

Integración energética como vía hacia la sostenibilidad de un proceso de reformado en fase acuosa

Lucas Fernández Calvo

Máster en Ingeniería Química



MÁSTERES
DE LA UAM
2018 - 2019

Facultad de Ciencias



MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2018-19

Trabajo Fin de Máster

INTEGRACIÓN ENERGÉTICA COMO VÍA HACIA LA SOSTENIBILIDAD DE UN PROCESO DE REFORMADO EN FASE ACUOSA

Autor: Lucas Fernández Calvo

**Directores: Francisco Heras Muñoz y Adriana Souza De
Oliveira**

**Colaboradores: Víctor Ferro Fernández y Miguel Ángel
Gilarranz Redondo**

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. RESUMEN | 2 |
| 2. INTRODUCCIÓN | 3 |
| 2.1. Reformado en fase acuosa (APR) | 4 |
| 2.2. Desarrollo del proceso de APR para producción de hidrógeno | 5 |
| 2.2.1. Parámetros de evaluación del proceso | 5 |
| 2.2.2. Revisión del estado de la técnica del proceso | 6 |
| 2.3. Aplicación del proceso de APR para la producción de CH₄ y/u otros alcanos | 8 |
| 2.3.1. Acidez del catalizador | 8 |
| 2.3.2. Naturaleza del catalizador | 8 |
| 2.3.3. Otros factores | 9 |
| 2.4. Termodinámica de proceso | 10 |
| 3. OBJETIVOS | 11 |
| 4. METODOLOGÍA/HERRAMIENTAS DE CÁLCULO | 11 |
| 4.1. Características principales de la simulación del proceso | 11 |
| 4.1.1. Parámetro de la autosostenibilidad energética | 15 |
| 4.2. Análisis del balance entálpico del proceso en diferentes condiciones de operación | 15 |
| 4.2.1. Diagrama de flujo del Proceso en Hysys | 15 |
| 4.2.2. Estudio de sensibilidad | 17 |
| 4.3. Integración energética del proceso para diferentes escenarios de operación | 18 |
| 5. SOLUCIÓN TÉCNICA/RESULTADOS | 21 |
| 5.1. Análisis del balance entálpico del proceso en diferentes condiciones de operación | 21 |
| 5.1.1. Influencia de la conversión en la composición de los gases de salida del reactor | 21 |
| 5.1.2. Influencia de la presión de operación en el reactor sobre el caudal de agua evaporada | 24 |
| 5.1.3. Influencia de la conversión y la presión sobre los caudales de calor involucrados en el proceso | 25 |
| 5.1.4. Análisis de la autotermicidad del proceso | 27 |
| 5.1.4.1. Influencia de la concentración de la alimentación | 29 |
| 5.2. Integración energética del proceso en diferentes escenarios de operación | 30 |
| 5.2.1. Integración energética | 31 |
| 5.2.2. Beneficio económico derivado de la integración energética del proceso | 33 |
| 5.3. Resultados del análisis económico del proceso | 34 |
| 5.3.1. Resumen y evaluación de los costes de inversión del inmovilizado | 34 |
| 5.3.2. Viabilidad económica del proyecto | 36 |
| 6. CONCLUSIONES | 37 |
| 6.1. Propuestas de futuro | 38 |
| 7. BIBLIOGRAFÍA | 39 |

1. RESUMEN

La mayor parte de los procesos de reformado que se desarrollan en la actualidad, en fase vapor, se destinan a la producción de gas de síntesis / hidrógeno para su aprovechamiento como combustible o como reactivo. Los estudios sobre este proceso se centran en las condiciones, técnicas, equipos o los catalizadores, entre otros, con el objetivo de maximizar el caudal y la pureza en este gas. Sin embargo, este Trabajo Fin de Máster, está relacionado con el proceso de reformado en fase acuosa (*Aqueous Phase Reforming*, APR), desarrollado para el tratamiento de corrientes de aguas residuales, siendo habitual orientar su posible aplicación a industrias alimentarias, como por ejemplo las conserveras y cerveceras (caso en el que se enmarca la línea de investigación que se desarrolla en el Departamento de Ingeniería Química de la UAM dentro de la cual se ha realizado el presente Trabajo).

Una de las principales barreras que presenta el APR frente a otras alternativas de tratamiento de estas corrientes residuales es la gran demanda de energía que requiere el proceso, pues la reacción principal de reformado es fuertemente endotérmica y, además, para que la reacción pueda tener lugar en la fase líquida, son necesarias condiciones de operación relativamente severas (15-50 bar y 210-280°C). Con idea de compensar estos costes y hacer viable el proceso de APR (aún sin desarrollar a escala industrial), se han realizado numerosos estudios dirigidos al aprovechamiento del H₂ presente en la corriente de gases que se generan en el reactor, si bien, dicha propuesta no resulta en ningún caso competitiva frente a los procesos convencionales de producción de hidrógeno mediante reformado con vapor.

En esta situación, una posibilidad interesante consiste en plantear alternativas de proceso dirigidas hacia la autosostenibilidad energética del mismo, mediante aprovechamiento de la energía contenida en las corrientes de salida del reactor (bien en forma de calor latente y/o sensible o energía química, en virtud del poder calorífico de los gases producidos). Así, sería posible aprovechar las buenas características del APR como método de tratamiento de cierto tipo de aguas residuales sin que los costes energéticos supongan un hándicap para su viabilidad.

Por tanto, el objetivo de este Trabajo consiste en la evaluación de diferentes estrategias de integración energética dirigidas a lograr la autosostenibilidad del proceso de APR. Dicha evaluación se realiza mediante la simulación del proceso, aplicado a una hipotética corriente de aguas residuales de una industria cervecera, utilizando el simulador Aspen HYSYS V10.

El Trabajo se va a dividir en dos fases principales de estudio. En la primera, se analizará el balance entálpico del proceso en diferentes condiciones de operación. Mediante estudios de sensibilidad, se evaluará cuáles son las variables o etapas del proceso críticas en lo que a

demanda energética se refiere; sobre esta base, se seleccionarán aquellas condiciones para las cuales se minimizan los consumos energéticos y, por tanto, el balance energético global es óptimo. En la segunda fase del trabajo se desarrolla la integración energética del proceso, proponiendo diferentes alternativas o escenarios de estudio, que corresponden a diferentes condiciones hipotéticas de proceso que podrían ser perfectamente implantadas en una instalación industrial real. Finalmente, para cada escenario, se lleva a cabo una evaluación preliminar de costes, así como de los beneficios económicos que resultan de la estrategia de integración energética propuesta.

Los resultados demuestran que el proceso puede ser energéticamente autosostenible si, en contra de las propuestas que se han publicado hasta la fecha, el reactor se opera de forma que se promueva la reacción de metanización, obteniéndose una corriente rica en metano y exenta de hidrógeno. En esas condiciones, y planteando un adecuado aprovechamiento energético basado en la combustión de dicha corriente gaseosa, puede abastecerse la demanda total de energía del proceso y, en algunos escenarios, incluso obtenerse un exceso de energía que puede suponer un negocio de oportunidad que mejore el resultado económico del proceso.

2. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, es evidente el gran aumento de la demanda de energía en todo el mundo. Su obtención a base de fuentes fósiles o, en general, no renovables (carbón, petróleo, gas natural, etc.) tiende a sustituirse cada vez más por otros modelos que son, por su naturaleza, renovables. Uno de los objetivos establecidos en el marco europeo “Horizonte 2020” es el de lograr que la bioenergía sea competitiva y sostenible y reducir el plazo de comercialización de las tecnologías basadas en hidrógeno y pilas de combustible [1].

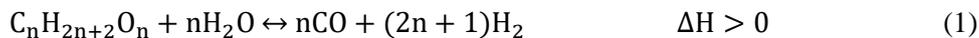
Además de las energías renovables propiamente dichas (eólica, solar en todas sus variantes, hidráulica, geotérmica o de la biomasa), cada vez se potencia más el uso del hidrógeno como un vector energético con grandes posibilidades.

Hoy en día, la tecnología más implantada para la generación de hidrógeno es el reformado con vapor (*steam reforming*, SR). Sin embargo, desde hace pocos años, se está investigando en la aplicación de otras variantes, como son el autorreformado o el reformado en fase acuosa (*aqueous phase reforming*, APR).

2.1. Reformado en fase acuosa (APR)

El proceso de APR se basa en la reacción, en fase líquida, entre los compuestos de naturaleza orgánica y el agua en la que se encuentran disueltos, generando diferentes compuestos gaseosos (principalmente hidrógeno y monóxido de carbono). Es un proceso catalítico en el cual intervienen un gran número de reacciones, aparte de la reacción principal de reformado mencionada, que se describen a continuación [2]:

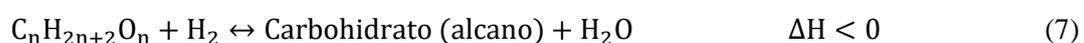
- Por un lado, la reacción principal de reformado (Ecuación 1), que se define para cualquier compuesto hidroxicarbonado con una relación atómica aproximada de C:O=1:1. Es una reacción fuertemente endotérmica, lo que requiere un aporte energético para que tenga lugar. Parte de esta energía se ve compensada por la liberada en la reacción denominada *water gas shift* (WGS) (Ecuación 2), que tiene lugar en la fase gas y cuya extensión depende principalmente de la temperatura y de la presión de operación. Estas dos reacciones tienen como producto principal el H₂, por tanto, de la conversión que alcancen dependerán, en gran medida, los resultados del estudio que se presenta en este Trabajo Fin de Máster.



- Por otro lado, tienen lugar otras reacciones paralelas a partir de los productos de las anteriores, como son las reacciones de metanización (Ecuaciones 3 y 4). Al igual que la reacción de WGS, se dan en fase gaseosa y son exotérmicas, y contribuyen a la generación de CH₄.



- Además, cabe destacar también las reacciones de Fischer-Trops (Ecuaciones 5 y 6) y las de deshidratación e hidrogenación (Ecuaciones 7 y 8), conducentes todas ellas a la producción de alcanos (metano, etano, propano, n-butano, n-pentano, etc.).



En función del catalizador empleado en el proceso se van a promover en mayor o menor medida unas reacciones u otras. Este tipo de reformado presenta ciertas ventajas sobre otras técnicas [3] y [4]:

- En términos energéticos, se evita la evaporación previa de la disolución acuosa alimentada (lo que evita grandes consumos energéticos adicionales). Además, la reacción de WGS se suele ver muy favorecida debido a las condiciones moderadas a las que normalmente se trabaja: 210-280°C y 15-50 bar.
- A diferencia del SR, es un proceso que genera un gas rico en H₂, por lo cual no es necesario realizar otras etapas de proceso adicionales para su aprovechamiento. Por otra parte, al operar a baja temperatura en fase líquida (densidad mucho más elevada que en el caso de fase gas), el coste del reactor es muy inferior.
- Las presiones habituales de trabajo (15-50 bar), permiten la separación del hidrógeno utilizando procesos sencillos (adsorción por cambio de presión -PSA- o membranas). Además, la corriente líquida caliente que sale del reactor presenta una exergía superior a la que se obtendría si fuese de naturaleza gaseosa.

2.2. Desarrollo del proceso de APR para producción de hidrógeno

Para poder obtener buenos rendimientos con un proceso de APR (entendiendo como buen rendimiento la máxima producción de hidrógeno) es muy importante escoger la materia prima adecuada. En la actualidad, existen estudios con azúcares como la glucosa o con polioles como el metanol, el etanol, el etilenglicol, el glicerol, el xilitol o el sorbitol, entre otros. Se demuestra que estas sustancias, cuyas moléculas tienen una proporción atómica C:O cercana a 1:1, son las que reaccionan más eficazmente para producir hidrógeno en fase acuosa [3].

2.2.1. Parámetros de evaluación del proceso

Todos los trabajos que pueden encontrarse en la literatura científica están dirigidos a obtener la máxima cantidad posible de hidrógeno, lo que está condicionado por la materia prima empleada, las condiciones de operación del reactor, el catalizador y el diseño del propio reactor. En la Tabla 1 se muestran diferentes formas para expresar la recuperación de este gas [2].

Tabla 1. Parámetros definidos para expresar el grado de recuperación de H₂ en un proceso de APR.

| Parámetro | Expresiones |
|---------------------------------------|---|
| Conversión (%) | $X = 100 \frac{\text{mol}_{\text{in}} - \text{mol}_{\text{out}}}{\text{mol}_{\text{in}}}$ |
| Rendimiento a H ₂ (%) | $Y = 100 \frac{\text{mol}_{\text{outH}_2}}{\text{mol}_{\text{in}} \text{ materia prima}} \frac{1}{R}$ |
| Selectividad a H ₂ (%) | $S_I = 100 \frac{\text{mol}_{\text{outH}_2}}{(\text{mol}_{\text{in}} - \text{mol}_{\text{out}}) \text{ materia prima}} \frac{1}{R}$ $S_{II} = 100 \frac{\text{H}_2 \text{ producido}}{\text{C en gases producto}} \frac{1}{R}$ $S_{III} = 100 \frac{\text{mol}_{\text{outH}_2}}{\sum \text{mol}_{\text{out}} \text{ en gases producto}}$ |
| Caudal de formación de H ₂ | $\frac{\mu\text{mol} (\text{H}_2)/\text{min}}{\text{g de catalizador}}$ |
| R | Relación estequiométrica del reformado entre H ₂ y CO ₂ |

La conversión y el rendimiento a hidrógeno aumentan notablemente con la dilución de la alimentación. El hecho de usar una corriente a tratar que esté demasiado concentrada favorece las reacciones paralelas en la fase líquida, pues gran parte del carbono degradable no sigue la reacción principal. Se demuestra también que las altas presiones y temperaturas favorecen la conversión en el gas, pues facilitan la ruptura de los enlaces C-C y C-O de los azúcares.

Por otro lado, la selectividad hacia la formación de hidrógeno depende fundamentalmente del tiempo de residencia del líquido en el reactor. Si este es bajo, la selectividad aumenta, pues no existe el tiempo suficiente para que las reacciones en fase líquida tengan lugar. Se ve también favorecida cuanto mejor sea el contacto entre el catalizador y las fases reaccionantes [5] y [6].

2.2.2. Revisión del estado de la técnica del proceso

Para hacerse una idea de en qué intervalos se enmarcan los parámetros anteriormente descritos, en la Tabla 2 se muestran los valores obtenidos por varios autores en diferentes condiciones de trabajo:

Tabla 2. Resultados de estudios previos obtenidos por diferentes autores en la producción de H₂ por APR.

| Parámetro | Valor | Materia prima | | T (°C) | P (bar) | Catalizador | Referencia |
|--|---------|----------------------------------|------------|--------|-----------------------|-----------------------------------|------------|
| | | Compuesto | C (% masa) | | | | |
| Selectividad H ₂ (%) | 83 | Glicerol | 5 | 220 | 25 | Pt | [2] |
| Selectividad H ₂ (%) | 95 | Glicerol | 10 | 220 | 25 | Pt | [2] |
| Frac. molar H ₂ (%) | 61 | Sorbitol | 10 | 225 | 29 | Pt/Al ₂ O ₃ | [7] |
| Selectividad H ₂ (%) | 60 | Sorbitol | 10 | 225 | 29,3 | Pt/Al ₂ O ₃ | [8] |
| Frac. molar H ₂ (%) | 61 | Sorbitol, glicerol, etilenglicol | 1 | 225 | 29,3 | Pt/Al ₂ O ₃ | [9] |
| Selectividad H ₂ (%) | 65 | Sorbitol | 1 | 225 | ≈P _{burbuja} | Pt/Al ₂ O ₃ | [3] |
| Frac. molar H ₂ (%) | 61,83 | Sorbitol | 3,6 | 225 | 29,7 | Pt/Al ₂ O ₃ | [10] |
| Relación H ₂ :CO ₂ | 3,5:2,2 | Sorbitol | 10 | 225 | 29,3 | Pt/Al ₂ O ₃ | [5] |

Como se ve, en todos los casos se está empleando un catalizador de Pt, pues entre todos los metales nobles, es con el que hasta la fecha se obtiene mayor actividad [2] y [3]. Le siguen los catalizadores de Ni, Ru, Rh, Pd e Ir.

En cuanto a la concentración de la alimentación, en la mayoría de los estudios supera el 5 % en masa del compuesto empleado. Sin embargo, esto se aleja de las condiciones habituales, sensiblemente más diluidas, en las que estas corrientes suelen producirse en las industrias representativas, como la cervecera (inferiores al 3 % en masa) [11].

A escala de laboratorio los reactores más frecuentes para este tipo de técnicas son los de lecho fijo y los autoclaves, puesto que otros, como los tanques agitados, provocan mayor desactivación del catalizador y presentan ciertos inconvenientes a la hora de obtener datos para realizar tratamientos cinéticos, ya que, generalmente, operan en modo discontinuo. En relación con este último aspecto, se observan resultados muy diferentes al operar en discontinuo o en continuo, siendo normalmente mejores con el primer régimen, debido a las limitaciones en la transferencia de materia que se observan en el segundo caso. Eso significa una limitación a la hora de plantear un escalado del proceso a nivel industrial, que, por razones obvias, debe

realizarse en operación continua, si bien es cierto que el incremento en la velocidad espacial genera mejores rendimientos en el reactor [2].

2.3. Aplicación del proceso de APR para la producción de CH₄ y/u otros alcanos

La mayoría de los estudios se centran en la producción de H₂, optimizando para ello las condiciones de reacción y el catalizador (o combinación de ellos), como se muestra en algunos trabajos publicados [4]. Sin embargo, existen otros en los que se demuestra la posibilidad de promover las reacciones para la producción de metano u otros alcanos.

En la mayoría de los trabajos se utilizan unas condiciones de operación (presión y temperatura, fundamentalmente) para las cuales se minimiza o se elimina la generación de CO. Por ello, las reacciones a considerar son las citadas Ecuaciones 4, 7 y 8, las cuales se promueven en mayor o menor medida, en función, principalmente, de las características del catalizador.

2.3.1. Acidez del catalizador

Se demuestra que cuanto más ácido es el medio catalítico más se favorecen las reacciones de metanización y/o de deshidratación e hidrogenación. Así, la mayoría de los estudios [8] y [12] contemplan la utilización de un catalizador soportado sobre una combinación de Al₂O₃ y SiO₂, siendo la sílice en este caso la que le aporta esa acidez. También se propone la adición de HCl a la corriente de alimentación para provocar la acidez desde el principio.

Con todo esto, se disminuye la selectividad hacia la producción de hidrógeno, pues la mayor parte que se genera se consume. Con un cambio de pH de 7 a 2, para una reacción de reformado de sorbitol, la selectividad a H₂ en la corriente gaseosa desciende desde un 43 hasta un 6 % [3].

2.3.2. Naturaleza del catalizador

Mientras que los catalizadores de Pt o Pd promueven la reacción de reformado, los de Ru, Ni y Rh facilitan la producción de alcanos ligeros y pesados. En algunos estudios se usan catalizadores bifuncionales que combinan las ventajas de ambos catalizadores.

D'Angelo *et al.*, 2014 [13] utilizaron un catalizador de Pt/Ru, provocando que parte del sorbitol alimentado reaccionase vía reformado formando H₂ y CO₂; a su vez, parte de este hidrógeno reaccionaba con el sorbitol restante para generar CH₄ (y otros alcanos más pesados), vía deshidratación y posterior hidrogenación. En la Figura 1 se muestra un balance de materia, a modo de ejemplo del proceso descrito.

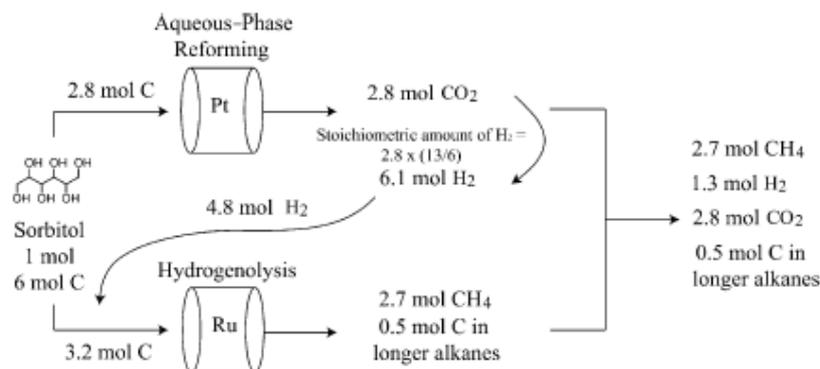


Fig. 1. Balance de materia del proceso de APR de sorbitol en combinación con hidrogenación in situ en presencia de un catalizador compuesto de Pt/Ru [13].

Por su parte, Bastan *et al.*, 2017 [14], trabajaron con un catalizador de Ni soportado en Ce_xZr_{1-x}O₂, con el que, a pesar de tener como fin obtener H₂, también evaluaron la selectividad a alcanos, obteniendo un valor máximo del 40 % en la fase gas.

En todos estos procesos la conversión del sorbitol se considera igual o muy cercana al 100 %, debido a las condiciones de operación y a la naturaleza diluida de la alimentación.

2.3.3. Otros factores

El tiempo de residencia en el reactor va a ser crítico a la hora de favorecer la selectividad hacia el H₂ o hacia el CH₄. Así, cuanto mayor sea ese tiempo (menor velocidad espacial), además de que se va a completar la conversión del sorbitol hacia hidrógeno, habrá tiempo suficiente para que se produzcan las reacciones 4, 7 y 8. Por tanto, la selectividad hacia metano y otros alcanos pesados aumenta [13].

Existe también la posibilidad de co-alimentar la disolución a tratar con una corriente auxiliar de H₂. De esta forma, se facilita la formación de alcanos desde un primer momento, y se evita la formación de CO₂, como producto intermedio, pues se minimiza la reacción de reformado principal [12].

2.4. Termodinámica del proceso

Como ya se ha mencionado en anteriores apartados, la reacción de reformado tiene un carácter fuertemente endotérmico, lo cual implica la necesidad de un elevado aporte energético. La variación de entalpía de la reacción (ΔH_r) es un valor condicionado por la termodinámica del proceso, sin embargo, el consumo energético global en el reactor (ΔH_T) depende también, de forma muy marcada, del calor asociado a la evaporación de parte de agua en el reactor (ΔH_w). En la Ecuación 9 se muestra esta relación:

$$\Delta H_T = \Delta H_r + \Delta H_w e_w R_{w/s} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{sorbitol} \right) \quad (9)$$

siendo e_w la fracción de agua evaporada y $R_{w/s}$ la relación molar entre el agua y el sorbitol en la corriente de alimentación (en definitiva, la concentración de sorbitol) [10].

La cantidad de agua que se vaporiza está determinada por el equilibrio entre las fases líquida y vapor que se crean en el reactor, el cual se puede describir por medio de la ley de Raoult, en disoluciones diluidas, como es en este caso (Ecuación 10):

$$y_w P = x_w P_{\text{sat}} \quad (10)$$

Dadas las condiciones tan diluidas en las que la alimentación entra al reactor, la fracción molar del agua en la fase líquida puede aproximarse a la unidad ($x_w \sim 1$), pudiéndose concluir que, asumiendo un error despreciable, la fracción molar de agua que aparece en la fase vapor depende únicamente de la presión de operación del sistema. Así pues, cuanto más se acerque la presión a la de saturación del agua a la temperatura considerada, mayor será la concentración de agua en los gases producidos. Por esto, la presión de operación en el reactor es un parámetro muy importante en cuestión de optimización energética.

De esta aplicación de la ley de Raoult se deduce también que la cantidad de agua en el vapor, para unos valores de T y P dados, depende del caudal de gases que se genera en la reacción.

3. OBJETIVOS

El proceso APR aún se encuentra en una fase incipiente de su desarrollo industrial, sin embargo, en este trabajo se pretende evaluar su viabilidad energética (en términos de posible autosostenibilidad), empleando una modelización del proceso con el simulador Aspen HYSYS. Este objetivo general puede desglosarse en los siguientes objetivos parciales:

- A partir del estudio del estado del arte del proceso, seleccionar aquellas condiciones de operación más adecuadas para el diseño a escala industrial del proceso.
- Llevar a cabo un análisis de sensibilidad de determinadas variables del proceso, destinado a minimizar los consumos energéticos.
- Integrar energéticamente el proceso, diseñando un diagrama de flujo que pudiera acoplarse a una planta industrial de producción de cerveza, evaluando diferentes alternativas (escenarios) en función de la extensión de las reacciones de reformado y metanización y suponiendo diferentes concentraciones de materia orgánica en la corriente a tratar.
- Evaluar la posibilidad de tratar aguas residuales de diferente índole, en cuanto a concentración en materia orgánica se refiere.
- Realizar una estimación preliminar de costes de la alternativa de proceso seleccionada como óptima.
- Seleccionar qué aspectos del proceso son críticos (energéticamente, tecnológicamente, económicamente, medioambientalmente, etc.) y en los que se propone focalizar la investigación y el desarrollo futuros.

4. METODOLOGÍA / HERRAMIENTAS DE CÁLCULO

4.1. Características principales de la simulación del proceso

Para simular el proceso de APR a escala industrial se va a utilizar como herramienta el programa Aspen HYSYS V10, que se caracteriza por una gran robustez, rapidez y fiabilidad a la hora de realizar balances de materia y de energía. En base a modelos de cálculo permite

dimensionar equipos e interconectarlos de manera adecuada. Aporta una gran flexibilidad a la hora de modificar las variables independientes del proceso y así analizar la sensibilidad de este a estos cambios.

Como cualquier simulador de procesos, presenta un entorno donde se definen los componentes del proceso y el modelo termodinámico. Como modelo termodinámico se empleará el basado en la ecuación de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), pues es el que mejor se ajusta a sistemas en fase líquida o con equilibrios líquido-vapor para el tipo de compuestos involucrados en este proceso, como se demuestra en estudios previos de procesos de APR con compuestos similares al sorbitol [10] y [15].

En el entorno de la simulación se va a diseñar el proceso, cuyas etapas principales se muestran en el esquema que se presenta en la Figura 2:

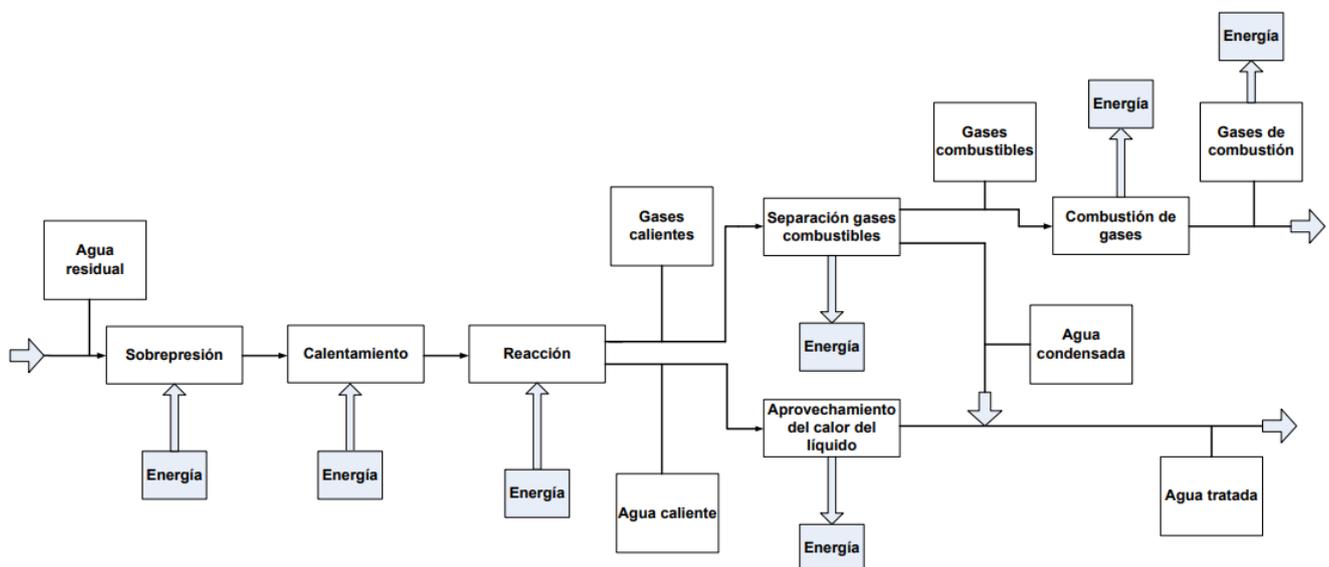


Fig. 2. Esquema general del proceso propuesto de APR, incluyendo las etapas de aprovechamiento energético.

A continuación, se describen brevemente las etapas del proceso mostradas en el esquema:

- Acondicionamiento de la alimentación: se aporta cierta energía a la corriente de agua residual a tratar, para que alcance las condiciones (P y T) de operación en el reactor. La alimentación es en su mayoría agua y tiene entre un 1 y un 2 % en masa de sorbitol. La temperatura de entrada al reactor se fija en 220°C y la presión se estudiará entre 30 y 50 bar. Estas condiciones son óptimas para que se dé la reacción y es por ello por lo que todos los estudios de APR trabajan en este rango [2], [8] y [10].

La energía a aportar depende no sólo de las condiciones de entrada al reactor sino también del caudal de agua residual que se pretende tratar. Para que el cálculo se ajuste lo más fielmente posible a una instalación real, en este trabajo se va a tomar, como base de cálculo, un caudal de aproximadamente 180 m³/h de agua residual. Este valor se ha fijado a partir de los datos de una industria de la empresa cervecera Mahou San Miguel (Tabla 3).

Tabla 3. Datos de producción de la empresa Mahou San Miguel relativos a los años 2016 y 2017 a nivel global y localmente en la fábrica de Alovera (Guadalajara).

| Producto | Lugar | Año | Producción (m ³) | Referencia |
|----------|-----------------------|------|------------------------------|------------|
| Total | Total de la empresa | 2017 | 1,66 10 ⁶ | [16] |
| Cerveza | | | 1,38 10 ⁶ | [16] |
| Total | Alovera (Guadalajara) | 2017 | 7 10 ⁵ | [17] |
| Cerveza | | | 6,17 10 ⁵ | [16] |

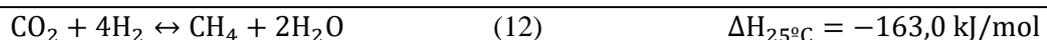
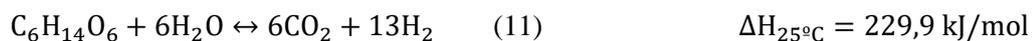
Sabiendo que por cada tonelada de producto se generan 2,32 m³ de agua residual [16] y suponiendo la densidad de la cerveza igual a la del agua, se puede estimar el caudal de agua residual generado por la industria de Alovera como:

$$6,17 \cdot 10^5 \text{ m}^3 \text{ cerveza} \frac{1 \text{ t}}{1 \text{ m}^3} \frac{2,32 \text{ m}^3 \text{ agua residual}}{1 \text{ t}} = 1,43 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ agua residual}$$

Suponiendo un factor de utilización de la fábrica de 8000 horas al año, el caudal aproximado de agua residual generado, que será la base de cálculo para el diseño con Hysys, se calcula como:

$$\text{Caudal agua residual} = \frac{1,43 \cdot 10^6 \text{ m}^3}{8000 \text{ h}} = 179 \text{ m}^3/\text{h}$$

- **Reacción de APR:** el reactor opera en régimen isoterma y a presión constante. Se van a considerar dos reacciones principales: la reacción global de reformado y la reacción de Sabatier, de metanización a partir de CO₂ (Ecuaciones 11 y 12, respectivamente).



Para simplificar todo el estudio posterior y el trabajo con el simulador, se considera una única reacción para producción de alcanos. Sin embargo, en un análisis más avanzado, se

debería considerar un set más amplio de reacciones, donde se incluyesen otras de deshidratación-hidrogenación, promovidas en mayor o menor medida por el catalizador en cuestión.

Como se ha explicado en la Introducción, a pesar de que el proceso ocurre en fase acuosa, se van a generar dos corrientes de salida: una en fase vapor y otra líquida.

-La corriente del vapor se considera formada por H_2 , CH_4 , CO_2 y $H_2O_{(v)}$, por lo que se genera un *Reaction Set* incluyendo las reacciones necesarias para la formación de estos componentes. La composición de esta corriente va a ser crítica en el balance energético global, ya que una gran parte de la energía empleada en el reactor se invierte en la evaporación de agua, tal y como se discutió anteriormente [10], lo cual debe minimizarse. Por otro lado, interesará obtener el mayor caudal posible de H_2 y CH_4 , ya que son los únicos gases combustibles, que pueden generar una gran cantidad de energía en virtud de su elevada capacidad calorífica por unidad de masa (33550 y 13180 kcal/kg, respectivamente).

-En el seno de la corriente acuosa se dan ciertas reacciones, muchas de ellas de acidificación, donde se generan diferentes sustancias en pequeña proporción: metanol, etanol, acetona, ácido láctico, ácido fumárico, ácido butanoico, etc. [10] No se van a considerar estas reacciones secundarias o minoritarias en los cálculos y se supondrá que la corriente es únicamente agua (si cabe, acompañada por una pequeña fracción de compuestos de la corriente de gases que no se haya separado correctamente por dicha corriente de vapor).

- Separación de gases combustibles: la corriente de vapor de salida del reactor va a contener vapor de agua en una proporción notable. Pensando en un posterior aprovechamiento energético de los gases combustibles, es conveniente separar esta agua, para que la combustión sea lo más eficaz posible. Por ello, se implementa una unidad de separación del agua por condensación a 30 – 50 bar; esta etapa ya se ha propuesto en estudios previos [3] y [6].

- Aprovechamiento del calor del líquido: el líquido que sale del reactor lo hace a su temperatura de operación (220°C); aunque se puede considerar que se encuentra exento de compuestos contaminantes en concentración que no permita su vertido, éste no sería legal por su temperatura y, además, supondría un importante desaprovechamiento energético. Por ello, y con el fin de aprovechar la exergía de la corriente, esta se va a utilizar para precalentar la alimentación.

- Combustión de los gases: se implementa un modelo tipo *Fired Heater*, que consiste en un horno donde se van a quemar los gases (H_2 , CH_4 y CO_2) en presencia de aire en exceso. Se va a obtener una energía calorífica que se utilizará para precalentar la corriente

principal de alimentación al reactor. Se fija un valor de 65 % para la eficiencia de combustión y un 10 % de exceso de oxígeno. Según la bibliografía [18], la eficiencia de las calderas es de entre un 80 y un 85 %, pero en este caso, sabiendo que puede haber otras ineficiencias adicionales, por ejemplo, asociadas a la fracción de gases no combustibles, se ha tomado un porcentaje algo inferior. El exceso de oxígeno se fija en un valor ligeramente superior al estequiométrico para que la combustión sea completa. Por otro lado, los gases de combustión saldrán a una temperatura lo suficientemente elevada para que sea viable su enfriamiento y aprovechamiento de la energía que transportan.

El estudio de la integración de estas etapas, con el objetivo principal del autoabastecimiento energético del proceso global se va a realizar en dos fases fundamentales, en las que se profundiza en los siguientes apartados de esta Memoria.

4.1.1. Parámetro de medida de la autosostenibilidad energética

Con el fin de cuantificar el autoabastecimiento energético del proceso y poder evaluar los resultados de las diferentes alternativas planteadas, se ha definido el parámetro “Autotermicidad”, como forma de medida de la capacidad del proceso para autoabastecerse empleando la energía contenida en las corrientes de salida del reactor. La expresión para el cálculo de este parámetro se muestra en la Ecuación 13.

$$\text{Autotermicidad (\%)} = \frac{\sum_1^i Q_i}{\sum Q_{\text{entrantes}}} 100 \quad (13)$$

donde Q_i son los caudales de calor asociados a las etapas principales del proceso y $Q_{\text{entrantes}}$ son los caudales de calor de aquellas etapas en las que hay que aportarlos externamente.

4.2. Análisis del balance entálpico del proceso en diferentes condiciones de operación

4.2.1. Diagrama de Flujo del Proceso en Hysys

El objetivo principal de esta primera fase de estudio es la resolución del balance energético a nivel global del proceso. Se parte de un esquema simplificado, donde se distinguen claramente las entradas y salidas de energía y se realiza un análisis de sensibilidad modificando

las variables de entrada (independientes) para optimizar los flujos energéticos (salidas). La Figura 3 muestra una imagen de la simulación del proceso para esta fase del estudio.

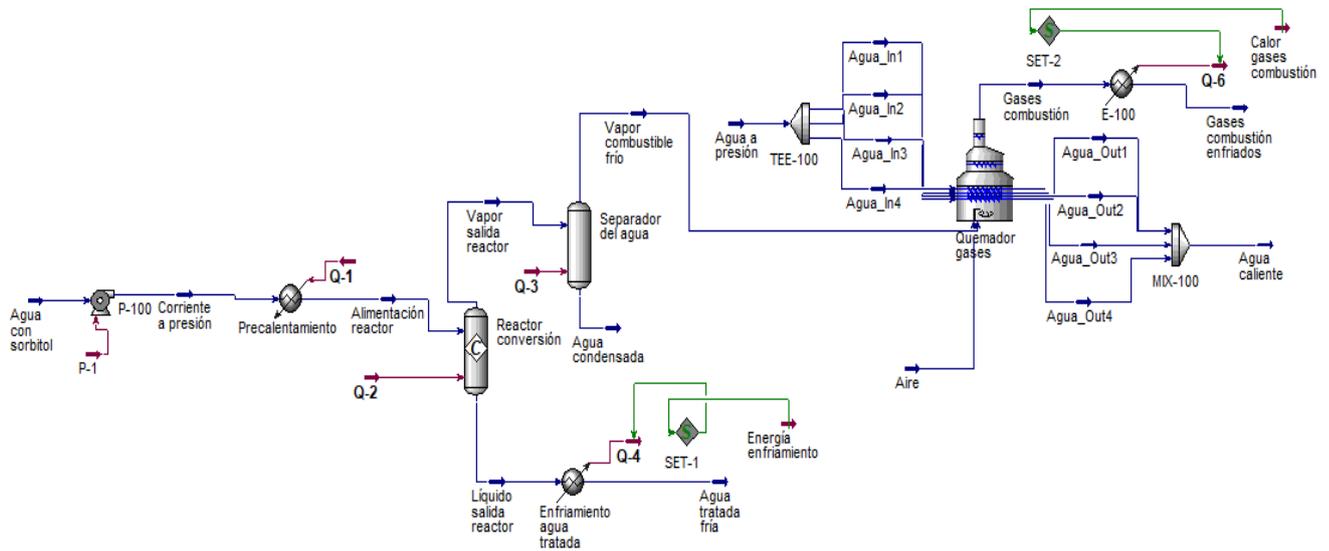


Fig 3. Diagrama de flujo del proceso en Hysys (primera fase del estudio).

El proceso presenta varias simplificaciones, con el fin de facilitar el análisis de sensibilidad posterior:

- No se incluyen recirculaciones, funcionando como un ciclo abierto. No se interconectan las corrientes de agua, y por ello no hay intercambios de calor entre ellas.
- Sólo se pretende conocer las demandas energéticas de precalentamiento y enfriamiento (corrientes de calor Q-1 y Q-4), por lo que se emplean modelos tipo *Heater*, que permiten obtener esta información y son mucho más simples que los *Exchangers*.
- El reactor escogido es un modelo tipo *Conversion*, al cual se le asocian las reacciones ya mencionadas y se le impone una conversión a cada una. Según las condiciones de operación (P y T), permite estimar los caudales y composiciones del vapor y líquido de salida y la energía necesaria (Q-2). Es un modelo simple y adecuado para esta primera fase de estudio.
- Al quemador entra la corriente de gases combustibles (*vapor combustible frío*) procedente del reactor. Como medio rápido y sencillo para estimar el calor generado en esta combustión (Q-5), se alimenta al equipo una corriente “ficticia” de agua a presión.
- Se evalúan también los calores relativos a la condensación del agua presente en los gases de salida del reactor y al enfriamiento de los gases de combustión (Q-3 y Q-6, respectivamente).

A modo de resumen, la Tabla 4 recoge todos los caudales de calor descritos y que serán la base del análisis entálpico e integración energética del proceso.

Tabla 4. Resumen de los caudales de calor implicados en el balance entálpico del proceso.

| Q-1 | Q-2 | Q-3 | Q-4 | Q-5 | Q-6 |
|-------------------|---------|-------------|--------------|-------|---------------------|
| Pre calentamiento | Reactor | Condensador | Enfriamiento | Horno | Gases de combustión |

4.2.2. Estudio de sensibilidad

- Condiciones de operación fijas (independientes): tal y como se indica en el apartado anterior, se trabaja con una base de cálculo de 179 m³/h de agua residual, que se alimenta al reactor a 220°C. Además, como ya se ha mencionado anteriormente, se toma un valor de 65 % para la eficacia de combustión y se emplea un porcentaje de exceso de aire en la caldera del 10 %.

Por otra parte, para evitar cierta contaminación térmica a la hora de verter el agua ya tratada, se impone una temperatura de 25°C para esta corriente. En cuanto a los gases de combustión que se emiten en la caldera, se enfrían hasta una temperatura de 110°C (algo superior a la del punto de rocío del agua a esa presión para evitar posibles condensaciones en el equipo correspondiente).

- Condiciones de operación elegidas como variables de estudio (independientes): por un lado, se estudia la influencia de la composición de la alimentación en el proceso, utilizando valores de la fracción másica de sorbitol en la alimentación del 1 y 2%. Según diferentes estudios [2], [3], [8], etc., las aguas modelo con las que se trabaja presentan una fracción másica de entre el 1 y 10 % en sorbitol, pero en lo que se refiere a las industrias cerveceras concretamente (que sirven de referencia en este Trabajo), estas se acotan en un rango algo menor (1-3% masa) [11].

Por otro lado, se modifican las extensiones de las reacciones entre valores de conversión de 70 a 100 % para la reacción de reformado y de 0 a 55 %, para la metanización. En cuanto a la reacción de reformado, esta suele producirse en gran extensión [2], especialmente cuando se trabaja en condiciones diluidas, como es el caso. Por su parte, la conversión de la reacción de metanización está limitada por el equilibrio que se establece entre los productos de la reacción de reformado, a la temperatura correspondiente, de tal forma que nunca se podría alcanzar una

conversión del 100 %. Sabiendo que la constante de equilibrio (K_{eq}) toma un valor del orden de 10^{10} a $T= 227^{\circ}\text{C}$ [7], la conversión máxima posible se sitúa en torno al 54 %.

- Variables dependientes: por una parte, se evalúa el caudal y la composición de la corriente del vapor de salida del reactor y por otra parte los flujos caloríficos Q-1, Q-2, Q-3, Q-4, Q-5 y Q-6 relativos a cada etapa del proceso.

El resultado de este estudio se expresará en términos del parámetro de Autotermicidad definido arriba.

4.3. Integración energética del proceso para diferentes escenarios de operación

En esta fase se integra, tanto material como energéticamente, todo el proceso. Se interconectan los equipos, comprobando la adecuación de las recirculaciones y se cierran los balances de materia y energía. Se fijan los valores que se han encontrado óptimos para aquellas condiciones de operación analizadas en la primera parte del estudio, y que a su vez pueden representar diferentes escenarios que puedan tener lugar en una planta real.

Así, se plantean los siguientes escenarios posibles:

- Escenario 1: se promueve al máximo la reacción de reformado (considerando conversión total), y se evita por completo la reacción de metanización (0 % de conversión). Este escenario se corresponde con el objetivo posible de maximizar la producción de hidrógeno. Se puede así, evaluar, no sólo el autoabastecimiento energético del proceso, sino la posibilidad de recuperar parte de hidrógeno para usarlo con otros fines: venta, cogeneración, producción de energía auxiliar en la planta, etc.

- Escenario 2: se plantea la situación opuesta a la anterior, maximizando la conversión de la reacción de metanización; así, se favorece que todo el hidrógeno generado por la reacción de reformado se consuma para generar metano.

- Escenario 3: se plantea en esta tercera alternativa una situación similar al Escenario 1 pero utilizando un valor de concentración de sorbitol en el agua a tratar del 2 %.

- Escenario 4: correspondiente a la situación del Escenario 2, pero usando, también en este caso, la concentración del 2 % en sorbitol.

En cuanto a la presión de operación en el reactor, se seleccionan aquellos valores que, según la primera fase de estudio, minimicen los consumos energéticos en el reactor.

Para esta segunda parte del Trabajo, el diagrama de flujo de simulación (Figura. 4) se ha modificado con respecto al usado en el bloque anterior en los siguientes aspectos:

1. Los modelos tipo *Heater* para las etapas de precalentamiento y enfriamiento del agua se han sustituido por modelos *Heat Exchanger*, que permiten integrar dos corrientes (fluidos caliente y frío) en cada uno.

2. El horno se utiliza para llevar a la alimentación, previamente precalentada, hasta la temperatura de operación del reactor (220°C).

3. Dicha temperatura se alcanza controlando la cantidad de gases combustibles que se desvían al horno (*Gases a quemar*). Para ello se utiliza un modelo *Adjust (T de alimentación)*.

4. El reactor implementado sigue un modelo de equilibrio (*Equilibrium Reactor*). Las reacciones que tienen lugar en el proceso de APR consideradas para el desarrollo de este trabajo son reacciones de equilibrio. Esto significa que están fuertemente controladas por la termodinámica (equilibrio químico) y no sólo por la cinética (dependiente fundamentalmente de las condiciones de operación y del catalizador empleado). Por ello, en ausencia de un modelo cinético que permita usar un reactor tipo CSTR (en este caso no se dispone de dicho modelo cinético), se considera que el tipo de reactor seleccionado es el más adecuado. En todo caso, los resultados obtenidos no difieren de modo notable de los obtenidos con un reactor de conversión.

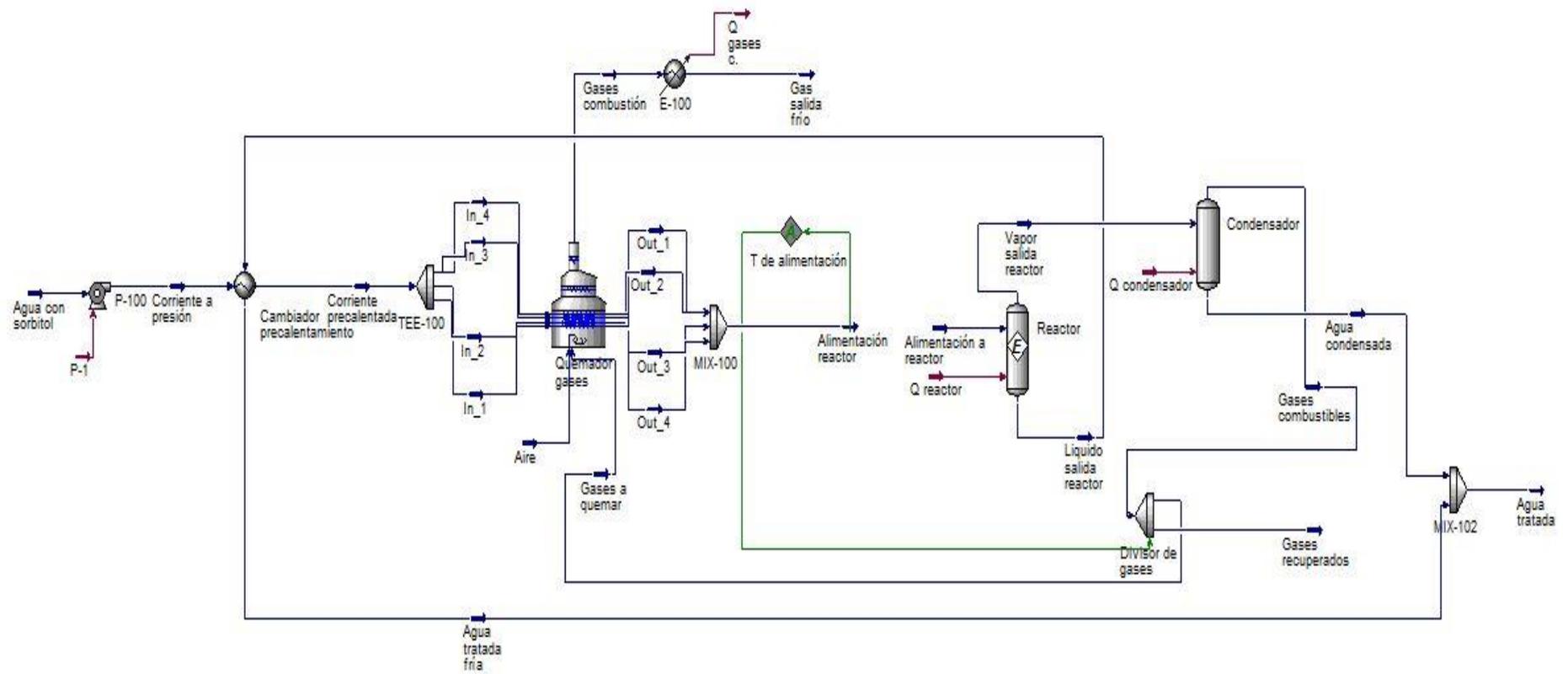


Fig. 4. Diagrama de flujo de simulación del proceso integrado de APR.

5. SOLUCIÓN TÉCNICA / RESULTADOS

5.1. Análisis del balance entálpico del proceso en diferentes condiciones de operación

5.1.1. Influencia de la conversión en la composición de los gases de salida del reactor

En las Figuras 5 y 6 se muestra cómo varían la composición y el caudal de H_2 , CH_4 y CO_2 a la salida del reactor en función de la conversión en ambas reacciones (reformado y metanización).

Como se puede observar, independientemente de la conversión de la reacción de reformado, la producción de hidrógeno es máxima cuanto menor es la extensión de la reacción de metanización, pero a medida que su conversión aumenta, parte del hidrógeno producido se consume para generar metano. El metano, por tanto, seguirá una tendencia opuesta al primero. En cuanto al CO_2 , la variación de caudal producido es notablemente más atenuada, disminuyendo en todo caso al consumirse en la reacción de metanización (en menor proporción que el H_2 , debido a la estequiometría de la reacción). Como es de esperar, el caudal producido de gases combustibles disminuye al disminuir la conversión de la reacción de reformado para cada valor de conversión de metanización (Figura 5). Sin embargo, dado que la variación del caudal producido es proporcional para todos los componentes de la corriente gaseosa, la composición del gas, expresada en fracciones molares de los componentes, se mantiene constante (Figura 6).

Por otra parte, en todos los casos, a partir del 55 % de conversión en la metanización, no se observa variación en el caudal/composición de los gases. Esto se debe a que se ha alcanzado la conversión de equilibrio, cuyo valor, 54,2 %, se obtiene estableciendo el equilibrio químico respectivo tomando como referencia el valor ya mencionado de la K_{eq} a la T de operación; por ello, los resultados obtenidos por simulación a conversiones superiores a ese valor deben despreciarse.

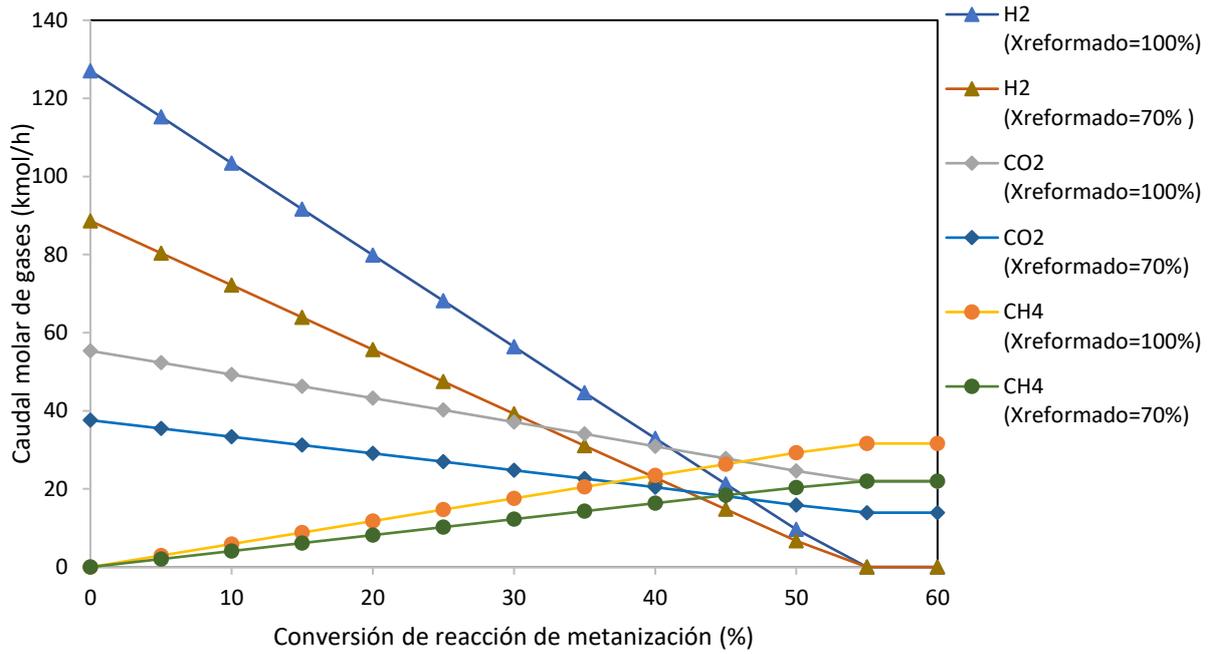


Fig. 5. Evolución de los caudales molares individuales de gases a la salida del reactor (base seca) en función de la conversión de ambas reacciones ($T= 220^{\circ}\text{C}$, $P= 30$ bar, sorbitol= 1%).

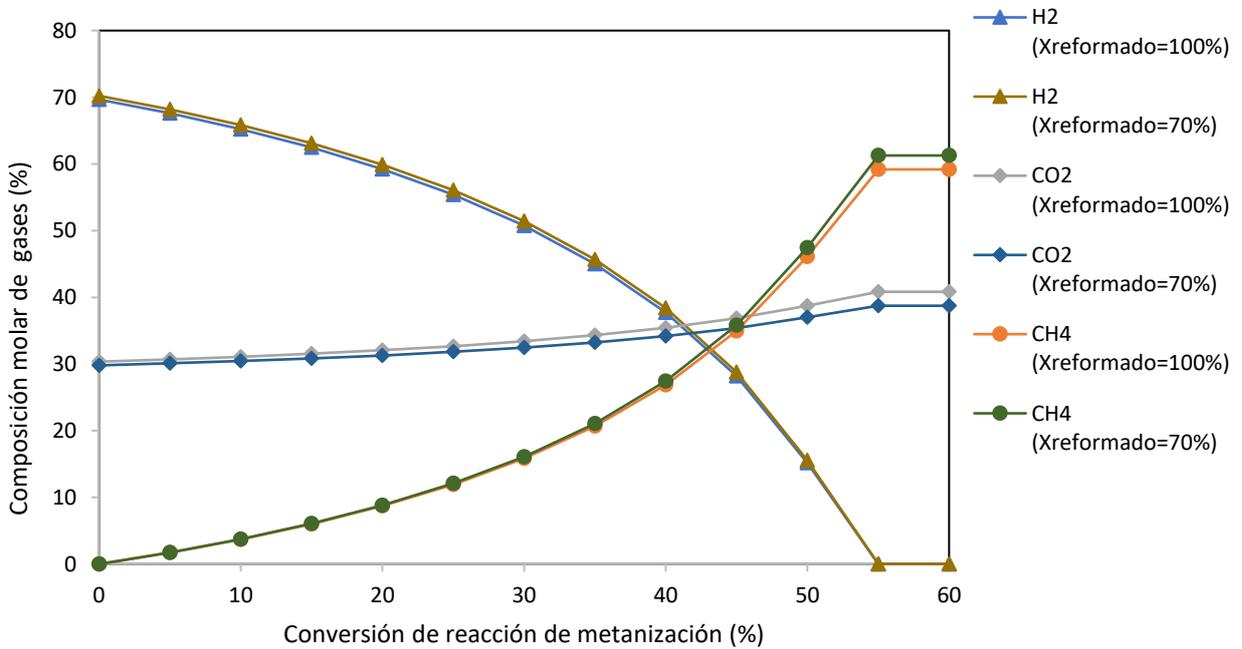


Fig. 6. Evolución de la composición del gas de salida del reactor (base seca) en función de la conversión de ambas reacciones ($T= 220^{\circ}\text{C}$, $P= 30$ bar, sorbitol= 1%).

Los resultados mostrados en las Figuras 5 y 6 están expresados en base seca para mayor claridad en la interpretación. Sin embargo, tal y como se ha comentado en el apartado 4.1, en el reactor se produce una significativa evaporación de agua, que saldrá en la corriente gaseosa. Los caudales de agua evaporada en el reactor, en función de las conversiones de ambas reacciones, se presentan en la Figura 7. De esta Figura se deduce la gran importancia que tiene la termodinámica y la cinética de las reacciones sobre el caudal de agua evaporado.

Por un lado, a una presión dada constante, el caudal de agua evaporada depende de la conversión alcanzada en las reacciones de reformado y metanización. Cuando la conversión de reformado es alta se produce un mayor caudal molar de gases que cuando es la de metanización la reacción predominante (por una cuestión de estequiometría de las reacciones), como se ha explicado antes. La condición de equilibrio líquido-vapor del agua marcada por las condiciones de P y T establecidas, determina la fracción molar de agua en la fase gas. Al aumentar el caudal de gases, para mantener dicha fracción molar marcada por el equilibrio, se produce una mayor evaporación de agua, situación que se produce a menores conversiones de metanización, como se muestra en la Figura. Además, esto provoca que el consumo energético del reactor aumente.

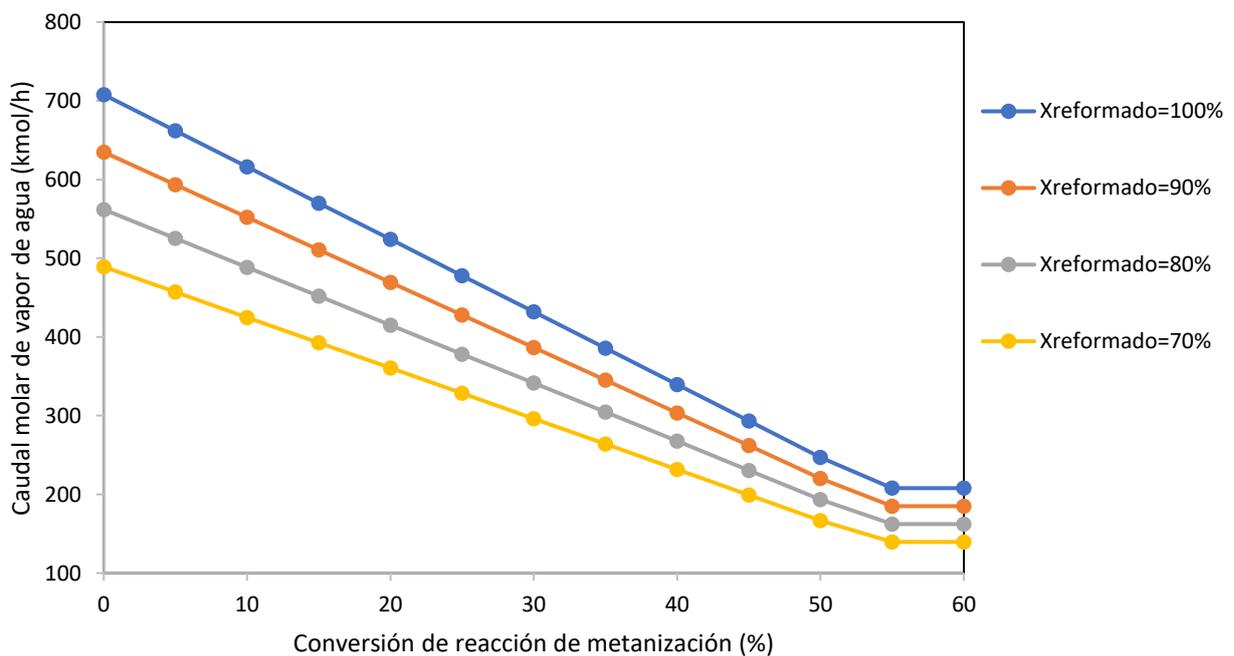


Fig. 7. Evolución del caudal molar de vapor de agua a la salida del reactor en función de la conversión de ambas reacciones ($T = 220^{\circ}\text{C}$, $P = 30 \text{ bar}$, sorbitol = 1%).

5.1.2. Influencia de la presión de operación en el reactor sobre el caudal de agua evaporada

La presión de operación en el reactor es un parámetro igual de importante que la conversión a la hora de estudiar cuánto vapor de agua pasa a la corriente de gases. La Figura 8 presenta el caudal de agua evaporada en función de la presión de operación en el reactor, a diferentes conversiones de la reacción de reformado. Los valores corresponden al promedio obtenido considerando diferentes conversiones de metanización, ya que la variación de caudal de agua evaporado con la conversión de esta reacción es mucho menos acusada (y en todo caso, la tendencia de variación es siempre igual) y pueden tomarse valores medios sin limitar los objetivos del estudio.

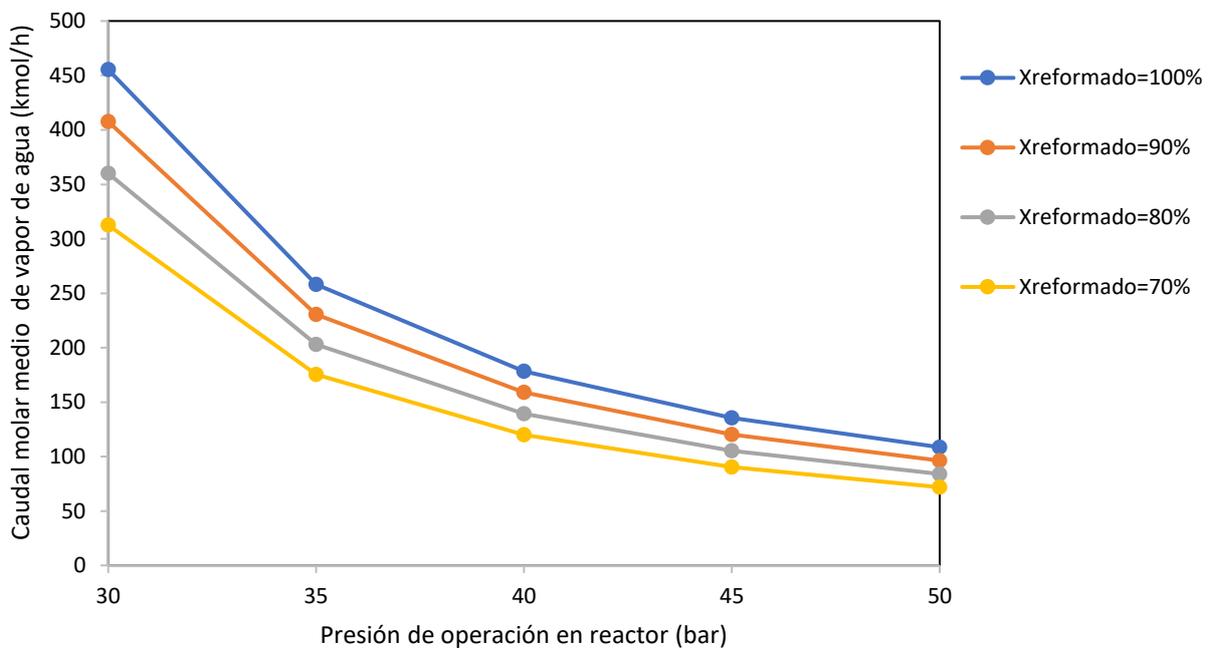


Fig. 8. Variación del caudal molar de vapor de agua a la salida del reactor en función de la presión de operación, a diferentes valores de conversión de la reacción de reformado ($T=220^{\circ}\text{C}$, sorbitol= 1%).

A la vista de los resultados puede considerarse que la presión en el reactor es, quizá, la variable determinante de la cantidad de agua evaporada. Un moderado aumento de 5 bar de presión (desde 30 hasta 35 bar) reduce a casi la mitad el caudal molar de agua evaporada, lo que se traduce en una importante disminución del consumo energético del reactor. La disminución del caudal de agua evaporada se atenúa al aumentar la presión, hasta hacerse casi constante a 50 bar debido a que, a presiones muy elevadas, se produce una significativa solubilización de los gases en la fase líquida del reactor (casi despreciable a bajas presiones ya

que son gases muy poco solubles en agua). Esto provoca un aumento de la volatilidad relativa del agua debido a que los gases disueltos debilitan las interacciones de la molécula de agua en la fase líquida.

5.1.3. Influencia de la conversión y la presión sobre los caudales de calor involucrados en el proceso

En esta primera fase de estudio se pretende tener una idea de la autotermicidad del proceso (en definitiva, de su balance entálpico), y en qué medida existe defecto o exceso de energía global para unas determinadas condiciones de operación. Así, se calculan los calores respectivos a las etapas principales del proceso (Q-1: precalentamiento, Q-2: reacción, Q-3: condensación del vapor, Q-4: enfriamiento del líquido de reacción, Q-5: calor generado en el horno y Q-6: enfriamiento de los gases de combustión).

En cuanto a los calores Q-1 y Q-4, se observa escasa dependencia con las condiciones de operación (conversiones y presión), para un caudal a tratar y una temperatura de operación dadas. El Q-4 se ve algo más afectado, dependiendo de la cantidad de líquido que se recupere, pero en todo caso la influencia es moderada. Los valores obtenidos para estos caudales de calor están en los intervalos de 42263 a 42277 kW y de -38000 a -41000 kW para Q-1 y Q-4, respectivamente.

Las Figuras 9 y 10 muestran la variación del resto de intercambios caloríficos del proceso con las conversiones de ambas reacciones y la presión de operación en el reactor.

Los resultados mostrados en la Figura 9 están en concordancia con los obtenidos en el estudio previo sobre el comportamiento del reactor. Se observa que, a medida que se favorece la reacción de metanización, los consumos energéticos descienden notablemente. En el condensador, por el contrario, se da la situación inversa: al aumentar la conversión, disminuye la energía cedida en esta etapa, debido a que se genera menos vapor de agua. Para la variación de los caudales de calor con la presión de operación (Figura 10), se obtienen resultados similares a los ya presentados en el punto anterior de esta Memoria.

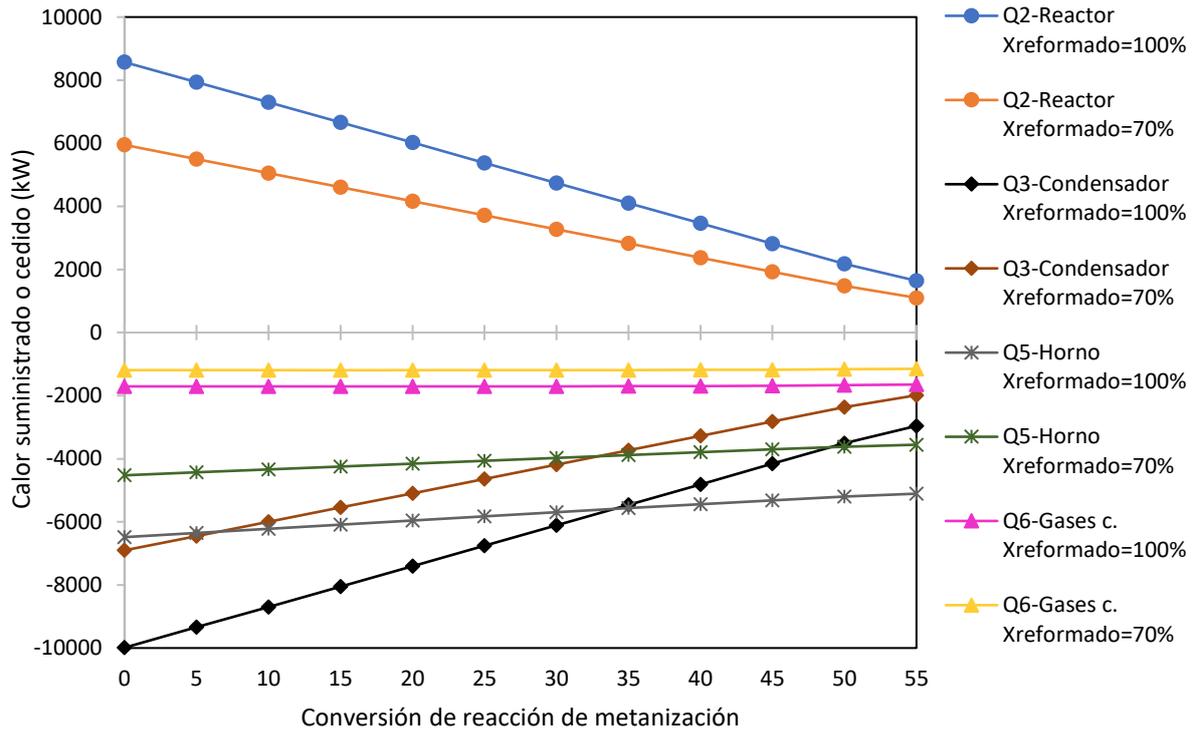


Fig. 9. Evolución de los calores demandados o cedidos en cada etapa en función de la conversión de las reacciones de reformado y metanización ($T=220^{\circ}\text{C}$, $P=30\text{ bar}$, sorbitol=1%).

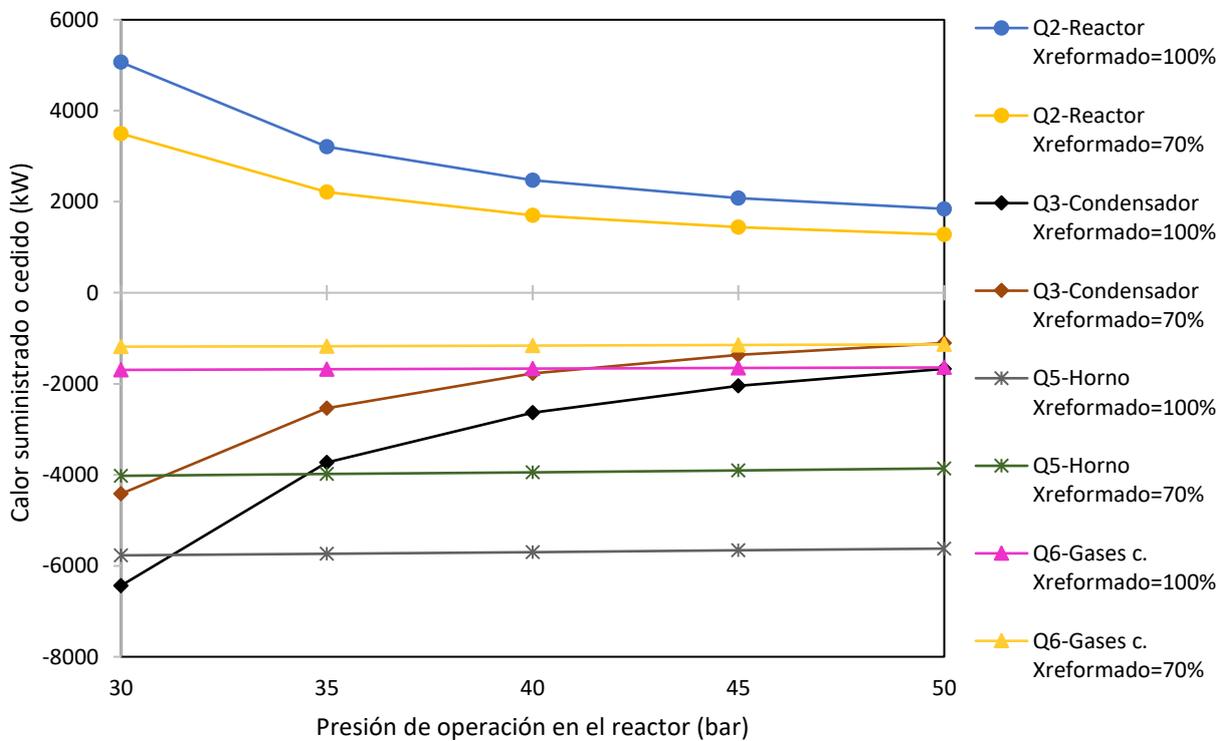


Fig. 10. Evolución de los calores demandados o cedidos en cada operación en función de la presión de operación en el reactor para diferentes conversiones de reformado ($T=220^{\circ}\text{C}$, sorbitol=1%).

Tras el análisis de todos los resultados presentados, desde un punto de vista global, el balance energético del proceso en las condiciones estudiadas induce a pensar que lo más interesante es operar a bajas presiones en el reactor y de modo que se minimice la reacción de metanización. Esto hace aumentar notablemente el caudal de agua evaporada que sale con la corriente de gases y permitiría la recuperación de una gran cantidad de energía en el condensador, incluso superior a la demandada por el reactor.

Sin embargo, tecnológicamente hablando, la recuperación del calor de condensación del agua evaporada no es sencillo de conseguir con elevadas eficacias, lo que llevaría a un escenario en el que existe una gran cantidad de calor potencialmente recuperable, pero con una baja eficacia en esta recuperación, lo que haría que la integración energética en la práctica no fuera tan positiva o, incluso, fuera deficitaria. Con esta perspectiva, resulta mucho más interesante ir a condiciones de operación (y/o catalizadores) que promuevan altas conversiones de metanización, situación en la cual, la demanda energética del reactor es muy inferior.

En cuanto al calor que se genera en el horno y el que se recupera de los gases de combustión, no presentan variaciones significativas ni con la presión ni con la conversión.

Aun así, se observa que, al promover la producción de metano, el calor generado es algo menor, debido a que la estequiometría de la reacción marca que los caudales molares de metano aumenten en menor proporción que lo que disminuyen los de hidrógeno.

5.1.4. Análisis de la autotermicidad del proceso

Derivado del estudio del apartado anterior, se puede evaluar la autotermicidad del proceso, basándose en la Ecuación 13. En la Figura 11 se muestra cómo varía este parámetro (que, en definitiva, es una medida del balance energético global del proceso) en función de la conversión en cada reacción considerada (reformado y metanización), a una presión de operación en el reactor de 30 bar.

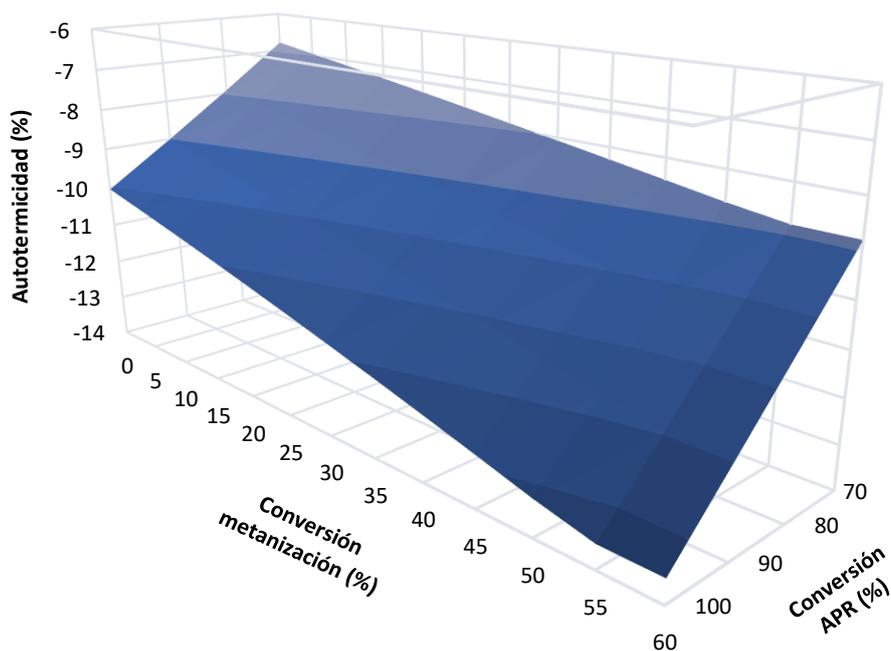


Fig. 11. Autotermicidad del proceso en función de las conversiones de las reacciones intervinientes en el mismo (T= 220°C; P= 30 bar; sorbitol= 1%).

Como muestra la Figura 11, la autotermicidad siempre toma valores negativos entre -6,7 y -13,5 %, aproximadamente, lo que significa, de manera simplificada, que la integración y aprovechamiento energéticos propuestos en el proceso de APR genera más energía de la que requiere el propio proceso, a pesar de que la reacción principal del mismo sea de naturaleza endotérmica. Se presentan sólo los resultados a esta presión ya que el comportamiento es muy similar a otras presiones, no siendo significativa la variación del grado de autoabastecimiento energético del proceso.

Es importante resaltar que el estudio presenta resultados límite ideales, pues se está considerando que toda la exergía se aprovecha con un 100 % de eficiencia, cuando en realidad existen múltiples limitaciones, fundamentalmente tecnológicas, que no hacen posible el aprovechamiento de esta energía en su totalidad. En cualquier caso, el objetivo de este Trabajo es determinar si el balance entálpico del sistema propuesto, en condiciones ideales, arroja un resultado neto favorable, con margen suficiente para que, aun considerando ineficacias en el aprovechamiento energético, permita concluir que el proceso de APR puede llegar a hacerse autosostenible energéticamente a través de un planteamiento de aprovechamiento e integración adecuado, y operando el reactor en las condiciones adecuadas.

Como aproximación preliminar razonablemente realista, puede aplicarse un coeficiente de eficacia de aprovechamiento energético, que llevaría a considerar unos resultados de autotermicidad de la solución propuesta con valores de 10 a 30 % de autotermicidad, en términos negativos.

5.1.4.1. Influencia de la concentración de la alimentación

La autotermicidad o balance entálpico del proceso, se ha evaluado también considerando una alimentación moderadamente más concentrada (fracción másica de sorbitol: 2 %). Los resultados obtenidos (Tabla 5) siguen la misma tendencia que los expuestos en la Figura 11, pero los valores de autotermicidad son considerablemente superiores, en términos absolutos.

Tabla 5. Resultados de autotermicidad máximos y mínimos obtenidos para dos aguas residuales con concentraciones en sorbitol diferentes.

| Fracción másica sorbitol (%) | P (bar) | Conversión reformado / metanización (%) | Autotermicidad (%) |
|------------------------------|---------|---|--------------------|
| 1 | 35 | 100 / 54 | -13,56 |
| | 50 | 70 / 0 | -6,67 |
| 2 | 45 | 100 / 54 | -29,49 |
| | 30 | 70 / 0 | -13,93 |

Los resultados, a una determinada presión, además de verse favorecidos por una conversión elevada en la reacción de reformado (debido a que se está generando un mayor volumen de producto en el reactor), mejoran al promoverse la metanización. Para cualquier concentración en la alimentación, las ganancias energéticas son mayores en el extremo de hacer que el proceso opere generando únicamente metano, sin producción de hidrógeno.

Con respecto a la presión, se observa que existe en ambos casos (1 y 2 % de fracción másica de sorbitol) un valor al cual se hace máxima la recuperación energética (35 y 45 bar, respectivamente para cada caso); estos valores marcan un punto de inflexión, de forma que, a valores superiores de presión, los resultados empeoran.

5.2. Integración energética del proceso en diferentes escenarios de operación

Tras el análisis de la dependencia del balance entálpico del proceso con las variables fundamentales, se abordan en este apartado cuatro posibles escenarios, notablemente diferentes, pero hipotéticamente factibles en un proceso real, que fueron presentados en el apartado 4.3 de esta Memoria. En la Tabla 6 se muestran las condiciones de operación fijadas de partida y los resultados obtenidos en cada caso.

Tabla 6. Resultados obtenidos a partir de la simulación en la integración energética del proceso.

| Condiciones de operación fijas | Escenario 1 | Escenario 2 | Escenario 3 | Escenario 4 |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Alimentación (% masa de sorbitol) | 1 | | 2 | |
| P en reactor (bar) | 40 | 35 | 50 | 45 |
| Conversión reformado (%) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Conversión metanización (%) | 0 | 54 | 0 | 54 |
| T reactor (°C) | 220 | | | |
| T gas salida frío (°C) | 110 | | | |
| Resultados | | | | |
| T gases combustión (°C) | 514,4 | 567,3 | 510,5 | 558,5 |
| Caudal CO ₂ combustión (kmol/h) | 20,78 | 17,12 | 27,00 | 18,43 |
| Gases a combustión (kmol/h) | 72,99 | 17,23 | 92,59 | 18,50 |
| Gases recuperados (kmol/h) | 102,80 | 33,12 | 267,10 | 84,39 |
| Q-2 (kW) (Reactor) | 4566,0 | 773,9 | 7277,0 | 582,5 |
| Q-3 (kW) (Condensador) | -4160,0 | -1675,0 | -5673,0 | -2005,0 |
| Q-6 (kW) (Gases de combustión) | -700,4 | -556,0 | -875,6 | -580,2 |
| Q-2 (kW h/m³ agua tratada) (Reactor) | 25,5 | 4,3 | 40,7 | 3,3 |
| Q-3 (kW h/m³ agua tratada) (Condensador) | -23,2 | -9,4 | -31,7 | -11,2 |
| Q-6 (kW h/m³ agua tratada) (Gases de combustión) | -3,9 | -3,1 | -4,9 | -3,2 |

Se han seleccionado los valores de presión en el reactor a los cuales se obtuvieron unos resultados más favorables en términos de autotermicidad en el estudio anterior. La temperatura del gas de combustión enfriado se limita a 110°C para evitar posibles condensaciones del vapor de agua que contiene, mientras que la temperatura del reactor se fija en 220°C.

Con todo esto, de este estudio puede deducirse que el principal consumo energético es el del reactor. Con el modelo y condiciones empleadas, resulta más significativa la influencia de la endotermicidad de la reacción de reformado que el consumo energético debido a la vaporización del agua. En los escenarios 1 y 3 se está trabajando a presiones bastante elevadas (40 y 50 bar, respectivamente), y, aun así, Q-2 es alto en relación con el valor que adopta en los escenarios 2 y 4, donde se produce metano.

5.2.1. Integración energética

No resulta técnicamente fácil el aprovechamiento eficaz de los caudales de calor Q-3 y Q-6 para suplir las necesidades del reactor. Sin embargo, sí se pueden utilizar para cubrir otros servicios auxiliares de la planta: calefacción, climatización, precalentamientos, fermentaciones (sobre la hipótesis de trabajo de que la planta de APR está dando servicio a una cervecera o industrias similares), etc. Esto es común en todos los escenarios. Sin embargo, se recupera un caudal importante de gases combustibles (con una relación molar H₂:CO₂ de 1:0,41 para los Escenarios 1 y 3 y una relación CH₄:CO₂ de 1:0,60 para los Escenarios 2 y 4), que pueden aprovecharse para obtener energía con la que abastecer al reactor.

Se implementa, por tanto, un horno (*Fired Heater*) con las mismas características que el utilizado en el apartado 4.2, aunque suponiendo en este caso un 80 % de eficacia de combustión [18], y se calcula cuánta energía calorífica se genera (denominado *Duty* en el simulador). Ese caudal de calor se multiplica por el valor de la eficiencia del intercambiador de calor (70 %) que se instalaría para generar el vapor de alta presión que, en ese caso, calentaría al reactor [19]. El resultado es lo que se denomina *Qaportado*, y a modo de ejemplo, se muestra el cálculo correspondiente para el Escenario 1.

$$Q \text{ aportado (Esc. 1)} = 4613,1 \text{ kW} (0,70) = 3229,2 \text{ kW}$$

$$\frac{Q \text{ aportado (Esc. 1)}}{Q - 2 \text{ (reactor)}} 100 = \frac{3229,2 \text{ kW}}{4566,0 \text{ kW}} 100 = 70,7 \%$$

Por tanto, en las condiciones del Escenario 1, no se alcanza una integración energética a nivel global completa, pues sólo se consigue cubrir un 70,7 % de la energía que demanda el reactor.

Se repite el cálculo para cada Escenario planteado; en la Tabla 7 se presentan, para cada caso, los caudales de calor que suplen los gases combustibles a lo largo del proceso (calor generado en el horno de precalentamiento de la alimentación, calor para autoabastecimiento del reactor y, en su caso, calor en exceso).

Tabla 7. Caudales de calor del proceso que se abastecen con la energía aportada por los gases combustibles, una vez integrado energéticamente el proceso.

| | Horno (Q-5) | Reactor (Q-2) | | Proceso global |
|-------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------------|
| | Generado (kW) | Demandado (kW) | Abastecido (kW) | Q exceso (%) (kW) |
| Escenario 1 | 2661,3 | 4566,0 | 3229,2 | 70,7 0 |
| Escenario 2 | 1734,7 | 773,9 | 2873,2 | 371,3 2099,3 |
| Escenario 3 | 3346,3 | 7277,0 | 8314,7 | 114,3 1037,7 |
| Escenario 4 | 1850,8 | 582,5 | 7279,2 | 1249,7 6696,7 |

Los resultados no hacen más que poner de manifiesto en qué casos existe un autoabastecimiento global de la planta, y en cuáles esto no se consigue. Así, se observa que para el Escenario 1 (conversión total de reformado y 1 % de fracción másica de sorbitol en la alimentación) no se consigue un autoabastecimiento energético, mientras que en el Escenario 3, con una concentración ligeramente más elevada en sorbitol, sí que se alcanza la autosostenibilidad global, incluso con un importante exceso de los gases producidos.

Se observa también que, para los Escenarios 2 y 4 (conversión total de la reacción de metanización), la energía sobrante es muy elevada, muy superior a la que excede en el Escenario 3, demostrando así que para el proceso de APR propuesto en esta Memoria, para lograr la máxima eficacia en la integración energética y la autosostenibilidad del proceso, es necesario operar el reactor en condiciones de máxima conversión de metanización (cuando, en general, la revisión de la literatura científica al respecto demuestra que el proceso de APR ha sido siempre orientado a la producción de H₂).

5.2.2. Beneficio económico derivado de la integración energética del proceso

En todos los escenarios de estudio, gracias a la estrategia de integración energética propuesta, los gases combustibles obtenidos en las reacciones consideradas (reformado y metanización) se utilizan para suplir diferentes demandas energéticas, que, de otra manera deberían ser compensadas con el uso de otras fuentes de energía externas adicionales.

Como se ha dicho, se conocen las demandas energéticas (tabuladas en el apartado 5.2.1), y se supone un factor de uso de la planta de 8000 h al año; considerando un precio del gas natural de 0,05 €/kWh [20] se puede, por tanto, calcular cuál es el ahorro anual que resulta de utilizar los gases del proceso como fuente de energía (base de la estrategia de integración), en vez de utilizar gas natural comercial.

Adicionalmente, en algunos casos de estudio (Escenarios 2, 3 y 4), se obtiene un exceso importante de caudal de gases combustibles, una vez cubiertas las necesidades energéticas de la planta. Este exceso se contempla como un negocio o posibilidad económica de oportunidad, que, una vez autoabastecida energéticamente la planta, supondría un beneficio económico neto adicional. Una posible alternativa para ello lo constituye la posible venta, en calidad de fuel-gas, hacia otras industrias próximas a la fábrica en la que se ubica la planta de APR. Conociendo la energía (en MW-h) que aportan estos gases, se puede calcular, de la misma manera que se propuso anteriormente, cuáles son los beneficios económicos obtenidos en equivalencia al coste por unidad de energía de un gas natural comercial.

La Tabla 8 presenta los resultados de ahorro energético, expresados en términos de coste de gas natural evitado mediante aprovechamiento de los gases combustibles producidos en el reactor, para los diferentes escenarios de operación planteados. En la primera columna (Horno) se muestran los valores de energía generada y el coste equivalente de gas natural necesario para disponer de la misma cantidad de energía. La columna Reactor indica el consumo energético en dicho equipo y, de la misma forma, el coste que supondría dicho abastecimiento a base de gas natural. Finalmente, se presenta el beneficio de oportunidad derivado del exceso de gases combustibles generados, una vez cubiertas las necesidades energéticas del proceso, y los ingresos que dicho exceso proporcionaría.

Tabla 8. Beneficios económicos derivados de la integración energética de la planta de tratamiento de aguas residuales mediante un proceso de APR.

| | Horno (Q-5) | | Reactor (Q-2) | | Gases sobrantes | |
|-------------|-------------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| | Energía generada (MW-h) | Coste equivalente de GN (€/año) | Energía consumida (MW-h) | Ahorro (€/año) | Energía (MW-h) | Ingresos (€/año) |
| Escenario 1 | 21290 | 1,06 10 ⁶ | 25833 | 1,29 10 ⁶ | - | - |
| Escenario 2 | 13878 | 6,94 10 ⁵ | 6191 | 3,10 10 ⁵ | 16794 | 8,40 10 ⁵ |
| Escenario 3 | 26770 | 1,34 10 ⁶ | 58216 | 2,91 10 ⁶ | 8301 | 4,15 10 ⁵ |
| Escenario 4 | 14806 | 7,40 10 ⁵ | 4660 | 2,33 10 ⁵ | 53574 | 2,68 10 ⁶ |

A raíz de los resultados obtenidos, puede deducirse que, salvo el Escenario 1, el resto de las situaciones de operación permiten el autoabastecimiento energético del proceso y, además, arrojan un beneficio neto adicional. Se puede concluir que, en términos energéticos y económicos, el proceso resulta más rentable si se promueve la metanización. Por otro lado, el beneficio económico es considerablemente superior cuanto mayor es la fracción másica de sorbitol en la alimentación (al pasar de un 1 % a un 2 % para los casos donde se promueve la metanización, prácticamente se duplica la recuperación económica).

5.3. Resultados del análisis económico del proceso

5.3.1. Resumen y evaluación de los costes de inversión del inmovilizado

En la Tabla 9 se muestran los costes asociados a los equipos que se necesitan en la planta, estimados mediante el módulo Aspen Economics, que permite una muy buena estimación de costes de los equipos incluidos en la simulación de trabajo. Los costes están actualizados a septiembre de 2017, según los índices CEPCI [21].

Tabla 9. Costes asociados a los equipos principales del proceso y sus elementos auxiliares.

| Equipo (número) | Coste de adquisición (\$) | Coste instalado (\$) | Relevancia sobre el coste total (%) |
|-----------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Cambiadores (3) | 1,55 10 ⁶ | 2,33 10 ⁶ | 57,3 |
| Horno (1) | 3,44 10 ⁵ | 4,50 10 ⁵ | 11,0 |
| Condensador (1) | 2,62 10 ⁴ | 1,04 10 ⁵ | 2,5 |
| Reactor (1) | 1,11 10 ⁵ | 2,84 10 ⁵ | 7,0 |
| Bomba (1) | 1,49 10 ⁵ | 2,34 10 ⁵ | 5,7 |
| Catalizador | 3,05 10 ⁵ | 6,71 10 ⁵ | 16,5 |
| TOTAL | 2,48 10⁶ | 4,08 10⁶ | 100 |

Cabe destacar el coste que supone el catalizador sobre el presupuesto total de los equipos. En el cálculo se incluye la inversión inicial para su compra y la renovación de éste cada 3 años. Se calcula a partir de los datos que se muestran en el estudio de Sladkovskiy *et al.*, 2018 [10] (manteniendo la velocidad espacial del fluido en el reactor, y por tanto el grado de consumo del catalizador con el tiempo), si bien es necesario tener en cuenta que el tipo de catalizador empleado puede ser variable dependiendo del escenario de proceso planteado. Resulta así un análisis conservador, pues en principio el autor utiliza un catalizador a base de Pt, y, para favorecer la reacción de metanización podrían usarse otros metales de menor coste, como el Ru. Hay que tener presente que se trata de un análisis económico preliminar, que debería, en el futuro, ser refinado al avanzar en el grado de diseño de la instalación planteada, pero permite tener una idea del orden de magnitud fiable de la situación económica del sistema planteado.

Además, hay que destacar también la gran inversión en el horno de combustión para el aprovechamiento de la fracción gaseosa del proceso. En general, los hornos son equipos de elevado coste y, en este caso, debe soportar presiones de trabajo que alcanzan los 50 bar, con flujos caloríficos muy elevados (cerca de 1,8 10⁷ kcal/h). Por otro lado, debido al elevado gradiente de temperaturas que se contempla en el precalentamiento de la alimentación, el coste de los intercambiadores de calor respectivos a esta etapa también será muy elevado.

5.3.2. Viabilidad económica del proyecto

Para evaluar la viabilidad económica del proceso de APR con integración energética que se ha propuesto en este Trabajo, se van a comparar los costes del inmovilizado de la planta frente a las ganancias que se obtienen derivadas de la propia estrategia de integración energética. Hay que apuntar que, obviamente, cualquier instalación industrial conlleva otros costes asociados, como son los costes indirectos, los costes de operación (*utilities*, mano de obra, mantenimiento, etc.), gastos generales, de supervisión u *overheads*, entre otros. En este caso, su cálculo no va a ser objetivo del Trabajo, pues se pretende hacer una evaluación preliminar de la rentabilidad económica de la planta.

A la hora de considerar las ganancias que se obtienen con una planta de este tipo, se van a tener en cuenta solamente los “ingresos”, es decir, las ganancias respectivas a la venta de los gases excedentes. Por el contrario, no se van a tener en cuenta los términos de ahorro económico (derivados de eliminar la compra de gas natural como fuente de energía mediante el autoabastecimiento energético del proceso integrado), pues en realidad, no reportan ingresos como tal; el beneficio ya ha sido considerado al no contabilizar el coste del gas natural necesario.

Con estas premisas, en la Tabla 10 se muestra, para cada Escenario hipotético de estudio, los costes de inmovilizado, los ingresos y el tiempo para el cual se recuperaría el dinero invertido en el propio inmovilizado.

Tabla 10. Resumen, para los diferentes escenarios de estudio, de la rentabilidad económica preliminar para una instalación de tratamiento de aguas por APR integrada energéticamente, considerando exclusivamente la inversión en inmovilizado.

| | Ingresos anuales (10 ⁶ €) | Coste de inmovilizado (10 ⁶ €) | Tiempo de recuperación de la inversión (años) |
|-------------|---|--|--|
| Escenario 1 | 0,00 | | - |
| Escenario 2 | 0,84 | | 5 |
| Escenario 3 | 0,42 | 3,60 | 9 |
| Escenario 4 | 2,68 | | < 2 |

Sobre la base de los resultados obtenidos, se demuestra nuevamente la conveniencia de enfocar el proceso de APR hacia la promoción de la reacción de metanización, pues en menos de dos años de operación de la planta, ya se ha recuperado la inversión inicial en el inmovilizado (Escenario 4). Para los Escenarios 2 y 3 (especialmente el primero de los dos), los resultados

son también bastante favorables, pues normalmente una planta de esta índole suele tener un tiempo de vida útil de al menos 10 años [10], y los tiempos de recuperación son, en ambos casos, inferiores.

También se podría comparar la inversión que supone esta planta frente a otra, basada en el proceso de APR, pero sin integración energética. Es previsible que se ahorrara en términos de *utilities*, pero evidentemente desaparecen las dos grandes ventajas económicas de la opción estudiada: es necesario la compra de gas natural para abastecer energéticamente el proceso y no existe el ingreso de oportunidad por la venta del exceso de gases combustibles (o energía).

También sería interesante estudiar su rentabilidad en comparación con una instalación convencional de tratamiento de aguas residuales de estas características. Así, se valoraría la conveniencia, en términos económicos, de seguir con los procesos convencionales que hasta ahora se han venido utilizando o cambiar la estrategia e implantar este tipo de instalaciones, como la que se propone en este Trabajo Fin de Máster.

6. CONCLUSIONES

Tras la revisión del estado del arte sobre APR y con los resultados obtenidos durante el desarrollo de este Trabajo, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- La autosostenibilidad energética del proceso de APR requiere, inexcusablemente, dirigir la operación a la producción de gases ricos en metano en lugar de hidrógeno, como ha sido habitual en el desarrollo de esta tecnología.
- Mediante el análisis del balance entálpico, la demanda energética más importante tiene lugar en el reactor y resulta fuertemente dependiente del consumo de calor debido al agua que se evapora y pasa a la corriente de gases. Para minimizar este consumo es necesario, por un lado, favorecer la reacción de metanización en lugar de la de reformado y, por otro, mantener en el reactor una presión moderadamente superior a la presión de vapor del agua a la temperatura de operación del reactor.
- A través de la integración energética planteada, y operando el proceso en las condiciones adecuadas, no solo es posible alcanzar la autosostenibilidad energética, sino que, además, se obtiene un exceso de gases combustibles que permiten un beneficio de oportunidad

que hace el proceso económicamente rentable, pudiéndose recuperar el coste de inmovilizado en pocos años de funcionamiento.

- El aumento de concentración de materia orgánica presente en la corriente de aguas residuales a tratar mejora los resultados obtenidos, al menos en el intervalo estudiado, aunque se prevé que la tendencia sea estable hasta valores de concentración muy superiores.
- Como ventaja medioambiental adicional, la producción de gases ricos en metano en lugar de hidrógeno reduce la generación de CO₂ en el proceso.

6.1. Propuestas de futuro

Tras el estudio realizado y los resultados obtenidos, se abren diversos caminos de continuación del trabajo:

- Mejorar la simulación de la etapa de reacción, en un primer paso, a través del modelo de reactor de equilibrio utilizado en este trabajo, pero incluyendo todas las reacciones secundarias que no se han considerado y, en un segundo paso, si se puede disponer de modelos cinéticos que describan la reacción en las condiciones de operación seleccionadas, implementar un modelo riguroso de simulación.
- Optimización de la etapa de precalentamiento de la corriente de agua residual a tratar; el uso de la corriente líquida de salida del reactor para precalentar la alimentación presenta una baja eficacia termodinámica, por lo que es necesario plantear alternativas.
- Aumento de la concentración de materia orgánica hasta valores en el entorno del 10 %, que constituye el valor máximo reportado en la literatura para este tipo de corrientes residuales.
- Aumentar la casuística de escenarios de operación, ya que los cuatro contemplados en este Trabajo constituyen situaciones extremas que permiten identificar los límites de la viabilidad económica del proceso.
- Aplicación de metodologías de optimización de sistemas complejos de intercambio de calor (pinch u otros) para optimizar la integración energética del proceso.
- Determinación de la alternativa óptima para el aprovechamiento del exceso de gases generados y/o la energía que contienen.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] ESHORIZONTE2020. *Combustibles alternativos y fuentes de energía móviles*. [consulta: 19 noviembre 2018]. Disponible en <http://eshorizonte2020.cdti.es/index.asp?MP=87&MS=717&MN=2&TR=C&IDR=2048>.
- [2] CORONADO, I., STEKROVA, M., REINIKAINEN, M., SIMELL, P., LEFFERTS, L y J. LEHTONEN. A review of catalytic aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons derived from biorefinery water fractions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 11003-11032.
- [3] DAVDA, R.R., SHABAKER, J.W., HUBER, G.W., CORTRIGHT, R.D. y J.A., DUMESIC. Review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005) 171-186.
- [4] SCHWENGBER, C., ALVES, H.J., SCHAFFNER, R., DA SILVA, F., SEQUINEL, R., BACH, V. y R. FERRACIN. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58 (2016) 259-266.
- [5] KIRILIN, A., WÄRNA, J., TOKAREV, A. y D. MURZIN. Kinetic Modeling of Sorbitol Aqueous-Phase Reforming over Pt/Al₂O₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 4580-4588.
- [6] MURZIN, D., GARCÍA, S., RUSSO, V., KILPIÖ, T., GODINA, L.I., TOKAREV, A.V., KIRILIN, A.V., SIMAKOVA, I.L., POULSTON, S., SLADKOVSKIY, D.A. y J. WÄRNA. Kinetics, Modeling, and Process Design of Hydrogen Production by Aqueous Phase Reforming of Xylitol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01636.
- [7] CORTRIGHT, R.D., DAVDA, R.R. y J.A. DUMESIC. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418 (2002) 964-967.
- [8] TANKSALE, A., BELTRAMINI, J.N. y G.M. LU. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 166-182.
- [9] SHABAKER, J.W., HUBER, G.W. y J.A. DUMESIC. Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, 222 (2004) 180-191.
- [10] SLADKOVSKIY, D., GODINA, L., SEMIKIN, K., SLADKOVSKAYA, E., SMIRNOVA, D. y D. MURZIN. Process design and techno-economical analysis of hydrogen production by aqueous phase reforming of sorbitol. *Chemical Engineering Research and Design*, 34 (2018) 104-116.
- [11] ESCUELA DE ORGANIZACIÓN INDUSTRIAL DE SEVILLA, 2008. *Los vertidos de las industrias cerveceras. Máster Profesional en Ingeniería y Gestión Medio Ambiental*. [consulta: 19 noviembre 2018]. Disponible en <https://www.eoi.es/es/file/18143/download?token=LZrqViuk>.

- [12] HUBER, G.W. y J.A. DUMESIC. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catalysis today*, 111 (2006) 119-132.
- [13] D'ANGELO, M.F., ORDOMSKY, V., VAN DER SCHAAF, J., SCHOUTEN, J.C. y T.A. NIJHUIS. Selective Production of Methane from Aqueous Biocarbohydrate Streams over a Mixture of Platinum and Ruthenium Catalysts. *Chem SusChem*, 7 (2014) 627-630.
- [14] BASTAN, F., KAZEMEINI, M. y A.S. LARIMI. Aqueous-phase reforming of glycerol for production of alkanes over Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ nano-catalyst: Effects of the support's composition. *Renewable energy*, 108 (2017) 417-424.
- [15] SERETIS, A. y P. TSIAKARAS. A thermodynamic analysis of hydrogen production via aqueous phase reforming of glycerol. *Fuel Processing Technology*, 134 (2015) 107-115.
- [16] Mahou San Miguel. Declaración Ambiental 2017. [consulta: 1 noviembre 2018]. Disponible en <http://www.mahou-sanmiguel.com/es-es/documentos/declaracion-ambiental-2017.pdf>.
- [17] Revista de Castilla y León. Mahou San Miguel, visitamos su fábrica de Alovera (Guadalajara). [consulta: 1 noviembre 2018]. Disponible en <http://www.revcyl.com/web/index.php/colaboradores/item/9402-mahou-san-miguel-visitamos-su-fabrica-de-alovera-guadalajara>.
- [18] ULRICH, G.D. y VASUDEVAN, P.T., 2004. *Chemical engineering. Process Design and Economics. A Practical Guide*. 2nd ed. Process Publishing (Durham, New Hampshire).
- [19] MARÍN J.M. y S. GUILLÉN, 2013. *Diseño y cálculo de intercambiadores de calor monofásicos*. Editorial Paraninfo (Madrid).
- [20] Preciogas-Selectra. Tarifas de gas natural. [consulta: 5 noviembre 2018]. Disponible en <https://preciogas.com/faq/precio-kwh#tarifa-gas-natural>.
- [21] CEPCI, 2017. [consulta: 7 noviembre 2018] Disponible en <https://www.che.utah.edu/~ring/Design%20II/Homework/CPI%20-%209-2017.pdf>.