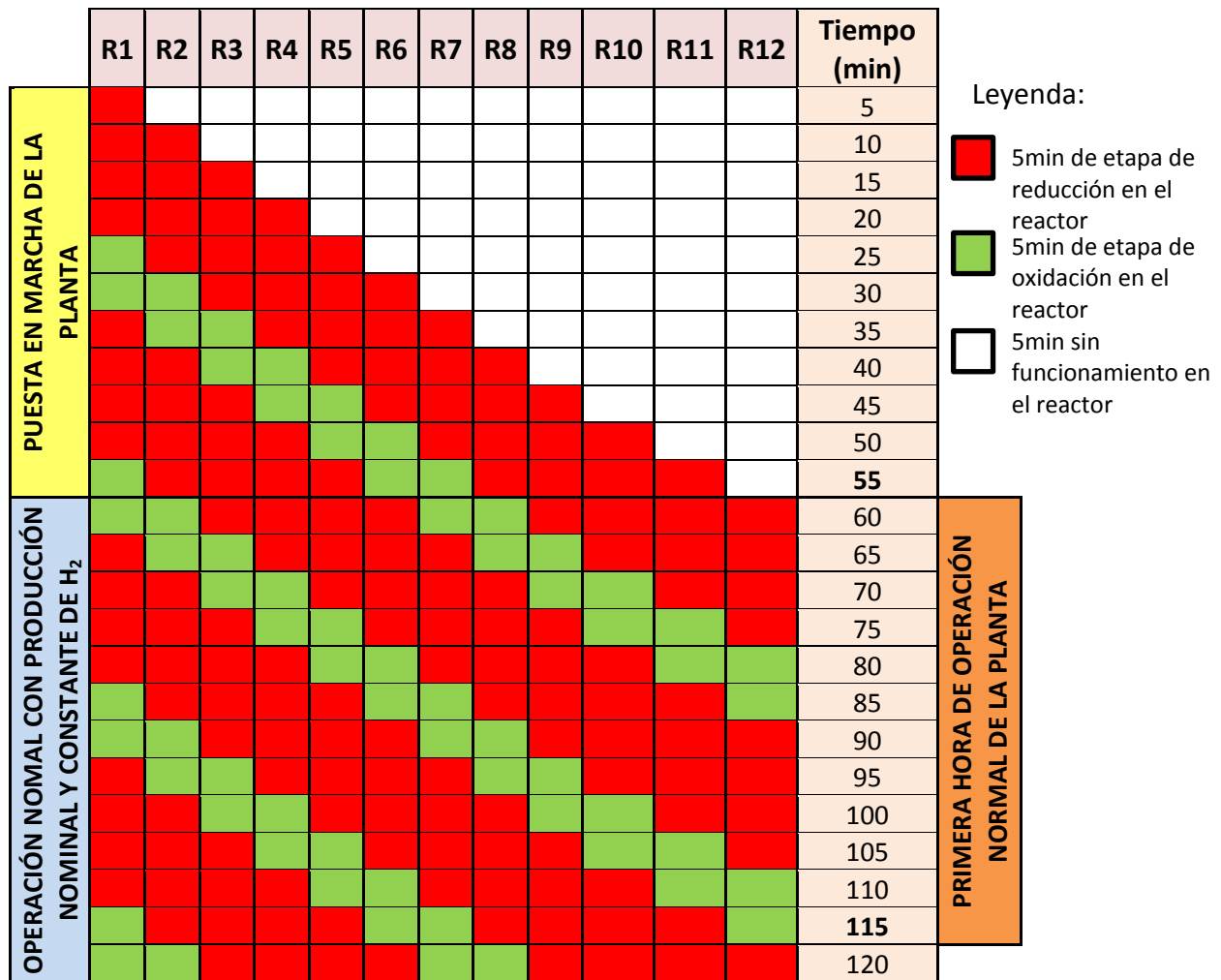


Figura 18. Esquema de funcionamiento de la planta.

La puesta en marcha de los reactores de la planta debe de realizarse de forma escalonada para conseguir una producción continua de hidrógeno mediante los 12 reactores de lecho fijo en paralelo [30]. En  $t=0$  min, comenzaría el R1 con la etapa de reducción. A los 5 minutos, el R2 comienza con la etapa de reducción y así, sucesivamente, cada 5 minutos entra en operación un nuevo reactor comenzando con su etapa de reducción. En el minuto 20 desde la puesta en marcha de la planta, el R1 cambia a la etapa de oxidación mediante el accionamiento del sistema de válvulas por parte de los pertinentes sistemas de control de la planta. El resto de reactores irán cambiando a la etapa de reducción conforme cumplan con los 20 minutos que dura la reducción.

Como se observa, a los 55 minutos de la puesta en marcha de la planta, se alcanza la situación que permite la producción nominal y continua de hidrógeno, 4 reactores en etapa de oxidación y 8 en

reducción. A partir de este instante, se asegura que en todo momento se cumpla con esto último, y por tanto se consigue que la producción de hidrógeno sea continua y constante.

A los 115 minutos de la puesta en marcha de la planta, se alcanza la operación normal del proceso durante una hora. En esa hora, de acuerdo a los resultados obtenidos en la simulación se obtienen 598,25 kg de H<sub>2</sub>. En el modo normal de funcionamiento, cada 5 minutos, se obtienen 49,85 kg de H<sub>2</sub>. Puesto que en cada instante hay en etapa de oxidación 4 de los 12 reactores, el hidrógeno producido por reactor cada 5 minutos es de 12,46 kg de H<sub>2</sub>. En una hora de funcionamiento normal de la planta, hay 48 períodos de 5 minutos en los que un reactor produce 12,46 kg de H<sub>2</sub>. Si se realiza la multiplicación, se obtiene la producción de la planta a la hora. Se confirma de este modo que el diseño de los reactores en paralelo es correcto y se consigue la producción continua de hidrógeno, que era uno de los objetivos de este trabajo de fin de grado.

Por otra parte, la masa de contacto que hay en cada uno de los doce reactores se obtiene dividiendo la masa total de contacto entre el número de reactores, 12 en este caso, obteniéndose:

$$\text{Masa de contacto por reactor} = \frac{\text{Masa de contacto total}}{12 \text{ reactores}} = 7761,67 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3 \text{ } \langle \rangle \text{ } 7500 \text{ kg Fe}_3\text{O}_4$$

En la etapa de oxidación, la cantidad de vapor de agua que entrará a cada uno de los cuatro reactores será:

$$\text{Vapor de agua por reactor} = \frac{\text{Total H}_2\text{O (v)}}{4 \text{ reactores en oxidación}} = 3596,66 \text{ kg/h}$$

En la etapa de reducción, el caudal másico de corriente reductora que entra en cada uno de los ocho reactores será:

$$\text{Corriente reductora por reactor} = \frac{\text{Caudal másico total de c. reductora}}{8 \text{ reactores en reducción}} = 2127,66 \text{ kg/h}$$

### **Discusión y análisis de los resultados de la Simulación 2**

Como puede observarse en el anexo de resultados, ANEXO V, se obtienen los resultados finales para todas las corrientes y todos los equipos de la planta. Debido a la multitud de resultados obtenidos, sólo se hará a continuación una discusión de los que se consideran más relevantes:

En primer lugar, se discutirán todos los resultados que tienen que ver con la producción de la planta diseñada y se analizará el rendimiento de la misma. La producción de hidrógeno de la planta Steam-Iron integrada con la planta de gasificación de biomasa es de 598,28 kg/h de H<sub>2</sub>. Sabiendo que la masa de biomasa de chopo en base seca introducida en el proceso de gasificación es de 20000 kg/h y que su poder calorífico interior (PCI) es de 18,74 MJ/kg, así como que el PCI del H<sub>2</sub> es de 120 MJ/kg,

se obtiene que la fracción de energía que se aprovecha de la biomasa introducida en la planta de gasificación (F) es:

**Ecuación 5. Fracción de energía de la biomasa aprovechada**

$$F = \frac{M_{H_2} \cdot PCI(H_2)}{M_{BIOMASA} \cdot PCI(biomasa)} = \frac{598,25 \cdot 120}{20000 \cdot 18,74} = 0,192 \langle \rangle 19,2\%$$

Por tanto, del total de la energía que lleva intrínseca la biomasa a su entrada en la planta de gasificación, el hidrógeno producido en la planta Steam-Iron diseñada solo recupera el 19,2% de esa energía.

Si además, se tiene en cuenta la producción de vapor de media y alta presión que tiene la planta diseñada, la fracción de energía inicial aprovechada aumenta ligeramente, ya que la energía de las corrientes de vapor generado es despreciable en comparación con las energías de las corrientes de biomasa y de H<sub>2</sub> producido:

**Ecuación 6. Fracción de energía de la biomasa aprovechada teniendo en cuenta la producción de vapor.**

$$F' = \frac{\frac{M_{H_2} \cdot PCI(H_2)}{0,278} + P_{vaporAP} + P_{vaporMP}}{\frac{M_{BIOMASA} \cdot PCI(biomasa)}{0,278}} = \frac{\frac{598,25 \cdot 120}{0,278} + 8346 + 2721}{\frac{20000 \cdot 18,74}{0,278}} = 0,2 \langle \rangle 20\%$$

donde 0,278 es en la Ecuación 6 el factor para el cambio de unidades de MJ/h a kW.

En concreto, como se obtiene en la Ecuación 6, si también se tiene en cuenta la energía del vapor de media y alta presión generado en el proceso se recuperaría el 20% de la energía que entra a la planta de gasificación con la biomasa de chopo.

No hay que confundir estos últimos resultados obtenidos con el rendimiento de la planta diseñada. Para calcular el rendimiento de la planta hay que tener en cuenta que, además de la energía que entra con la biomasa, se tiene otros aportes de energías externos a la planta como lo pueden ser la electricidad o entradas de calor. En concreto, en esta planta diseñada no hay ningún aporte de calor y sólo se debe añadir el consumo eléctrico al denominador de la Ecuación 6 para obtener el rendimiento de la planta:

**Ecuación 7. Rendimiento de la planta Steam-Iron diseñada.**

$$\eta = \frac{\frac{M_{H_2} \cdot PCI(H_2)}{0,278} + P_{vaporAP} + P_{vaporMP}}{\frac{M_{BIOMASA} \cdot PCI(biomasa)}{0,278} + P_{electrica}} = \frac{\frac{598,25 \cdot 120}{0,278} + 8346 + 2721}{\frac{20000 \cdot 18,74}{0,278} + 10081} = 0,198 \langle \rangle 19,8\%$$

donde 0,278 es en la Ecuación 7 el factor para el cambio de unidades de MJ/h a kW.

Como se observa, el rendimiento de la planta desciende de manera casi insignificante al introducir el término del consumo eléctrico de la planta y esto ocurre porque el orden de magnitud de ese consumo, al igual que ocurría con el vapor generador, es incomparable con la energía que llevan las corrientes de hidrógeno producido y de la biomasa inicial.

Los resultados obtenidos hasta ahora, con las Ecuaciones 5, 6 y 7, son para el conjunto de la planta Steam-Iron con la planta de gasificación de biomasa de chopo ya que se está refiriendo la energía producida a la energía que entra con la biomasa. Del mismo modo, pero refiriendo la energía producida a la energía de la corriente 1, en vez de la a la biomasa, se calcula el rendimiento,  $F$  y  $F'$  para la planta Steam-Iron en particular, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Resumen de Rendimientos

	Planta Steam-Iron	En conjunto
$\eta$	32,4%	19,8%
$F$	31,4%	19,2%
$F'$	32,8%	20,0%

Como es obvio, los resultados obtenidos son mejores para la planta Steam-Iron en particular, ya que no se tiene en cuenta las pérdidas de energía del proceso de gasificación, cuyo rendimiento es del 61%, y que al multiplicarse se obtiene el rendimiento del conjunto de las dos plantas.

La conclusión obtenida es que el rendimiento de la planta de Steam-Iron diseñada es bastante bajo y se debe a que la producción de  $H_2$  de la planta no es lo suficientemente grande. A continuación se analiza detalladamente a que se debe la baja producción obtenida:

En primer lugar, como ya se ha comentado a lo largo de la memoria, cuando la corriente reductora se obtiene mediante la gasificación de biomasa no se tiene el suficiente poder reductor como para reducir hasta hierro.

Este hecho se traduce en una disminución considerable en la producción de hidrógeno en la planta diseñada ya que, como se desprende de la estequiometría de las Reacciones 8 y 9, por cada mol de hierro producido en la fase de reducción se obtienen  $4/3$  moles de hidrógeno, un mol de  $H_2$  por medio de la Reacción 8 y  $1/3$  de mol de  $H_2$  por medio de la Reacción 9 con la wustita formada en la oxidación de la Reacción 8. Mientras, en nuestro caso, al solo poder reducir hasta wustita, por medio de cada mol de wustita sólo se produce  $1/3$  de mol de hidrógeno durante la oxidación. Es decir, por cada mol de Fe producido en la reducción se produce una cantidad de hidrógeno cuatro veces mayor que por cada mol de FeO, lo cual ya establece una primera considerable disminución en la posible producción de hidrógeno de la planta Steam-Iron diseñada.

Y en segundo lugar, teniendo en cuenta la limitación anteriormente comentada, otro problema de la baja producción de hidrógeno obtenida viene por parte de la Reacción de reducción 4.

En esta reacción de reducción se tiene que el CO es el agente reductor pero, como se ha comentado anteriormente el valor de  $y_{CO}^*$  de la corriente reductora al llegar a la etapa de reducción es muy bajo. En concreto, su valor, tras la condensación inicial (COND1), es  $y_{CO}^*(inicial) = 0,476$ . Teniendo en cuenta que el valor con el que se alcanza el equilibrio de esta reacción es  $y_{CO}^* = 0,397$ , se observa que en el momento en el que comienza la reacción, el sistema ya se encuentra muy próximo al equilibrio, y por tanto, se reduce una cantidad muy pequeña de magnetita como se observa en la Tabla 5.

Tabla 5. Magnetita que reacciona en cada reacción

Reacción	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> que reacciona (kmol)	
4	31,719	Reducción
5	265,589	
9	296,926	Oxidación

La cantidad de magnetita reducida mediante la Reacción 4 solo supone un 11% del total de magnetita reducida en la etapa de reducción. Esto se debe a la gran cantidad de dióxido de carbono que contiene la corriente que proviene del proceso de gasificación de biomasa de chopo. Todo esto se traduce en una considerable disminución del hidrógeno producido en la planta Steam-Iron y, como se ha visto, en un bajo rendimiento.

Puesto que la Reacción 5 y la Reacción 9 son la misma pero en sentido contrario, realmente no se está produciendo hidrógeno cuando el agente reductor es el propio hidrógeno, lo que ocurre es la separación de ese hidrógeno que reacciona en la reducción. Es decir, cuando el agente reductor utilizado para el proceso Steam-Iron es hidrógeno, el proceso actúa como un método de separación, no de producción [28, 33].

La producción de hidrógeno entendida como tal vendría en el proceso diseñado por parte de la reducción llevada a cabo por el otro agente reductor, es decir, por el monóxido de carbono. En este caso se consume CO en la fase de reducción por medio de la Reacción 4 que sirve para reducir la magnetita a wustita, que al re-oxidarse producirá hidrógeno.

Por ello es muy importante que la corriente reductora empleada en el proceso Steam-Iron contenga la máxima concentración de CO en el equilibrio y una alta  $y_{CO}$ . Como ya se ha visto, la corriente reductora que se proporciona para el diseño de esta planta no es muy adecuada debido al bajo valor de  $y_{CO}^*(inicial)$  y por ello el proceso tiene una producción de hidrógeno menor de la deseada.

Por último, se analizan los resultados obtenidos más relevantes para los equipos de la planta diseñada:

- Alto consumo del compresor “COMP-1”: Como se observa en el anexo de resultados, ANEXO V, el consumo eléctrico de este compresor es muy elevado. Aunque la relación de compresión no es del todo elevada, se justifica ese alto consumo por el gran caudal volumétrico de la corriente de aire que entra a comprimirse, corriente “AIRE”. Este caudal de aire es muy grande debido al exceso de aire que hay que introducir en el horno para que los gases de combustión salgan a una temperatura que aguanten los materiales y equipos de la planta. En el compresor “COMP-2” aunque la relación de compresión es mucho mayor, el caudal de la corriente que entra es mucho más pequeño y por ello no resulta ser un equipo con un alto consumo eléctrico.
- Bombas y Producción de vapor: Ninguna de las 3 bombas utilizadas en el proceso tiene un consumo desmedido. Hay que recordar, que la bomba “BOMB-2” realmente no es un equipo de la planta y por tanto no se tienen sus resultados en cuenta.  
Destacar que en el proceso se aprovecha el calor de la corriente 15 antes de ser expulsada de la planta y el calor de la corriente “G” para generar vapor de alta y media presión donde participan las bombas “BOMB-3” y “BOMB-4”. Por tanto, el proceso diseñado, no es solo un proceso auto-sostenido que no necesita aporte de calor, sino que además produce más calor del que consume y ese calor es aprovechado para la generación de vapor. Es, por tanto, un diseño que aprovecha al máximo la exergía de las corrientes que lo componen.
- Recirculación de parte del agua consumida por el proceso: Como se puede apreciar en el plano de la planta, ANEXO VI, el vapor de agua condensado en el condensador final de la planta (COND2), se recircula hasta un tanque de agua del cual la bomba “BOMB-1” succiona el caudal de agua necesaria en la etapa de oxidación. De este modo, parte del agua empleada en el proceso se reutiliza, disminuyendo al máximo su consumo y coste, y evitando el desperdicio de la misma. En concreto, de los 14,5 m<sup>3</sup>/h que consume la planta, 9,1 m<sup>3</sup>/h son reutilizados, por lo que el consumo de agua es realmente de 5,4 m<sup>3</sup>/h, un 63% menos que sin la recirculación de la misma. En cambio no se puede recircular el agua condensada en el condensador inicial de la planta por llevar disuelta en ella compuestos, como CO, que podrían contaminar la corriente de hidrógeno producida durante la etapa de oxidación.
- Corriente de gases de escape: La corriente 16 es la corriente de gases de escape de la planta. Se ha diseñado el proceso para que esta corriente sea expulsada con una presión de 1,2 bar para asegurar que los gases de escape, si son directamente emitidos, alcancen una altura suficiente. Pero, hay que destacar que esta corriente está a 370°C, y aún posee exergía que



puede ser aprovechada en el precalentamiento de otras corrientes, por ejemplo, para precalentar corrientes de la planta de gasificación de biomasa de chopo, ya que en la planta diseñada no es necesario más aporte de calor.

- Intercambiadores de calor: Con la consideración tomada a la hora del diseño de los intercambiadores de calor de la planta, la superficie de los intercambiadores queda dentro de las superficies normales de estos equipos y no hay ningún intercambiador que muestre resultados que no concuerden con valores realistas.
- Consumo de agua de refrigeración y de electricidad: El gran consumo de electricidad en la planta se debe al gran consumo del compresor “COMP-1” que suponen el 91% de los 10081 kW de electricidad que consume la planta. Por otro lado el consumo de agua de refrigeración es de 1447 m<sup>3</sup>/h.

#### 4.7.4 Estimación de costes y comparación.

En la Tabla 6 se presentan los resultados de los costes más significativos de la planta Steam-Iron, juntos a los obtenidos para otra planta que usa la misma corriente de entrada, pero que utiliza un proceso distinto para la producción de hidrógeno. Concretamente, basa su proceso de producción de hidrógeno en la reacción WGS que realiza en dos pasos, uno a alta temperatura, y otro a baja temperatura, y a continuación separa el hidrógeno por medio de una unidad PSA. Ambas plantas producen el hidrógeno en las mismas condiciones de presión y temperatura para poder ser comparadas y funcionan durante 8000 horas al año.

**Tabla 6. Resultados principales de la estimación de costes para las dos plantas**

	Planta Steam-Iron	Planta WGS
<b>Coste total Equipos</b>	11.697.167 €	7.646.984 €
<b>TIC</b>	45.231.542 €	29.569.972 €
<b>Costes variables anuales</b>	10.210.161 €	6.992.924 €
<b>Coste producción kg H<sub>2</sub></b>	2,13 €	0,81 €
<b>Producción H<sub>2</sub> (kg/h)</b>	598,28	1084,76
<b>Rendimiento</b>	32,4%	58,5%
<b>Rendimiento con gasificación</b>	19,8%	35,8%

En el *ANEXO VIII* se muestra un desglose del coste de los equipos de la planta diseñada, obteniéndose el coste total de equipos (E), a partir del cual se obtiene el capital total invertido en la planta (TIC) mediante el método de los porcentajes. También se calculan el coste de producción del hidrógeno de la planta a partir de los costes variables de la misma. El método para el cálculo de los costes de los equipos se explica detalladamente en el *ANEXO VII* [37, 47, 48].

Antes de comenzar con la comparación de costes de las dos plantas hay que comentar que el rendimiento de la planta con la que se realiza la comparación es casi el doble que el de la planta Steam-Iron diseñada debido a que su producción de hidrógeno es muy superior. Por ello, como se puede observar en la Tabla 6, la planta Steam-Iron obtiene resultados mucho peores que la planta que usa la reacción WGS y la separación mediante PSA:

- **Coste de los equipos:** El coste de los equipos en la planta WGS es un 35% más barato que para la planta diseñada. En el desglose del coste de los equipos que aparece en la Tabla 11 del ANEXO VIII, se observa que los compresores suponen casi un 22% del coste total de los equipos de la planta Steam-Iron. Esto se debe al gran caudal que maneja el compresor de aire "COMP-1". Por otro lado, es el horno el equipo más costoso de la instalación, algo normal, puesto que genera una gran cantidad de calor que sostiene el resto del proceso, y no solo cubre las necesidades de la planta, sino que sirve para la producción de vapor de alta y media presión, y aun así la corriente de salida de la planta podría ser empleada para precalentar corrientes aguas arriba en la planta de gasificación de biomasa.

En el proceso con el que se realiza la comparación, el equipo con el que se separa el hidrógeno, la unidad PSA, es el equipo con mayor coste, alrededor del 30% del coste total de los equipos. El interés del proceso Steam-Iron reside en que no es necesario un equipo que separe el hidrógeno del resto de compuestos pues el propio proceso hace que se produzca únicamente mezclado con vapor de agua que se elimina mediante su condensación. Además, el compresor de esta planta es otro de los equipos más caro que supone un 23% del coste total. Por último, cabe destacar que la planta WGS+PSA tiene un coste superior en cuanto a intercambiadores de calor que la planta Steam-Iron diseñada.

- **Capital total invertido (TIC):** Puesto que el total de capital invertido para la puesta en marcha de la planta se calcula a partir del coste total de los equipos, mediante el método de los porcentajes como se muestra en el ANEXO VIII, se mantiene que la planta WGS es un 35% menos costosa que la planta Steam-Iron diseñada.
- **Costes variables anuales:** La planta WGS tiene unos costes variables un 32% inferiores a los de la planta diseñada. Principalmente, se debe al alto consumo eléctrico de la planta Steam-Iron, que supone un 59% del total de costes variables. Este alto consumo eléctrico se debe al compresor "COMP-1", que supone el 90% de la electricidad consumida. Como ya se ha comentado, este equipo aunque no tiene una gran relación de compresión, maneja un gran caudal, y eso aumenta tanto el tamaño del equipo como su consumo. Otro de los costes variables a destacar es la amortización de la planta, que supone un 35%. La amortización se calcula como un 10% del TIC, y por ello es tan elevado su valor. Por último, cabe destacar que

el consumo de agua de refrigeración es menor para la planta diseñada, un 33% menos, algo que se debe básicamente al alto grado de integración de las corrientes de la planta que se ha conseguido diseñar para reducir al máximo la dependencia de este servicio externo.

- **Producción de H<sub>2</sub>:** El coste de producción del hidrógeno mediante la planta WGS es un 62% más barato que mediante la planta WGS. El coste de producción por unidad de masa del hidrógeno se obtiene como el cociente de los costes variables entre la producción de hidrógeno anual. Como se acaba de comentar, los costes variables al año de la planta WGS son un 32% inferiores que para el proceso diseñado, lo cual ya encarecería el coste de producción de la planta diseñada en el caso de tener producciones de hidrógeno similares. Pero, como se observa en la Tabla 6, la planta Steam-Iron, debido a las limitaciones del proceso y de la corriente reductora disponible, produce solamente un 55% del hidrógeno que se produce mediante la otra planta. Ambos factores unidos hacen que el hidrógeno producido mediante la planta diseñada sea bastante más costoso.

#### 4.7.5 Mejoras y Trabajo futuro

Debido a que, como se ha argumentado a lo largo de la memoria, interesa la menor cantidad de vapor de agua en la corriente reductora, se ha diseñado la planta con un pretratamiento de dicha corriente que, como se verá a continuación, supone una evidente medida de mejora. Esta mejora, como se ha visto, consiste en la condensación de vapor de agua de dicha corriente. De modo que se consigue aumentar  $y_{H_2}^*$  (*inicial*) desde 0,409 hasta un valor de 0,985 a su entrada a la etapa de reducción, lo cual mejora de manera notable la producción de H<sub>2</sub>. El valor conseguido hace que la producción de H<sub>2</sub> se multiplique cuatro veces ya que, si se introdujera la corriente procedente de la planta de biomasa sin realizar el pretratamiento diseñado, la producción sería de 146,21 kg H<sub>2</sub>/h.

Tabla 7. Comparación del proceso con y sin pre-tratamiento de la corriente reductora

Reacción	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> que reacciona (kmol/h)		
	Con mejora	Sin mejora	
4	31,719	27,132	Reducción
5	265,589	45,397	
9	296,926	72,529	Oxidación

Por tanto, con la medida adoptada se consigue el objetivo perseguido, aumentar la cantidad de magnetita reducida a wustita en la reducción mediante la Reacción 5, y por tanto, aumentar la producción de hidrógeno en la oxidación y el rendimiento de la planta. Por tanto, el coste de esta mejora, que es el coste de los equipos utilizados en el pre-tratamiento de la corriente y el agua de

refrigeración utilizada en el condensador inicial, se ve ampliamente justificado al conseguirse un aumento tan evidente en la producción de hidrógeno. Además, como se observa en la Tabla 7, también se consigue una cierta mejora en la Reacción 4 debido a que una pequeña parte del dióxido de carbono se va disuelta con el vapor de agua que condensa.

Por otro lado, se definen a continuación algunos puntos de actuación que podrían ayudar a mejorar el proceso diseñado en el futuro:

**Reducción del CO<sub>2</sub> de la corriente reductora:** Si se lograra encontrar un método rentable y con un rendimiento aceptable para tal objetivo, la producción de hidrógeno se vería aumentada tal y como se observa en la Figura 19.

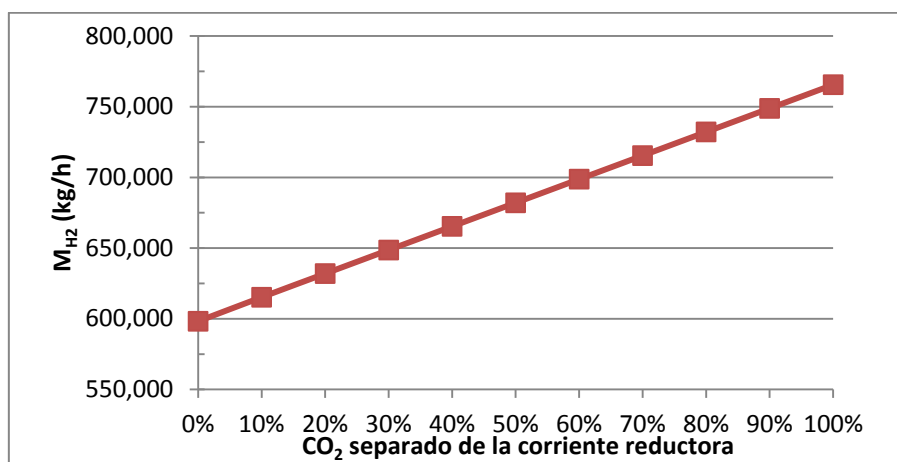


Figura 19. Producción de H<sub>2</sub> en función de la cantidad de CO<sub>2</sub> separado de la corriente reductora

Conforme aumenta cantidad de CO<sub>2</sub> extraída de la corriente reductora antes de su entrada a la etapa de reducción, crece la concentración de CO en el equilibrio alejándose del valor que marca el equilibrio de la Reacción 4. De modo que se consigue reducir mayor cantidad de magnetita, aumentando de igual forma la producción de hidrógeno, creciendo la producción de la planta hasta un máximo de 766 kg/h si se consiguiese eliminar todo el CO<sub>2</sub>. Habría que realizar un estudio detallado del nuevo poder reductor de la corriente en función del CO<sub>2</sub> capturado de la corriente reductora porque es muy posible que parte de la wustita pudiera ser reducida a hierro conforme se elimina CO<sub>2</sub> de la corriente reductora.

**Análisis exergético de la planta diseñada e integración con la planta de gasificación:** Resultaría interesante realizar este tipo de análisis con el fin de mejorar la integración de las corrientes de la planta y localizar pérdidas de energía en los equipos para disminuir sus consumos. Además sería muy útil estudiar la integración en conjunto de la planta diseñada con la planta de gasificación con el fin de aprovechar al máximo la exergía de las corrientes de ambas plantas y aumentar el rendimiento.

## 5. CONCLUSIONES

La principal conclusión que se obtiene en esta memoria es que no es viable una planta de producción de hidrógeno basada en el proceso Steam-Iron cuando se emplea gas obtenido por gasificación de biomasa como corriente reductora. Esto se debe a estas razones:

- Baja producción de hidrógeno: La corriente reductora empleada no cuenta con unas propiedades adecuadas para este tipo de proceso. El hecho de que no tenga el suficiente poder reductor como para reducir hasta hierro metálico limita en gran medida el proceso.
- Alto coste de los equipos y costes variables.

Además, de las simulaciones y del diseño de la planta realizada, se obtienen las siguientes conclusiones:

- El pretratamiento de la corriente reductora realizado con el objetivo de separar la máxima cantidad de vapor de agua posible resulta ser una evidente medida de mejora pues multiplica por cuatro la producción de hidrógeno de la planta diseñada.
- La recirculación del agua condensada en el condensador final de la planta diseñada reduce en un 63% el consumo de agua por parte del proceso suponiendo un evidente ahorro.
- Es posible diseñar una planta Steam-Iron con una producción continua de hidrógeno mediante una disposición de reactores de lecho fijo en paralelo siempre y cuando la puesta en funcionamiento de la planta se haga de manera escalonada como se explica en la memoria y que se tenga en cuenta la relación de velocidades entre la etapa de oxidación y la etapa de reducción a la hora de realizar el diseño.
- A la vista de ser un proceso autosostenido y del bajo consumo de agua de refrigeración, se concluye que se ha alcanzado un alto grado de integración y aprovechamiento energético de las corrientes de la planta diseñada.
- La viabilidad de este proceso utilizando una corriente reductora procedente de la gasificación de biomasa pasa por encontrar un método efectivo y económico para la separación o captura del dióxido de carbono de dicha corriente. Debido a que, junto a la mejora que se introduce en esta memoria y que elimina la mayor parte del vapor de agua de la corriente reductora, habría que estudiar el nuevo poder reductor de la corriente puesto que probablemente se podría reducir parte de la wustita formada en la reducción hasta hierro y conseguir un considerable aumento de la producción de hidrógeno.
- A día de hoy la planta diseñada no podría competir con la planta WGS con la que se realiza la comparación de costes.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] BP plc, «BP Statistical Review of World Energy June 2012,» London, 2012.
- [2] Ministerio de Industria, Energía y Turismo, «La energía en España 2011,» Subdirección general de desarrollo formativo, informes y publicaciones. Centro de publicaciones, Madrid, 2011.
- [3] International Energy Agency, «Key World Energy Statistics,» Soregraph, París, 2012.
- [4] International Energy Agency, «World Energy Outlook 2012,» IEA Publications, París, 2012.
- [5] M. Aguer Hortal y Á. L. Miranda Barreras, El hidrógeno, fundamento de un futuro equilibrado., Madrid: Diaz de Santos, 2007.
- [6] Departamento de Energía de EEUU (DOE), «Hydrogen Posture Plan,» 2006.
- [7] Red Eléctrica Española (REE), [En línea]. Available: <http://www.ree.es>.
- [8] R. Kothari, D.Buddhi y R.L.Sawhney, «Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods,» *Renewable and Sustainable energy reviews*, nº 12, pp. 553-563, 2008.
- [9] Magnus Rydén y Mehdi Arjmand, «Continuous hydrogen production via the steam-iron reaction by chemical looping in a circulating fluidized-bed reactor,» *Internation journal of hydrogen energy*, nº 37, pp. 4843-4854, 2012.
- [10] J. A. Villajos, «Blog Madrid+d Energía y sostenibilidad. El coche de hidrógeno, por fin a gran escala de la mano de Hyundai,» Enero 2013. [En línea]. Available: <http://www.madrimasd.org/blogs/energiasalternativas/2013/01/25/131870>.
- [11] Rashmi Chaubey, Satanand Sahu, Olusola O.James y Sudip Maity, «A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nº 23, pp. 443-462, 2013.
- [12] E.Lorente, Q.Cai, J.A.Peña, J.Herguido y N.P. Brandon, «Conceptual design and modelling of the Steam-Iron process and fuel cell integrated system,» *International Journal of Hydrogen Energy*, nº 34, pp. 5554-5562, 2009.

- [13] V.Hacker, «A novel process for stationary hydrogen production: the reformer spong iron cycle (RESC),» *Journal of Power Sources*, nº 118, pp. 311-314, 2003.
- [14] Department of Energy, Office of Nuclear Energy, Science and Technology. USA, «Nuclear Hydrogen R&D Plan,» 2004.
- [15] Ross D.K, «Hydrogen Storage: the major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars,» *Vacuum*, vol. 80, nº 10, pp. 1084-1089, 2006.
- [16] Felderhoff M, Weidenthaler R, von Helmut R y Eberle U, «Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges.,» *PCCP*, vol. 9, nº 21, pp. 2643-2653, 2007.
- [17] Haryanto A, Fernando S, Murali N y Adhikari S, «Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review,» *Energy Fuels*, nº 19, pp. 2098-2106, 2005.
- [18] Haussinger P, Lohmuller R y Watson A, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th Edition, Weinheim, 2002.
- [19] Balat M, «Potencial importance of hydrogen as future solution to enviromental and transportation problems.,» *International Journal of Hydrogen Energy*, nº 33, pp. 4013-4029, 2008.
- [20] Fuel Cell & Hydrogen Energy Association, «FCHEA,» [En línea]. Available: <http://www.fchea.org/>.
- [21] Bak T, Nowotny J, Rekas M y Sorrell CC, «Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy, material related-aspects.,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, nº 10, pp. 991-1022, 2002.
- [22] Vignais PM y Colbeau A, «Molecular biology of microbial hydrogenases,» *Current Issues in Molecular Biology*, nº 6, pp. 159-188, 2004.
- [23] Petros A. Pilavachi, Anatoli I.Chatzipanagi y Antonia I. Spyropoulou, «Evaluation of hydrogen production methods using the Analytic Hierarchy Process,» *International Journal of Hydrogen Energy*, nº 34, pp. 5294-5303, 2009.
- [24] F.Joensen y J.Rostrup-Nielsen, «Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 2, nº 105, pp. 195-201, 2002.
- [25] Ogden JM, «Prospects for building a hydrogen energy infrastucture,» *Annual Review of Energy*

and the Environment, nº 24, pp. 227-279, 1999.

- [26] Messerschmitt A., «Process for producing hydrogen». U.S Patente 971,206, 1910.
- [27] Lane H., «Process for the production of hydrogen». U.S Patente 1,078,686, 1913.
- [28] E.Lorente, J.A.Peña y J.Herguido, «Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: Effect of added metals upon hydrogen release and solid stability,» *Journal of Power Sources*, nº 192, pp. 224-229, 2009.
- [29] Gasior SJ, Forney AJ, Field JH, Bienstock D y Benson HE, «Production of synthesis gas and hydrogen by the steam-iron process: pilot plant study of fluidized and free-falling beds,» United States Bureau of Mines. Report of investigations 5911, 1961.
- [30] V.Hacker, R.Fankhauser, G.Faleschini, H.Fuchs, K.Friedrich, M.Muhr y K.Kordesch, «Hydrogen production by steam-iron process,» *Journal of Power Sources*, nº 86, pp. 531-535, 2000.
- [31] Bleeker MF, Kersten SRA y Veringa HJ, «Pure hydrogen from pyrolysis oil using the steam-iron process,» *Catalysis Today*, nº 127, pp. 278-290, 2007.
- [32] Galvita V y Sundmacher K., «Hydrogen production from methane by steam reforming in a periodically operated two-layer catalytic reactor,» *Applied Catalysis A: General*, nº 289, pp. 121-127, 2005.
- [33] E.Lorente, J.A.Peña y J.Herguido, «Cycle behaviour of iron ores in the Steam-Iron process,» *International Journal of Hydrogen Energy*, nº 36, pp. 7043-7050, 2011.
- [34] Otsuka K., Yamada C., Kaburagi T. y Takenaka S., «Hydrogen storage and production by redox of iron oxide for polymer electrolyte fuel cells vehicles,» *International Journal of Hydrogen Energy*, nº 28, pp. 335-342, 2003.
- [35] Lorente E., Peña JA y Herguido J, «Kinetic study of the redox process for separating and storing hydrogen: Oxidation stage and ageing of solid,» *International Journal of Hydrogen Energy*, nº 33, pp. 615-626, 2008.
- [36] Susmozas A. , Iribarren D. y Dufour J. , «Life-cycle performance of indirect biomass gasification as a green alternative to steam methane reforming for hydrogen production» .
- [37] P. Spath, A. Aden, T. Eggeman, M. Ringer, B. Wallace y J. Jechura, «Biomass to Hydrogen



- Production detailed design and economics utilizing the Batelle Columbus Laboratory Indirectly-Heated Gasifier», Technical Report NREL/TPE-510-37408, U.S Department of Energy, 2005.
- [38] S.D Fraser, M. Monsberger y V. Hacker, «A thermodynamic analysis of the reformer sponge iron cycle,» *Journal of Power Sources*, nº 161, pp. 420-431, 2006.
- [39] V. Hacker, G. Faleschini, H. Fuchs y R. Fankhauser, «Usage of biomass gas for fuel cells by the SIR process,» *Journal of Power Sources*, nº 71, pp. 226-230, 1998.
- [40] R. Sime, J. Kuehni, L. D'Souza, E. Elizondo y S. Biollaz, «The redox process for producing hydrogen from woody biomass,» *International Journal of Hydrogen Energy*, nº 28, pp. 491-498, 2003.
- [41] M.F. Bleeker, H.J. Veringa y S.R.A. Kersten, «Deactivation of iron oxide used in the steam-iron process to produce hydrogen,» *Applied Catalysis A: General*, nº 357, pp. 5-17, 2009.
- [42] K Otsuka, T Kaburagi, C Yamada y S Takenaka, «Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides,» *Journal of Power Sources*, nº 122, pp. 111-121, 2003.
- [43] J. B. Apraiz, de *Fabricación de hierro, aceros y fundiciones*, Ediciones URMO S.A., 1985, pp. 28-203.
- [44] O. S. L. González, E. L. Ramírez, O. F. Stable y J. E. R. García, «Termodinámica de la reducción de los óxidos de hierro con óxido de carbono,» *Revista Cubana de Química*, vol. XV, nº 3, pp. 72-77, 2003.
- [45] E. Lorente, J. Herguido y J.A Peña, «Steam-Iron process: Influence of steam on the kinetics of oxide reduction » *International Journal of Hydrogen Energy*, nº36, pp. 3425-3434, 2011.
- [46] Shivaji Sircar Alan L. Myers, *Handbook of zeolite science and technology, Chapter 22: Gas separation by zeolites*, 2003, USA.
- [47] Sinnott, Ray. *Chemical Engineering design*. Editorial Reverté, S.A. 2012. ISBN: 978-84-291-7199-0
- [48] Bejan, Adrian; Moran, Michael J. *Thermal Design and Optimization*. John Wiley and Sons. 1996.

## ANEXO I: Composición de la corriente de entrada

En las siguientes tablas se muestran los datos de partida de la corriente de entrada en el proceso que se diseña en este trabajo de fin de grado. En primer lugar se muestran las condiciones de la corriente de entrada en la Tabla 1:

**Tabla 1. Condiciones de la corriente de entrada**

Temperatura (C)	400
Presión (bar)	9,1
Fracción de vapor	1
Caudal molar (kmol/h)	1523,4
Caudal másico (kg/h)	27844,8
Caudal volumétrico (m <sup>3</sup> /h)	1877,5

A continuación, se muestra en la Tabla 2 de este anexo la composición másica de la corriente:

**Tabla 2. Composición másica de la corriente de entrada**

Componente	Caudal másico (kg/h)
H <sub>2</sub> O	10310,2
H <sub>2</sub>	913,9
CO	5274,1
CO <sub>2</sub>	9741,9
CH <sub>4</sub>	1153,3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	28,745
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	330,9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4,6
H <sub>2</sub> S	0
NH <sub>3</sub>	3,1

Por último, se especifica la composición molar de la corriente así como las fracciones molares de cada componente en la Tabla 3:

**Tabla 3. Composición y fracción molar de la corriente de entrada**

Componente	Caudal molar (kmol/h)	Fracción molar
H <sub>2</sub> O	572,3	0,376
H <sub>2</sub>	453,3	0,298
CO	188,3	0,125
CO <sub>2</sub>	221,4	0,145
CH <sub>4</sub>	71,9	0,047
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,1	0,001
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	11,8	0,008
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,153	0
H <sub>2</sub> S	0	0
NH <sub>3</sub>	0,183	0

## ANEXO II: ESQUEMA DE LA PLANTA DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA.

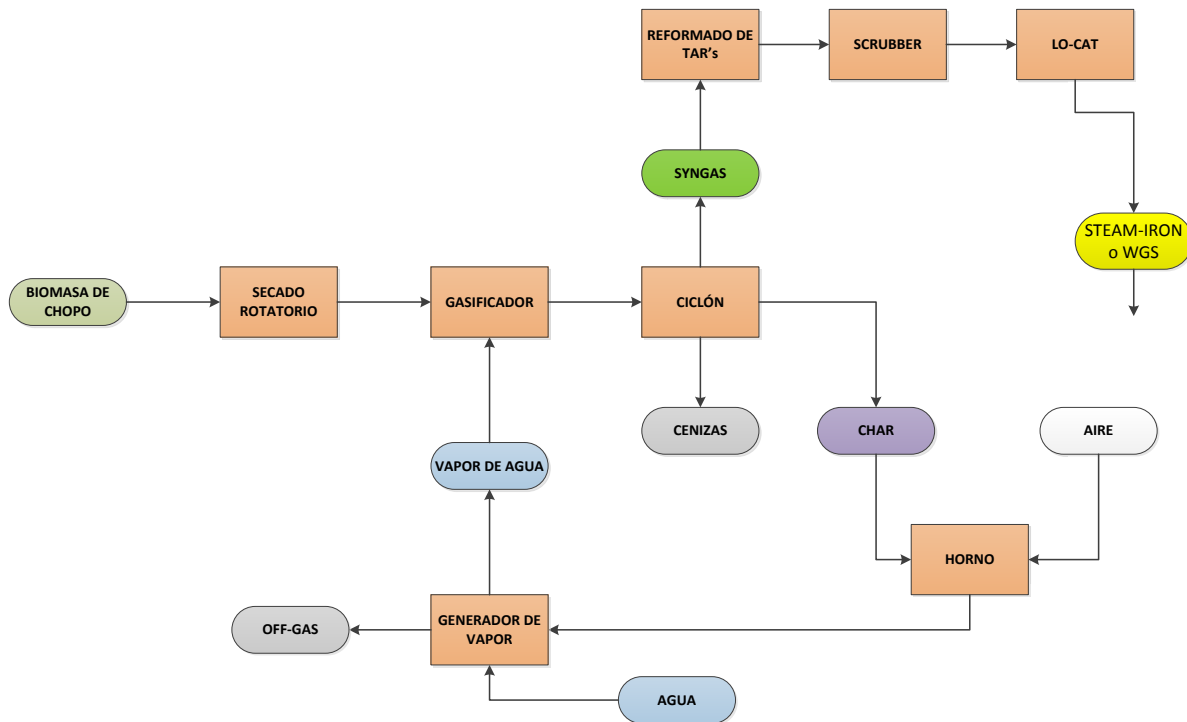


Figura 1. Diagrama de bloques de la planta de gasificación de biomasa de chopo

En primer lugar, se tiene la biomasa de chopo, que se seca en un secador de tipo rotatorio para eliminar toda su humedad. Una vez pre-tratada, la biomasa de chopo se gasifica con vapor de agua en el gasificador.

A continuación el gas obtenido en la gasificación se hace pasar por un ciclón en el que se separan las cenizas producidas durante el proceso y el *char*, que es un residuo carbonoso que puede ser empleado como combustible.

El gasificador que se usa en el proceso es un gasificador indirecto de baja presión que consiste en dos reactores de lecho fluidizado; uno que es el gasificador propiamente dicho, y el otro es el horno donde se produce la combustión de los *char* para obtener el calor que sostiene la gasificación. Esto es lo que se conoce como gasificación indirecta. Además con los gases de escape de esta combustión se produce el vapor de agua utilizado en la gasificación de la biomasa.

Por último, el gas obtenido, que es un gas de síntesis mezclado con otros compuestos como hidrocarburos ligeros, H<sub>2</sub>S o TAR's entre otros, es sometido a varios procesos de purificación:

-En primer lugar, se realiza un reformado de los TAR's con el propio vapor de agua que lleva la corriente, donde también se produce un reformado de los hidrocarburos ligeros.

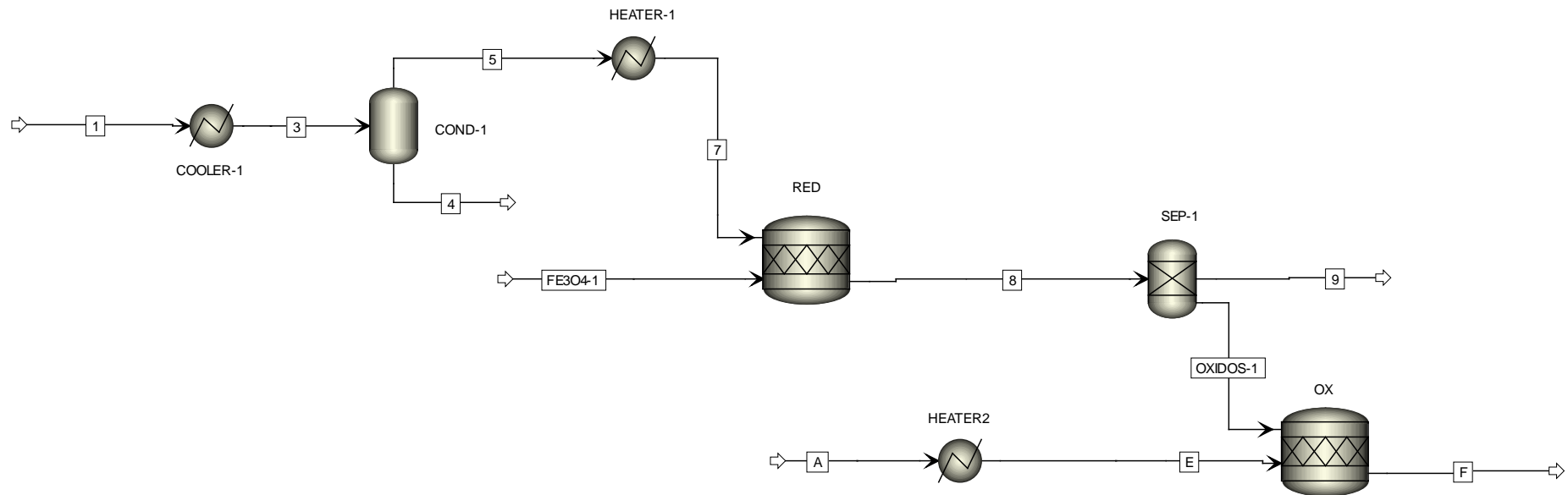
-A continuación, se hace pasar la corriente por la unidad de *Scrubber* donde se condensan todos los compuestos condensables de la corriente, principalmente una parte del vapor de agua que contiene la corriente y prácticamente todo el amoníaco de la misma.

-Por último, se elimina todo el ácido sulfhídrico por medio de un proceso llamado LO-CAT que consiste en su absorción mediante ciclos redox.

Obteniéndose, finalmente, la corriente con la composición especificada en el ANEXO I, que constituye la corriente de entrada a la planta diseñada con el proceso Steam-Iron, y también será la corriente de entrada a la planta con la que se realizará la comparación económica, que utiliza la reacción WGS y una unidad PSA para separar el hidrógeno producido del resto de componentes.

## ANEXO III: ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD EN EL CONDENSADOR

Diagrama de flujo en Aspen Plus® del análisis de sensibilidad.



\*La nomenclatura de las corrientes y los equipos de esta simulación se basa en el nombre que reciben en el diagrama de flujo del diseño final de la planta (Simulación 2), que se encuentra en el ANEXO IV.

## Descripción del diagrama de flujo de la Simulación 1:

La corriente 1, se corresponde con la corriente que llega de la planta de gasificación de la biomasa, y por tanto, es la corriente reductora, cuya composición se especifica en el ANEXO I. Dicha corriente se refrigera hasta la temperatura a la que opera el condensador “COND-1” en el equipo “COOLER-1” (la suma de estos dos equipos sería el condensador real). En el diseño final, se intentará refrigerar al máximo esta corriente con otras corrientes que necesiten aporte de calor con el fin de reducir al máximo el consumo de agua de refrigeración en el proceso.

La corriente 3 entra al condensador “COND-1”, en el cual se produce la separación de la fase líquida de la corriente, corriente 4. La corriente 5, es la corriente que no condensa, y que sigue su camino hacia el reactor de reducción. Pero, previamente, hay que calentar esta corriente hasta que alcance la temperatura a la que se va a realizar el proceso Steam-Iron propiamente dicho, a 800°C. En esta primera simulación, se introduce para tal fin el calentador “HEATER-1”, que en el diseño final será sustituido por varios intercambiadores de calor para intentar aprovechar al máximo el calor de otras corrientes y no tener que aportar energía adicional al proceso.

A continuación, la corriente 7, ya a 800°C, entraría al reactor de reducción, nombrado como “RED”. La corriente “FE3O4-1”, es la corriente de magnetita con la que va a reaccionar el CO y el H<sub>2</sub> de la corriente 7 por medio de las reacciones de reducción 4 y 5, que ocurrirán hasta que se alcance los valores de concentración en los equilibrios CO<sub>2</sub>-CO y H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>:  $y_{CO}^* = 0,397$  y  $y_{H_2}^* = 0,409$ .

Como se ha dicho, la magnetita, es la masa de contacto, y se encontraría por tanto en el interior del reactor de lecho fijo, y en la realidad no entraría como una corriente de reactivo al reactor. Pero el software de simulación no permite esta opción. Por ello, se introduce en el reactor como si fuera una corriente en la simulación. Y por la misma razón en la corriente de salida del reactor también tendremos la magnetita que no reaccione y la wustita formada durante las reacciones, aunque realmente los óxidos permanecen siempre en los reactores, y lo que cambia y define la etapa en la que se encuentra cada reactor es la corriente que entra: en la reducción la corriente reductora y en la oxidación el vapor de agua.

Del reactor, una vez finalizadas las reacciones 4 y 5, saldría la corriente 8 a 800°C, pues se supone un proceso isoterma. Dicha corriente contiene todos los productos de las reacciones de reducción (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y FeO), así como, los compuestos que no reaccionan en el reactor pero que entran con la corriente 7, como por ejemplo los hidrocarburos ligeros, y las cantidades de reactivos que no reaccionan (CO, H<sub>2</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), puesto que se ha alcanzado el equilibrio de ambas reacciones.

A continuación, se tiene la unidad de separación “SEP-1”, que es una unidad que hay que introducir para lograr la simulación del proceso y sirve para separar la corriente 8 en las corrientes 9 y “ÓXIDOS-1”. Esta unidad en la realidad no va a existir puesto que, tanto la wustita formada durante la reducción en cada reactor como el exceso de magnetita si lo hubiera, no saldrían en la corriente de productos, corriente 8, ya que son la masa de contacto de los reactores de lecho fijo.

La corriente 9, sería la corriente real de salida del reactor de reducción, mientras que la corriente “ÓXIDOS-1”, está compuesta por la wustita formada en la reducción y por la magnetita que no haya reaccionado si la hubiera. Esta corriente, se introduce en el reactor de oxidación, nombrado como “OX” en el diagrama, junto a la corriente E, que es la corriente pura de vapor de agua a 800°C generada en el calentador “HEATER-2”, que en el diseño final se sustituirá por diferentes intercambiadores de calor.

En el reactor en oxidación se produce la reacción 9. De este reactor sale la corriente F, que es la mezcla del hidrógeno producido en el proceso y el vapor de agua que no ha reaccionado por introducirse en exceso. Además, en la simulación también forma parte de esta corriente toda la magnetita que se ha formado en la oxidación.

El vapor de agua se introduce con tal exceso que se asegura la total conversión de la wustita a la magnetita. Por ello, la cantidad de magnetita tras la oxidación es la misma que se introduce en la reducción. Como se ha dicho, realmente no existe este flujo de los óxidos de hierro. Cada reactor tiene su masa de contacto que, según la etapa, se encuentra en forma de magnetita o de wustita.

El reactor de reducción ha sido definido mediante la opción *Desing Spec* de *Aspen Plus*<sup>®</sup>. Esta opción permite diseñar hasta qué punto avanzan las reacciones 4 y 5 que se definen en el reactor. Se programa con Fortran las ecuaciones de las concentraciones en equilibrio del hidrógeno y el monóxido de carbono, ecuaciones 2 y 3, y se introduce el valor límite hasta donde ocurren dichas reacciones. Estos valores son los obtenidos del diagrama Baur-Glaessner.

En el reactor de oxidación no es necesario usar esta opción de diseño, basta con calcular el exceso de agua que se ha de tener para que, a la salida del reactor, la concentración de vapor de agua en el equilibrio sea, como mínimo, el valor que marca el diagrama Baur-Glaessner para que ocurra la reacción,  $y_{H_2O}^* = 0,591$ .

Por último, en esta primera simulación, para asegurar que no hay ningún error y que se completen las reacciones, se introduce en gran exceso la magnetita de la corriente “FE3O4-1” así como el agua de la corriente A. En el diseño final de la planta se ajustarán estas cantidades.

## Resultados del análisis de sensibilidad

TABLA 1: PRESIÓN DEL CONDENSADOR 1 BAR

$T_{COND1}$ (°C)	$y_{H_2O}$	$y_{H_2}$	$y_{H_2O}^*$	$y_{H_2}^*$	$N_{FeO}$ (kmol/h)	$N_{H_2}$ (kmol/h)	$Q_{HEATER1}$ (kW)
5	0,0087	0,4753	0,0179	0,9821	879,7	293,2	7737,2
10	0,0122	0,4734	0,0251	0,9749	875,0	291,7	7728,9
15	0,0170	0,4709	0,0348	0,9652	869,0	289,7	7729,4
20	0,0233	0,4677	0,0474	0,9526	861,0	287,0	7741,8
25	0,0316	0,4636	0,0638	0,9362	850,4	283,5	7769,7
30	0,0423	0,4583	0,0845	0,9155	836,6	278,9	7817,9
35	0,0561	0,4516	0,1105	0,8895	818,5	272,8	7892,6
40	0,0736	0,4431	0,1425	0,8575	794,9	265,0	8001,6
45	0,0957	0,4324	0,1812	0,8188	764,0	254,7	8155,7
50	0,1232	0,4191	0,2272	0,7728	723,3	241,1	8369,5
55	0,1573	0,4028	0,2808	0,7192	669,4	223,1	8664,2
60	0,1991	0,3827	0,3421	0,6579	597,1	199,0	9071,1
65	0,2499	0,3584	0,4109	0,5891	498,1	166,0	9639,0
70	0,3114	0,3289	0,4863	0,5137	359,0	119,7	10449,5
75	0,3760	0,2980	0,5579	0,4421	217,6	72,5	11475,2
80	0,3760	0,2980	0,5579	0,4421	217,6	72,5	11405,3
85	0,3760	0,2980	0,5579	0,4421	217,6	72,5	11335,3
90	0,3760	0,2980	0,5579	0,4421	217,6	72,5	11265,1
95	0,3760	0,2980	0,5579	0,4421	217,6	72,5	11194,9

TABLA 2: PRESIÓN DEL CONDENSADOR 4 BAR

$T_{COND1}$ (°C)	$y_{H_2O}$	$y_{H_2}$	$y_{H_2O}^*$	$y_{H_2}^*$	$N_{FeO}$ (kmol/h)	$N_{H_2}$ (kmol/h)	$Q_{HEATER1}$ (kW)
5	0,0029	0,4830	0,0060	0,9940	895,5	298,5	7548,8
10	0,0044	0,4814	0,0090	0,9910	892,0	297,3	7529,8
15	0,0065	0,4795	0,0134	0,9866	887,9	296,0	7511,0
20	0,0097	0,4773	0,0199	0,9801	882,7	294,2	7495,2
25	0,0144	0,4744	0,0294	0,9706	875,9	292,0	7486,4
30	0,0215	0,4704	0,0438	0,9562	866,3	288,8	7490,2
35	0,0317	0,4650	0,0639	0,9361	852,6	284,2	7515,0
40	0,0460	0,4577	0,0912	0,9088	833,9	278,0	7570,1
45	0,0653	0,4481	0,1273	0,8727	807,9	269,3	7667,8
50	0,0911	0,4354	0,1730	0,8270	772,0	257,3	7824,0
55	0,1247	0,4191	0,2293	0,7707	722,3	240,8	8060,6
60	0,1675	0,3983	0,2960	0,7040	653,3	217,8	8409,4
65	0,2211	0,3724	0,3725	0,6275	556,4	185,5	8919,6
70	0,2872	0,3406	0,4574	0,5426	417,1	139,0	9672,8
75	0,3575	0,3069	0,5381	0,4619	237,5	79,2	10661,3
80	0,3600	0,3057	0,5409	0,4591	230,3	76,8	10701,8
85	0,3626	0,3044	0,5436	0,4564	222,9	74,3	10742,5
90	0,3652	0,3032	0,5463	0,4537	217,7	72,6	10783,3
95	0,3677	0,3020	0,5491	0,4509	217,7	72,6	10824,3



**TABLA 3: PRESIÓN DEL CONDENSADOR 7 BAR**

$T_{COND1}$ (°C)	$y_{H_2O}$	$y_{H_2}$	$y_{H_2O}^*$	$y_{H_2}^*$	$N_{FeO}$ (kmol/h)	$N_{H_2}$ (kmol/h)	$Q_{HEATER1}$ (kW)
5	0,0018	0,4882	0,0037	0,9963	905,1	301,7	7429,7
10	0,0027	0,4862	0,0056	0,9944	901,1	300,4	7418,5
15	0,0041	0,4842	0,0084	0,9916	896,8	298,9	7403,9
20	0,0062	0,4820	0,0126	0,9874	892,1	297,4	7387,9
25	0,0096	0,4792	0,0195	0,9805	885,8	295,3	7372,2
30	0,0150	0,4756	0,0305	0,9695	877,5	292,5	7362,6
35	0,0232	0,4708	0,0469	0,9531	865,9	288,6	7367,9
40	0,0353	0,4642	0,0706	0,9294	849,6	283,2	7398,4
45	0,0526	0,4552	0,1036	0,8964	826,3	275,4	7467,5
50	0,0767	0,4431	0,1476	0,8524	793,3	264,4	7592,5
55	0,1092	0,4270	0,2037	0,7963	746,4	248,8	7796,3
60	0,1519	0,4062	0,2721	0,7279	679,9	226,6	8111,6
65	0,2064	0,3797	0,3521	0,6479	584,8	194,9	8588,5
70	0,2745	0,3468	0,4418	0,5582	446,1	148,7	9309,1
75	0,3476	0,3117	0,5272	0,4728	265,2	88,4	10270,0
80	0,3503	0,3104	0,5302	0,4698	257,9	86,0	10309,7
85	0,3529	0,3091	0,5331	0,4669	250,4	83,5	10349,5
90	0,3556	0,3078	0,5360	0,4640	243,0	81,0	10389,4
95	0,3582	0,3065	0,5389	0,4611	235,5	78,5	10429,5

**TABLA 4: PRESIÓN DEL CONDENSADOR 10 BAR**

$T_{COND1}$ (°C)	$y_{H_2O}$	$y_{H_2}$	$y_{H_2O}^*$	$y_{H_2}^*$	$N_{FeO}$ (kmol/h)	$N_{H_2}$ (kmol/h)	$Q_{HEATER1}$ (kW)
5	0,0014	0,4930	0,0028	0,9972	913,3	304,5	7325,1
10	0,0020	0,4906	0,0041	0,9959	908,7	302,9	7323,4
15	0,0030	0,4882	0,0062	0,9938	903,9	301,3	7316,4
20	0,0045	0,4859	0,0091	0,9909	899,2	299,7	7305,9
25	0,0072	0,4829	0,0146	0,9854	892,7	297,6	7290,8
30	0,0115	0,4793	0,0235	0,9765	884,8	294,9	7277,3
35	0,0184	0,4747	0,0373	0,9627	874,2	291,4	7273,3
40	0,0290	0,4685	0,0583	0,9417	859,3	286,5	7289,4
45	0,0448	0,4600	0,0887	0,9113	838,0	279,3	7339,8
50	0,0674	0,4484	0,1307	0,8693	807,0	269,0	7442,8
55	0,0988	0,4326	0,1859	0,8141	762,4	254,1	7622,6
60	0,1410	0,4118	0,2550	0,7450	698,0	232,7	7912,8
65	0,1958	0,3851	0,3371	0,6629	604,6	201,5	8364,1
70	0,2652	0,3514	0,4301	0,5699	466,7	155,6	9059,6
75	0,3403	0,3152	0,5192	0,4808	285,1	95,0	9999,8
80	0,3431	0,3139	0,5222	0,4778	277,7	92,6	10038,8
85	0,3458	0,3125	0,5253	0,4747	270,2	90,1	10078,0
90	0,3485	0,3112	0,5283	0,4717	262,8	87,6	10117,3
95	0,3513	0,3099	0,5313	0,4687	255,2	85,1	10156,8

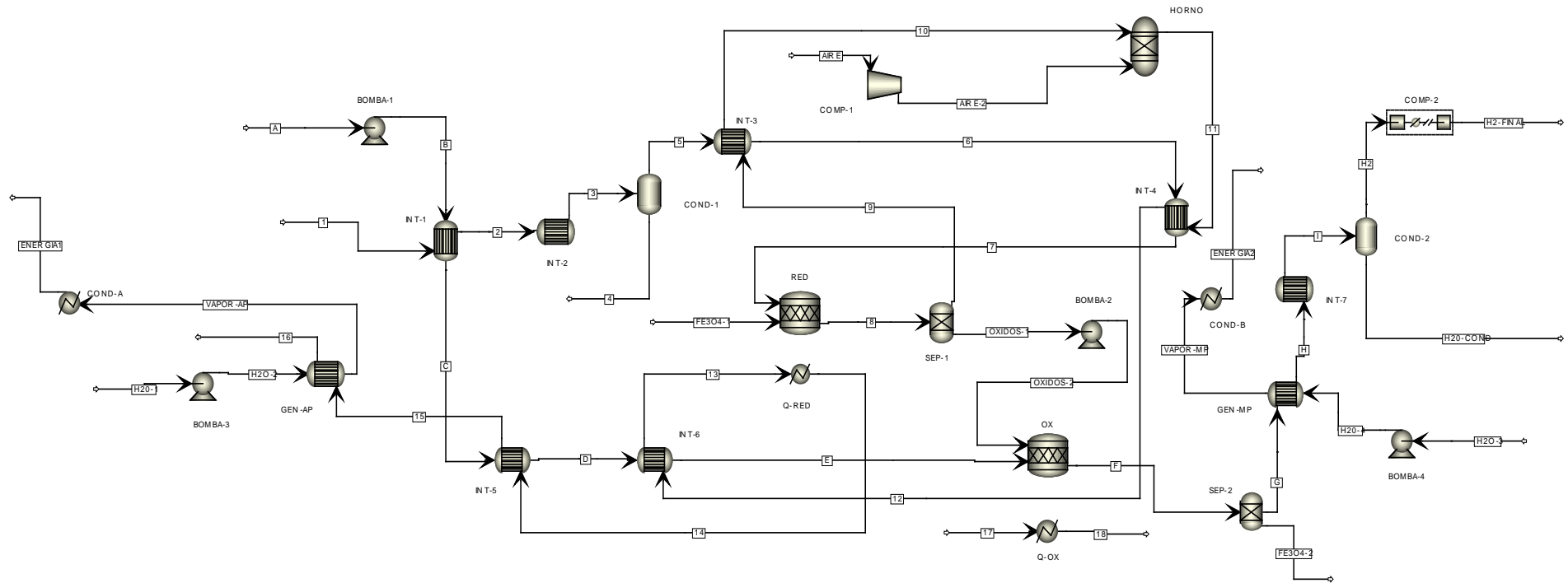
TABLA 5: PRESIÓN DEL CONDENSADOR 13 BAR

$T_{COND1}$ (°C)	$y_{H_2O}$	$y_{H_2}$	$y_{H_2O}^*$	$y_{H_2}^*$	$N_{FeO}$ (kmol/h)	$N_{H_2}$ (kmol/h)	$Q_{HEATER1}$ (kW)
5	0,0011	0,4975	0,0022	0,9978	920,8	306,9	7228,8
10	0,0016	0,4947	0,0032	0,9968	915,5	305,2	7236,0
15	0,0024	0,4919	0,0049	0,9951	910,1	303,4	7237,1
20	0,0035	0,4894	0,0071	0,9929	905,2	301,7	7232,9
25	0,0057	0,4861	0,0116	0,9884	898,4	299,5	7222,2
30	0,0094	0,4823	0,0190	0,9810	890,5	296,9	7209,2
35	0,0153	0,4778	0,0310	0,9690	880,4	293,5	7201,0
40	0,0247	0,4719	0,0498	0,9502	866,5	288,8	7208,3
45	0,0392	0,4637	0,0779	0,9221	846,5	282,2	7245,6
50	0,0605	0,4524	0,1180	0,8820	817,3	272,4	7332,1
55	0,0909	0,4370	0,1722	0,8278	774,5	258,2	7492,7
60	0,1324	0,4163	0,2414	0,7586	712,0	237,3	7762,2
65	0,1874	0,3893	0,3249	0,6751	620,1	206,7	8192,2
70	0,2577	0,3551	0,4206	0,5794	483,0	161,0	8866,7
75	0,3344	0,3181	0,5125	0,4875	301,0	100,3	9789,6
80	0,3372	0,3167	0,5157	0,4843	293,6	97,9	9828,1
85	0,3400	0,3153	0,5188	0,4812	286,0	95,3	9866,7
90	0,3428	0,3140	0,5219	0,4781	278,5	92,8	9905,5
95	0,3456	0,3127	0,5250	0,4750	270,9	90,3	9944,4

## ANEXO IV: SIMULACIÓN 2, PLANTA DISEÑADA.

### Diagrama de flujo en Aspen Plus® de la planta diseñada.

Para simplificar la interpretación del diagrama de esta simulación se nombra con números las corrientes pertenecientes al circuito de la reducción y con letras las que se engloban en lo que sería la oxidación. Además, se distinguen con diferente nomenclatura las corrientes de óxidos, que realmente no existen, y las propias a los circuitos de generación de vapor de alta y de media presión.



## Descripción del diagrama de flujo de la Simulación 2:

La corriente de entrada a la planta, corriente 1, es la corriente que proviene del proceso de gasificación de biomasa, y supone, por tanto, el nexo que permite la integración de la planta diseñada basada en el proceso Steam-Iron con la planta de gasificación de biomasa presentada esquemáticamente en el ANEXO II.

Como se ha visto, para mejorar el proceso, debe de separarse la máxima cantidad de agua que se pueda de dicha corriente mediante su condensación. Por ello, lo primero que se realiza es ceder calor de la corriente 1 a la corriente B. La corriente B es una corriente de agua pura a 25°C, que ha sido impulsada en la “BOMBA-1”. Este intercambio de calor, se produce en el intercambiador “INT-1” que permite enfriar la corriente 1, y reducir el posterior gasto de agua de refrigeración en el condensador, y además sirve para precalentar la corriente de agua líquida que hay que evaporar para producir el vapor de agua que se necesita en la etapa de oxidación. Del “INT-1” salen la corriente C y la corriente 2.

La corriente 2, que ha experimentado un descenso de temperatura, se introduce en el intercambiador “INT-2”, donde se enfría hasta los 35°C, temperatura concluida en el análisis de sensibilidad, con un servicio externo a la planta de agua de refrigeración. A la salida del “INT-2”, se obtiene la corriente 3, que entra al equipo “COND-1”, donde se separa en las corrientes 4 (fracción condensada de la corriente 3) y en la corriente 5, que es la corriente que no condensa y que saldrá sin apenas agua. Hay que mencionar que el condensador propiamente dicho es la suma de los equipos “INT-2”, donde se produce el descenso de temperatura, y “COND-1”, que opera a la misma temperatura que “INT-2”, 35°C, y se introduce para realizar la separación. Esto hay que tenerlo en cuenta a la hora de definir las pérdidas de carga, ya que estos dos equipos contarán como un solo condensador.

La corriente 5, debe de calentarse hasta los 800°C con los que debe entrar al reactor de reducción “RED”. Esto se consigue mediante dos intercambiadores de calor que sustituyen el equipo “HEATER-1” de la Simulación 1, el “INT-3” y el “INT-4”, que aprovechan el calor de las corrientes 9 y 11, respectivamente. Se obtiene a la salida del “INT-4”, la corriente 7, que es la corriente reductora a 800°C, lista para entrar a la etapa de reducción.

Al reactor, como ya se ha comentado, también entra como corriente la magnetita, corriente “FE3O4-1”, aunque en realidad es la masa de contacto y no se produce circulación de óxidos. Como ya se ha

insistido, son las corrientes reductora y oxidante las que se intercalan en cada reactor en función de la etapa en la que se encuentre.

En el reactor "RED" se producen las reacciones 4 y 5 hasta alcanzar el equilibrio, representado por los valores obtenidos del diagrama Baur-Glaessner a 800°C, y definidos en *Aspen Plus*® mediante dos *Design Spec* que varía las conversiones de las reacciones hasta alcanzar los valores de equilibrio definidos para las variables  $y_{H_2}^*$  y  $y_{CO}^*$ , que son programadas con Fortran, a la salida del reactor. De dicho reactor se obtiene la corriente 8 con todos los productos de la reacción (H<sub>2</sub>O (v), CO<sub>2</sub> y FeO), los compuestos que no reaccionan, así como las cantidades en equilibrio de los reactivos, CO y H<sub>2</sub>, y el exceso de magnetita.

Mencionar que tanto el reactor "OX" de la simulación como el reactor "RED", se tratan de reactores RStoic de *Aspen Plus*®, en los cuales hay que definir las reacciones que se van a producir y la conversión que tendrá lugar. En el caso de la oxidación, como se ha visto, en lugar de definir la conversión, se define hasta qué punto avanzan las reacciones con dos *Design Spec*.

En la unidad "SEP-1", que realmente no existe como se verá en el plano de la planta porque no hay circulación de óxidos, se separan la wustita y la magnetita en la corriente "ÓXIDOS-1", del resto de los componentes, corriente 9, que sería la corriente real, ya sin los óxidos de hierro, que se obtiene a la salida del reactor en la etapa de reducción. Como la etapa de reducción es isoterma, ambas corrientes están a 800°C.

Para simular la permanencia de los óxidos en el reactor, se aumenta la presión de la corriente "ÓXIDOS-1" mediante la "BOMBA-2" hasta la presión de trabajo del reactor, que tiene que ser la misma en ambas etapas. Como es lógico, esta bomba no es un equipo real de la planta, sólo se usa en la simulación. Por tanto, la corriente "ÓXIDOS-2" llegará al reactor "OX" con la misma presión que las corrientes 7, "FE3O4-1" y E.

Siguiendo con la descripción del diagrama de flujo, la corriente 9, a 800°C, se utiliza para precalentar, en el "INT-3", la corriente 5 obtenida en el condensador. La corriente 10 sale de dicho intercambiador con menor temperatura y se introducirá al "HORNO" donde se quemará con la corriente "AIRE-2" que es la corriente "AIRE" después de su compresión en el compresor "COMP-1" hasta la presión de trabajo del horno. De esta forma, lo que se pretende, es producir la mayor cantidad de calor posible en el "HORNO" para poder cubrir las necesidades de calor del "INT-4", de los reactores en la etapa de reducción, y de los intercambiadores "INT-5" e "INT-6", cuyas funciones son, respectivamente, terminar con la vaporización de la corriente de agua "C" y calentar la corriente de vapor de agua D hasta los 800°C con los que entra la corriente E al reactor de oxidación "OX".

El horno ha sido definido como un reactor RGibbs de *Aspen Plus*® donde reaccionan con el aire introducido todos los compuestos combustibles que lleva la corriente 10: H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Se definen también como posibles productos de la combustión óxidos de nitrógeno como el NO y el NO<sub>2</sub> porque pueden producirse debido a la temperatura que va a alcanzarse en el horno. En este tipo de reactor, a diferencia del RStoic, no hay que introducir las reacciones. Únicamente deben definirse los compuestos que pueden producirse con los reactivos introducidos en el mismo, y *Aspen Plus*® calcula las reacciones que se producen de forma rigurosa basándose en minimizar la energía libre de Gibbs.

El horno se diseña como un equipo adiabático, en el que todo el calor producido en la combustión sale con los gases de combustión obtenidos, corriente 11. Además, la temperatura de salida del horno se fija en 900°C mediante un Design Spec en el que se varía la cantidad de aire introducida en el horno para alcanzar dicha temperatura.

Los reactores que componen este proceso son un tanto complejos, ya que disponen de una camisa por la que circula, según la etapa redox en la que se encuentre el reactor, la corriente 13 que aporta el calor suficiente para que se produzca la reducción de forma isoterma, o una corriente de agua de refrigeración a 25°C, corriente 17, que enfría el reactor durante la etapa exotérmica, etapa de oxidación, para que la temperatura se mantenga en 800°C. Estos dos intercambios de calor son reproducidos en la simulación mediante los equipos “Q-RED” y “Q-OX”. En el caso de “Q-OX” se realiza un nuevo Design Spec que calcula la cantidad de agua de refrigeración a 25°C necesaria para extraer el calor producido en la etapa de oxidación.

A los reactores en oxidación “OX” entran las corrientes E y “ÓXIDOS-2” con las mismas condiciones de presión y temperatura, y se produce la reacción 9, dando lugar a la corriente F, una mezcla de vapor de agua y el hidrógeno producido a 800°C, que además en la simulación contiene toda la magnetita tras su re-oxidación total desde la wustita.

El reactor “OX” como se ha dicho se simula como un reactor RStoic, pero sin definir un Design Spec. En lugar de ello, se define conversión total de wustita a magnetita, y para que ello ocurra, como se explicará a continuación, se calcula la cantidad de vapor de agua que debe introducirse en el reactor para asegurar que en la corriente de salida se cumpla que como mínimo:  $y_{H_2O}^* = 0,591$ .

De nuevo es necesaria una unidad de separado “SEP-2” para poder simular el proceso. Esta vez separa la corriente F en las corrientes “FE3O4-2”, que contiene toda la magnetita, y la corriente G, que sería la verdadera corriente de salida del reactor “OX” en la realidad.

Puesto que el agua se introduce de tal manera que se asegura la total conversión de wustita a magnetita, las corrientes “FE3O4-1” y “FE3O4-2” son exactamente iguales.

Como se verá en los resultados de la simulación 2, las corrientes G, antes de su condensación, y la corriente 15 disponen aún de bastante energía aprovechable. Se decide aprovechar ese calor que aún contienen ambas corrientes para la producción de vapor de agua de media presión (corriente "VAPOR-MP") en el "GEN-MP" con la corriente G y de alta presión (corriente "VAPOR-AP") en el "GEN-AP" con el calor de la corriente 15. Obviamente, se decidió incluir estos equipos para la generación de vapor tras comprobar en una primera simulación previa el potencial exergético que tenían ambas corrientes.

En ambos casos, con las bombas "BOMB-3" y "BOMB-4" se aumenta, por motivos de simulación, la presión de la corriente de agua hasta las presiones a las que se generará el vapor: 40 bar, para el vapor de alta presión, y hasta 20 bar, para el de media presión. Y a continuación, en cada uno de los generadores de vapor "GEN-AP" y "GEN-MP", se aprovecha el calor, de las corrientes 15 y G, para generar el vapor a las temperaturas que se especifican mediante el Design Spec para cada uno de los generadores de vapor, que variará la cantidad de agua que entran en la bombas para generar vapor a las condiciones especificadas.

En realidad, no habría que elevar la presión hasta exactamente los valores de presión requeridos para el vapor generado debido a que el mismo proceso de vaporización del agua implica un aumento de la presión. Pero, por motivos de simulación, se realiza de esta forma que hace que el consumo de las bombas empleadas sea ligeramente superior al real.

El vapor de alta presión se quiere producir con 100°C de recalentamiento. Por ello, se suma 100°C a la temperatura de saturación del vapor de agua a 40 bar, que es 250,4°C, y se obtiene que la temperatura a la que se quiere producir el vapor de alta presión es de 350,4°C.

El vapor de media presión también se quiere producir con 100°C de recalentamiento, por lo que del mismo modo, se obtiene que para 20 bar de presión, la temperatura del vapor de media presión debe de ser de 312,42°C.

Por último, las dos corrientes de vapor generado se hacen pasar por dos equipos, "COND-A" y "COND-B" que se introducen en la simulación para conocer la energía que posee cada una de las corrientes de vapor. Estos equipos simulan dos condensadores que enfrían ambas corrientes hasta condiciones de líquido saturado.

Tras la generación de vapor de alta presión en el "INT-5", la corriente 16 sería la corriente de escape de la planta Steam-Iron diseñada.

Por otro lado, la corriente G tras ceder parte de su calor para la generación de vapor de media presión pasa al siguiente condensador de la planta formado por los equipos “INT-7” donde se vuelve a enfriar hasta la temperatura de condensación, de nuevo 35°C, con agua de refrigeración, y el equipo “COND-2”, donde se produce la separación propiamente dicha en las corrientes “H2”, que es la corriente de producto, y la corriente “H2O-COND”, que es la corriente que contiene el agua separada mediante esta segunda condensación en la planta.

Por último, el hidrógeno producido, corriente “H2”, debe de ser comprimido obteniéndose “H2-FINAL”. Dicha compresión se realiza en el compresor “COMP-2” y la presión que se define de salida es de 28,510 bar. Se elige esta presión por ser la presión del hidrógeno producido en el proceso con el que se va a comparar la planta de Steam-Iron diseñada en este trabajo.

## Cálculo de las pérdidas de carga en la planta y presiones de trabajo de los equipos

El cálculo de las presiones de trabajo de los equipos de la planta se he realizado suponiendo que no existen pérdidas de carga en las líneas que unen los equipos y teniendo en cuenta que las pérdidas de carga asociadas a los equipos son las que se muestran a continuación en la Tabla 1 de este anexo:

Tabla 1. Pérdida de carga por equipo de la planta

Equipo	$\Delta P$ (bar)
Cambiadores de calor	0,7
Condensadores	0,7
Reactor de lecho fijo	0,5
Válvulas (reactor)	0,1

Los equipos que aparecen en la simulación para que ésta pueda llevarse a cabo pero que realmente no van a existir (“SEP-1” y “SEP-2”) no tendrán pérdida de carga para no influir en las pérdidas reales que se producen en la planta.

Además, se supone que tampoco existen pérdidas de carga en el horno, por estar llevándose a cabo una combustión, y en ambos generadores de vapor “GEN-AP” y “GEN-MP”, debido a la vaporización que se produce en su interior.



Hay que tener en cuenta que cuando se habla de presión de trabajo de un equipo, se está haciendo referencia a la presión a la entrada de ese equipo sin tener en cuenta la pérdida de carga que se producirá en el mismo.

- Horno:

$$P_{HORNO} = \Delta P_{INT-4} + \Delta P_{INT-6} + \Delta P_{Q-RED} + \Delta P_{INT-5} + \Delta P_{GEN-AP} + P_{corriente16}$$

$$P_{HORNO} = 0,7 + 0,7 + (0,5 + 2 \cdot 0,1) + 0,7 + 0,7 + 1,2 = 4,7 \text{ bar}$$

Los pasos de corriente a través de los reactores, así como los pasos de las corrientes empleadas para calentar y enfriar, según la etapa redox, a través de los equipos que simulan el paso por la camisa del reactor (“Q-OX” y “Q-RED”), sufren la pérdida de carga propia de un reactor de lecho fijo (0,5 bar), y además hay que sumarle el paso por las válvulas. Como se verá en el plano de la planta estas válvulas administran qué corrientes entran y salen del reactor, y por tanto se habla de una válvula a la entrada y de una válvula a la salida del reactor, obteniéndose una pérdida de carga de 0,2 bar (0,1 bar cada una). Es decir, en total, la pérdida de carga por paso a través de un reactor, o de su camisa, es de 0,7 bar.

- Compresor “COMP-1”:

$$P_{COMP-1} = P_{HORNO} + 0,1 \text{ bar} = 4,8 \text{ bar}$$

- Compresor “COMP-2”: La presión de descarga de este compresor viene definida por el proceso con el que se comparará la planta diseñada. Para que la comparación sea posible, deben de ser igual la corriente de entrada y sus condiciones, pero también la corriente producto y sus condiciones.

$$P_{COMP-2} = 28,51 \text{ bar}$$

- Bomba “BOMB-1”: La presión de descarga de esta bomba tiene que ser tal que la presión de entrada al reactor “OX” sea la misma presión de entrada que al reactor “RED”. Esto debe de ser así porque en realidad se tratan del mismo reactor en distinta etapa redox. Como se ha comentado, en la simulación se tiene que poner un reactor global por cada etapa redox que simula la suma de los reactores en paralelo que estarían en cada una de las etapas. Por tanto, se debe calcular la presión de trabajo en el reactor “RED” teniendo en cuenta que la presión en la corriente que llega al reactor, corriente 10, tiene que ser mayor que la presión de trabajo en el horno para que verdaderamente pueda llegar a este equipo:

$$P_{OX} = P_{RED} = P_{reactor} = P_{corriente10} + \Delta P_{INT-3} + \Delta P_{reactor}$$

$$P_{OX} = P_{RED} = P_{reactor} = 4,9 + 0,7 + 0,7 = 6,3 \text{ bar}$$

Conociendo el valor de la presión en el reactor, se calcula la presión de descarga de la bomba “BOMB-1”:

$$P_{BOMB-1} = \Delta P_{INT-1} + \Delta P_{INT-5} + \Delta P_{INT-6} + P_{OX}$$

$$P_{BOMB-1} = 0,7 + 0,7 + 0,7 + 6,3 = 8,4 \text{ bar}$$

- Bomba “BOMB-2”: Como se ha comentado, este equipo no va a existir en la realidad puesto que no existe circulación de óxidos y tan solo es una solución para poder simular el proceso. Esta bomba tiene que aumentar la presión de los óxidos hasta la presión de trabajo en el reactor:

$$P_{BOMB-2} = P_{RED} = P_{OX} = 6,3 \text{ bar}$$

- COND1 (“INT-2”+“COND-1”): Retomando la Ecuación 4 de la memoria, se obtiene que la presión de trabajo del condensador finalmente es:

$$P_{COND1} = P_{corriente\ inicial} - \sum \Delta P_{equipos\ anteriores\ a\ COND1}$$

$$P_{COND1} = 9,1 - (0,7) = 8,4 \text{ bar}$$

## Cálculo de la cantidad de magnetita, de vapor de agua y el número de reactores.

En primer lugar se obtiene la cantidad estequiométrica de magnetita, restando a la cantidad introducida en exceso, la cantidad que no reacciona a la salida del reactor en reducción, obteniéndose:

$$n_{Fe_3O_4} = 296,926 \text{ kmol}$$

Teniendo en cuenta que los reactores empleados tienen capacidad para 7500 kg de magnetita cada uno, y que debe de haber el doble de reactores siempre en la etapa de reducción que en la de oxidación, por ser ésta el doble de rápida, solo se podrá tener un número de reactores en la planta múltiplo de 3 como se muestra en la Tabla 2 de este anexo:

Tabla 2. Número de reactores según masa de contacto

Número reactores	Masa de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (kg)	n <sub>FE3O4</sub> (kmol)
3	22500	97,192
6	45000	194,384
9	67500	291,577
<b>12</b>	<b>90000</b>	<b>388,769</b>
15	112500	485,961

Como es obvio, la masa de contacto, la magnetita, no puede ir en defecto. Por ello, y a la vista de la anterior tabla, el número mínimo de reactores de los que se debe disponer es 12 reactores, de los cuales siempre 8 estarán en la fase de reducción y 4 en la etapa de oxidación. La diferencia entre la cantidad estequiométrica y la capacidad total de los reactores en su conjunto se introduce como exceso de magnetita puesto que como se verá este reactivo es bastante barato y además con esto se asegura que las reacciones de reducción se completen sin problemas. Concretamente se tiene:

**Tabla 3. Número de reactores y exceso de magnetita en la planta**

Nº reactores	Exceso (kmol)	Exceso (%)
12 reactores	91,843	30,93%

Teniendo en cuenta la estequiometría de las reacciones 4, 5 y 9, que son las que intervienen en el proceso diseñado, la cantidad estequiométrica de magnetita coincide con la de vapor de agua en la etapa de oxidación. Conociendo dicha cantidad, se calcula la cantidad real de vapor de agua a introducir en los reactores de la planta para conseguir la re-oxidación total de la wustita a magnetita. Para ello se calcula la cantidad de agua necesaria para cumplir a la salida de los reactores en oxidación con la condición de equilibrio ( $y_{H_2O}^* = 0,591$ ), y se le añade un exceso del 10% para evitar cualquier problema:

- Para cumplir con la condición de equilibrio, la cantidad de vapor de agua a la salida de la oxidación debe ser:  $N_{H_2O}(out) = 429,055 \text{ kmol/h}$
- La cantidad estequiométrica a introducir será la suma de lo que sale más la suma de lo que reacciona:  $N_{H_2O}(in. \text{esteq}) = 429,055 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} + 296,926 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} = 725,981 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$
- La cantidad real, con un 10% en exceso, es:  $N_{H_2O}(in) = 798,579 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$

Por último, se calcula la cantidad de calor que debe aportarse o retirarse de los reactores según su etapa de trabajo en cada instante. Para ello se obtienen de los resultados de esta simulación previa la cantidad de magnetita que reacciona debido a cada una de las reacciones implicadas en el proceso y se obtiene el calor de reacción para cada una de ellas:

**Tabla 4. Magnetita que reacciona en cada reacción del proceso**

Reacción	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> que reacciona (kmol/h)	ΔH <sup>o</sup> <sub>r</sub> (kJ/kmol)	Q (kW)	
4	31,719	19690	173	Reducción
5	265,589	60900	4492	
9	296,926	-60900	-5023	Oxidación

Pero estos valores de calor, al ser obtenidos a partir de la entalpía de reacción estándar de cada reacción, solo son válidos para condiciones estándar. Por ello se realiza una simulación en *Aspen Plus*® en la que se calcula el calor real de cada etapa para las condiciones de trabajo del proceso diseñado:

- REDUCCIÓN:

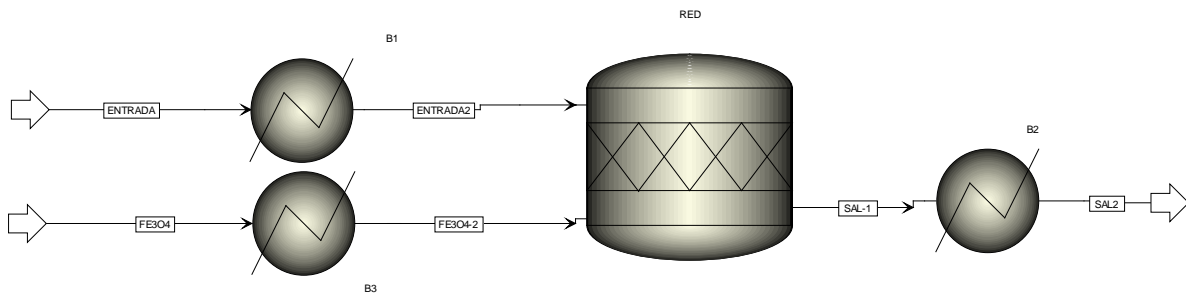


Figura 1. Simulación para conocer el calor que debe aportarse en la Reducción

- OXIDACIÓN:

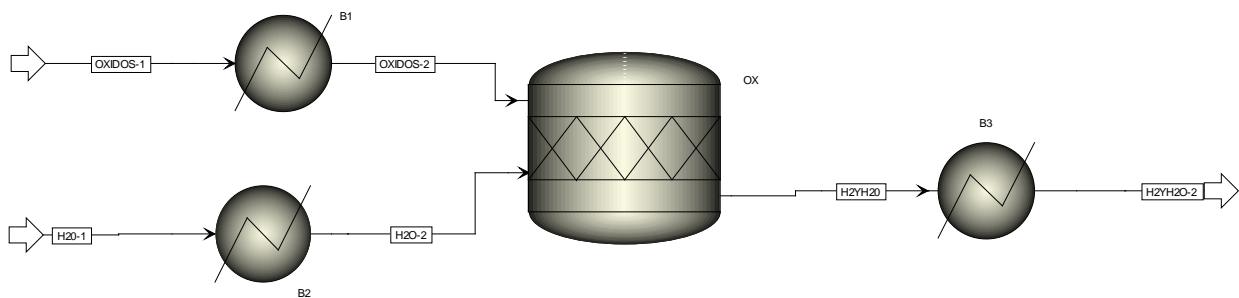


Figura 2. Simulación para conocer el calor que debe extraerse en la Oxidación

En ambos casos, se calcula el calor total del reactor como la suma del calor de reacción estándar (los valores presentados anteriormente) y el calor "Q1" necesario para, por un lado, disminuir la temperatura y presión de los reactivos a 25°C y 1 bar de presión en los intercambiadores previos al reactor, y tras la reacción, el calor "Q2" que debe aportarse para subir de nuevo la temperatura a 800°C y a la presión de trabajo del reactor, 6,3 bar, en el intercambiador posterior. De modo que los valores obtenidos de calor obtenidos para cada una de las etapas son los mostrados en la Tabla 5 de este anexo:

Tabla 5. Calor de cada una de las etapas del proceso

Q reducción (kW)	6604	Q oxidación (kW)	-7306
Q1 (kW)	-20703	Q1 (kW)	-27536
Q Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (kW)	-13269	Q óxidos (kW)	-11361
Q C. Reductora (kW)	-7434	Q H <sub>2</sub> O(v) (kW)	-16175
Q2 (kW)	22641	Q2 (kW)	25253
Q reacción (kW)	4666	Q reacción (kW)	-5023

A la vista de los resultados, como ya se había adelantado previamente, se confirma que el proceso Steam-Iron en global es exotérmico. Por otro lado, estos calores obtenidos son los que se introducen a la hora de definir las especificaciones de los equipos "Q-OX" y "Q-RED" de la simulación, y que como ya se ha dicho simulan el aporte o la extracción de calor del reactor según en la etapa en la que se encuentre.

## ANEXO V: SIMULACIÓN 2, RESULTADOS.

### Corrientes

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
T (°C)	400	188,9	35	35	35	446,6	800	800	800	466,6	900,1	850,8	820,7	729,2	576,2	370,4	25
P (bar)	9,1	8,4	7,7	7,7	7,7	7	6,3	5,6	5,6	4,9	4,7	4	3,3	2,6	1,9	1,2	1,8
Fracción Vapor	1	1	0,619	0	1	1	1	0,489	1	1	1	1	1	1	1	1	0
Q (m <sup>3</sup> /h)	9369,4	6967,3	3146,6	10,9	3136,0	8056,5	13347,2	15294,4	15015,6	11829,0	151950,9	171033,7	201758,2	234659,0	272108,2	326418,8	451,7
M (kg/h)	27819,9	27819,9	27819,9	10798,5	17021,4	17021,4	17021,4	107036,4	21772,0	21772,0	210815,5	210815,5	210815,5	210815,5	210815,5	210815,5	448746,5
H <sub>2</sub>	915,2	915,2	915,2	0,3	914,9	914,9	914,9	379,7	379,7	379,7	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O	10319,2	10319,2	10319,2	10198,0	121,1	121,1	121,13	4903,5	4903,5	4903,5	11288,6	11288,6	11288,6	11288,6	11288,6	11288,6	448746,5
CO	5333,9	5333,9	5333,9	25,3	5308,6	5308,6	5308,6	4427,2	4427,2	4427,2	0	0	0	0	0	0	0
CO <sub>2</sub>	9721,5	9721,5	9721,5	540,8	9180,7	9180,7	9180,7	10565,5	10565,5	10565,5	21776,8	21776,8	21776,8	21776,8	21776,8	21776,8	0
CH <sub>4</sub>	1148,7	1148,7	1148,7	13,0	1135,7	1135,7	1135,7	1135,7	1135,7	1135,7	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	39,7	39,7	39,7	2,9	36,8	36,8	36,8	36,8	36,8	36,8	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	341,9	341,9	341,9	18,3	323,6	323,6	323,6	323,6	323,6	323,6	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	21265,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FeO	0	0	0	0	0	0	0	63999,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>3</sub> N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (TAR's)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	32721,2	32721,2	32721,2	32721,2	32721,2	32721,2	0
N <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	144997,7	144997,7	144997,7	144997,7	144997,7	144997,7	0
NO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	0
NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0
N (kmol/h)	1523,4	1523,4	1523,4	581,0	942,4	942,4	942,4	1925,0	942,4	942,4	7321,0	7321,0	7321,0	7321,0	7321,0	7321,0	24909,2
H <sub>2</sub>	454,0	454,0	454,0	0,1	453,8	453,8	453,8	188,4	188,4	188,4	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O	572,8	572,8	572,8	566,1	6,7	6,7	6,7	272,2	272,2	272,2	626,6	626,6	626,6	626,6	626,6	626,6	24909,2
CO	190,4	190,4	190,4	0,9	189,5	189,5	189,5	158,1	158,1	158,1	0	0	0	0	0	0	0
CO <sub>2</sub>	220,9	220,9	220,9	12,3	208,6	208,6	208,6	240,1	240,1	240,1	494,8	494,8	494,8	494,8	494,8	494,8	0
CH <sub>4</sub>	71,6	71,6	71,6	0,8	70,8	70,8	70,8	70,8	70,8	70,8	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,5	1,5	1,5	0,1	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12,2	12,2	12,2	0,7	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	91,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FeO	0	0	0	0	0	0	0	890,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>3</sub> N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (TAR's)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1022,6	1022,6	1022,6	1022,6	1022,6	1022,6	0
N <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5176,0	5176,0	5176,0	5176,0	5176,0	5176,0	0
NO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0
NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0

Corriente	18	A	AIRE	AIRE-2	B	C	D	E	ENERGIA1	ENERGIA2	F	FE3O4-1	FE3O4-2	G	H	H2
T (°C)	40	25	25	196,4	25,2	168,9	556,2	800	250,4	212,4	800	800	800	800	332,5	35
P (bar)	1,1	1,1	1,1	4,8	8,4	7,7	7	6,3	40	20	5,6	6,3	5,6	5,6	4,9	4,2
Fracción Vapor	0	0	1	1	0	0,073	1	1	0	0	0,672	0	0	1	1	1
Q (m <sup>3</sup> /h)	458,4	14,5	147666,1	53423,8	14,5	294,2	7866,8	11310,0	20,5	5,3	12833,4	115,7	115,7	12723,8	8206,5	1835,0
M (kg/h)	448746,5	14386,6	189043,5	189043,5	14386,6	14386,6	14386,6	14386,6	16381,3	4464,2	99651,0	90015,0	90015,0	9636,0	9636,0	670,9
H <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	598,6	0	0	598,6	598,6	598,3
H <sub>2</sub> O	448746,5	14386,6	0	0	14386,6	14386,6	14386,6	14386,6	16381,3	4464,2	9037,4	0	0	9037,4	9037,4	72,6
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	90015,0	90015,0	90015,0	0	0	0
FeO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>3</sub> N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (TAR's)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O <sub>2</sub>	0	0	44031,5	44031,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N <sub>2</sub>	0	0	145012,0	145012,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N (kmol/h)	24909,2	798,6	6552,5	6552,5	798,6	798,6	798,6	798,6	909,3	247,8	1187,3	388,8	388,8	798,6	798,6	300,8
H <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	296,9	0	0	296,9	296,9	296,8
H <sub>2</sub> O	24909,2	798,6	0	0	798,6	798,6	798,6	798,6	909,3	247,8	501,7	0	0	501,7	501,7	4,0
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	388,8	388,8	388,8	0	0	0
FeO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>3</sub> N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (TAR's)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O <sub>2</sub>	0	0	1376,0	1376,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N <sub>2</sub>	0	0	5176,5	5176,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Corriente	H2-FINAL	H2O-2	H2O-3	H2O-1	H2O-4	H2O-COND	I	OXIDOS-1	OXIDOS-2	VAPOR-AP	VAPOR-MP
T (°C)	40	26,2	25	25	25,6	35	35	800	800,4	350,4	312,5
P (bar)	28,51	40	1,1	1,1	20	4,2	4,2	5,6	6,3	40	20
Vapor Frac.	0,989	0	0	0	0	0	0,377	0	0	1	1
Q (m <sup>3</sup> /h)	271,79	16,5	4,5	16,5	4,5	9,1	1844,1	292,5	292,5	1178,5	603,3
M (kg/h)	670,9	16381,3	4464,2	16381,3	4464,2	8965,0	9636,0	85264,4	85264,4	16381,3	4464,2
H <sub>2</sub>	598,3	0	0	0	0	0,288	598,6	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O	72,6	16381,3	4464,2	16381,3	4464,2	8964,8	9037,4	0	0	16381,3	4464,2
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	21265,1	21265,1	0	0
FeO	0	0	0	0	0	0	0	63999,3	63999,3	0	0
Fe	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>3</sub> N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (TAR's)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N (kmol/h)	300,8	909,3	247,8	909,3	247,8	497,8	798,6	982,6	982,6	909,3	247,8
H <sub>2</sub>	296,8	0	0	0	0	0,143	296,9	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O	4,0	909,3	247,8	909,3	247,8	497,6	501,7	0	0	909,3	247,8
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	91,8	91,8	0	0
FeO	0	0	0	0	0	0	0	890,8	890,8	0	0
Fe	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>3</sub> N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (TAR's)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0



## Equipos de la planta:

### Intercambiadores de calor

Nombre	GEN-AP	GEN-MP	INT-1	INT-2	INT-3	INT-4	INT-5	INT-6	INT-7
Mínima T approach* <sup>1</sup> [°C]	20	20	20	20	20	20	20	20	20
P salida corriente caliente [bar]	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7
P salida corriente fría [bar]	40	20	-0,7	0	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	0
T entrada corriente caliente [°C]	576	800	400	189	800	900	729	851	332
P entrada corriente caliente [bar]	1,9	5,6	9,1	8,4	5,6	4,7	2,6	4	4,9
Título entrada corriente caliente	1	1	1	1	1	1	1	1	1
T salida corriente caliente [°C]	370	332	189	35	467	851	576	821	35
P salida corriente caliente [bar]	1,2	4,9	8,4	7,7	4,9	4	1,9	3,3	4,2
Título salida corriente caliente	1	1	1	0,62	1	1	1	1	0,38
T entrada corriente fría [°C]	26	25	25	25	35	447	169	556	25
P entrada corriente fría [bar]	40	20	8,4	1,1	7,7	7	7,7	7	1,1
Título entrada corriente fría	0	0	0	0	1	1	0,07	1	0
T salida corriente fría [°C]	350	312	169	40	447	800	556	800	40
P salida corriente fría [bar]	40	20	7,7	1	7	6,3	7	6,3	1
Título salida corriente fría	1	1	0,07	0	1	1	1	1	0
Transferencia de Q [kW]	13928,4	3703,7	3192,8	9021,0	3736,0	3623,0	10782,0	2197,3	8175,4
Área intercambio [m <sup>2</sup> ]	63,69	12,12	20,51	261,71	11,24	19,56	31,31	19,96	217,13
Utility usage [kg/h]	-	-	-	518949	-	-	-	-	470304
Cold utility ID	-	-	-	U-WATER	-	-	-	-	U-WATER

Todos los resultados de presión obtenidos que sean negativos muestran la pérdida de carga que produce el equipo a las corrientes que se introducen en él.

\*<sup>1</sup> Diferencia de temperatura entre las corrientes caliente y fría de salida.

\*Los equipos INT-2 e INT-7 emplean agua de refrigeración y por ello tiene la utility denominada como “U-WATER”

**Equipos empleados en la simulación pero que realmente no existen:**

Nombre	COND-A	COND-B	Q-OX	Q-RED
$\Delta P$ [bar]	0	0	-0,7	-0,7
Q [kW]	-8346	-2721	7306,4	-6604,5
P salida [bar]	40	20	1,1	2,6
T salida [°C]	250	212	40	729,2

Los equipos COND-A y COND-B se usan para conocer la energía del vapor de agua producido.

Los equipos "Q-OX" y "Q-RED" simulan el paso por las camisas de los reactores de las corrientes que los enfrían y calientan para mantener su temperatura en 800°C.

**Equipos que simulan la separación que se produce en los condensadores:**

Nombre	COND-1	COND-2
$\Delta P$ [bar]	0	0
T salida [°C]	35	35
P salida [bar]	7,7	4,2
Título	0,62	0,38
Q [kW]	0	0

Se recuerda que los condensadores se simulan con dos equipos. En el condensador inicial con "INT-2" + "COND-1" y en el condensador final con "INT-7" + "COND-2".

**Bombas**

Nombre	BOMBA-1	BOMBA-2	BOMBA-3	BOMBA-4
Presión de descarga [bar]	8,4	6,3	40	20
Eficiencia	0,85	0,85	0,85	0,85
Consumo eléctrico [kW]	3,4	6,7	21,0	2,9
Caudal volumétrico [m <sup>3</sup> /h]	14,48	292,45	16,48	4,49
$\Delta P$ [bar]	7,3	0,7	38,9	18,9
Utility ID	U-ELEC	-	U-ELEC	U-ELEC

**Horno**

Nombre	HORNO
Presión definida [bar]	4,7
Temperatura definida* <sup>1</sup>	900
Intercambio de Q* <sup>2</sup> [kW]	0
Título	1
Q generado en el horno* <sup>3</sup> [kcal/h]	3,93·10 <sup>7</sup>

(\*<sup>1</sup>) La temperatura de salida del horno se define mediante un Design Spec que varía la cantidad de aire introducido en el horno.

(\*<sup>2</sup>) Se supone horno adiabático (Q=0).

(\*<sup>3</sup>) Calculado como la suma de los calores que se ceden en los equipos posteriores y del calor de la corriente de escape (corriente 16).

**Reactores:**

Nombre	OX	RED
$\Delta P$ [bar]	-0,7	-0,7
Temperatura [C]	800	800
P salida [bar]	5,6	5,6

Recordar que se supone un proceso isoterma a una temperatura de 800°C y que los reactores “OX” y “RED” de la simulación representa el conjunto de reactores de la planta que se encuentran en esa etapa.

En la etapa de reducción:

Reacción	$Fe_3O_4$ consumido (kmol/h)	$\Delta H_r^\circ$ (kJ/kmol)	$Q_{reacción}$ (kW)
4	31,719	19690	173,5
5	265,589	60900	4492,9

En la etapa de oxidación:

Reacción	$H_2$ producido (kmol/h)	$\Delta H_r^\circ$ (kJ/kmol)	$Q_{reacción}$ (kW)
9	296,926	-60900	-5023,0

**Compresor multietapa**

Nombre	COMP-2
Presión de descarga [bar]	28,51
Consumo eléctrico [kW]	872,7
Nº etapas	5

Etapa	T (°C)	$P_{out}$ (bar)	P ratio	Potencia (kW)	V (m <sup>3</sup> /h)
1	85	6,16	1,47	120,4	1835,01
2	142	9,04	1,47	139,7	1452,58
3	333	13,25	1,47	204,2	1448,12
4	333	19,44	1,47	204,2	987,31
5	333	28,51	1,47	204,2	673,14

**Compresor: COMP-1**

Nombre	COMP-1
Presión de descarga [bar]	4,8
Eficiencia isoentrópica	0,9
Potencia [kW]	9181,9
$\Delta P$ [bar]	3,7
T salida [°C]	196
Título	1
Caudal volumétrico entrada [m <sup>3</sup> /h]	147666
Caudal volumétrico salida [m <sup>3</sup> /h]	53423,8
Consumo eléctrico [kW]	9181,9
Utility ID	U-ELEC

**Consumo eléctrico**

Nombre	Consumo eléctrico (kW)
BOMBA-1	3,45
BOMBA-3	20,96
BOMBA-4	2,78
COMP-1	9181,87
COMP-2	872,75

No se incluye el consumo eléctrico de la bomba “BOMB-2” porque solo se introduce a efectos de simulación y por tanto no se tiene su consumo en cuenta.

**Consumo de agua de refrigeración**

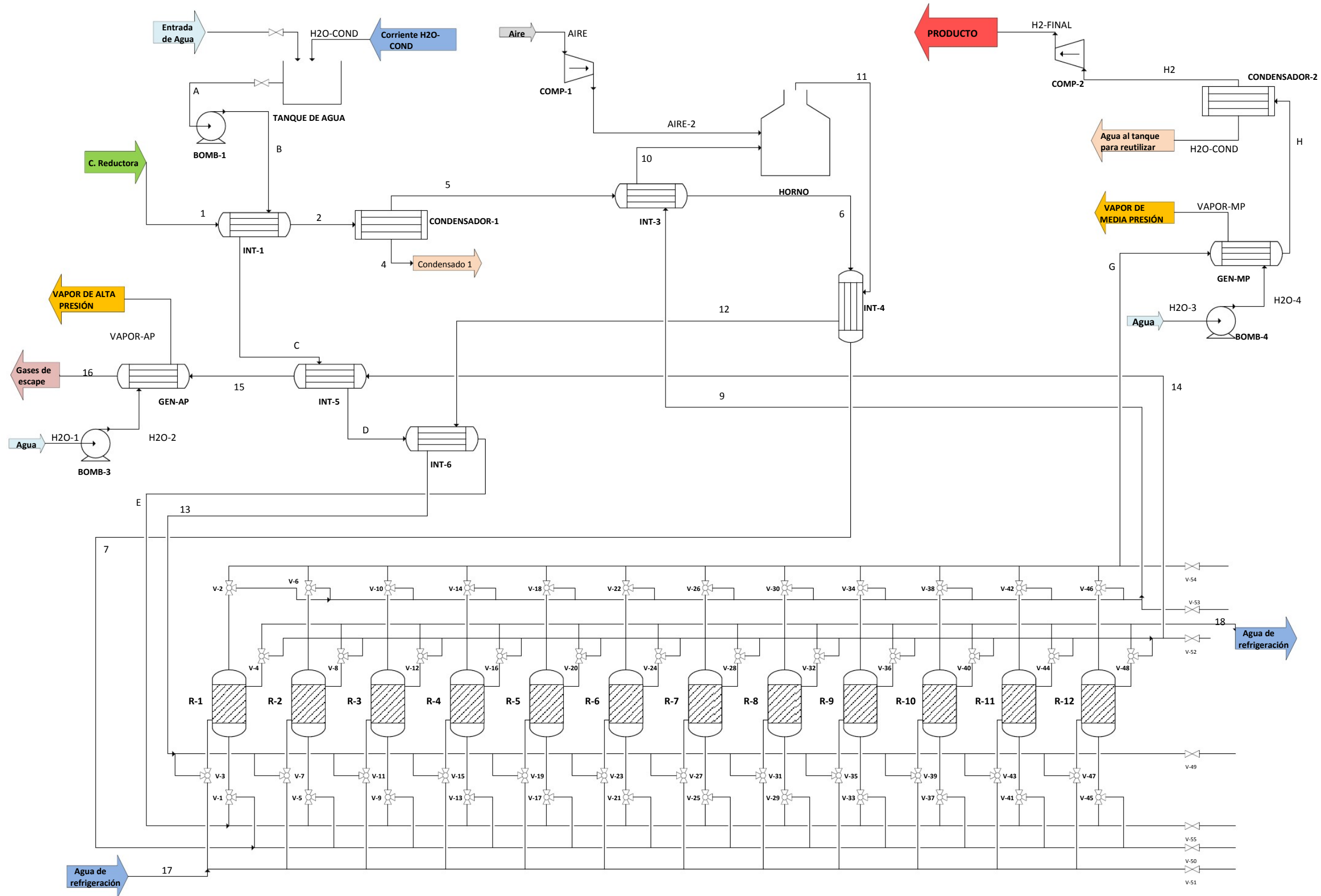
Nombre	Consumo agua de refrigeración (kg/h)
INT-2	518949
INT-7	470303
Q-OX	448746

**Producción de vapor de alta y de media presión:**

Corriente	Presión (bar)	Caudal (kg/h)	Potencia (kW)	Caudal (Tm/año)	Energía (MWh/año)
VAPOR-AP	40	16381	8346	131050	66770
VAPOR-MP	20	4464	2721	35713	21765

ANEXO VI: PLANO DE LA PLANTA STEAM-IRON

David Nieva Moreno



## ANEXO VII: CÁLCULO DETALLADO DEL COSTE DE LOS EQUIPOS

Debe de tenerse en cuenta que el coste de los equipos calculado como procede a continuación no es el coste para el actual año. Por ello, se debe de realizar una actualización al año 2013 de los precios calculados conforme a los datos anuales del IPRI que facilita en su página web el Instituto Nacional de Estadística.

El Índice de Precios Industriales (IPRI) mide la evolución de los precios de los productos fabricados por la industria y vendidos en el mercado interior en la primera etapa de su comercialización. La cobertura del índice se extiende a todos los sectores industriales, excepto la construcción.

En la Tabla 1 de este anexo se muestran los valores anuales del IPRI desde 1976 hasta la actualidad que se han utilizado para para la actualización de los precios de los equipos al año 2013:

**Tabla 1. IPRI anual desde 1976 hasta la actualidad**

<b>Año</b>	<b>2013</b>	<b>2012</b>	<b>2011</b>	<b>2010</b>	<b>2009</b>	<b>2008</b>	<b>2007</b>	<b>2006</b>	<b>2005</b>	<b>2004</b>	<b>2003</b>	<b>2002</b>	<b>2001</b>
<b>IPRI</b>	112,8	111,299	106,941	100	96,445	99,843	93,706	90,451	85,823	81,953	79,242	78,133	77,654
<b>Año</b>	<b>2000</b>	<b>1999</b>	<b>1998</b>	<b>1997</b>	<b>1996</b>	<b>1995</b>	<b>1994</b>	<b>1993</b>	<b>1992</b>	<b>1991</b>	<b>1990</b>	<b>1989</b>	<b>1988</b>
<b>IPRI</b>	76,324	72,425	71,9	72,418	71,71	70,53	66,288	63,577	62,096	61,252	60,358	59,042	56,717
<b>Año</b>	<b>1987</b>	<b>1986</b>	<b>1985</b>	<b>1984</b>	<b>1983</b>	<b>1982</b>	<b>1981</b>	<b>1980</b>	<b>1979</b>	<b>1978</b>	<b>1977</b>	<b>1976</b>	
<b>IPRI</b>	55,086	54,643	54,1	50,122	44,657	39,17	34,843	30,036	25,558	22,325	19,177	15,944	

**Ecuación 1. Coste de un equipo en 2013**

$$\text{Coste 2013 (€)} = \text{Coste XXXX} \cdot \frac{\text{IPRI 2013}}{\text{IPRI XXXX}}, \text{ siendo XXXX el año para el que se conoce el coste del equipo}$$

### HORNOS

Los precios son para el año 2008 y sólo son válidos para presiones moderadas de descarga en el horno,  $P_D < 16 \text{ kg / cm}^2\text{-g}$ . El precio varía en función del material usado para la construcción del horno, y sólo es válido para cantidades de calor producidas en el horno mayores a 6 MMkcal / h:

- Acero al carbono aleado (5-9% Cr): 250.000 € por cada  $10^6$  kcal/h de Q producido en el horno.
- Acero al carbono: 180.000 € por cada  $10^6$  kcal/h de Q producido en el horno.

Para capacidades menores a 6 MMkcal / h, se aplica un factor de Williams de 0.8 teniendo en cuenta que nunca el coste puedes ser mayor de 150.000 por cada  $10^6$  kcal/h de Q producido en el horno.

### **BOMBAS**

Los precios son para el año 2008 y el coste se calcula de la siguiente manera:

$$C (\text{€}) = 30.000 \cdot C^*$$

Donde  $C^*$ , se calcula a partir del factor del factor  $\rho$ :

$$\rho = \frac{Q \cdot \Delta P}{1000}$$

Donde  $Q$  es el caudal volumétrico que pasa a través de la bomba en  $\text{m}^3/\text{h}$  y  $\Delta P$  es la diferencia de presión entre la entrada y la salida de la bomba en  $\text{kg}/\text{cm}^2$ . Según el valor del factor  $\rho$ , se obtiene el valor de  $C^*$  según las siguientes fórmulas:

- Si  $0,04 < \rho < 0,1 \rightarrow \ln C^* = 1,871 + 1,082 \cdot \ln \rho + 0,18 \cdot (\ln \rho)^2$
- Si  $0,1 < \rho < 12 \rightarrow \ln C^* = 0,89 + 0,386 \cdot \ln \rho + 0,066 \cdot (\ln \rho)^2$

Si, además, la bomba maneja hidrocarburos volátiles se debe sumar un sobre coste al obtenido del 20% en concepto de los cierres dobles que poseen este tipo de bombas.

### **AEROREFRIGERANTES**

Los precios son del año 1991, para aerorefrigerantes de acero al carbono y que trabajen a presión moderada,  $P < 16 \text{ kg} / \text{cm}^2 \cdot \text{g}$  :

$$C (\text{€}) = 3648,6 \cdot A^{0.7}$$

Donde  $A$ , es el área lisa de intercambio del aerorefrigerantes en  $\text{m}^2$ .

### **INTERCAMBIADORES DE CALOR**

A continuación se muestra cómo se calcula el coste de los intercambiadores para el año 2008 en función del área de intercambio en  $\text{m}^2$ :

- Si  $A < 250 \text{ m}^2 \rightarrow C (\text{€}) = 8500 + 1560 \cdot A^{0,75}$
- Si  $A > 250 \text{ m}^2 \rightarrow C (\text{€}) = 418 \cdot A$

Hay que tener en cuenta que sólo es válido para presiones moderadas ( $P < 16 \text{ kg} / \text{cm}^2 \cdot \text{g}$ ) y que el material empleado es acero al carbón.

Nota: Los intercambiadores en los que la diferencia de temperaturas entre las corrientes de salida sea menor a  $60^\circ\text{C}$  serán diseñados con doble carcasa y su precio se multiplicará por dos.

### RECIPIENTES

El coste de los reactores en acero al carbono para el año 2008 se calcula de la siguiente manera:

$$C (\text{€}) = 13.014 \cdot W^{0,92} \cdot \left(\frac{L}{\emptyset}\right)^{-0,15} \cdot \left(\frac{e}{8}\right)^{-0,21}$$

Donde  $e$  es el espesor del reactor en mm y se calcula según esta ecuación:

$$e (\text{mm}) = \frac{P \cdot \left(\frac{\emptyset}{2}\right) \cdot 1000}{S_t \cdot E - 0,6 \cdot P} + CA$$

Siendo  $P$ , la presión de diseño del reactor, es decir, la presión de entrada al reactor en  $\text{kg} / \text{cm}^2\text{-g}$ .  $\emptyset$  es el diámetro en metros,  $S_t$  es la tensión máxima admisible del carbón al acero para presiones moderadas y su valor es 1055,  $E$  es un factor cuyo valor es 0,85 y  $CA$  es el sobre-espesor provocado por la corrosión en el reactor, si la hubiera, en milímetros.

Por otro lado,  $W$ , es el peso en toneladas métricas del reactor y se calcula del siguiente modo:

$$W = 0,0246 \cdot \emptyset \cdot (L + 0,8 \cdot \emptyset) \cdot (e + x)$$

Siendo  $L$ , la longitud o altura del reactor en metros,  $e$ , el espesor calculado en milímetros y  $x$  un factor de complejidad del reactor que toma valores desde 2, reactor sencillo, hasta 4, reactor complejo, como en el caso de los reactores Steam-Iron, debido a la camisa del reactor y los sistemas de válvulas.

### COMPRESORES

El coste de los compresores para el año 2007 se calcula del siguiente modo:

$$C (\text{€}) = a + b \cdot P_{\text{compresor}}(\text{kW})^n$$

Siendo  $a=220000$ ,  $b=2300$  y  $n=0,75$ .

Para los compresores multietapa, en este caso el compresor COMP-2, se calcula el coste de cada etapa como si fuera un compresor individual con la ecuación anterior. Una vez obtenido el precio de cada etapa, el coste del compresor no será la suma de todas las etapas ya que se estaría inflando el coste del equipo por estar sumando el coste de “ $x$ ” compresores. En estos casos se suma el precio del 40% de las etapas. En el caso del compresor COMP-2, al tener 5 etapas el precio del equipo será la suma del coste de las dos primeras etapas.



## ANEXO VIII: ESTIMACIÓN DE COSTES DE LA PLANTA DISEÑADA

A continuación se muestra de forma detallada el coste de cada uno de los equipos de la planta:

Tabla 1. Coste de los cambiadores de calor

Cambiador	Área (m <sup>2</sup> )	Coste 2008 (€)	Coste 2013 (€)
INT-1	20,507	23.533	26.588
INT-2 *	261,706	218.786	247.182
INT-3	11,2357	18.074	20.419
INT-4	19,9625	23.233	26.248
INT-5	31,3077	29.147	32.930
INT-6	19,9586	23.231	26.246
INT-7 *	217,126	193.478	218.588
GEN-AP	63,6973	43.673	49.342
GEN-MP	12,124	18.636	21.055

\*Los intercambiadores INT-2 e INT-7 son de doble carcasa y su precio está multiplicado por un factor corrector de 2.

Tabla 2. Coste de las bombas

Bomba	Q(m <sup>3</sup> /h)	$\Delta P$ (kg/cm <sup>2</sup> )	P	C*	Coste 2008 (€)	Coste 2013 (€)
BOMBA-1	14,488	7,44	0,11	1,43	42.901	48.469
BOMBA-3	16,498	39,67	0,65	2,09	62.765	70.911
BOMBA-4	4,493	19,27	0,09	1,35	40.547	45.809

Tabla 3. Coste de los aerorefrigerantes.

Aerorefrigerantes	A (m <sup>2</sup> )	Coste (€) 1991	Coste (€) 2013)
COMP2-1	-	-	-
COMP2-2	-	-	-
COMP2-3	0,58	2.483	4.573
COMP2-4	0,58	2.483	4.573
COMP2-5	6,57	13.634	25.108

Para las etapas de compresión 1 y 2 no se necesita el uso de aerorefrigerantes.

Tabla 4. Coste del horno

Equipo	Q generado en el horno (kcal/h)	Precio 2008	Precio 2013
Horno	3,93E+07	7.067.290	7.984.439

Tabla 5. Coste de los compresores

Compresores pistón	Etapas	Potencia (kW)	Coste (\$) 2007	Coste (€) 2007	Coste (€2013)
COMP-1	1	9181,875	2.377.379	1.735.313	2.088.909
COMP-2* <sup>1</sup>	1	120,388	303.592	221.600	266.754
	2	139,716	313.468	228.809	275.432
	3	204,214	344.249	251.277	302.478
	4	204,214	344.249	251.277	302.478
	5	204,214	344.249	251.277	302.478

\*<sup>1</sup>Como se ha visto en el ANEXO VII, el coste del compresor COMP-2 es la suma del coste de las dos primeras etapas, es decir, 542.186€.

Tabla 6. Coste reactor unitario

Recipiente	$\Delta P$ (kg/cm <sup>2</sup> g)	D (m)	e (mm)	L (m)	Coste (€) 2008	Coste (€) 2013 unidad
Reactor	7,06	1,25	5,46	3,12	14.518	16.402

Tabla 7. Coste total de los reactores

Unidades	Coste (€) 2013 unidad	Coste (€) 2013 total reactores
12	16.402	196.828

Tabla 8. Coste agua de refrigeración.

Agua de refrigeración			
Equipo	Q (kg/h)	Precio (€/m <sup>3</sup> )	Precio total € año
INT-2	518949,08	0,03	124.548
INT-7	470303,67	0,03	112.873
Q-OX	448746,48	0,03	107.699
<b>Total Refrigeración (€/año)</b>			<b>345.120</b>

Tabla 9. Coste de la electricidad.

Electricidad			
Equipo	P (kW)	Precio (€/kWh)	Precio (€ /año)
BOMBA-1	3,5	0,06	1.658
BOMBA-3	21,0	0,06	10.067
BOMBA-4	2,8	0,06	1.332
COMP-1	9181,9	0,06	4.407.300
COMP-2-1	120,4	0,06	57.786
COMP-2-2	139,7	0,06	67.064
COMP-2-3	204,2	0,06	98.023
COMP-2-4	204,2	0,06	98.023
COMP-2-5	204,2	0,06	98.023
<b>Total Electricidad (€/año)</b>			<b>4.839.276</b>

Tabla 10. Coste de la hematita.

<b>Materias Primas</b>			
<b>Materia Prima</b>	<b>Masa anual (kg/año)</b>	<b>Precio (€/kg)</b>	<b>Precio total (€/año)</b>
FE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	279420,75	0,18	50.296

El precio de coste de la hematita incluye el precio de su purificación. Además la masa anual necesaria está calculada teniendo en cuenta que se realiza una reposición de todos los óxidos cada 4 meses.

Tabla 11. Coste total de los equipos de la planta.

<b>Equipo</b>	<b>Coste 2013 (€)</b>
<i>Compresores</i>	2.631.095
<i>Cambiadores</i>	668.598
<i>Bombas</i>	165.188
<i>Reactores</i>	196.828
<i>Horno</i>	7.984.439
<i>1ª carga de óxidos</i>	16.765
<i>Aerorefrigerantes</i>	34.254
<b>Coste Total Equipos 2013 (E)</b>	<b>11.697.167</b>

A partir de los coste total de los equipos (E), donde se incluye también la primera carga de óxidos de hierro, se obtiene, mediante el método de los porcentajes, la inversión total de capital que habría que realizar para construir esta planta. Los porcentajes aplicados son lo que aparecen en la Tabla 12:

Tabla 12. Métodos de los porcentajes y TIC

	<b>%</b>	<b>Coste 2013 (€)</b>
<i>Equipos (E)</i>	-	11.697.167
<i>Materiales (M)</i>	60%	7.018.300
<i>Ingeniería de detalle (ID)</i>	20%	3.743.094
<i>Ingeniería de proceso</i>	-	-
<i>Construcción (C)</i>	60%	11.229.281
<i>Sup. Construcción (T)</i>	10%	1.871.547
<b>ISBL</b>		<b>35.559.389</b>
<i>Servicios auxiliares (SA)</i>	4% ISBL	1.422.376
<i>Interconexiones (INT)</i>	8% ISBL	2.844.751
<i>Gastos Puesta en Marcha (PEM)</i>	4% ISBL	1.422.376
<i>Imprevistos (IMP)</i>	10% (ISBL+INT+SA)	3.982.652
<b>TIC</b>		<b>45.231.542</b>

$$ISBL = E + M + ID + C + T$$

$$TIC = ISBL + SA + INT + PEM + IMP$$

Además, también se obtiene cómo queda desglosado el apartado de *Materiales* de la Tabla 12:

**Tabla 13. Desglose de los materiales**

<b>Materiales</b>	<b>% M</b>	<b>Coste 2013 (€)</b>
Obra civil y edificios	28%	1.965.124
Obra metalúrgica	45%	3.158.235
Instrumentación	10%	701.830
Electricidad	10%	701.830
Aislamiento	5%	350.915
Pintura	2%	140.366

Por último, se muestran los costes variables de la planta al año, teniendo en cuenta que se supone un funcionamiento de la planta de 8000 horas anuales:

**Tabla 14. Costes Variables**

<b>Costes variables</b>	<b>Coste 2013 (€/año)</b>
Electricidad	4.839.276
Agua refrigeración	345.120
Amortización	4.523.154
Seguros	452.315
Materias Primas	50.296
<b>TOTAL</b>	<b>10.210.161</b>

La amortización se calcula como un 10% del TIC y los seguros como un 1% del TIC. Conociendo los costes variables de la planta de forma anual y la producción anual de hidrógeno se obtiene el precio de coste del hidrógeno producido en la planta Steam-Iron diseñada:

**Tabla 15. Coste de producción del hidrógeno.**

<b>Producción (kg/año)</b>	4.786.240
<b>Coste H<sub>2</sub>(€/kg H<sub>2</sub>)</b>	<b>2,13</b>