

# Trabajo Fin de Máster

Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Analysis of variables affecting the optimum performance of a polytropic reactor in the synthetic natural gas production

Autor

Iván Esteban Moreno

Director

Paúl Durán Sánchez

Ponente

José Ángel Peña Llorente

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2019



Instituto Universitario de Investigación  
**en Ingeniería de Aragón**  
**Universidad Zaragoza**



# Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

## ANÁLISIS DE VARIABLES EN EL RENDIMIENTO ÓPTIMO DE UN REACTOR POLITRÓPICO PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS NATURAL SINTÉTICO

### RESUMEN

---

En el presente proyecto se utiliza como base conceptual la estrategia “*Power to gas*”, la cual plantea la transformación de energía eléctrica renovable en combustibles gaseosos. En este contexto, se ha investigado la obtención de gas natural sintético haciendo reaccionar  $H_2$  de origen electrolítico con  $CO_2$  procedente de procesos de captura o aquel contenido en mezclas gaseosas (biogás).

El gas natural sintético se obtiene mediante la reacción de metanación o reacción de *Sabatier*. Se utiliza un reactor de lecho fijo y dos configuraciones de entrada de reactivos: en la primera, se usa una alimentación única (reactor convencional) y en la segunda se añaden 3 alimentaciones laterales, además de la alimentación original (reactor politrópico). En este trabajo fin de máster se utilizó como catalizador níquel soportado sobre alúmina. La preparación se realizó mediante impregnación a humedad incipiente, buscando obtener un 10% de carga metálica. Se lleva a cabo activación una previa a la reacción cada vez que se renueva el lecho de sólido.

El objetivo principal del estudio ha sido analizar el comportamiento de las configuraciones de reactor buscando optimizar su funcionalidad. Para ello se han modificado las condiciones de temperatura y presión parcial de reactivos. El rango de temperaturas estudiado fue de 250 a 400 °C, analizando el comportamiento dentro de este intervalo en incrementos de 25 °C. En cuanto a la presión parcial, se estudió la ratio molar de  $H_2:CO_2$  comprendida entre 2:1 y 6:1. A su vez, en el caso de las alimentaciones múltiples (reactor politrópico), se modificó la disposición de la proporción del reactante que se distribuye. Finalmente, se estudió la introducción de biogás como alimentación, mediante una mezcla  $CH_4:CO_2$  con relación molar 7:3, cuyo propósito es el de enriquecer la proporción de metano de dicho combustible potencial, reduciendo la cantidad de  $CO_2$ .

Previo a los primeros ensayos de activación y reacción, se realizó una caracterización del sólido mediante difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), reducción a temperatura programada (TPR) y determinación de la superficie específica mediante BET.

# Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

## ÍNDICE GENERAL

RESUMEN .....	iii
ÍNDICE GENERAL .....	v
LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABLAS .....	x
<b>1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 ALTERNATIVA A LA PROBLEMÁTICA PLANTEADA .....	1
1.2 OBJETIVOS DEL PROYECTO .....	2
<b>2 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL .....</b>	<b>3</b>
2.1 DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA EXPERIMENTAL .....	3
2.1.1 Zona de alimentación .....	3
2.1.2 Zona de reacción .....	4
2.1.3 Zona de análisis .....	5
2.2 DESCRIPCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO .....	5
2.2.1 Caracterización del sólido .....	6
2.2.1.1 Determinación de la superficie específica (BET) .....	6
2.2.1.2 Difractometría de rayos X (XRD) .....	6
2.2.1.3 Fluorescencia de rayos X .....	7
2.2.1.4 Reducción a temperatura programada (TPR) .....	7
<b>3 ESTUDIO PREVIO .....</b>	<b>8</b>
3.1 ANÁLISIS ALIMENTACIÓN DISTRIBUIDA .....	8
<b>4 RESULTADOS .....</b>	<b>9</b>
4.1 METANACIÓN DE CO <sub>2</sub> .....	9
4.1.1 Estudio alimentación única .....	9
4.1.2 Estudio alimentación distribuida .....	12
4.1.2.1 Distribución de H <sub>2</sub> .....	13
4.1.2.2 Distribución de CO <sub>2</sub> .....	16
4.1.2.3 Conclusiones para la alimentación distribuida de reactantes .....	18
4.2 METANACIÓN ALIMENTANDO BIOGÁS .....	20
<b>5 MODELADO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE METANACIÓN .....</b>	<b>23</b>
<b>6 ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR .....</b>	<b>27</b>
<b>7 CONCLUSIONES .....</b>	<b>28</b>
<b>8 TRABAJO FUTURO .....</b>	<b>31</b>
<b>9 BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>32</b>
<b>10 ANEXOS .....</b>	<b>34</b>
A. CALIBRACIÓN DE MEDIDORES .....	34
B. PROGRAMACIÓN DEL HORNO .....	35
C. CALIBRACIÓN CROMATOGRÁFICA CONJUNTA .....	36
C.1. Redes neuronales .....	37

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

D.	PUESTA EN MARCHA DEL SISTEMA EXPERIMENTAL .....	38
E.	CÁLCULOS PREPARACIÓN CATALIZADOR.....	38
F.	MÉTODO DE PREPARACIÓN CATALIZADOR .....	38
G.	EXPLICACIÓN DETALLADA DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	39
G.1.	BET .....	39
G.2.	XRD.....	39
G.3.	XRF .....	39
G.4.	TPR.....	39
H.	MAPAS DE TEMPERATURAS COMPLETOS: ALIMENTACIÓN ÚNICA .....	40
I.	CONVERSIÓN DE REACTANTES: ALIMENTACIÓN DISTRIBUIDA H <sub>2</sub> .....	42
J.	MAPAS DE TEMPERATURAS COMPLETOS: ALIMENTACIÓN DISTRIBUIDA H <sub>2</sub> .....	43
K.	CONVERSIÓN DE REACTANTES: ALIMENTACIÓN DISTRIBUIDA CO <sub>2</sub> .....	44
L.	MAPAS DE TEMPERATURAS COMPLETOS: ALIMENTACIÓN DISTRIBUIDA CO <sub>2</sub> .....	45
M.	CONVERSIÓN CO <sub>2</sub> TODAS DISTRIBUCIONES .....	45
N.	RENDIMIENTO A CH <sub>4</sub> PARA LAS CONFIGURACIONES CON ALIMENTACIÓN DE BIOGÁS .....	46
O.	MAPAS DE TEMPERATURAS COMPLETOS: ALIMENTACIÓN BIOGÁS .....	46
P.	MAPAS DE TEMPERATURAS COMPLETOS: COMPARACIÓN ALIMENTACIÓN ÚNICA Y DISTRIBUIDA.....	47
Q.	CÁLCULO WHSV .....	49
R.	FORMACIÓN CO PARA LOS DISTINTOS ENSAYOS REALIZADOS .....	50

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> Esquema de la planta experimental. ....	3
<b>Figura 2.</b> Esquema del reactor de lecho fijo con alimentaciones laterales. Ejemplo para la distribución 1:1:1:1 H <sub>2</sub> . ....	4
<b>Figura 3.</b> Representación gráfica de los resultados obtenidos mediante XRD. ....	6
<b>Figura 4.</b> Ensayo de reducción a temperatura programada para el catalizador de 10%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , β=5 °C/min, 10 %v H <sub>2</sub> . ....	7
<b>Figura 5.</b> Conversión de reactantes para la ratio 4:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> con alimentación única. ....	10
<b>Figura 6.</b> Evolución de la conversión de reactantes en función de la temperatura y ratio H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> para los ensayos de alimentación única. Figura 6a: Ratios 2:1 y 3:1. Figura 6b: Ratio 4:1. Figura 6c: Ratios 5:1 y 6:1. ....	11
<b>Figura 7.</b> Rendimiento a CH <sub>4</sub> en función de la ratio y temperatura establecida con alimentación única. ....	11
<b>Figura 8.</b> Conversión de reactantes para la ratio 4:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> con alimentación distribuida 1:1:1:1 de H <sub>2</sub> . ....	13
<b>Figura 9.</b> Evolución de reactantes en función de la temperatura y ratio con alimentación 1:1:1:1 H <sub>2</sub> . ....	14
<b>Figura 10.</b> Rendimiento a CH <sub>4</sub> en función de la ratio y temperatura establecida para la configuración 1:1:1:1 H <sub>2</sub> . ....	14
<b>Figura 11.</b> Evolución de la formación de CH <sub>4</sub> en función de la temperatura y ratio con las distintas distribuciones de H <sub>2</sub> . ....	15
<b>Figura 12.</b> Conversión de reactantes para la ratio 4:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> con alimentación distribuida 1:1:1:1 de CO <sub>2</sub> . ....	17
<b>Figura 13.</b> Evolución de la formación de CH <sub>4</sub> en función de la temperatura y ratio con las distintas distribuciones de CO <sub>2</sub> . ....	18
<b>Figura 14.</b> Evolución de la conversión de H <sub>2</sub> en función de la temperatura y ratio con las distintas alimentaciones distribuidas. ....	19
<b>Figura 15.</b> Influencia del reactivo distribuido y de la configuración de su distribución en los rendimientos a CO. ....	20

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

<b>Figura 16.</b> Conversión de reactantes para la ratio 4:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> alimentando biogás para las configuraciones convencional y politrópica. ....	21
<b>Figura 17.</b> Esquema reaccionante para la producción de metano sintético a partir de CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> . ....	23
<b>Figura 18.</b> Representación de la ecuación de Arrhenius linealizada (ec.4) para la constante cinética de la reacción (r.2) (WGS inversa). Determinación del factor pre-exponencial y la energía de activación. Se omitió el valor a 250 °C por estar claramente fuera del conjunto. 25	25
<b>Figura 19.</b> Representación de la ecuación de Arrhenius linealizada (ec.4) para la constante cinética de la reacción (r.3) (Reformado de metano inversa). Determinación del factor pre-exponencial y la energía de activación. Se omitió el valor a 250 °C por estar claramente fuera del conjunto. ....	26
<b>Figura 20.</b> Evolución de la conversión de reactantes durante el estudio de desactivación del catalizador de níquel. Ratio 6:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> para la distribución 2:1:4:2 H <sub>2</sub> y la temperatura de 400 °C. ....	27
<b>Figura 21.</b> Evolución del rendimiento de CH <sub>4</sub> y CO durante el estudio de desactivación del catalizador de níquel.....	27
<b>Figura 22.</b> Conversión de reactantes en función de la configuración de reactor y el tipo de distribución de H <sub>2</sub> aplicada en la alimentación. Ratio 4:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> . ....	28
<b>Figura 23.</b> Conversión de reactantes en función de la configuración de reactor y el tipo de distribución de CO <sub>2</sub> aplicada en la alimentación. Ratio 4:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> .....	29
<b>Figura A 1.</b> Calibrado medidor CO <sub>2</sub> (h <sub>12</sub> ) .....	34
<b>Figura A 2.</b> Calibrado medidor H <sub>2</sub> (h <sub>12</sub> ) .....	34
<b>Figura A 3.</b> Calibrado medidor CO <sub>2</sub> (h <sub>9</sub> ) .....	34
<b>Figura A 4.</b> Calibrado medidor H <sub>2</sub> (h <sub>9</sub> ) .....	34
<b>Figura A 5.</b> Calibrado medidor CO <sub>2</sub> (h <sub>6</sub> ) .....	34
<b>Figura A 6.</b> Calibrado medidor H <sub>2</sub> (h <sub>6</sub> ) .....	34
<b>Figura A 7.</b> Calibrado medidor CO <sub>2</sub> (h <sub>3</sub> ) .....	35
<b>Figura A 8.</b> Calibrado medidor H <sub>2</sub> (h <sub>3</sub> ) .....	35
<b>Figura A 9.</b> Calibrado medidor CO .....	35



## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

<b>Figura A 10.</b> Calibrado medidor CH <sub>4</sub> .....	35
<b>Figura A 11.</b> Calibrado medidor Ar.....	35
<b>Figura A 12.</b> Calibrado medidor N <sub>2</sub> .....	35
<b>Figura A 13.</b> Calibración de H <sub>2</sub> en el cromatógrafo mediante mezclas de gases. ....	36
<b>Figura A 14.</b> Calibración de H <sub>2</sub> en el cromatógrafo mediante mezcla de gases reaccionantes. Comparación con la calibración introduciendo sólo Ar. ....	37
<b>Figura A 15.</b> Conversión de CO <sub>2</sub> de las distribuciones de H <sub>2</sub> para todas las ratios H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> . ....	42
<b>Figura A 16.</b> Conversión de H <sub>2</sub> de las distribuciones de H <sub>2</sub> para todas las ratios H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> . ....	42
<b>Figura A 17.</b> Conversión de CO <sub>2</sub> de las distribuciones de CO <sub>2</sub> para todas las ratios H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> ....	44
<b>Figura A 18.</b> Conversión de H <sub>2</sub> de las distribuciones de H <sub>2</sub> para todas las ratios H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> . ....	44
<b>Figura A 19.</b> Conversión de CO <sub>2</sub> de las distribuciones politrópicas para todas las ratios H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> estudiadas.....	45
<b>Figura A 20.</b> Rendimientos a CH <sub>4</sub> para las configuraciones convencional y politrópica alimentando biogás.....	46
<b>Figura A 21.</b> Procedimiento para el cálculo del parámetro WHSV. Ratio 4:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> . ....	50
<b>Figura A 22.</b> Rendimiento de CO para la configuración convencional en función de la ratio H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> y temperatura de ensayo.....	50
<b>Figura A 23.</b> Rendimiento de CO para las alimentaciones distribuidas de reactantes. Ratio 2:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> .....	51
<b>Figura A 24.</b> Rendimiento de CO para las alimentaciones distribuidas de reactantes. Ratio 4:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> .....	51
<b>Figura A 25.</b> Rendimiento de CO para las alimentaciones distribuidas de reactantes. Ratio 6:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> .....	52
<b>Figura A 26.</b> Rendimiento de CO para las configuraciones de reactor “convencional” y “politrópico” alimentando biogás. Ratio 4:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> y 7:3 CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> .....	52

## LISTA DE TABLAS

---

Tabla 1. Pureza de los gases utilizados.....	4
Tabla 2. Datos de superficie específica. ....	6
Tabla 3. Fluorescencia del catalizador de níquel.....	7
Tabla 4. Condiciones de activación para los ensayos de alimentación única y distribuida. ....	9
Tabla 5. Condiciones de reacción para los ensayos de alimentación única y distribuida. ....	9
Tabla 6. Gradiente de temperatura para el reactor con alimentación única. Representación de zonas frías ( $T_i < T_{setpoint}$ ) escala de azules. Representación de zonas calientes ( $T_i > T_{setpoint}$ ) con colores cálidos. ....	12
Tabla 7. Gradiente de temperatura para el reactor con alimentación distribuida de $H_2$ . Ratio 4:1 $H_2:CO_2$ . ....	16
Tabla 8. Gradiente de temperatura para el reactor con alimentación distribuida de $CO_2$ . Ratio 4:1 $H_2:CO_2$ . ....	18
Tabla 9. Comparación perfiles de temperatura para las distribuciones óptimas. Ratio 4:1 $H_2:CO_2$ .....	20
Tabla 10. Comparación perfiles de temperatura para las distribuciones alimentadas con biogás. ....	22
Tabla 11. Condiciones de operación para el modelado cinético del reactor. ....	24
Tabla 12. Resultados del ajuste de la constante cinética en régimen isoterma para cada una de las temperaturas. ....	25
Tabla 13. Factores pre-exponenciales y energías de activación para las reacciones (r.2) y (r.3) (Ajuste isoterma). ....	26
Tabla 14. Factores pre-exponenciales y energías de activación para las reacciones (r.2) y (r.3). Ajuste multiparamétrico (temperatura variable). ....	26
Tabla 15. Mapa de gradientes térmicos en función de la distribución de $H_2$ . Ratio 4:1 $H_2:CO_2$ . ....	29
Tabla 16. Mapa de gradientes térmicos en función de la distribución de $CO_2$ . Ratio 4:1 $H_2:CO_2$ . ....	30

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Tabla A 1. Leyenda mapeo de temperaturas ensayos configuración convencional. ....	40
Tabla A 2. Mapa de temperatura configuración convencional para la ratio 2:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> . ....	40
Tabla A 3. Mapa de temperatura configuración convencional para la ratio 3:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> . ....	40
Tabla A 4. Mapa de temperatura configuración convencional para la ratio 4:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> . ....	41
Tabla A 5. Mapa de temperatura configuración convencional para la ratio 5:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> . ....	41
Tabla A 6. Mapa de temperatura configuración convencional para la ratio 6:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> . ....	41
Tabla A 7. Mapa de temperatura configuración politrópica para todas las ratios de la distribución 1:2:4:2 H <sub>2</sub> . ....	43
Tabla A 8. Mapa de temperatura configuración politrópica para todas las ratios de la distribución 2:1:4:2 H <sub>2</sub> . ....	43
Tabla A 9. Mapa de temperatura configuración politrópica para todas las ratios de la distribución 1:1:1:1 H <sub>2</sub> . ....	43
Tabla A 10. Mapa de temperatura configuración politrópica para todas las ratios de la distribución 2:1:1:2 CO <sub>2</sub> . ....	45
Tabla A 11. Mapa de temperatura configuración politrópica para todas las ratios de la distribución 1:1:1:1 CO <sub>2</sub> . ....	45
Tabla A 12. Mapa de temperatura para la configuración convencional alimentando biogás. .	46
Tabla A 13. Mapa de temperatura para la configuración convencional alimentando biogás. .	47
Tabla A 14. Leyenda para el mapeo de temperaturas en las comparaciones entre configuraciones politrópicas y la configuración convencional. ....	47
Tabla A 15. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de H <sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 2:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> y temperaturas desde 400 hasta 325 °C. ....	47
Tabla A 16. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de H <sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 2:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> y temperaturas desde 300 hasta 250 °C. ....	47
Tabla A 17. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de CO <sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 2:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> y temperaturas desde 400 hasta 325 °C. ....	48
Tabla A 18. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de CO <sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 2:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> y temperaturas desde 300 hasta 250 °C. ....	48
Tabla A 19. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de H <sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 4:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> y temperaturas desde 400 hasta 325 °C. ....	48

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

<b>Tabla A 20.</b> Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de H <sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 4:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> y temperaturas desde 325 hasta 250 °C. ....	48
<b>Tabla A 21.</b> Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de CO <sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 4:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> y temperaturas desde 400 hasta 325 °C. ....	48
<b>Tabla A 22.</b> Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de CO <sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 4:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> y temperaturas desde 300 hasta 250 °C. ....	48
<b>Tabla A 23.</b> Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de H <sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 6:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> y temperaturas desde 400 hasta 325 °C .....	49
<b>Tabla A 24.</b> Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de H <sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 6:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> y temperaturas desde 325 hasta 250 °C. ....	49
<b>Tabla A 25.</b> Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de CO <sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 6:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> y temperaturas desde 400 hasta 325 °C. ....	49
<b>Tabla A 26.</b> Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de CO <sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 6:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> y temperaturas desde 300 hasta 250 °C. ....	49

# 1 INTRODUCCIÓN

---

En los últimos años, las fuentes de energía renovables han tomado un importante rol de cara a cubrir los requerimientos globales de energía [REN21, 2019]. Esto es debido al amplio abanico de tecnologías renovables que se han estado investigando y desarrollando con la finalidad de alcanzar su integración en el mercado energético [Østergaard et al., 2019]. Estas fuentes renovables presentan un alto potencial, pero todavía se encuentran limitadas en cuanto a producción de energía debido, en parte, a su complejo almacenamiento y distribución. Además, en el caso de la energía solar o eólica, dependen fuertemente de las condiciones climáticas.

Por otra parte, está la problemática medioambiental, ya que se ha constatado un incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero, destacando el crecimiento de la concentración de CO<sub>2</sub> [NOAA, 2019]. A esto cabe sumar el agotamiento progresivo de los combustibles fósiles. Por ello, se plantean soluciones para reducir las emisiones, incluyendo mejorar la eficiencia energética. Además, se busca una transición hacia fuentes de energía bajas en carbono, y una de las medidas pasa por la captura de CO<sub>2</sub> para obtención de combustibles sintéticos y/o químicos. Este hecho ha fomentado gran parte de las discusiones presentes en la literatura [Centi y Perathoner, 2009] [Centi y Perathoner, 2014] [Simakov, 2017] [Wang et al., 2011].

Todo esto lo convierte en un tema relevante a nivel mundial, y un indicador de ello fue el *Protocolo de Kyoto*, donde se acordó la reducción de gases de efecto invernadero [MITECO, 2019]. Posteriormente, la Unión Europea dictaminó en 2007 un paquete de medidas sobre clima y energía donde se buscaba el 20% de: la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, el uso de energías renovables y la mejora de la eficiencia energética [Parlamento Europeo, 2009] [Comisión Europea, 2009]. Más tarde, estas medidas se incrementaron llegando a exigir un 40% de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, un 32% de uso de energías renovables y un 32,5% de mejora de la eficiencia energética [Comisión Europea, 2014].

Estas medidas buscan incentivar la reducción de la dependencia de combustibles fósiles como el petróleo, y fomentar la seguridad del abastecimiento energético a la par que mejorar la protección del medio ambiente.

## 1.1 ALTERNATIVA A LA PROBLEMÁTICA PLANTEADA

Las fuentes renovables, exentas del grado de contaminación que presentan las fuentes convencionales, son intermitentes y altamente dependientes de las condiciones climáticas. Este inconveniente induce a entramados complejos a la hora de suministrar energía eléctrica a la red. Por ello, se plantea el uso de las fuentes de energías renovables como medio para desarrollar otras alternativas viables.

Una opción que puede proveer flexibilidad en estos sistemas de energía renovables es la estrategia denominada *Power to gas* (P2G o PtG). De acuerdo con esta propuesta, la electricidad renovable generada y que no se necesitaría suministrar a la red eléctrica en épocas de bajo consumo, sería aprovechada para transformar agua en hidrógeno y oxígeno mediante la electrolisis. Posteriormente, hidrógeno (vector energético) y dióxido de carbono (por ejemplo, proveniente por ejemplo de corrientes de biogás [Sánchez, 2015], de procesos de combustión o de captura), se convierte en metano, el cual puede ser inyectado a la red gasista, tal como se presenta dicha infraestructura a través de Europa [Van Leeuwen y Mulder, 2018] [García-García et al., 2016].

El esquema de reacción para el proceso se muestra a través de (r.1) hasta (r.4):



Otras posibles reacciones laterales son:



## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético



El esquema general de la reacción de *Sabatier* [Sabatier y Senderens, 1902] (r.1) se presenta con un carácter fuertemente exotérmico. Este hecho puede contribuir tanto a la desactivación del catalizador, como a la formación de subproductos, los cuales pueden disminuir drásticamente el rendimiento energético del gas natural sintético. Por ello, el sobrecalentamiento del reactor es uno de los desafíos que presenta esta tecnología [Sun y Simakov, 2017].

### 1.2 OBJETIVOS DEL PROYECTO

El propósito de esta investigación es el de minimizar los gradientes térmicos generados por la reacción de *Sabatier* a lo largo del reactor de lecho fijo, intentando mantener los rendimientos a  $\text{CH}_4$  lo más altos posibles.

Se han planteado en literatura diferentes alternativas a la par que simulaciones [Sun et al., 2017] [Currie, 2019] para abordar el problema del calentamiento puntual (formación de puntos calientes o “*hot-spots*”). En algunos casos, se plantea el uso de equipos auxiliares que permitan el enfriamiento completo del reactor [Tauer et al., 2019], o el enfriamiento entre lechos compartimentados [Sun et al., 2017]. En el caso planteado en este Trabajo Fin de Máster (TFM), se busca obtener un reactor isoterma modificando la distribución de la alimentación de reactivos. De este modo, se busca amortiguar los puntos calientes sin el uso de equipos auxiliares.

Los ensayos se han realizado usando un catalizador barato y de probada efectividad en el proceso de metanación, como es el catalizador de níquel sobre alúmina (sintetizado en laboratorio), y se probará la reacción usando dos configuraciones de reactor con el objetivo de analizar la influencia de las diferentes alimentaciones y buscando obtener rendimientos óptimos. La obtención de los resultados se efectuará mediante el análisis cromatográfico de los gases a la salida del reactor.

A su vez, se realizará la caracterización del sólido mediante difracción de rayos X, fluorescencia, reducción a temperatura programada y análisis de superficie específica. Finalmente se incluirá un modelo cinético sencillo que describe el comportamiento del reactor de lecho fijo catalítico.

## 2 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

En este apartado se describe el sistema experimental utilizado en el laboratorio para la realización del presente Trabajo Fin de Máster. Además, se describirá el método de producción del catalizador y se incluirá un análisis de sus características.

### 2.1 DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA EXPERIMENTAL

El presente proyecto se ha llevado a cabo en el “Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno” dentro del grupo de *Catálisis, Separaciones moleculares e Ingeniería de reactores* (CREG) perteneciente al *Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón* (I3A) en el edificio I+D del Campus Río Ebro de la Universidad de Zaragoza.

La estructura y distribución del sistema experimental se muestra en la Figura 1, que puede dividirse en 3 zonas diferenciadas: la zona de alimentación de gases, la zona de reacción y finalmente la zona de análisis de gases.

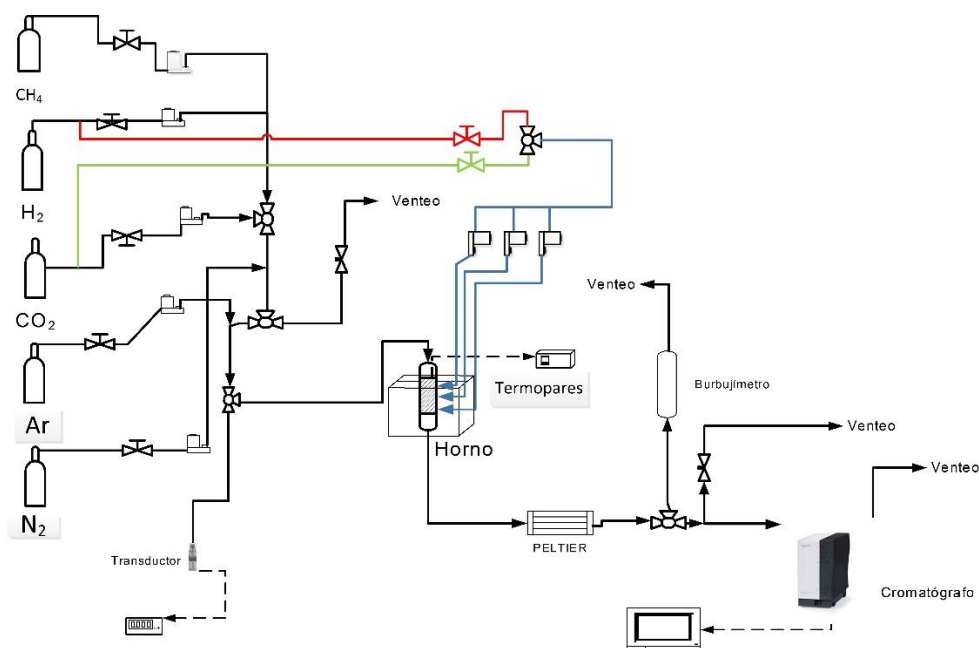


Figura 1. Esquema de la planta experimental.

A continuación, se explica de manera detallada las diferentes zonas mencionadas.

#### 2.1.1 Zona de alimentación

Como gases reactivos se alimentan H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO. Como inertes se alimenta N<sub>2</sub> y Ar. En la Tabla 1 se describe la pureza de todos los gases utilizados. En todos los experimentos se mantiene una presión parcial de reactivos de 0,9 bar. El CO se utiliza como trazador en la búsqueda de obtención de cinéticas de reacción, mientras que el CH<sub>4</sub> se introduce en los ensayos para simular la alimentación de biogás como materia prima. El N<sub>2</sub> se utiliza como patrón interno para el análisis por cromatografía de gases. Su finalidad es aportar información sobre la posible expansión/contracción de los gases durante los ensayos, y permitir el cálculo de los balances atómicos. En cuanto al argón, éste se introduce como diluyente para completar el 10% de inerte utilizado. Los caudales de estos gases son alimentados usando medidores controladores de flujo *Alicat Scientific*. En el Anexo A se encuentra la calibración “*ad-hoc*” de los medidores para cada uno de los gases mencionados.

# Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Tabla 1. Pureza de los gases utilizados.

Gas	Pureza ( % )
CH <sub>4</sub>	99,5
CO <sub>2</sub>	99,995
CO	10
Ar ; N <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub>	99,999

Se observa en la Figura 1 tres zonas de alimentación de gases: una para la entrada de Ar, otra para la entrada de reactivos más patrón interno y la entrada lateral de reactivos (azul). El hecho de que haya una sola entrada para el argón se debe a que se utiliza en la etapa de calentamiento hasta alcanzar la temperatura fijada, y posteriormente (una vez igualadas las presiones de las líneas) se introducen las corrientes de reactivos. Tanto la línea de argón como la de reactivos principal se encuentran comunicadas mediante una válvula de tres vías con un transductor de presión RS (medición de 0-10 bar). Por otra parte, se encuentra la alimentación lateral en la cual se puede alternar la entrada de H<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub> modificando la apertura de las llaves todo/nada de sus respectivas líneas. Es preciso mencionar que en la línea de reactivos que comunica a venteo se halla una válvula de aguja para igualar las presiones previo al inicio de reacción.

## 2.1.2 Zona de reacción

El reactor utilizado es de cuarzo, trabaja en posición vertical y sus dimensiones son 13 mm de diámetro interno y 500 mm de longitud. Como medio de soporte del sólido se utiliza una placa porosa de cuarzo, de diámetro de poro superior a 90  $\mu\text{m}$ . Las entradas laterales de reactivos, tal como muestra la Figura 2, se encuentran a una distancia de 30 ( $h_3$ ), 60 ( $h_6$ ) y 90 ( $h_9$ ) mm sobre la placa porosa. A lo largo del interior del reactor se dispone una vaina de cuarzo concéntrica, aislada del contacto de los gases entrantes, la cual alberga los 5 termopares tipo K con los que se registran los perfiles de temperatura del lecho. Se colocan a las distancias de 10 (T1), 30 (T2), 60 (T3), 90 (T4) y 120 mm (T5) de la placa porosa, siendo el termopar situado en 60 el que marca la  $T_{\text{consigna}}$  para la operación del horno eléctrico (*Tellsa*) de 1,2 kWe de potencia. Dicho horno posee un controlador PID (Fuji PRX-4), mediante el cual se realiza la

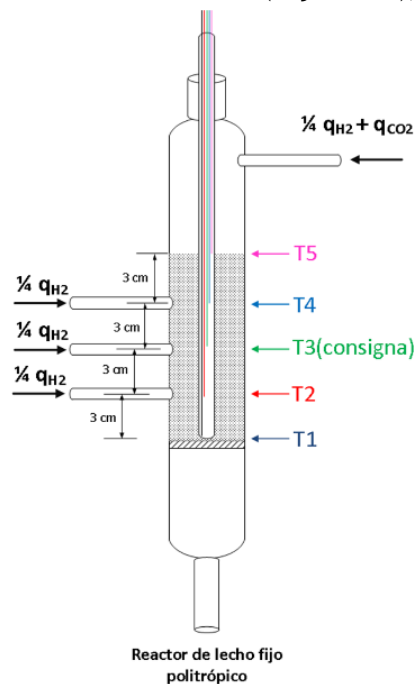


Figura 2. Esquema del reactor de lecho fijo con alimentaciones laterales. Ejemplo para la distribución 1:1:1 H<sub>2</sub>.



## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

programación y control de temperatura de los ensayos. La programación del horno se encuentra en el Anexo B.

La Figura 2 también muestra la disposición de los gases a la hora de realizar experimentos de alimentación distribuida. Un reactante ( $H_2$  o  $CO_2$ ), siempre es introducido únicamente por la alimentación principal (parte superior del reactor), mientras que el segundo es distribuido por las 4 entradas, tal como indica la configuración de su distribución. Para los experimentos en los que se distribuye homogéneamente, cada alimentación consiste en  $\frac{1}{4}$  del caudal total (volumétrico o molar). Su etiqueta (1:1:1:1) describe que  $\frac{1}{4}$  del caudal total del segundo reactante es introducido por la alimentación principal y por cada una de las alimentaciones laterales ubicadas en  $h_9:h_6:h_3$ . Para los casos que no se distribuye de manera homogénea, la alimentación consiste en el mismo caudal total repartido en fracciones tal como indica su etiqueta. Por ello, un experimento etiquetado 1:2:4:2 ( $h_{12}:h_9:h_6:h_3$ ) indica que se introduce el doble de caudal por  $h_9$  y  $h_3$ , y 4 veces mayor por  $h_6$  que por la alimentación principal ( $h_{12}$ ).

La salida del reactor se encuentra calorifugada a 180 °C mediante una resistencia eléctrica (*Omega*), controlada mediante un termopar *tipo K* que está en contacto con la tubería de salida del reactor, y tiene como objetivo evitar posibles condensaciones de agua antes del módulo *Peltier*. Dicho módulo tiene la función de “trampa de condensables” (trampa fría), retirando los vapores condensables de los gases de salida del reactor.

### 2.1.3 Zona de análisis

A la salida del módulo *Peltier* se dispone de una válvula de 3 vías, cuya conmutación permite la salida de los gases hacia un burbujímetro o hacia el cromatógrafo de gases. La función del burbujímetro es la medición y comprobación de caudales. Por otro lado, la válvula de aguja restringe el paso del caudal de gases hacia venteo y para controlar la cantidad de gas que pasa al cromatógrafo (*Agilent 490 Micro GC*). Para consultar su funcionamiento, configuración de columnas y detectores, así como la calibración de las áreas junto con el uso de redes neuronales para la corrección de la no linealidad de los datos véase el Anexo C.

Todos los equipos anteriormente mencionados se encuentran interconectados mediante tuberías de nylon o acero inoxidable ANSI 316  $1/4$ ,  $1/8$  y  $1/16$  de pulgada, siendo de acero aquellas que transportan vapores condensables.

Para conocer el procedimiento establecido para la puesta en marcha del sistema experimental véase Anexo D.

## 2.2 DESCRIPCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO

Para la realización del estudio se ha seleccionado níquel como fase activa del catalizador. El motivo de la selección se debe a que presenta buena actividad y selectividad para la reacción de *Sabatier* además de su bajo coste [Abelló et al., 2013] y [Danaci et al., 2016] y [Stangeland et al., 2017].

Por otra parte, la selección de un buen soporte es muy importante, dada la gran influencia en la actividad de los catalizadores. Tomando en cuenta la bibliografía y estudios previos realizados dentro del grupo de investigación CREG [Esteban, 2017], se selecciona como soporte la alúmina (*Puralox*, *Sasol*) ya que presenta una gran eficiencia en reacciones de metanación en comparación con otros materiales, además de su resistencia mecánica.

Dado el carácter exotérmico de la reacción, se contempla la formación de puntos calientes en el lecho de sólido. Por ello, se utiliza como inerte (diluyente sólido), la misma alúmina con el fin de mantener homogéneo el lecho catalítico.

El catalizador, con una carga de níquel metálico del 10 % en peso, se preparó en el laboratorio usando el método de impregnación a humedad incipiente y usando como precursor  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Sigma-Aldrich). Los sólidos han sido tamizados entre 160-200  $\mu m$  (para conocer

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

en detalle los cálculos realizados y el método de preparación véase los Anexos E y F respectivamente).

### 2.2.1 Caracterización del sólido

El sólido fresco fue analizado mediante una serie de técnicas de caracterización con el objetivo de conocer sus propiedades más importantes. En este Apartado se mostrará la determinación de la superficie específica del soporte sin calcinar y del catalizador fresco mediante el método BET (*Brunauer, Emmett y Teller*), el análisis de las estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X (XRD), el contenido en metal del catalizador fresco mediante fluorescencia (XRF) y la identificación de los grados de reducción mediante la técnica TPR. Para consultar una descripción más detallada de las técnicas mencionadas véase el Anexo G.

#### 2.2.1.1 Determinación de la superficie específica (BET)

En la Tabla 2 se muestra la superficie específica del sólido utilizado en los ensayos, antes y después de calcinar. Se observa una pequeña disminución de la superficie específica tras la calcinación a 500 °C ( $\beta = 1^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Tabla 2. Datos de superficie específica.

Sólido	Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$ sin calcinar	$200 \pm 0,4$
10% Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$174 \pm 0,3$

#### 2.2.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 3 se muestran las representaciones gráficas correspondientes a los ensayos XRD de la alúmina y el catalizador de níquel fresco. En estos se observan las diferentes fases cristalinas presentes. Es el caso de la *gamma* alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), única fase presente en el ensayo del soporte sin calcinar. Por otro lado, en el ensayo del catalizador de níquel se verifica la presencia de óxido de níquel, *gamma* alúmina y aluminato de níquel.

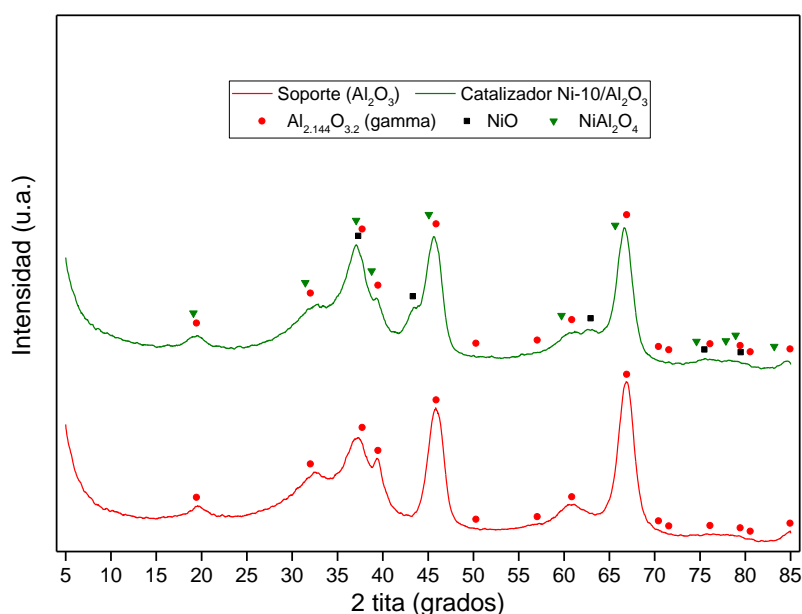


Figura 3. Representación gráfica de los resultados obtenidos mediante XRD.

# Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

## 2.2.1.3 Fluorescencia de rayos X

En la Tabla 3 se muestran los componentes mayoritarios hallados en el ensayo para el catalizador de níquel. Teniendo en cuenta que esta técnica es semicuantitativa, se observa que la cantidad de níquel metal es algo superior a los calculados previamente a la preparación del catalizador.

Tabla 3. Fluorescencia del catalizador de níquel.

Elemento	Peso (%)	Error estándar
Al	45,730	0,090
Ni	10,270	0,130
Mg	0,154	0,008
Ti	0,060	0,003
Si	0,015	0,002

## 2.2.1.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

En la Figura 4 se observa el ensayo TPR realizado para el catalizador de níquel. Para el ensayo se utilizaron 0,1 g de muestra. Se usa como reductor hidrógeno (10 %v) y con rampa de temperatura de 5 °C/min. Los resultados obtenidos muestran una sola reducción, tratándose del compuesto NiO a Ni en el rango de 500 °C. Esto se constata también en la literatura tal como muestra [Stangeland et al., 2018].

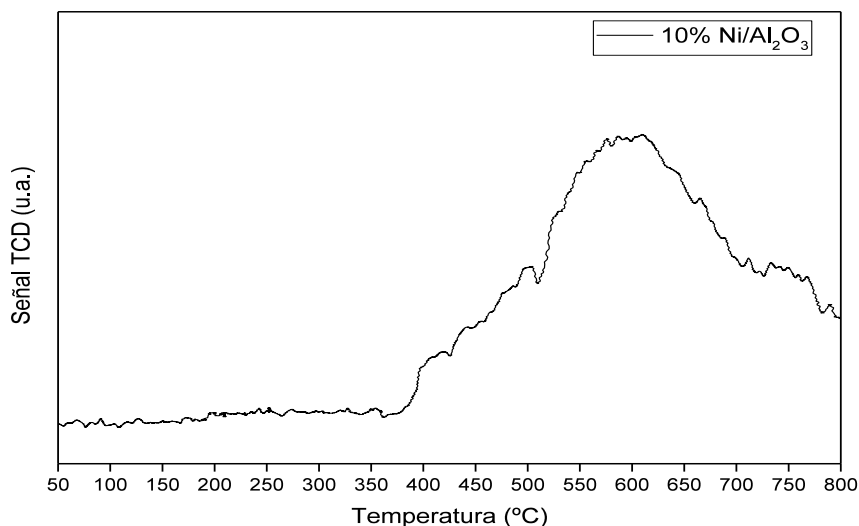


Figura 4. Ensayo de reducción a temperatura programada para el catalizador de 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B=5 °C/min, 10 %v H<sub>2</sub>.

### 3 ESTUDIO PREVIO

---

El presente proyecto se ha desarrollado con el objetivo de complementar los resultados obtenidos en la planta experimental utilizada en el trabajo fin de grado (TFG) “Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema” [Esteban, 2017]. La finalidad del nuevo estudio es obtener un análisis más exhaustivo del gradiente térmico del lecho y estudiar configuraciones alternativas que permitan optimizar la obtención de gas natural sintético.

En trabajos previos realizados en el grupo, se analizó el rendimiento del catalizador para el proceso de metanación de  $\text{CO}_2$  dentro de un reactor de lecho fijo, utilizando 0,5 g de catalizador, pero con un lecho de sólido de poca altura (1,6 cm). Se utilizó una presión parcial de reactivos de 0,5 bar (sobre operación atmosférica). Esto permitió demostrar la efectividad del catalizador, pero también la existencia de puntos calientes y formación de subproductos no deseados, siendo en estas condiciones difícil el análisis del efecto del perfil longitudinal de temperaturas, así como la adición de concentraciones mayores de reactivos.

Por ello, buscando minimizar dichos efectos y maximizar la producción de metano, se plantea el TFM cuyos resultados se muestran en esta Memoria.

Manteniendo parámetros importantes como el peso total de catalizador, se decidió aumentar la cantidad de reactivos hasta el 90% y utilizar 10 g de alúmina como sólido diluyente, hasta una altura de lecho de 12 cm (zona máxima calefactada del horno). Con dicha modificación se pudo incorporar un total de 5 termopares que permiten la medición y óptima representación del gradiente de temperatura que se producirá a lo largo del lecho.

Teniendo como parámetro de comparación el comportamiento obtenido en un lecho fijo convencional, se propone un nuevo diseño de reactor buscando minimizar los puntos calientes que permitan un lecho más estable desde el punto de vista térmico. Esto permitiría solventar los problemas relacionados con la sinterización y desactivación del sólido y obtención de reacciones secundarias indeseadas.

Este diseño de reactor conocido como politrópico consta, además de la entrada superior, de 3 puntos de alimentación más a lo largo del lecho catalítico. Por ellos se alimentará uno u otro reactivo en distintas proporciones, mientras que el reactivo restante se alimentará en su totalidad solamente por la parte superior (véase Apartado 2.1.2 Zona de reacción).

#### 3.1 ANÁLISIS ALIMENTACIÓN DISTRIBUIDA

Buscando mejorar la reacción de Sabatier, son conocidos como parámetros cruciales en el funcionamiento del reactor de lecho fijo la alimentación y el enfriamiento del lecho. En la mayoría de los estudios se plantean dispositivos que permitan la retirada del calor mediante el enfriamiento de la carcasa del reactor o el interenfriamiento entre lechos. Este hecho, incentiva el análisis del reactor politrópico como una alternativa al enfriamiento del lecho sin el uso de dispositivos auxiliares.

Inicialmente se establece como referencia la distribución equimolar de  $\text{H}_2$  por las diferentes alimentaciones laterales con ratio  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  4:1, correspondiente al ratio estequiométrico (denominado distribución 1:1:1:1). El principal objetivo es reducir el efecto exotérmico de la reacción mediante la adición de corrientes frescas de reactivo, a la vez que reduce la presión parcial del reactivo en defecto, limitando por tanto la cinética de reacción.

Una vez realizados los ensayos de la configuración convencional o alimentación única, y la configuración politrópica 1:1:1:1, se estudian los diferentes perfiles de temperatura obtenidos. A partir de dichos resultados, se decide modificar las proporciones de las corrientes laterales en las zonas del lecho donde se observa mayor efecto de la exotermicidad de la reacción.

## 4 RESULTADOS

En este apartado se van a mostrar los ensayos realizados y los resultados obtenidos para el estudio de la metanación de CO<sub>2</sub> y biogás. Inicialmente se comenzó con la alimentación única, efectuando los ensayos para las ratios 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 y 6:1, y para el rango de temperatura de 250-400 °C ( $\Delta T = 25$  °C). En función de estos resultados, se planteó la distribución del reactivo H<sub>2</sub> y posteriormente la distribución del reactivo CO<sub>2</sub>. Para finalizar, se estudió la metanación alimentando biogás.

### 4.1 METANACIÓN DE CO<sub>2</sub>

A continuación, se muestran los ensayos realizados para evaluar la influencia de la distribución de reactivos. Se toma como referencia los resultados obtenidos en la alimentación única, y a partir de estos, se basa el desarrollo del resto del estudio de metanación de CO<sub>2</sub>.

#### 4.1.1 Estudio alimentación única

Los ensayos para la configuración de alimentación única se realizaron para las ratios 2,3,4,5 y 6:1 de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>, y simultáneamente el estudio de temperaturas para el rango de 250-400 °C con saltos de 25 °C tras una hora de reacción. Cada vez que se introducía un lecho de sólido nuevo se realizaba una etapa previa de activación antes de reacción. Las condiciones de la activación se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de activación para los ensayos de alimentación única y distribuida.

P <sub>H2</sub> (bar)	P <sub>N2</sub> (bar)	P <sub>Ar</sub> (bar)	Q <sub>TOTAL</sub> (mL STP/min)	T <sup>a</sup> (°C)	Diámetro de partícula (μm)	Peso lecho (g)	Tiempo activación (h)
0,5	0,05	0,45	250	500	160-200	10,5	2

Dado el carácter exotérmico de la reacción y la inexistencia de un sistema de disipación de calor en el lecho, los ensayos se llevaron a cabo desde 400 °C hasta 250 °C disminuyendo la temperatura en intervalos de 25 °C, a cada temperatura se mantenía la reacción durante una hora. Esta metodología se basa en la experiencia de trabajos previos del grupo, en los cuales se detectó que, trabajar a partir de 250 °C y aumentando la temperatura en similares intervalos, provocaba mayor inestabilidad térmica, por tanto, mayores tiempos hasta que ésta se equilibraba a la temperatura de consigna de cada ensayo.

A la hora de realizar los ensayos de reacción, se establecieron las condiciones indicadas en la Tabla 5. Inicialmente, se fijaba la ratio de estudio y se realizaba el barrido de todas las temperaturas durante una hora, tiempo suficiente para tener condiciones de reacción estables.

Tabla 5. Condiciones de reacción para los ensayos de alimentación única y distribuida.

Ratio H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub>	P <sub>N2</sub> (bar)	P <sub>Ar</sub> (bar)	Q <sub>TOTAL</sub> (mL STP/min)	T <sup>a</sup> (°C)	Diámetro de partícula (μm)	Peso lecho (g)	Tiempo reacción (h / T <sup>a</sup> )
2-6	0.05	0.05	250	250-400	160-200	10.5	1

En la Figura 5 se observa la evolución de la conversión de H<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub> durante el ensayo para la ratio 4:1 de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>. Para cada temperatura se constata la estabilidad del ensayo una vez alcanzado el valor de consigna. Dado que se trata de la relación estequiométrica de reactivos para la reacción de *Sabatier* (r.1), la conversión de reactantes obtenida para cada temperatura debería ser la misma -en ausencia de reacciones laterales-, ya que se alimenta la relación estequiométrica de reactivos. Sin embargo, a temperaturas altas se aprecian ligeras diferencias.

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Por otra parte, se observa la gran influencia de las altas temperatura en la conversión a pesar de tratarse de una reacción exotérmica. Cabe destacar los descensos importantes de conversión producidos al reducir la temperatura de 375 °C a 350 °C, y posteriormente a 325 °C. Esto muestra la gran influencia de la temperatura sobre la cinética de reacción, observándose conversiones casi nulas para la menor de las temperaturas (250 °C).

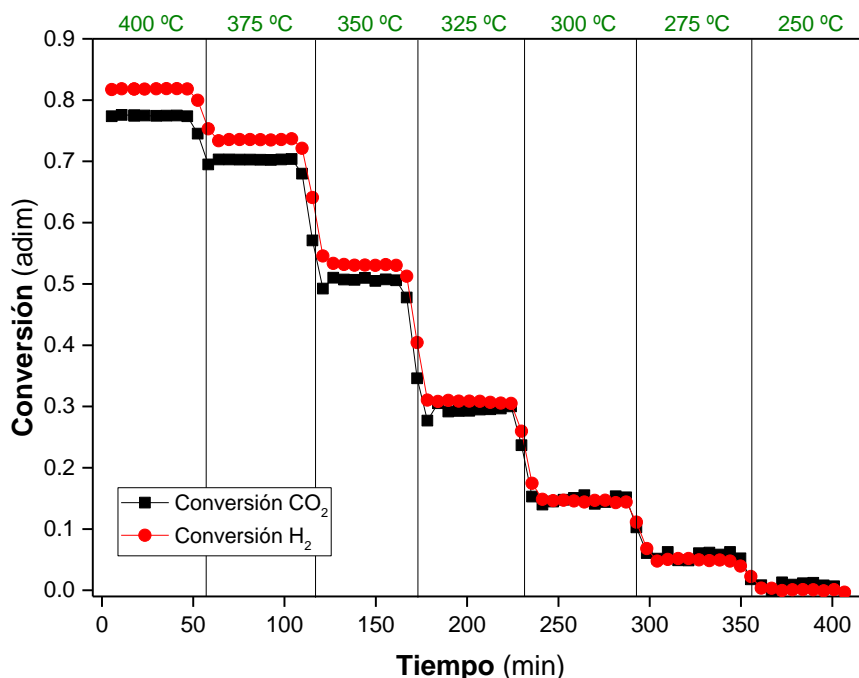


Figura 5. Conversión de reactantes para la ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> con alimentación única.

A su vez, en la Figura 6 se muestran los datos obtenidos para las diferentes ratios estudiadas. En este caso, cada punto graficado corresponde al promedio de la fase estable a la temperatura indicada. Se observa, independientemente de la ratio probada, la evolución creciente de la conversión de reactantes en función del aumento de temperatura. Para la temperatura de 400 °C, la cinética deja de controlar la reacción pasando a estar limitada por el equilibrio. A 400 °C, conversiones de H<sub>2</sub> ligeramente mayores a las de equilibrio, podrían ser debidas a errores experimentales en la estimación de las áreas cromatográficas.

Respecto a la conversión obtenida para cada reactante, se observa para las ratios subestequiométricas (2:1 y 3:1) (Figura 6a), una mayor conversión de H<sub>2</sub> al encontrarse este en defecto. Además, se constata el aumento de la conversión de H<sub>2</sub> al incrementar la ratio 2:1 a la 3:1. A pesar de tener un menor defecto, la cantidad total de H<sub>2</sub> es mayor y por tanto se obtiene una mayor conversión del reactivo. Esta misma tendencia experimenta el CO<sub>2</sub> al aumentar la ratio, siendo mayor el incremento de su conversión obtenida.

Por el lado contrario, para las ratios por encima de la relación estequiométrica (Figura 6c), se observa una mayor conversión de CO<sub>2</sub> al encontrarse en defecto. En cuanto al H<sub>2</sub>, se observa un descenso en la conversión tal como predice el equilibrio.

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

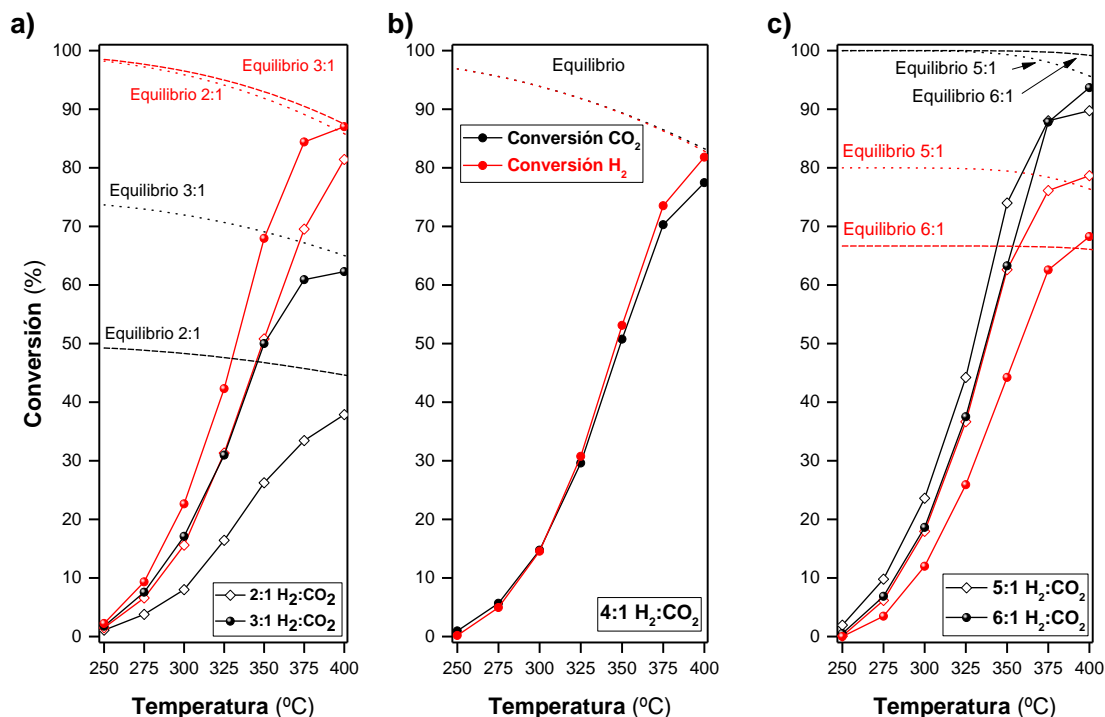


Figura 6. Evolución de la conversión de reactantes en función de la temperatura y ratio  $H_2:CO_2$  para los ensayos de alimentación única. Figura 6a: Ratios 2:1 y 3:1. Figura 6b: Ratio 4:1. Figura 6c: Ratios 5:1 y 6:1.

En cuanto a la formación de productos, la Figura 7 muestra los rendimientos a metano obtenidos. Para todas las ratios se observa el mismo comportamiento visto en la conversión de reactantes, al aumentar la temperatura se produce un aumento del rendimiento a metano. En cuanto a la temperatura de 400 °C, se observa que se alcanza el límite termodinámico para todas las ratios.

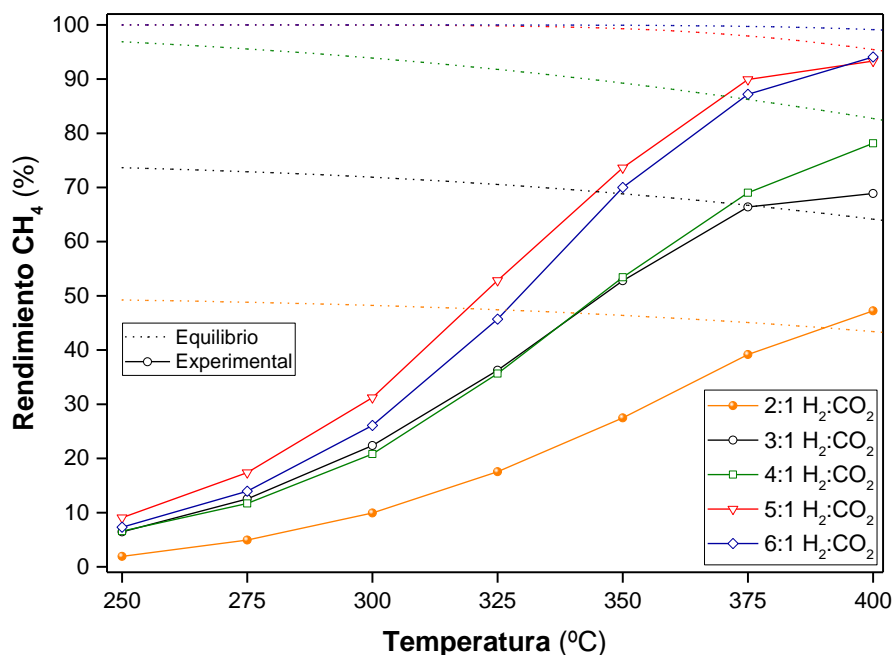


Figura 7. Rendimiento a  $CH_4$  en función de la ratio y temperatura establecida con alimentación única.

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

En caso de seleccionar temperaturas de hasta 375 °C, no se observaría diferencia en la obtención de metano para las ratios 3:1 y 4:1; en cambio, para la temperatura más elevada probada de 400 °C, la ratio 3:1 se encuentra limitada por la termodinámica en contraposición con la ratio 4:1.

Por otra parte, se observa la similitud entre las ratios 5:1 y 6:1 las cuales para la temperatura de 400 °C obtienen el mismo rendimiento a metano. Sin embargo, para el resto de las temperaturas la ratio 5:1 genera mayor producción de metano. Esto se debe al menor exceso de H<sub>2</sub>, y por ello una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> a reaccionar permitiendo una obtención del rendimiento a metano ligeramente superior.

Finalmente, se comprueba el gradiente de temperatura obtenido a lo largo del lecho. Se calcula para cada altura la diferencia entre la temperatura medida y la temperatura de referencia (T<sub>setpoint</sub>), obteniendo el incremento de temperatura de esa zona. Según el incremento obtenido, se colorea cada zona, tal como se indica en la leyenda de la Tabla 6. De este modo, se obtiene un mapa de temperaturas de todo el lecho, para cada ratio y temperatura estudiada.

Tabla 6. Gradiente de temperatura para el reactor con alimentación única. Representación de zonas frías (Ti < Tsetpoint) escala de azules. Representación de zonas calientes (Ti > Tsetpoint) con colores cálidos.

$\Delta T = T_i - T_{\text{SETPOINT}}$	Ratio H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub>	2:1			4:1			6:1		
<b>ΔT NEGATIVO</b>										
10 > ΔT > 1,5	H lecho (cm) / T <sup>a</sup> (°C)	400	375	350	400	375	350	400	375	350
20 > ΔT > 10										
ΔT > 20	12	-23.2	-32.3	-34	-13.6	-25.1	-31.5	-14	-28.2	-34
<b>ΔT POSITIVO</b>	9	21.8	14.6	8.2	21.8	19.5	9.7	18.9	15.5	6.2
10 > ΔT > 1,5	6	-1.4	-1.2	-0.9	-1.2	-1.1	-1.1	-1.4	-1	-0.9
20 > ΔT > 10	3	-17.9	-18	-15.9	-15.3	-17.2	-16.1	-14.6	-16.5	-14.9
ΔT > 20	1	-37.7	-36.9	-33.3	-34.8	-37.4	-35.9	-33.6	-36.5	-34.6

Según lo mostrado en la Tabla 6, para una altura de lecho de 9 cm (respecto a la placa porosa) se obtienen zonas con mayor gradiente térmico, lo que indicaría un mayor efecto de reacción, y por ende, mayor liberación de calor. En cambio, la zona de 12 cm se muestra como una zona más fría dado que ahí comienza el calentamiento de reactivos a la par que el inicio de la reacción. Para la altura de 6 cm no se observa gradiente alguno (se toma ±1,5 °C como blanco) debido a que es la zona en la que controla el horno el calentamiento del lecho. Respecto a la zona baja, se muestra un gradiente de temperatura negativo, dada la menor cantidad de gas sin reaccionar disponible. Para las temperaturas inferiores a 350 °C no se observa la presencia de un gradiente térmico importante en ninguna de las zonas del lecho. (véase Anexo H).

En cuanto a los valores de los puntos calientes en función de la temperatura, se obtienen mayores diferencias con el valor de consigna para las temperaturas más altas. Esto es debido a que se favorece la reacción y por ello mayor cantidad de calor generado. Por otra parte, la ratio que más calor produce corresponde a la 4:1, mostrando una zona de 12 cm menos fría, a la par que una zona de 9 cm más caliente. En cuanto a las ratios de 2:1 y 6:1, el exceso de reactivo no reaccionante retira calor del medio para su calentamiento, produciendo unos gradientes de temperatura ligeramente inferiores en la zona que abarca los 12 (h<sub>12</sub>) y 9 (h<sub>9</sub>) cm.

### 4.1.2 Estudio alimentación distribuida

En este apartado se realizan los ensayos para el reactor politrópico, el cual posee 3 alimentaciones laterales además de la alimentación principal. Las condiciones de activación y reacción son iguales a las indicadas para el estudio de alimentación única. Sin embargo, la diferencia está basada en que uno de los dos reactantes se reparte entre la alimentación principal y las alimentaciones laterales. De este modo, se busca obtener un perfil de temperatura del lecho más isoterma.



## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

### 4.1.2.1 Distribución de H<sub>2</sub>

Para comenzar el estudio se distribuye el reactivo H<sub>2</sub> en partes iguales por las diferentes alimentaciones, constituyendo la distribución 1:1:1:1. Para esta distribución se estudió las ratios 2, 3, 4, 5 y 6:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> para poder comparar con la alimentación única.

Por otra parte, dado que se observó en los ensayos de alimentación única la zona caliente en 12 y 9 cm, se modificó la distribución 1:1:1:1 por las distribuciones 1:2:4:2 y 2:1:4:2. Con estas modificaciones, se pretende obtener una disminución del calor en la zona alta del lecho, pero sin reducir en exceso la reacción. Cabe destacar que, para la zona de 6 (h<sub>6</sub>) y 3 (h<sub>3</sub>) cm se alimenta la misma cantidad de reactivo en las dos últimas configuraciones. Estos ensayos se llevaron a cabo para las ratios 2, 4 y 6:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

Al igual que para los ensayos de alimentación única se observa la estabilidad del ensayo una vez alcanzada la temperatura de consigna (véase Figura 8). Trabajando sobre la ratio estequiométrica, se observa en este caso, que aún a altas temperaturas, las conversiones de ambos reactantes son iguales, en contraposición con lo obtenido en la alimentación única. Esto puede deberse a un menor error experimental obtenido.

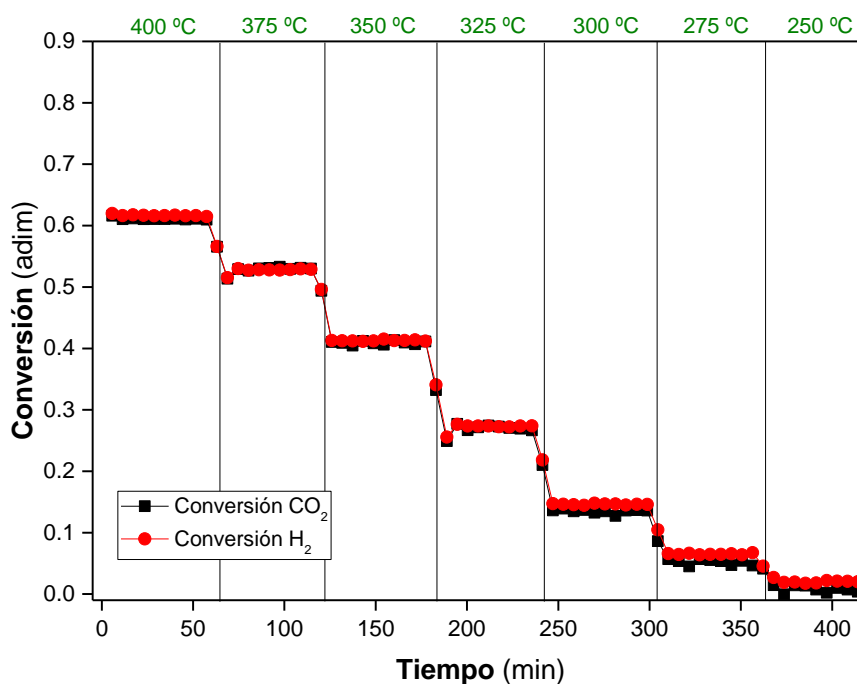


Figura 8. Conversión de reactantes para la ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> con alimentación distribuida 1:1:1:1 de H<sub>2</sub>.

Se puede observar en la Figura 8 como la conversión máxima obtenida se encuentra a la mayor de las temperaturas, mientras que para la menor de las temperaturas se obtiene conversiones muy cercanas a cero. Además, se constata que para el descenso de temperatura de 375 °C a 350 °C, y de 350 °C a 325 °C el salto en la disminución de los valores de conversión es más importante.

Tal como muestra la Figura 9a las conversiones de reactantes para la ratio 2:1 presentan una gran diferencia dado el exceso de CO<sub>2</sub> utilizado. Al introducir el H<sub>2</sub> distribuido, el defecto de este reactante frente al CO<sub>2</sub> es mayor, y por ello obtiene conversiones muy superiores al CO<sub>2</sub>. Para la ratio 3:1 este defecto se amortigua, hasta que para la ratio estequiométrica se obtienen valores de conversión iguales (Figura 9b). Por el lado contrario, para las ratios en las cuales el H<sub>2</sub> se presenta en exceso, la diferencia entre la conversión de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> se incrementa en mayor medida para la ratio 6:1 (Figura 9c).

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

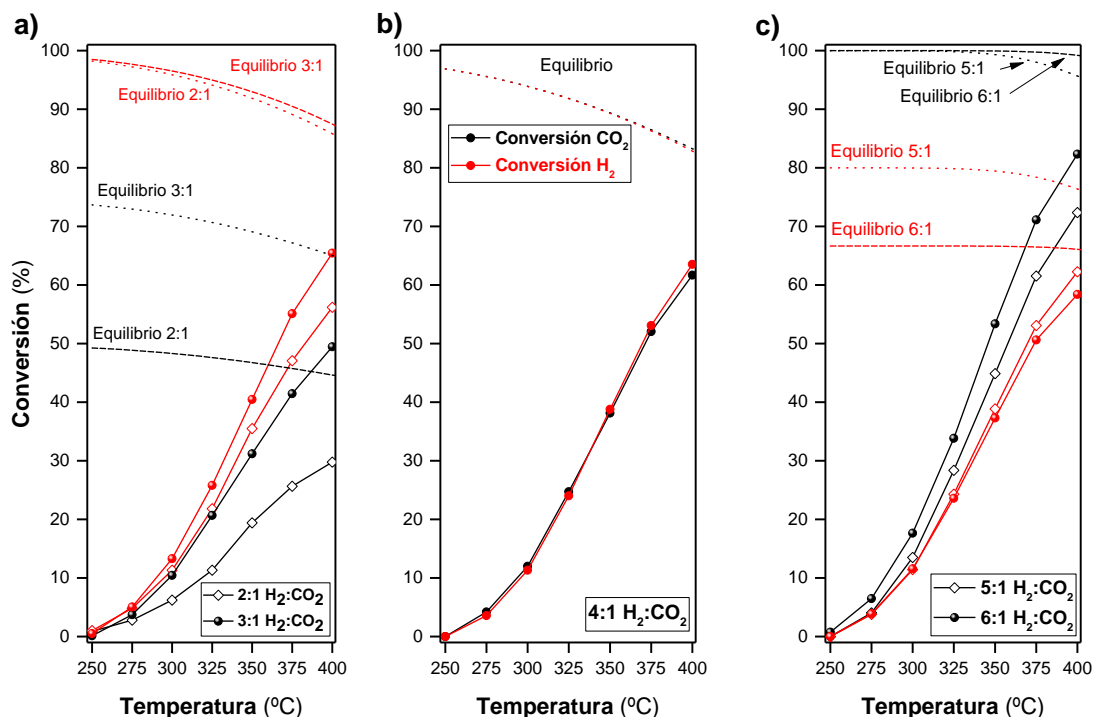


Figura 9. Evolución de reactantes en función de la temperatura y ratio con alimentación 1:1:1 H<sub>2</sub>.

En cuanto a la formación de CH<sub>4</sub> con respecto a la temperatura, se observa en la Figura 10, como al aumentar la temperatura se obtienen mayores rendimientos. A su vez, se muestra de manera clara, como el aumento de la ratio de reactantes, produce un aumento en la obtención de CH<sub>4</sub>, siendo en todos los casos inferiores a los rendimientos de equilibrio.

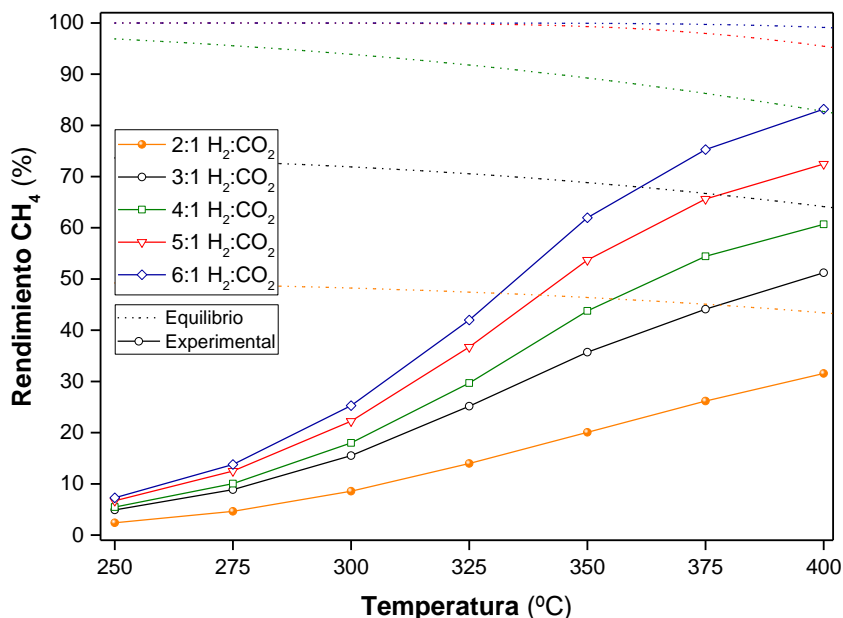


Figura 10. Rendimiento a CH<sub>4</sub> en función de la ratio y temperatura establecida para la configuración 1:1:1 H<sub>2</sub>.

Respecto a las distribuciones restantes, se constatan conversiones de reactantes muy similares (véase Anexo I). Esto se ve traducido en rendimientos a CH<sub>4</sub> similares, tal como muestra la

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Figura 11. Se observa para todas las ratios rendimientos inferiores a los indicados por el equilibrio. Esto se debe a un menor tiempo de residencia de los reactivos que se introducen lateralmente, y por ello menor tiempo de contacto entre los reactivos y catalizador.

Para la ratio 2:1  $H_2:CO_2$  (Figura 11a) se obtienen rendimientos similares hasta la temperatura de 350 °C. En cambio, para las temperaturas elevadas se aprecia una mayor formación de  $CH_4$  para la distribución 1:2:4:2. Esto puede deberse a un mayor defecto de  $H_2$  en la zona inicial del lecho, donde se produce mayor reacción, lo cual se traduce en una mayor cantidad de  $H_2$  convertido y por tanto mayor  $CH_4$  obtenido.

En cuanto a la ratio 4:1  $H_2:CO_2$  (Figura 11b) se produce un cambio, siendo la distribución 1:1:1:1 la que muestra mayor rendimiento a  $CH_4$ , mientras que la distribución 1:2:4:2 presenta la menor. En este caso, las distribuciones heterogéneas obtienen menores rendimientos al convertir menor cantidad de reactante dado el menor tiempo de residencia de la mayor parte del  $H_2$ .

Finalmente, para la ratio 6:1  $H_2:CO_2$  (Figura 11c) la distribución 1:1:1:1 obtiene mayores rendimientos desde la temperatura de 325 °C hasta 400 °C. Dado el gran exceso de  $H_2$  introducido, al repartir por igual los flujos molares de  $H_2$  permiten una mejor interacción con el  $CO_2$  que se va consumiendo. Con las otras distribuciones, se introduce una gran cantidad de  $H_2$  el cual posee menores tiempos de residencia dentro del lecho y por lo tanto reacciona en menor medida. Esto conlleva la obtención de valores de rendimiento a  $CH_4$  ligeramente inferiores.

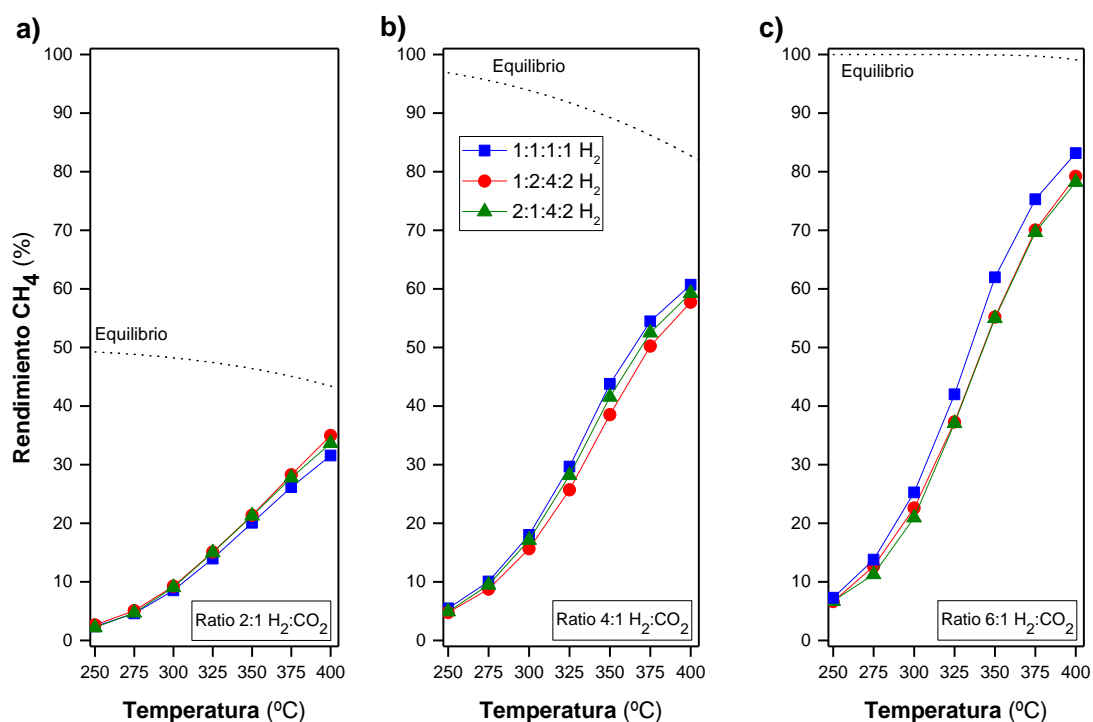


Figura 11. Evolución de la formación de  $CH_4$  en función de la temperatura y ratio con las distintas distribuciones de  $H_2$ .

Se observa en la Tabla 7 los perfiles de temperatura obtenidos para las distintas distribuciones de  $H_2$  (véase perfiles completos en Anexo J). Se sigue similar criterio al que se utilizó para obtener los perfiles del reactor convencional, relacionando la temperatura medida con las temperaturas de referencia. En este caso se observa para todas las distribuciones, un perfil de temperaturas más frío a aquel observado cuando se usaba una alimentación única, siendo la zona de 9 cm la que más gradiente térmico mostró. Respecto a la zona baja del lecho, todas las distribuciones presentan el mismo rango de temperaturas. Para la altura de 6 cm no se

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

observa gradiente alguno (se toma  $\pm 1,5$  °C como blanco) debido a que es la zona en la que controla el horno el calentamiento del lecho.

Tabla 7. Gradiente de temperatura para el reactor con alimentación distribuida de H<sub>2</sub>. Ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

$\Delta T = T_i - T_{\text{SETPOINT}}$	Tª reactor (°C)	400			375			350		
<b>ΔT NEGATIVO</b>										
10 > ΔT > 1,5	H lecho (cm) / Distribución	1111 H <sub>2</sub>	1242 H <sub>2</sub>	2142 H <sub>2</sub>	1111 H <sub>2</sub>	1242 H <sub>2</sub>	2142 H <sub>2</sub>	1111 H <sub>2</sub>	1242 H <sub>2</sub>	2142 H <sub>2</sub>
20 > ΔT > 10										
ΔT > 20	12	-34.4	-46	-40.9	-34.4	-41.7	-38.1	-31.9	-36.5	-35.3
<b>ΔT POSITIVO</b>	9	4.8	-3.4	-1.9	4.1	-2.6	-0.3	3.5	-1.1	2.3
10 > ΔT > 1,5	6	-1.2	-1.3	-1.4	-1.1	-1	-1.2	-0.9	-0.8	-1.1
20 > ΔT > 10	3	-13.4	-10.7	-8.2	-13.3	-10.2	-8.5	-12.8	-10.4	-9.5
ΔT > 20	1	-35.5	-37.8	-34	-34.2	-33.9	-31.4	-32.4	-31.1	-29.4

En cuanto a las diferentes distribuciones, la 1:1:1:1 muestra la zona de 12 a 9 cm un lecho más caliente. Esto se debe a una mejor distribución del reactante H<sub>2</sub> favoreciendo una mayor cantidad de reacción en la zona inicial del lecho. Por otro lado, para el resto de las distribuciones las cantidades alimentadas en la zona inicial son inferiores, produciendo menor reacción y por tanto menor calor generado. Sin embargo, en las zonas inferiores las alimentaciones heterogéneas presentan mayor cantidad de reactivo fresco lo que contribuye a una mayor cantidad de reacción a pesar del menor tiempo de residencia. Por ello, se presentan las zonas inferiores del lecho ligeramente más calientes en las distribuciones heterogéneas en comparación con la distribución homogénea.

### 4.1.2.2 Distribución de CO<sub>2</sub>

Para el estudio de la distribución del reactante CO<sub>2</sub> se comenzó, análogo al estudio para el H<sub>2</sub>, con la distribución 1:1:1:1. Posteriormente, se llevó a cabo el estudio de la distribución 2:1:1:2 buscando obtener perfiles de temperatura distintos entre ambas distribuciones. Para ambos casos se estudió las ratios 2, 4 y 6:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

En la Figura 12 correspondiente al ratio H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> de 4:1 se observa una buena estabilidad del ensayo, aunque para las temperaturas elevadas se aprecia cierta diferencia entre la conversión de reactantes a medida que se incrementa la temperatura.

La temperatura influye en gran medida en la conversión de reactantes obteniendo los mayores valores a las temperaturas más altas. Por consiguiente, para las temperaturas más bajas se obtienen conversiones cercanas al cero.

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

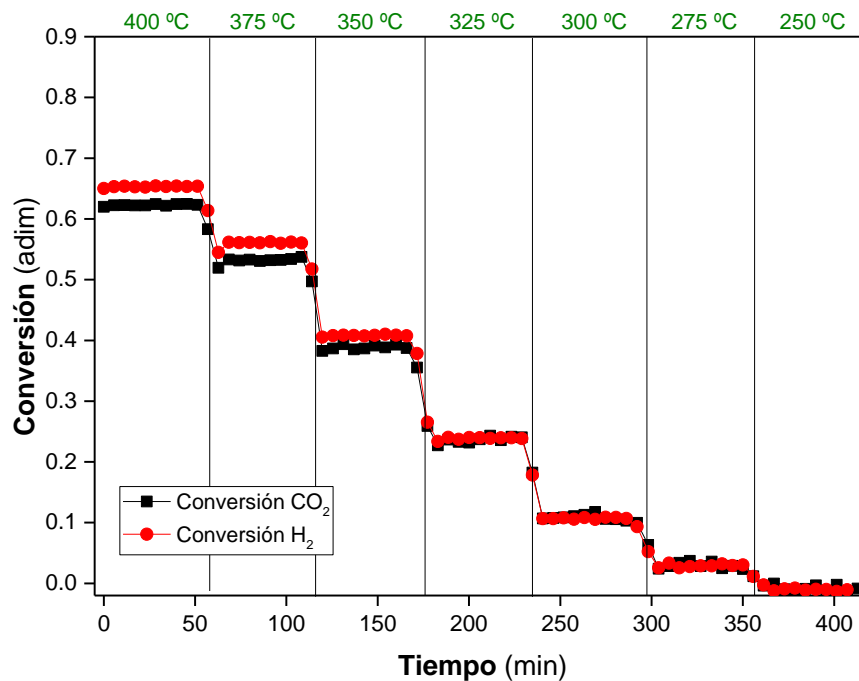


Figura 12. Conversión de reactantes para la ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> con alimentación distribuida 1:1:1:1 de CO<sub>2</sub>.

En cuanto a los parámetros de conversión obtenidos, se aprecian ligeras diferencias entre la conversión de reactantes de ambas distribuciones. Esto indica que la modificación de los caudales en las alimentaciones de 12 y 3 cm no produce un cambio significativo en cuanto a la reacción (véase Anexo K). Otro ejemplo de lo anteriormente mencionado es lo que muestra la Figura 13, donde se muestran los rendimientos a CH<sub>4</sub>.

Se observa de manera clara, como al aumentar la temperatura se incrementa el rendimiento a CH<sub>4</sub> independientemente de la ratio H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>. Por otra parte, para la ratio 2:1 (Figura 13a) se alcanza el equilibrio para la temperatura de 400 °C y para ambas distribuciones. Este hecho no se repite para las ratios 4:1 (Figura 13b) y 6:1 (Figura 13c) donde los valores obtenidos son inferiores al equilibrio, incluso para 400 °C.

Se detecta un aumento gradual del rendimiento a CH<sub>4</sub> al disminuir la cantidad de CO<sub>2</sub> introducido, incrementándose hasta alcanzar un valor del 75% para la ratio 6:1.

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

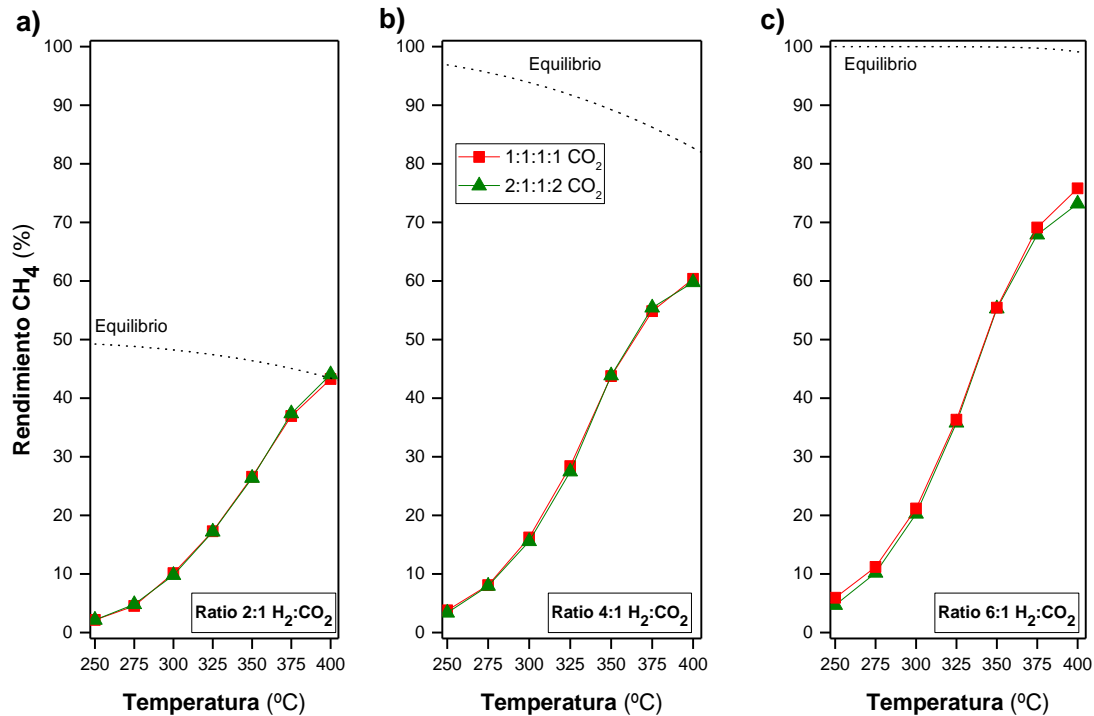


Figura 13. Evolución de la formación de CH<sub>4</sub> en función de la temperatura y ratio con las distintas distribuciones de CO<sub>2</sub>.

En cuanto a los perfiles de temperatura obtenidos (véase Tabla 8), se muestra a 9 cm la zona más caliente del lecho. En cambio, la zona más fría se encuentra en 3 y 1 cm.

Tabla 8. Gradiente de temperatura para el reactor con alimentación distribuida de CO<sub>2</sub>. Ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

$\Delta T = T_i - T_{SETPOINT}$	$T^{\circ}$ reactor (°C)	400		375		350	
<b><math>\Delta T</math> NEGATIVO</b>							
10 > $\Delta T$ > 1,5							
20 > $\Delta T$ > 10	<b>H lecho (cm) / Distribución</b>	1111 CO <sub>2</sub>	2112 CO <sub>2</sub>	1111 CO <sub>2</sub>	2112 CO <sub>2</sub>	1111 CO <sub>2</sub>	2112 CO <sub>2</sub>
$\Delta T > 20$	12	-35.5	-27.6	-35.9	-30.9	-35	-32.3
<b><math>\Delta T</math> POSITIVO</b>	9	1.6	5.3	3.3	7.5	3.1	4.6
10 > $\Delta T$ > 1,5	6	-1.3	-1.2	-1.2	-1	-1.2	-1.2
20 > $\Delta T$ > 10	3	-14.1	-13.6	-14	-13.7	-13.5	-13.5
$\Delta T > 20$	1	-39.5	-36.9	-37.2	-35.9	-34.3	-34.2

Respecto a la influencia del tipo de distribución utilizada, se observa como la distribución 2:1:1:2 produce un calentamiento de la zona inicial del lecho mayor a la distribución 1:1:1:1. Este hecho se puede producir al introducir una mayor cantidad inicial al reactor, proporcionando mayor reacción inicial y por ello mayor calor generado. A esto se puede sumar un mayor defecto de CO<sub>2</sub> en la zona de 9 cm, sumado a una menor cantidad de reactivo fresco que calentar.

Para consultar los mapas de temperatura completos véase Anexo L.

### 4.1.2.3 Conclusiones para la alimentación distribuida de reactantes

Hasta ahora, la influencia del tipo de reactante distribuido se ha observado de manera independiente. En este apartado, se pretende obtener al compararlos, una idea más concisa sobre la influencia que produce el hecho de distribuir H<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>.

Para poder observar de manera más clara la diferencia entre las distribuciones, se ha tomado como referencia la conversión del reactante H<sub>2</sub>. Tal como indica la Figura 14, se obtienen

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

mayores conversiones de  $H_2$  para la ratio 2:1 (Figura 14a), donde se encuentra en defecto. A su vez, se observa que no se alcanzan las conversiones de equilibrio para ninguna distribución, sin importar la temperatura o ratio utilizada. Este hecho puede deberse a un tiempo de contacto insuficiente entre el catalizador y los reactivos alimentados.

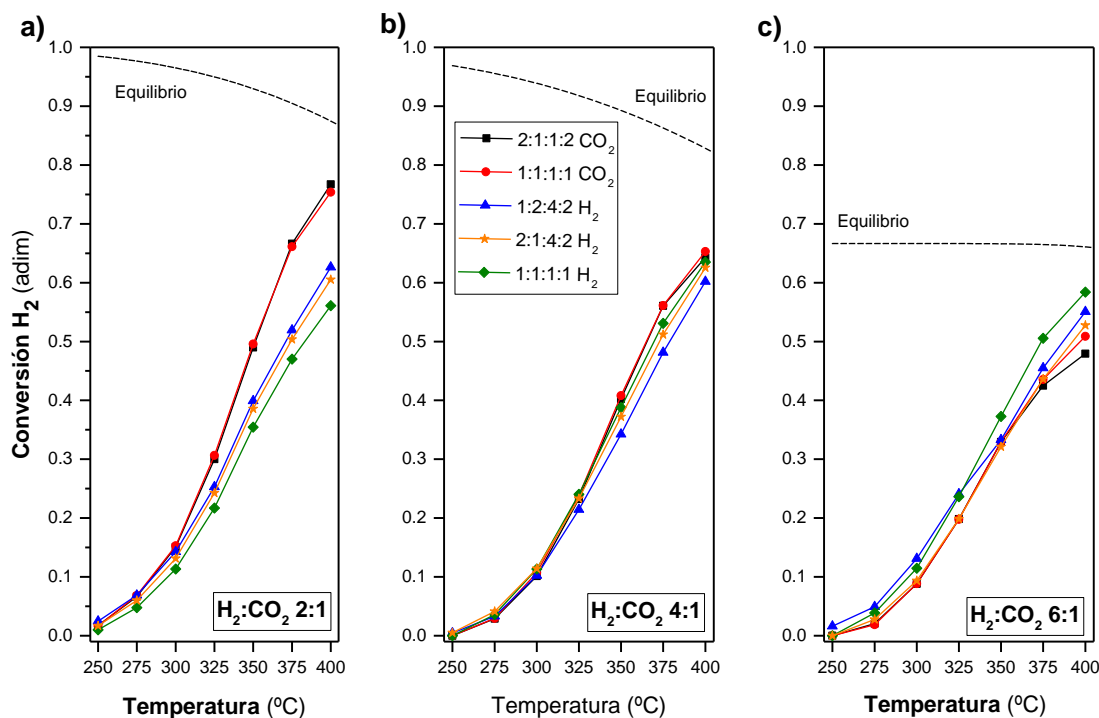


Figura 14. Evolución de la conversión de  $H_2$  en función de la temperatura y ratio con las distintas alimentaciones distribuidas.

Para la ratio 2:1 (Figura 14a) se observa como al distribuir  $H_2$  se obtienen conversiones menores, mientras que distribuyendo  $CO_2$  se obtienen mayores conversiones (independientemente del tipo de configuración). Este hecho se debe al exceso de  $CO_2$  presente para la ratio subestequiométrica, el cual se amortigua al repartirlo entre las diferentes alimentaciones.

Por otra parte, para la ratio estequiométrica (Figura 14b) se obtienen conversiones muy similares para todas las distribuciones. Sin embargo, se observan mayores conversiones distribuyendo  $CO_2$  o en el caso de la distribución 1:1:1:1  $H_2$ .

En cuanto a la ratio 6:1 (Figura 14c) se observan menores conversiones al distribuir el  $CO_2$  dado que se encuentra en defecto. Sin embargo, al distribuir el  $H_2$  se obtienen mayores conversiones al encontrarse este en exceso. Dentro de las distintas distribuciones, la 1:1:1:1 muestra la mayor conversión de  $H_2$ .

Para ver la Figura 14 con la conversión del reactante  $CO_2$  véase Anexo M.

En la Tabla 9 se muestran los perfiles de temperatura para las distribuciones que presentan mejores parámetros de reacción, tal como se ha indicado anteriormente. En este caso se centra en la ratio 4:1  $H_2:CO_2$  dado que para las ratios 2:1 y 6:1 se observa de manera clara que es mejor distribuir el reactante en exceso.

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Tabla 9. Comparación perfiles de temperatura para las distribuciones óptimas. Ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

$\Delta T = T_i - T_{\text{SETPOINT}}$	T <sup>z</sup> reactor (°C)	400			375			350		
$\Delta T$ NEGATIVO	H lecho (cm) / Distribución	1111 H <sub>2</sub>	1111 CO <sub>2</sub>	2112 CO <sub>2</sub>	1111 H <sub>2</sub>	1111 CO <sub>2</sub>	2112 CO <sub>2</sub>	1111 H <sub>2</sub>	1111 CO <sub>2</sub>	2112 CO <sub>2</sub>
10 > $\Delta T$ > 1,5		12	-34.4	-35.5	-27.6	-34.4	-35.9	-30.9	-31.9	-35
20 > $\Delta T$ > 10	9	4.8	1.6	5.3	4.1	3.3	7.5	3.5	3.1	4.6
$\Delta T$ POSITIVO	6	-1.2	-1.3	-1.2	-1.1	-1.2	-1	-0.9	-1.2	-1.2
10 > $\Delta T$ > 1,5	3	-13.4	-14.1	-13.6	-13.3	-14	-13.7	-12.8	-13.5	-13.5
20 > $\Delta T$ > 10	1	-35.5	-39.5	-36.9	-34.2	-37.2	-35.9	-32.4	-34.3	-34.2
$\Delta T$ > 20										

En todas estas distribuciones se observa la zona de 9 cm como la más caliente del lecho. En cuanto a la zona de 3 y 1 cm presenta el mismo rango de enfriamiento en todos los casos. Por otra parte, la distribución 2:1:1:2 de CO<sub>2</sub> presenta una zona de 12 cm menos fría que el resto. Este hecho puede deberse a una mayor cantidad de reactante al inicio del lecho, lo que produce una mayor reacción y por tanto liberación de calor.

Finalmente, la Figura 15 nos muestra la influencia del tipo de distribución en la formación de CO para la ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>, donde hay menor diferencia entre distribuir H<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>.

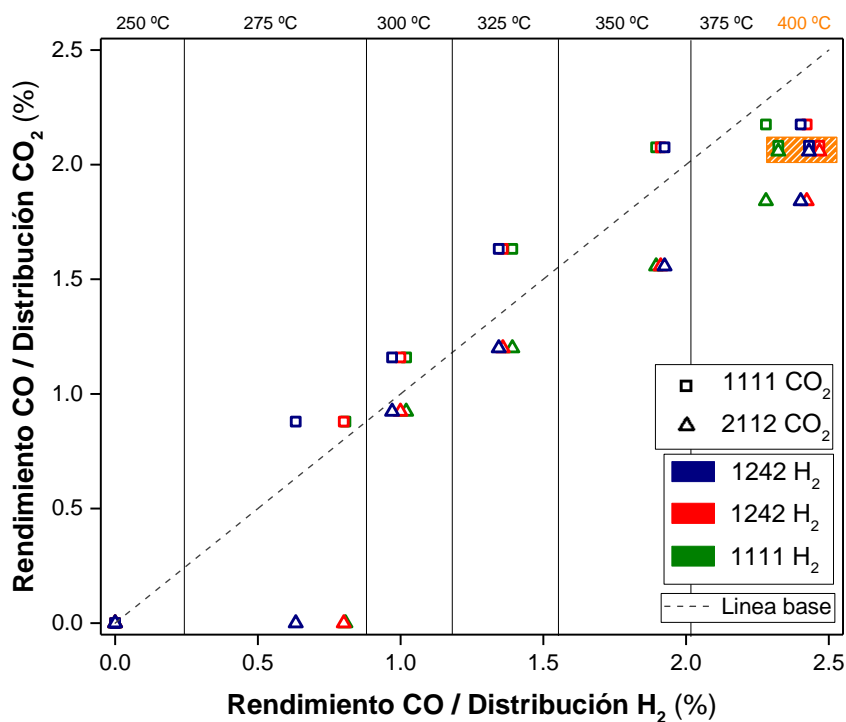


Figura 15. Influencia del reactivo distribuido y de la configuración de su distribución en los rendimientos a CO.

Se observa que para las temperaturas elevadas la formación de CO se ve favorecida al distribuir el reactivo H<sub>2</sub>. Sin embargo, para el rango de temperatura desde 250 hasta 350 °C se muestra una mayor formación de CO al distribuir CO<sub>2</sub> con la configuración 1:1:1:1. Por otro lado, si se compara con la distribución 2:1:1:2 de CO<sub>2</sub>, se constata una mayor formación de CO por parte de las distribuciones de H<sub>2</sub>. Por tanto, si se buscase minimizar la formación de CO se tendría que optar por distribuir con la configuración 2:1:1:2 de CO<sub>2</sub>.

## 4.2 METANACIÓN ALIMENTANDO BIOGÁS

El biogás constituye una corriente rica en CO<sub>2</sub> a la par que contiene el producto de reacción CH<sub>4</sub>. Dentro de las diferentes tecnologías de *upgrading* de biogás [Angelidaki et al., 2018], se



## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

plantea la introducción, previa desulfuración, de esta corriente directamente en el reactor buscando enriquecer el contenido calórico del biogás [Sun et al., 2015].

Se estudian las dos configuraciones de alimentación para la ratio 4:1  $H_2:CO_2$ . No se tiene en cuenta la ratio 2:1 (exceso de  $CO_2$ ) dado que los requerimientos internacionales para su introducción en la red gasista fijan en un <5% el contenido de  $CO_2$  [Jürgensen et al., 2015]. Tampoco se plantea la ratio 6:1 dado el exceso de  $H_2$ , para el cual no hay especificación, el cual representaría una gran cantidad de reactante a introducir.

Para este apartado, se denominará convencional a la alimentación única de reactivos, mientras que la configuración politrópica será en la cual se distribuya  $H_2$  por las 4 entradas al lecho.

Al igual que en los anteriores ensayos, se muestra en la Figura 16 una buena estabilidad de la reacción una vez alcanzada la temperatura de consigna. Para temperaturas elevadas se observa una diferencia significativa de la conversión entre ambas configuraciones. Además, se observa como para la configuración convencional se alcanza el equilibrio en contraposición con el politrópico.

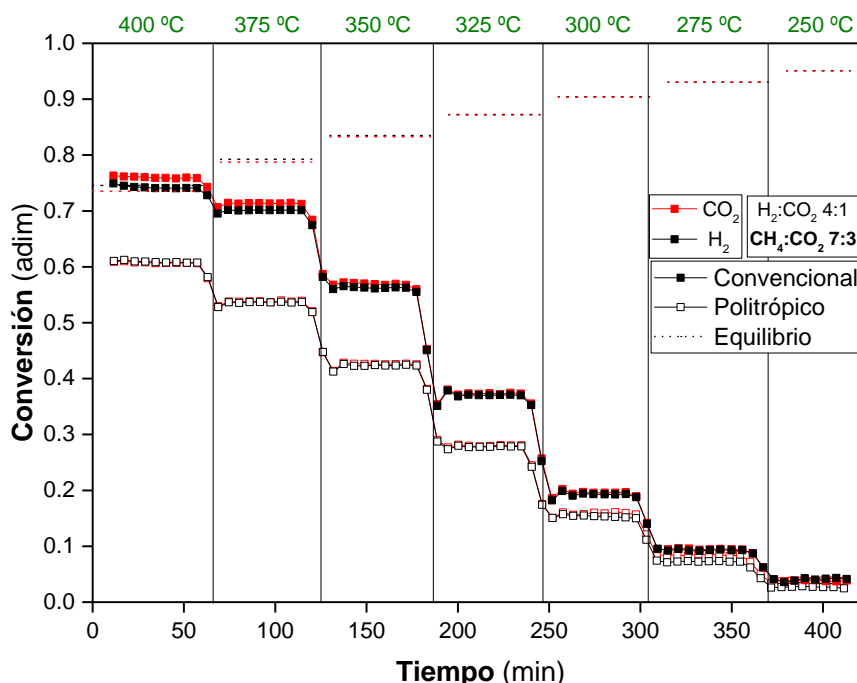


Figura 16. Conversión de reactantes para la ratio 4:1  $H_2:CO_2$  alimentando biogás para las configuraciones convencional y politrópica.

A medida que se reduce la temperatura del ensayo, la conversión sufre un descenso y a partir de la temperatura de 325 °C, las conversiones de ambas configuraciones son más próximas. Por otra parte, las conversiones obtenidas se reducen para el reactor convencional con biogás respecto al reactor convencional sin alimentación de biogás, algo que se predecía tal como indica el equilibrio. Este hecho también se constata en la literatura tal como muestra [Pastor-Pérez et al., 2019].

Para el reactor politrópico, no se observa esa pérdida de actividad al obtener conversiones muy similares para las alimentaciones con y sin biogás. Al obtenerse conversiones alejadas del equilibrio, puede resultar en una ausencia de la influencia del equilibrio en la reducción de la conversión al variar las alimentaciones.

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Dadas las conversiones de reactante obtenidas, cabe esperar una mayor formación de CH<sub>4</sub> para la configuración convencional (véase Anexo N). De este modo, se conseguiría la obtención de un biogás con mayor poder calorífico, al transformar el CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub>.

En cuanto al perfil de temperaturas en el lecho, se observan en la Tabla 10, menores gradientes de temperatura al alimentar biogás. La zona de 12 y 9 cm se encuentra más caliente en el caso de la configuración convencional. Además, en la zona de 9 cm la temperatura se encuentra por encima de la temperatura de ensayo.

Tabla 10. Comparación perfiles de temperatura para las distribuciones alimentadas con biogás.

$\Delta T = T_i - T_{\text{SETPOINT}}$	Tª reactor (°C)	400		375		350	
$\Delta T$ NEGATIVO							
10 > $\Delta T$ > 1,5	H lecho (cm) / Distribución	Convencional	Politrópico	Convencional	Politrópico	Convencional	Politrópico
20 > $\Delta T$ > 10							
$\Delta T > 20$	12	-26	-40.5	-31.8	-38.8	-34.8	-35.7
$\Delta T$ POSITIVO	9	14.1	-0.8	11.1	-0.6	5.1	-0.4
10 > $\Delta T$ > 1,5	6	-1.1	-1.3	-1	-1	-1.1	-0.8
20 > $\Delta T$ > 10	3	-14.6	-9.8	-14.9	-10	-14	-10.1
$\Delta T > 20$	1	-35.2	-28.7	-34.8	-28.5	-33.1	-27.8

En contraposición, la zona baja del lecho (3 y 1 cm) la configuración politrópica muestra temperaturas superiores a la configuración convencional. Al igual que en el resto de los ensayos, a la altura de 6 cm no se muestra gradiente alguno. Para ver los perfiles completos véase Anexo O.

Esto nos muestra que, al alimentar biogás, el CH<sub>4</sub> introducido actúa como un inerte retirando calor del medio para su calentamiento. De esta manera, se obtiene un perfil de temperaturas más suavizadas. Para el caso de la configuración politrópica, el lecho se muestra más isoterma al reducir sus temperaturas en la zona alta y aumentarlas en la zona baja.

## 5 MODELADO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE METANACIÓN

A la vista de los resultados obtenidos en los experimentos llevados a cabo con el reactor de lecho fijo (convencional), se decidió ajustar los resultados empíricos obtenidos a una cinética sencilla de pseudo orden 2 (orden 1 para los reactivos) siguiendo un esquema de reacción como el mostrado en la Figura 17. Se intentaron otros modelos, como aquellos en los que los exponentes de la presión parcial son variables, o coincidentes con reacciones elementales (exponente igual al coeficiente estequiométrico), pero el resultado no fue satisfactorio en ninguno de los casos; probablemente debido a una inadecuada estimación inicial de los parámetros, agravada por el elevado número de parámetros ajustables (hasta 8).

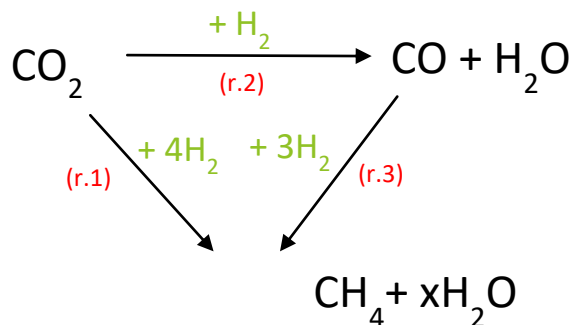


Figura 17. Esquema reaccionante para la producción de metano sintético a partir de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ .

Según este esquema de reacción (Figura 17), y teniendo en cuenta la presencia de metano y monóxido de carbono en la corriente de salida del reactor de lecho fijo, la producción de metano puede producirse por dos vías no excluyentes. Una de las posibilidades consistiría en la hidrogenación directa de  $\text{CO}_2$  con hidrógeno (r.1) produciendo metano (reacción de *Sabatier*).

Otra alternativa es la existencia de un mecanismo de reacción en serie, según el cual, la reacción (r.2) (reacción "*Water Gas Shift*" inversa), que sería la causante de la producción de CO, sería seguida de la reacción (r.3) (reacción inversa de reformado con vapor de agua). La tercera y última alternativa consistiría en un mecanismo serie-paralelo en el que las tres reacciones coexistieran simultáneamente.

La tarea no es sencilla debido a la particular exotermicidad de las reacciones que confluyen en el reactor. La aparición de puntos calientes en distintas zonas produce una dependencia de la composición a la salida del reactor difícil de predecir.

Para verificar cuál de los esquemas de reacción es el más adecuado para describir los resultados obtenidos en laboratorio, se recurrió a la utilización del módulo "*Data Fit*" de *Aspen Plus* (v10), implementado sobre un modelo de reactor de lecho fijo catalítico (FBR). Según este modelo, conocidas las alimentaciones, se procede a llevar a cabo un ajuste por *mínimos cuadrados* respecto a los resultados empíricos obtenidos. De este modo, los parámetros ajustables (parámetros cinéticos), son estimados por el software hasta conseguir el mejor ajuste de los posibles.

Una de las particularidades comentada en capítulos previos es la alta exotermicidad de las reacciones de hidrogenación que favorecen la aparición de puntos calientes en el lecho de sólido. La modelización mediante *Aspen Plus* permite la inclusión de los perfiles de temperatura registrados en cuatro puntos del lecho a lo largo de los experimentos, por lo que dicha información se introdujo a la hora de tratar de determinar los mejores parámetros de reacción cinética. De este modo se atenúan los posibles efectos de divergencia entre la temperatura real en un punto del lecho y su temperatura operación teórica.

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Los modelos cinéticos utilizados siguen un modelo cinético empírico potencial, con una dependencia de la constante cinética tipo *Arrhenius*, como el descrito en las ecuaciones (ec.1 a ec.3).

$$(-r_1) = k_1^o \cdot \exp\left(\frac{-Ea_1}{R \cdot T}\right) p_{CO_2} \cdot p_{H_2} \quad (\text{ec.1})$$

$$(-r_2) = k_2^o \cdot \exp\left(\frac{-Ea_2}{R \cdot T}\right) p_{CO_2} \cdot p_{H_2} \quad (\text{ec.2})$$

$$(-r_3) = k_3^o \cdot \exp\left(\frac{-Ea_3}{R \cdot T}\right) p_{CO} \cdot p_{H_2} \quad (\text{ec.3})$$

donde:

$(-r_r)$ : Velocidad de desaparición especie carbonosa de la reacción “r” (ver numeración en Figura 17) [kmol/s·kg<sub>cat</sub>]

$k_r^o$ : Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius para reacción “r” [kmol/s·kg<sub>cat</sub>·Pa<sup>2</sup>]

$Ea_r$ : Energía de activación para la reacción “r” [cal/mol]

T: Temperatura de reacción [ K]

R: Constante de los gases [cal/mol·K]

Se probaron los tres esquemas de reacción posibles (serie, paralelo y serie + paralelo), llegándose a la conclusión de que los mejores ajustes cinéticos eran aquellos que se correspondían con un mecanismo en serie [(r.2)+(r.3)]. Cualquiera de los otros dos esquemas, o no convergían numéricamente, o lo hacían con valores espurios, y únicamente cuando el ajuste se producía para cada una de las temperaturas (ajustes isoterms).

Una vez escogido el esquema de reacciones, que es característico de sistemas basados en catalizadores de níquel [Stangeland et al B., 2017] y [Miguel et al., 2018], se procedió al ajuste isoterms de cada uno de los experimentos en los que se hacían variar las presiones parciales de alimentación al reactor. Se utilizaron las condiciones de operación que se recogen en la Tabla 11.

Tabla 11. Condiciones de operación para el modelado cinético del reactor.

Diámetro del lecho:	13 [mm]
Longitud del lecho:	120 [mm]
Masa de catalizador:	5·10 <sup>-4</sup> [kg]
Fracción hueca:	0.5 [adim]
Proporciones molares de reactivos (H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> ):	2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1
Caudal de alimentación (mezcla reactiva):	250 mL(STP)/min
Proporción de reactivos:	90 %v
Proporción de inertes:	5 %v N <sub>2</sub> + 5%v Ar
Medida de temperatura a:	30, 60, 90 y 120 mm de la entrada
Control de temperatura:	Termopar colocado a 60 mm de la entrada

Se llevaron a cabo ajustes isoterms para las temperaturas comprendidas entre 250 y 400 °C, obteniéndose, para cada una de ellas, los valores de factores pre-exponenciales ( $k_r^o$ ) y energías de activación ( $Ea_r$ ) mostrados en la Tabla 12.

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Tabla 12. Resultados del ajuste de la constante cinética en régimen isoterma para cada una de las temperaturas.

Temperatura [ °C]	Constante cinética [kmol/(s·kg <sub>cat</sub> ·Pa <sup>2</sup> )]	
	$k_2$	$k_3$
250	$3.2484 \times 10^{-16}$	$2.5607 \times 10^{-14}$
275	$2.6507 \times 10^{-15}$	$3.3626 \times 10^{-13}$
300	$7.4810 \times 10^{-15}$	$6.3030 \times 10^{-13}$
325	$1.7807 \times 10^{-14}$	$9.1073 \times 10^{-13}$
350	$4.5537 \times 10^{-14}$	$1.4494 \times 10^{-12}$
375	$1.0241 \times 10^{-13}$	$3.8650 \times 10^{-12}$
400	$1.3063 \times 10^{-13}$	$3.7520 \times 10^{-12}$

La linealización de la ecuación de Arrhenius para cada una de las constantes cinéticas descritas en la Tabla 12 según la ecuación (ec.4), condujo a la representación gráfica mostrada en la Figura 18 y Figura 19.

$$\ln(k_r) = \ln(k_r^0) - (Ea_r/R) \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{ec.4})$$

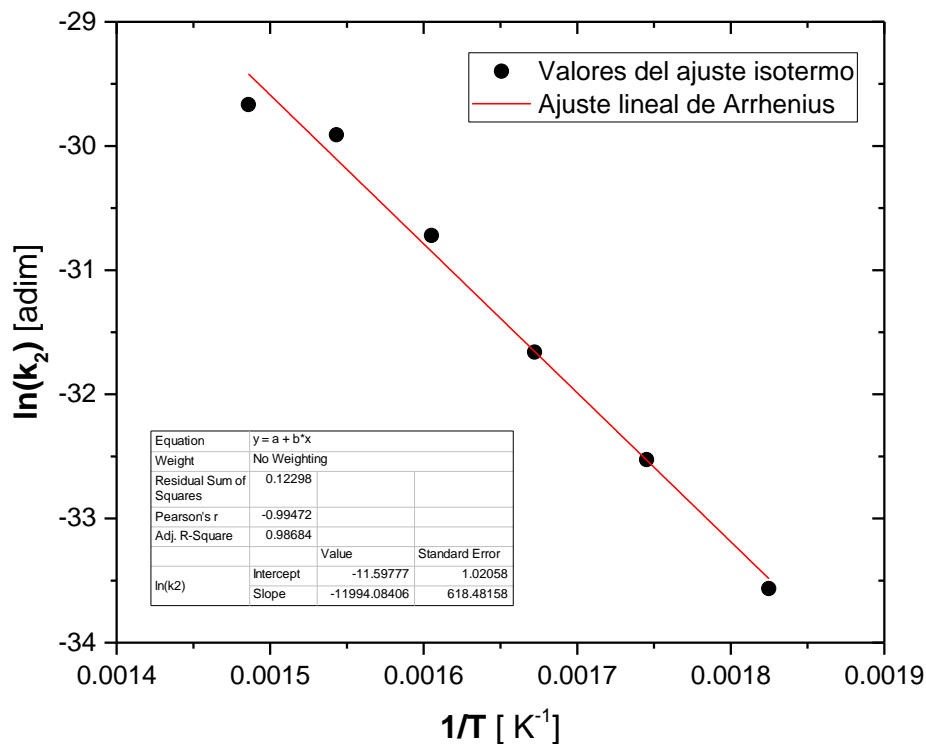


Figura 18. Representación de la ecuación de Arrhenius linealizada (ec.4) para la constante cinética de la reacción (r.2) (WGS inversa). Determinación del factor pre-exponencial y la energía de activación. Se omitió el valor a 250 °C por estar claramente fuera del conjunto.

Del mismo modo que el anteriormente descrito, se procedió con los resultados obtenidos para los valores de la constante cinética de la reacción (r.3) (Reformado de metano inversa). Los resultados de su linealización se muestran en la Figura 19.

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

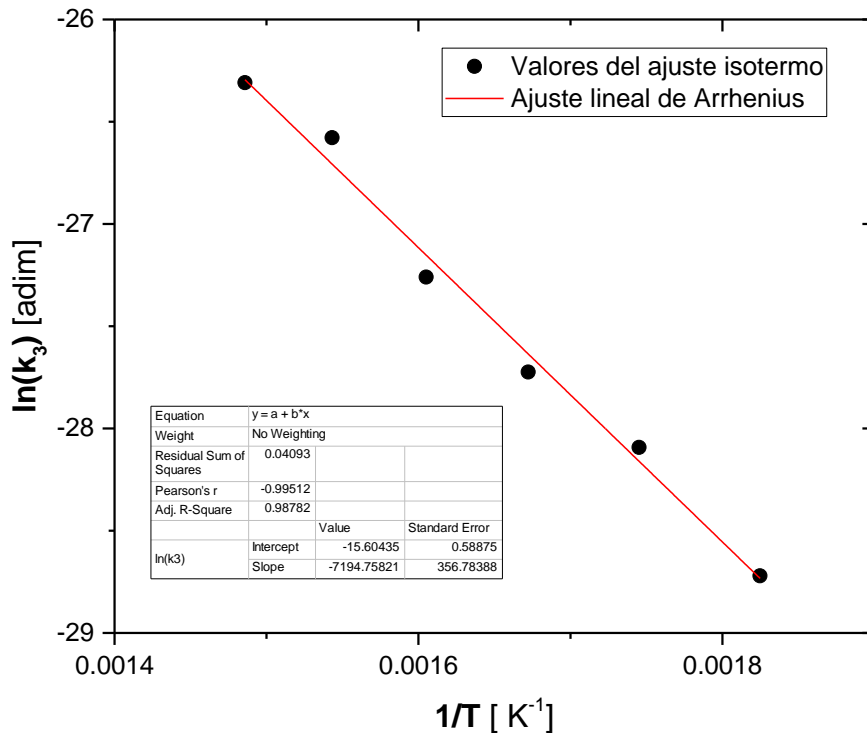


Figura 19. Representación de la ecuación de Arrhenius linealizada (ec.4) para la constante cinética de la reacción (r.3) (Reformado de metano inversa). Determinación del factor pre-exponencial y la energía de activación. Se omitió el valor a 250 °C por estar claramente fuera del conjunto.

A partir de los resultados obtenidos como consecuencia de los ajustes mostrados en las Figuras 18 y 19, se obtuvieron los factores pre-exponenciales y energías de activación para las reacciones (r.2) y (r.3) que se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Factores pre-exponenciales y energías de activación para las reacciones (r.2) y (r.3) (Ajuste isoterma).

Reacción	Factor pre-exponencial	Energía de activación
	$(k_r^0)$ [kmol/s·kg <sub>cat</sub> ·Pa <sup>2</sup> ]	$(Ea_r)$ [cal/mol]
(r.2)	$9.1872 \times 10^{-6}$	23835
(r.3)	$1.6715 \times 10^{-7}$	14297

Los valores obtenidos mediante el método descrito (Tabla 13) fueron introducidos como primeras estimaciones del módulo "Data Fit" de Aspen Plus (v10), obteniéndose, mediante un ajuste multiparamétrico (temperatura variable) los resultados que se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Factores pre-exponenciales y energías de activación para las reacciones (r.2) y (r.3). Ajuste multiparamétrico (temperatura variable).

Reacción	Factor pre-exponencial	Energía de activación
	$(k_r^0)$ [kmol/s·kg <sub>cat</sub> ·Pa <sup>2</sup> ]	$(Ea_r)$ [cal/mol]
(r.2)	$1.4600 \times 10^{-6} \pm 2.9930 \times 10^{-7}$	$24541 \pm 27$
(r.3)	$2.8890 \times 10^{-7} \pm 9.4406 \times 10^{-9}$	$14297 \pm 39$

## 6 ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

En cuanto al catalizador utilizado, se realizó una prueba de estabilidad con la configuración politrópica. En concreto, se llevó a cabo para la distribución 2:1:4:2 H<sub>2</sub> para la ratio 6:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y fijada la temperatura de 400 °C.

El ensayo de reacción tuvo una duración de 7 horas tal como muestra la Figura 20. Se aprecia una ligera desactivación al reducirse la conversión de ambos reactantes. En otros estudios se constata este comportamiento el cual se mantiene hasta completar 36 horas de experimento [Stangeland et al., 2018].

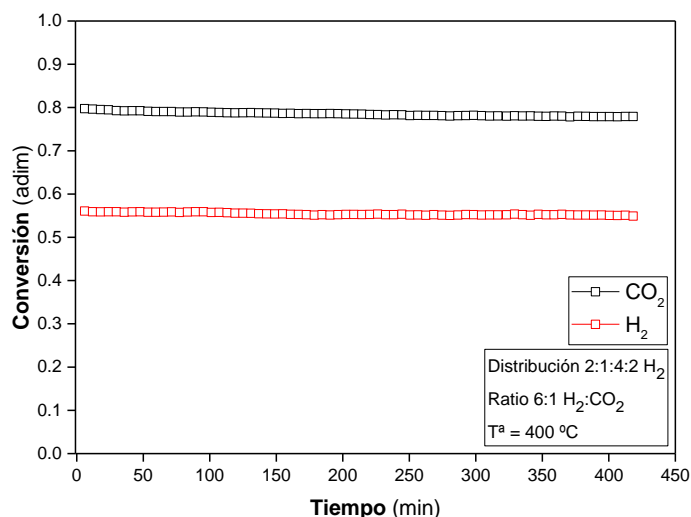


Figura 20. Evolución de la conversión de reactantes durante el estudio de desactivación del catalizador de níquel. Ratio 6:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> para la distribución 2:1:4:2 H<sub>2</sub> y la temperatura de 400 °C.

Además, se observa en la Figura 21 como esto mismo afecta a la producción de CH<sub>4</sub> el cual experimenta un muy ligero descenso. En contraposición, el CO experimenta un incremento de su rendimiento.

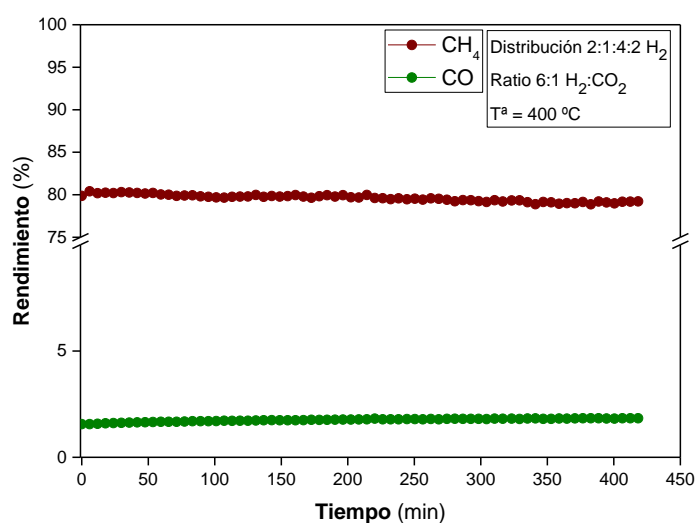


Figura 21. Evolución del rendimiento de CH<sub>4</sub> y CO durante el estudio de desactivación del catalizador de níquel.

## 7 CONCLUSIONES

Para el estudio se ha sintetizado un catalizador de níquel (10% fase activa) sobre alúmina mediante el método de impregnación a humedad incipiente.

Se han estudiado dos configuraciones de reactor modificando la distribución de la alimentación. La primera consiste en un reactor de lecho fijo denominado “convencional”, en el cual sólo había una única alimentación. El segundo es un reactor de lecho fijo denominado “politrópico” en el cual había una alimentación principal (la misma que el convencional) y 3 alimentaciones laterales equidistantes. En este reactor, adicionalmente se modifica la distribución de los reactantes respecto a su equivalente en el reactor “convencional”.

Para ambos reactores se observa una gran influencia de la temperatura (250 a 400 °C con  $\Delta T=25$  °C) a la hora de obtener altas conversiones y rendimientos a producto. Este comportamiento se observa en todas las ratios  $H_2:CO_2$  estudiadas (2:1, 3:1, 4:1, 5:1 y 6:1). Por ello, se constata una mayor influencia de la cinética que del equilibrio, salvo a la temperatura de 400 °C, donde el equilibrio impone los límites. Las mayores conversiones se obtienen para las ratios de 5:1 y 6:1, pero los valores del convencional son mayores a los del politrópico independientemente del gas reactante distribuido y ratio  $H_2:CO_2$  utilizado (véase Figuras 22 y 23). Esto mismo se traduce en los valores de rendimiento a  $CH_4$ .

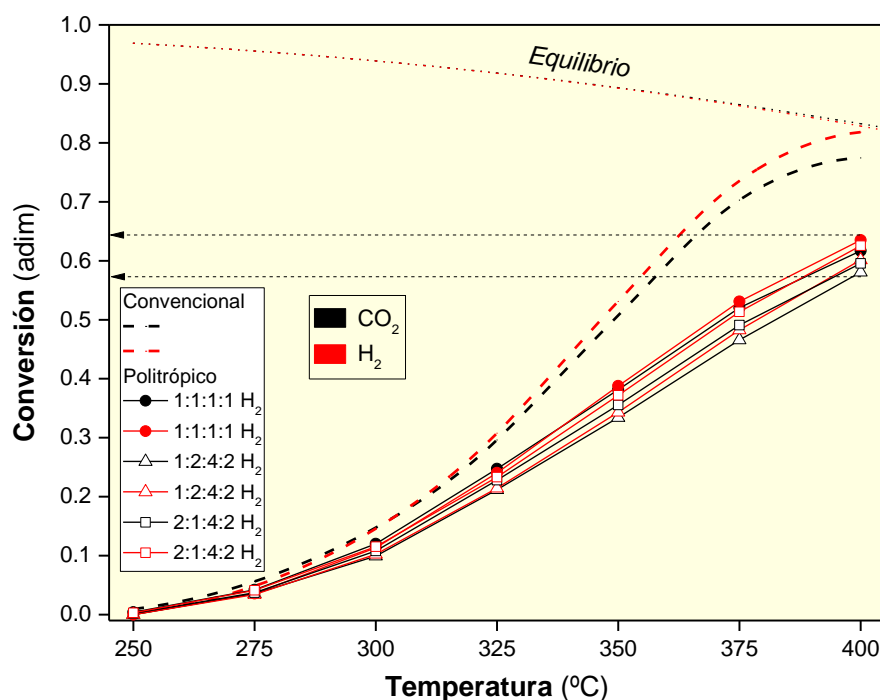


Figura 22. Conversión de reactantes en función de la configuración de reactor y el tipo de distribución de  $H_2$  aplicada en la alimentación. Ratio 4:1  $H_2:CO_2$ .



## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

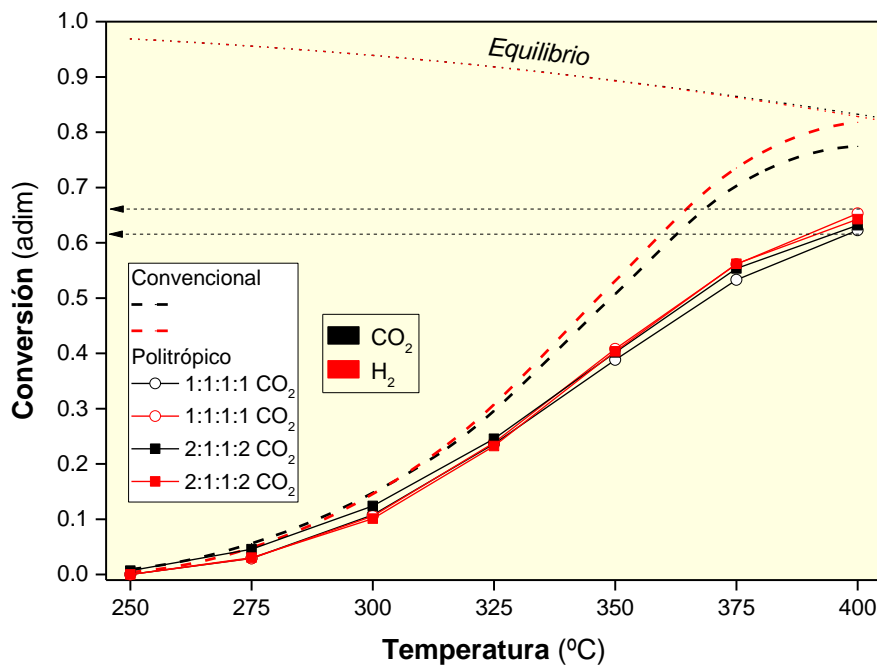


Figura 23. Conversión de reactantes en función de la configuración de reactor y el tipo de distribución de CO<sub>2</sub> aplicada en la alimentación. Ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

Por otra parte, el lecho de sólido presenta para ambas configuraciones de reactor la zona más caliente en 9 cm. Sin embargo, el reactor politrópico presenta una mayor isothermicidad dado que su temperatura es menor en la zona inicial y mayor en la zona final del lecho en comparación con el reactor convencional. Hay que añadir que el lecho es más isothermo (menor desviación de la isothermicidad) para las distribuciones heterogéneas que, para las homogéneas, aunque por el contrario, obtiene menores rendimientos a CH<sub>4</sub> (véase Tablas 15 y 16). Las temperaturas representadas en las Tablas mencionadas se calculan a partir de:  $T^a = T_{\text{politrópico}} - T_{\text{convencional}}$ . El motivo genérico es el menor tiempo de contacto entre el catalizador y las especies reactivas. En consecuencia, se constata que el catalizador sufre un menor castigo térmico en las configuraciones politrópicas.

Tabla 15. Mapa de gradientes térmicos en función de la distribución de H<sub>2</sub>. Ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

Leyenda →	T <sup>a</sup> Politrópico > Convencional			T <sup>a</sup> Politrópico = Convencional			T <sup>a</sup> Politrópico < Convencional		
	T <sup>a</sup> reactor ( °C )								
Altura / Distribución	400			375			350		
	1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2
12	-20.8	-32.4	-27.3	-9.3	-16.6	-13	-0.4	-5	-3.8
9	-17	-25.2	-23.7	-15.4	-22.1	-19.8	-6.2	-10.8	-7.4
6	0	-0.1	-0.2	0	0.1	-0.1	0.2	0.3	0
3	1.9	4.6	7.1	3.9	7	8.7	3.3	5.7	6.6
1	-0.7	-3	0.8	3.2	3.5	6	3.5	4.8	6.5

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Tabla 16. Mapa de gradientes térmicos en función de la distribución de CO<sub>2</sub>. Ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

Leyenda →	T <sup>º</sup> Politrópico > Convencional		T <sup>º</sup> Politrópico = Convencional		T <sup>º</sup> Politrópico < Convencional	
T <sup>º</sup> reactor ( °C )	400		375		350	
Altura / Distribución	1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2
12	-21.9	-14	-10.8	-5.8	-3.5	-0.8
9	-20.2	-16.5	-16.2	-12	-6.6	-5.1
6	-0.1	0	-0.1	0.1	-0.1	-0.1
3	1.2	1.7	3.2	3.5	2.6	2.6
1	-4.7	-2.1	0.2	1.5	1.6	1.7

En cuanto al estudio alimentando biogás, el reactor convencional también presenta mayor conversión de reactantes, pero obtiene menores conversiones que cuando no se alimentaba biogás. Esto se debe a una reducción del equilibrio, limitando los valores obtenidos de conversión. En cuanto a las zonas calientes, el reactor convencional obtiene zonas menos calientes que cuando no se alimentaba biogás. Por otra parte, el reactor politrópico muestra un perfil de temperaturas ausente de zonas calientes. Para ver los perfiles completos véase Anexo P.

Finalmente, el modelo cinético obtenido muestra un esquema de reacción donde el CO actúa como un intermedio para obtener CH<sub>4</sub>. Los valores obtenidos de los factores pre-exponenciales y energías de activación para el mecanismo indican que la velocidad de obtención de CH<sub>4</sub> a partir de CO (r.3) es mayor que la velocidad de obtención de CO a partir de la mezcla reaccionante (r.2). Se obtuvieron los correspondientes parámetros (Arrhenius) de factores pre-exponenciales y energías de activación para las reacciones de *Water Gas Shift* inversa y *Reformado de metano con vapor* inversa.

## 8 TRABAJO FUTURO

---

Dado el estudio llevado a cabo con el catalizador de níquel y las dos configuraciones de reactor, se plantean los siguientes trabajos futuros:

- Estudio configuración convencional y politrópica con un catalizador de rutenio sensiblemente más activo que el de níquel.
- Obtención de los parámetros cinéticos para el catalizador de rutenio.
- Estudio configuración convencional y politrópica con un catalizador bifuncional: Ni-Fe.
- Estudio de configuración de reactor: Reactor con dosificación a través de membrana.
- Análisis tecnoeconómico del proceso utilizando las distintas configuraciones de reactor y los distintos catalizadores.

## 9 BIBLIOGRAFÍA

---

- [REN21, 2019] REN21 Secretariat (2019) *Renewables 2019 Global Status Report*.
- [Østergaard et al., 2019] Østergaard P.A., Duic N., Noorollahi Y., Mikulcic H., Kalogirou D. (2019) Sustainable development using renewable energy technology. *Renewable Energy*, 146: 2430-2437.
- [NOAA, 2019] National Oceanic and Atmospheric Administration: Global greenhouse gas reference network. Disponible en: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/ff.html> [Último acceso: 16 septiembre 2019]
- [Centi y Perathoner, 2009] Centi G., Perathoner S. (2009) Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catalysis Today*, 148: 191-205.
- [Centi y Perathoner, 2014] Centi G., Perathoner S. (2014) CO<sub>2</sub> recycling: a key strategy to introduce green energy in the chemical production chain. *Chemsuschem*, 7: 1274-1282.
- [Simakov, 2017] Simakov D.S.A. (2017) *Renewable synthetic fuels and chemicals from carbon dioxide*. Springer International Publishing New York.
- [Wang et al., 2011] Wang W., Wang S.P., Ma X.B., Gong J.L. (2011) Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 40: 3703-3727.
- [MITECO, 2019] Ministerio para la transición ecológica: Protocolo de Kioto. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/el-proceso-internacional-de-lucha-contra-el-cambio-climatico/naciones-unidas/protocolo-kioto.aspx> [Último acceso: 11 septiembre 2019].
- [Parlamento Europeo, 2009] Parlamento Europeo (2009) Directiva 2009/28/EC del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables.
- [Comisión Europea, 2009] Comisión Europea: Estrategias y objetivos climáticos. Disponible en: [https://ec.europa.eu/clima/policias/strategies/2020\\_es](https://ec.europa.eu/clima/policias/strategies/2020_es) [Último acceso: 11 septiembre 2019].
- [Comisión Europea, 2014] Comisión Europea: Estrategias y objetivos climáticos. Disponible en: [https://ec.europa.eu/clima/policias/strategies/2030\\_es](https://ec.europa.eu/clima/policias/strategies/2030_es) [Último acceso: 11 septiembre 2019].
- [Sánchez, 2015] Sánchez M. (2015) Proyecto Renovagas: Proceso de generación de gas natural renovable. *Jornada PTEHPC*.
- [Van Leeuwen y Mulder] Van Leeuwen C., Mulder M. (2018) Power-to-gas in electricity markets dominated by renewables. *Applied Energy*, 232: 258-272.
- [García-García et al., 2016] García-García I., Izquierdo U., Barrio V. L., Arias P. L., and Cambra J.L. (2016) Power-to-gas: Storing surplus electrical energy. Study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support modification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 19587-19594.
- [Sabatier y Senderens, 1902] Sabatier P., Senderens J.B. (1902) New synthesis of methane. *Chem. Soc.*, 82: 333.
- [Sun y Simakov, 2017] Sun D., Simakov D.D.S. (2017) Thermal management of a Sabatier reactor for CO<sub>2</sub> conversion into CH<sub>4</sub>: Simulation-based análisis. *Journal of CO<sub>2</sub> utilization*, 21: 368-382.
- [Sun et al., 2017] Sun D., Khan F.M., Simakov D.S.A. (2017) Heat removal and catalyst deactivation in a Sabatier reactor for chemical fixation of CO<sub>2</sub>: Simulation-based análisis. *Chemical Engineering Journal*, 329: 165-177.
- [Currie, 2019] Currie R. (2019) Design and Simulation of a novel sabatier reactors for the thermocatalytic conversión of CO<sub>2</sub> into renewable natural gas. *University of Waterloo*.

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

[Tauer et al., 2019] Tauer G., Kern C., Jess A. (2019) Transient effects during Dynamic operation of a wall-cooled fixed-bed reactor for CO<sub>2</sub> methanation. *Chemical Engineering Technology*, 42: 1-10.

[Abelló et al., 2013] Abelló S., Berruenco C. and Montané D. (2013) High-loaded nickel-alumina catalyst for direct CO<sub>2</sub> hydrogenation into synthetic natural gas (SNG). *Fuel*, 113: 598-609.

[Danaci et al., 2016] Danaci S., Protasova L., Lefevere J., Bedel L., Guilet R. and Marty P. (2016) Efficient CO<sub>2</sub> methanation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated structured catalysts. *Catalysis Today*, 273: 234-243.

[Stangeland et al., 2017] Stangeland K., Kalai D., Li H., Yu Z. (2017) CO<sub>2</sub> methanation: the effect of catalysts and reaction conditions. *Energy procedia*, 105: 2022-2027.

[Esteban, 2017] Esteban I. (2017) Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del Sistema. *Escuela de Ingeniería y Arquitectura*.

[Stangeland et al., 2018] Stangeland K., Kalai D., Li H., Yu Z. (2018) Active and stable Ni based catalysts and processes for biogas upgrading: The effect of temperature and initial methane concentration on CO<sub>2</sub> methanation. *Applied Energy*, 227: 206-212.

[Angelidaki et al., 2018] Angelidaki I., Treu L., Tsapekos P., Luo G., Campanaro S., Wenzel H., Kougias P.G. (2018) Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. *Biotechnology Advances*, 36: 452-466.

[Sun et al., 2015] Sun Q., Li H., Yan J., Liu L., Yu Z., Yu X. (2015) Selection of appropriate biogas upgrading technology a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51: 521-532.

[Jürgensen et al., 2015] Jürgensen L., Ehimen E.A., Born J., Holm-Nielsen J.B. (2015) Dynamic biogas upgrading based on the Sabatier process: Thermodynamic and Dynamic process simulation. *Bioresource technology*, 178: 323-329.

[Pastor-Pérez et al., 2019] Pastor-Pérez L., Patel V., Le Saché E., Reina T.R. (2019) CO<sub>2</sub> methanation in the presence of methane: Catalysts design and effect of methane concentration in the reaction mixture. *Journal of the Energy Institute*.

[Stangeland et al B., 2017] Stangeland K., Kalai D., Li H., Yu Z. (2017) The effect of temperature and initial methane concentration on carbon dioxide methanation on Ni based catalysts. *Energy procedia*, 105: 2016-2021.

[Miguel et al., 2018] Miguel C.V., Mendes A., Madeira L.M. (2018) Intrinsic kinetics of CO<sub>2</sub> methanation over an industrial nickel-based catalyst. *Journal of CO<sub>2</sub> utilization*, 25: 128-136.

## 10 ANEXOS

### A. CALIBRACIÓN DE MEDIDORES

Se realizó la calibración de los medidores controladores de flujo másico con la finalidad de adicionar valores reales al sistema en condiciones estándar. Para el caso de medidores-controladores Brooks la salida a pantalla es mediante porcentaje y para los Alicat un valor de caudal másico en mL. Los resultados de las calibraciones se muestran en las Figuras A1 hasta A12.

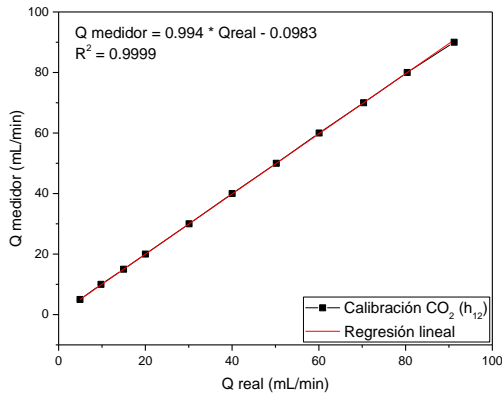


Figura A 1. Calibrado medidor  $CO_2$  ( $h_{12}$ )

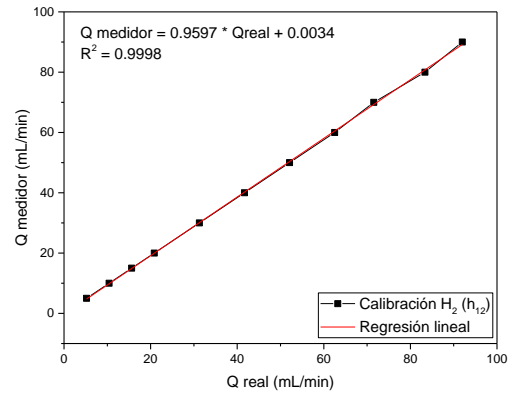


Figura A 2. Calibrado medidor  $H_2$  ( $h_{12}$ )

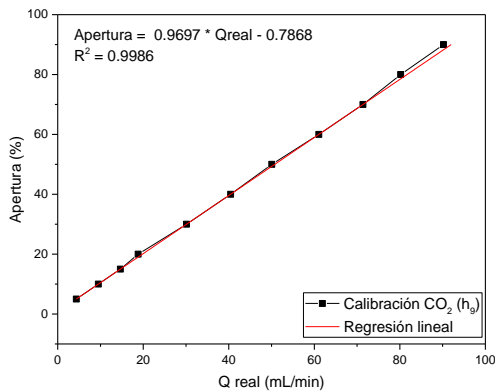


Figura A 3. Calibrado medidor  $CO_2$  ( $h_9$ )

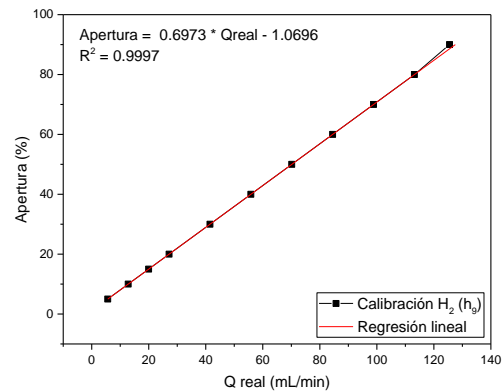


Figura A 4. Calibrado medidor  $H_2$  ( $h_9$ )

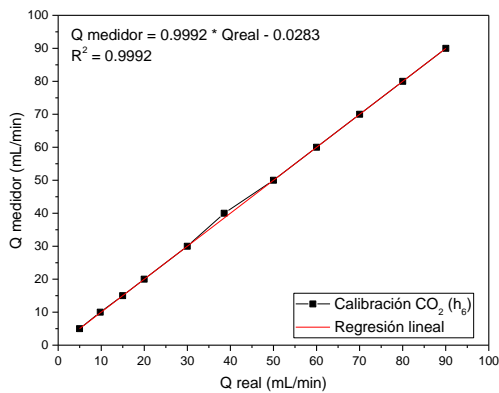


Figura A 5. Calibrado medidor  $CO_2$  ( $h_6$ )

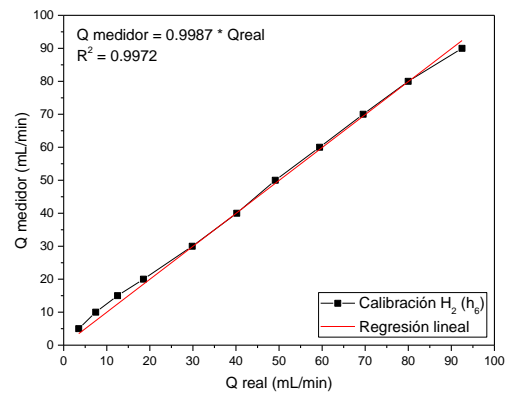


Figura A 6. Calibrado medidor  $H_2$  ( $h_6$ )

# Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

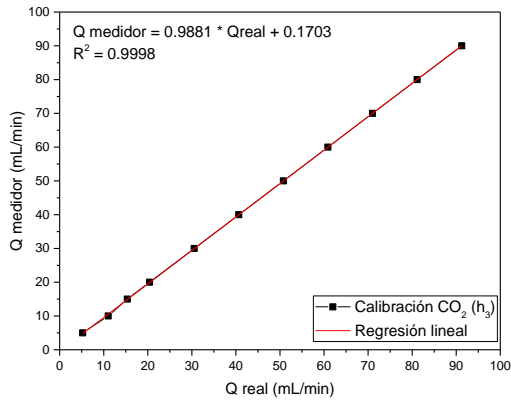


Figura A 7. Calibrado medidor CO<sub>2</sub> (h<sub>3</sub>)

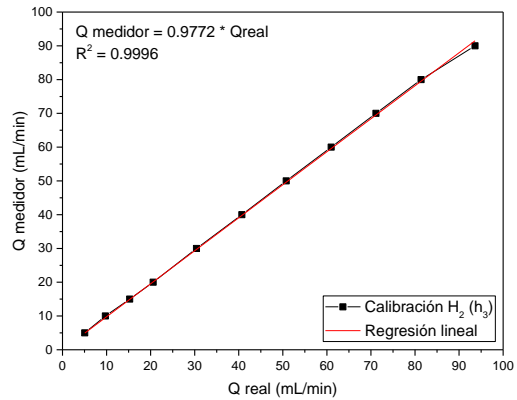


Figura A 8. Calibrado medidor H<sub>2</sub> (h<sub>3</sub>)

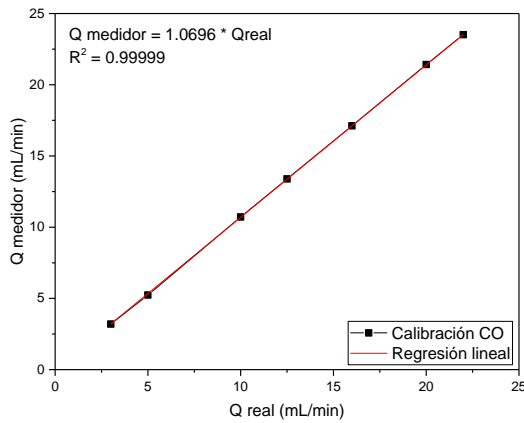


Figura A 9. Calibrado medidor CO

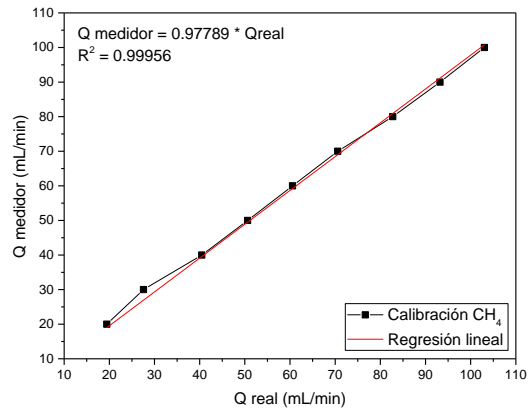


Figura A 10. Calibrado medidor CH<sub>4</sub>

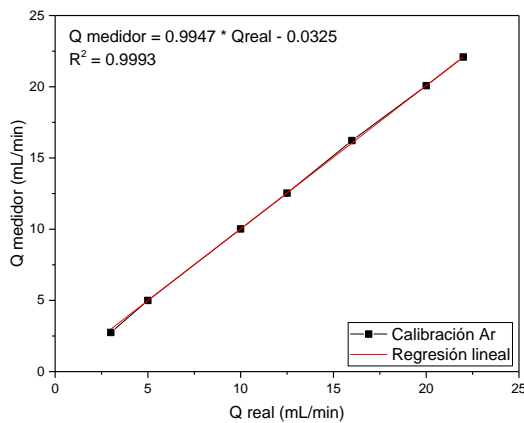


Figura A 11. Calibrado medidor Ar

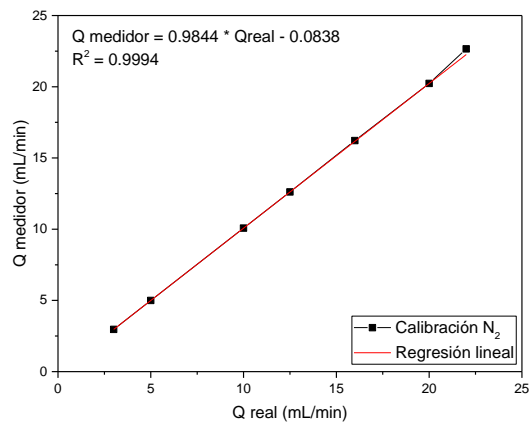


Figura A 12. Calibrado medidor N<sub>2</sub>

## B. PROGRAMACIÓN DEL HORNO

El horno se programa introduciendo los valores de la rampa deseada dependiendo del ensayo que se vaya a realizar. Se llevan a cabo dos tipos de ensayos, los cuales son activación y reacción llegándose a valores de 500 °C y 250-400 °C respectivamente.

En el caso de realizar la activación, inicialmente se eleva la temperatura hasta alcanzar los 300 °C a razón de 10 °C/min. Luego se mantiene dicha temperatura durante 10 minutos y

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

posteriormente se introduce una rampa de 5 °C/min hasta alcanzar los 500 °C. En este momento se mantiene la temperatura durante toda la activación.

En el caso de realizar la reacción, la temperatura se eleva hasta 400 °C para cada ensayo con una rampa de 5 °C/min. Dicha temperatura se mantiene durante 1h y posteriormente se reducen 25 °C para realizar el siguiente ensayo. Este proceso se repite hasta realizar el barrido completo de temperaturas.

### C. CALIBRACIÓN CROMATOGRÁFICA CONJUNTA

Al realizar la calibración cromatográfica de la manera convencional, es decir incrementando la concentración del gas a calibrar mientras se disminuía la del inerte, se obtuvieron rectas con regresión lineal cercana a 1.

Pero, al usar estos valores para obtener las concentraciones de los gases de salida tras reacción se vio que no se correspondían con los esperados. Esto se mostró en los balances dados los valores de error excesivamente altos.

El problema venía de que, al trabajar con altas proporciones de reactivos, en este caso del 90 %, en sistemas como el  $\mu\text{GC}$  existe una importante influencia en el factor de respuesta debido a la presencia de otros gases dentro de la mezcla. Este efecto se lo conoce como efecto matriz.

Para comprobar dicha influencia, se realizaron mediciones en las que además del gas a calibrar y el inerte, se adicionaron concentraciones constantes de los otros gases que se esperaba tener presentes en la corriente de salida. Con ello se obtuvo valores distintos a los obtenidos con la calibración convencional, y en valores altos el comportamiento en algunos casos se alejaba en gran medida de la linealidad. Además, también se vio que había variación en las áreas obtenidas de aquellos gases que se adicionaban en concentraciones constantes.

Tal como muestran las Figuras A13 y A14, se analiza la presencia de  $\text{CH}_4$  en la calibración del hidrógeno. Para ello, se mantiene constante siempre un porcentaje de  $\text{N}_2$  (5%) y  $\text{CO}_2$  (5%). Para cada calibración se adiciona un % constante de  $\text{CH}_4$  (0, 10, 20 y 30 %) y se calibra el  $\text{H}_2$  cambiando el Ar como diluyente.

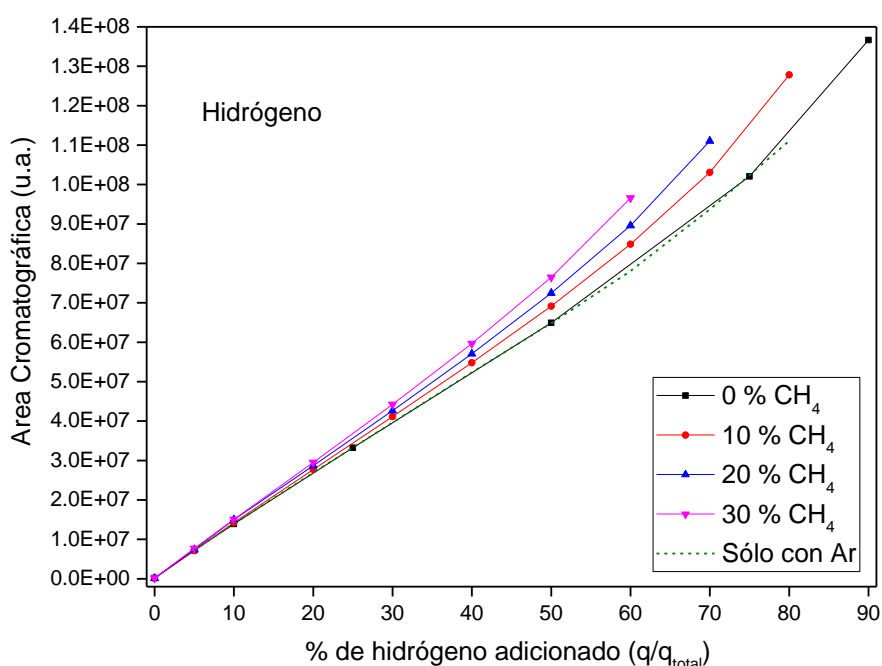


Figura A 13. Calibración de  $\text{H}_2$  en el cromatógrafo mediante mezclas de gases.



## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

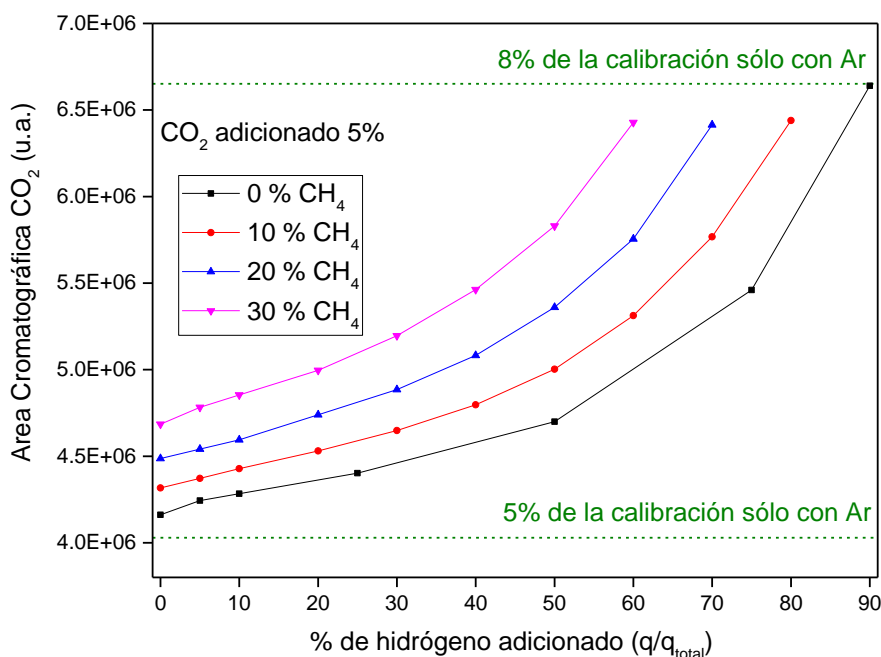


Figura A 14. Calibración de H<sub>2</sub> en el cromatógrafo mediante mezcla de gases reaccionantes. Comparación con la calibración introduciendo sólo Ar.

Observando la tendencia de la calibración, se constata la ausencia de linealidad al introducir mezclas de gases reaccionantes. Por ello, se decidió desarrollar una red neuronal a partir de la cual, introduciendo datos para su entrenamiento y aprendizaje, se pudiera obtener las concentraciones de los gases de manera que no implicara grandes errores en los balances atómicos.

### C.1. Redes neuronales

Se decidió entonces realizar calibraciones conjuntas mezclando todos los gases presentes en el proceso, es decir H<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>; dejando fuera de esta calibración al CO, por las limitaciones en modificar su concentración ya que solo se contaba con una botella de patrón de 10 %.

Se realizan calibraciones modificando 2 de los 5 gases, pero adicionando cada vez distintas proporciones constantes de los otros, dentro del intervalo de concentraciones que se espera obtener basándonos en equilibrios termodinámicos.

Con ello se obtienen para diferentes concentraciones adicionadas, una matriz en la que cada fila está conformada por 5 valores de concentraciones y 5 valores de áreas cromatográficas dependientes entre sí. Esto nos permitió obtener una malla de entrada lo suficientemente fiable para introducirla en una red neuronal, mediante un programa generado usando Python.

La red estará formada por una serie de neuronas enlazadas entre sí en las que se realizan múltiples comparaciones entre los datos de partida, con el propósito de obtener cada vez mejores predicciones de los resultados. Esto se conoce como aprendizaje, por lo que mientras mayor cantidad de datos pueda ver, más posibilidades de mejora hacia los resultados esperados tendrá. Otro factor importante es el dimensionamiento de la red, basado en la cantidad de neuronas necesarias para resolver una u otra red.

Una vez que se obtiene un resultado dentro del error mínimo establecido, se obtiene un modelo, por lo que, al indicar los valores de áreas cromatográficas para los 5 gases, nos dará como resultado las concentraciones respectivas.

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Este modelo es el que se utilizó para obtener todos los valores de concentraciones a partir de las áreas cromatográficas de cada uno de los experimentos mostrados en esta memoria.

### D. PUESTA EN MARCHA DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

La puesta en marcha del sistema experimental se planificó con el objetivo de realizar un ensayo de activación y posteriormente los ensayos necesarios de reacción. En caso de tener que sustituir el sólido se volvería a realizar la activación, sino se continúa realizando ensayos de reacción.

Inicialmente, se enciende la campana extractora, el método del cromatógrafo y los medidores alimentadores de gases. Se introduce Argón a la par que se enciende el horno para alcanzar la temperatura del ensayo de reacción. Posteriormente se enciende el módulo *Peltier* y la resistencia que calorífuga la salida del reactor.

Una vez alcanzada la temperatura del ensayo, y dependiendo del tipo de ensayo, se introducen los gases reactantes. Para el caso de la alimentación convencional se introduce la cantidad de Argón del ensayo, y el resto de la mezcla reaccionante con el patrón interno se están mandando a calle. Se ajusta las presiones de ambas líneas y entonces se conmuta la línea con la mezcla reaccionante. En ese momento comienza el ensayo de reacción. Posteriormente, se modifica la temperatura del horno para realizar el barrido de todas las temperaturas del ensayo.

Por otro lado, para el caso de la alimentación politrópica se realiza de otro modo. En caso de distribuir  $H_2$ , se introduce la cantidad de Argón del ensayo y las cantidades de  $H_2$  por las corrientes laterales. Posteriormente, y tras haber igualado las presiones de ambas líneas, se introduce la mezcla reaccionante. Para el caso de distribuir  $CO_2$ , se realiza simultáneamente la introducción de la mezcla reaccionante y las alimentaciones laterales dado que el  $CO_2$  actúa como oxidante del sólido.

### E. CÁLCULOS PREPARACIÓN CATALIZADOR

En este apartado se muestra los cálculos llevados a cabo en la preparación del catalizador de níquel. Se toma como peso total de catalizador 100 gramos.

En primer lugar, se calcula la cantidad de níquel que hay en 1 gramo del compuesto  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  mediante los pesos moleculares (Ec. A1). A continuación, se calcula la cantidad necesaria de dicho compuesto para obtener el porcentaje de níquel deseado (Ec. A2). En este caso son 10 gramos de níquel, siendo los 90 gramos restantes del soporte  $Al_2O_3$ .

$$\text{Ec. A1} \quad \text{Fracción Ni} = \frac{Pm \text{ Ni}}{Pm \text{ Precursor}} = 0.2018 \quad \text{Unidades} = \frac{\frac{g}{mol} \text{ Niquel}}{\frac{g}{mol} \text{ Precursor}}$$

$$\begin{array}{l} \text{Ec. A2} \quad 1 \text{ g precursor} \rightarrow 0.2018 \text{ g Níquel} \\ \quad \quad x \text{ g precursor} \rightarrow 10 \text{ g Níquel} \\ \quad \quad x = 49.5447 \text{ g del precursor} \end{array}$$

### F. MÉTODO DE PREPARACIÓN CATALIZADOR

El método por el cual se preparó el catalizador de níquel se denomina impregnación en humedad incipiente. En primer lugar, se estimó la cantidad de disolvente (en este caso agua) que es capaz de absorber 1 gramo de soporte (en este caso alúmina) sin observar disolvente excedente. Por ello, se introdujo dicha cantidad en una balanza de precisión llegando a medir 0,942 g de  $H_2O$  absorbida. A partir de dicho valor se calculó la cantidad necesaria de disolvente para 90 gramos de soporte obteniendo un valor de 84,78 g de  $H_2O$ . Por lo tanto, se añadió dicho volumen a la cantidad de precursor calculada en el Anexo E para cada catalizador.

## **Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético**

Se continuó esparciendo los 90 gramos de soporte sobre un recipiente de vidrio de fondo plano. Seguidamente el soporte es impregnado a temperatura ambiente con las disoluciones de los precursores de manera homogénea en sobre la superficie del soporte.

Posteriormente, se procede al secado introduciéndose en la estufa durante 12 horas a una temperatura de 120 °C. Luego se calcina en la mufla durante 8 horas a 500 °C con una rampa de 1 °C/min. Una vez acabado se deja enfriar. Finalmente, se tamiza el catalizador con la finalidad de obtener el tamaño de partícula deseado.

### **G. EXPLICACIÓN DETALLADA DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

#### **G.1. BET**

En el estudio de la caracterización de sólidos es muy importante conocer el valor de la superficie específica. Su medida se ha realizado mediante el método BET (acrónimo derivado por los nombres de sus autores Brunauer-Emmett-Teller) en un equipo cuya marca es Micromeritics modelo ASAP 2020. La temperatura de medida es la correspondiente a la condensación del nitrógeno gas a presión atmosférica (-196,15 °C).

Se programa el intervalo de presiones para el caso del sólido utilizado y se obtienen las isotermas de adsorción de nitrógeno líquido, que permitirán obtener el valor de superficie específica.

#### **G.2. XRD**

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva que proporciona información sobre la estructura cristalina del sólido. Este análisis se basa en bombardear el sólido con un haz de rayos X dispersos mediante ángulos de ataque, obteniendo así un diagrama de difracción que es característico de cada compuesto cristalino. De esta manera, se puede comparar con un patrón del compuesto en cuestión para determinar así la composición química del sólido analizado. Este método es posible gracias a que los rayos X poseen unas longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos. Dado esto, y conociendo la intensidad y dirección que sufre el haz tras atravesar el sólido permite conocer la estructura del cristal.

Las medidas han sido realizadas en un difractómetro Rigaku/Max System, provisto de un ánodo rotatorio de cobre. Se ha empleado un monocromador de grafito a fin de seleccionar la radiación  $\text{CuK}\alpha$  del ánodo  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ . Las condiciones de toma de datos fueron un paso de 0,03 grados y un rango de barrido ( $2\theta$ ) desde 10 a 85 grados.

#### **G.3. XRF**

La espectrometría de fluorescencia es una técnica no destructiva que consiste en analizar la radiación X característica generada por una muestra al ser ésta irradiada con rayos X. El equipo es un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos X de Thermo Electrón serie ARL modelo ADVANT XP. Tubo de rayos X de Rodio (Rh) y se ha utilizado el programa UNIQANT para análisis semicuantitativo sin patrones (análisis secuencial desde el Mg al U). En este caso, se busca conocer la cantidad exacta de níquel y rutenio que contiene el sólido analizado. Con esto se coteja que el valor mostrado por el ensayo es muy próximo al calculado previamente.

#### **G.4. TPR**

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR) permite estudiar la reducibilidad de una muestra.

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Se dispone de un reactor de cuarzo de 6 mm de diámetro interno donde se deposita la muestra analizar siendo ésta soportada por lana de vidrio previamente prensada. También se utiliza un horno cuya resistencia interna es de 1000 W pudiendo alcanzar los 1200 °C.

Antes y después de entrar en contacto con la muestra, los gases de reacción y dilución se hacen pasar a través de lechos que contienen sustancias desoxidantes y deshidratantes. El fin es el de retirar de las mismas sustancias que pudieran dañar el filamento del TCD o interferir con la señal de salida.

La rampa de calentamiento utilizada es de 5 °C/min y la corriente reductora es una mezcla de nitrógeno e hidrógeno, con un flujo total de 100 NmL/min y una presión parcial de H<sub>2</sub> de 0,05 bar (P=1 bar).

### H. MAPAS DE TEMPERATURAS COMPLETOS: ALIMENTACIÓN ÚNICA

A continuación, se muestran los mapas de temperaturas correspondientes a la configuración de alimentación única. En ellos se puede ver la influencia de la ratio H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y la temperatura en el perfil del lecho.

La leyenda utilizada para el mapeo de temperaturas se muestra a continuación:

Tabla A 1. Leyenda mapeo de temperaturas ensayos configuración convencional.

$\Delta T$ NEGATIVO	$\Delta T$ POSITIVO
10 > $\Delta T$ > 1,5	10 > $\Delta T$ > 1,5
20 > $\Delta T$ > 10	20 > $\Delta T$ > 10
$\Delta T$ > 20	$\Delta T$ > 20

Tabla A 2. Mapa de temperatura configuración convencional para la ratio 2:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

$\Delta T = T_i - T_{\text{SETPOINT}}$	2:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> CONVENCIONAL						
H lecho (cm) / T <sup>a</sup> (°C)	400	375	350	325	300	275	250
12	-23.2	-32.3	-34	-32.4	-28.9	-25.5	-22.4
9	21.8	14.6	8.2	4.2	2.4	1.7	1.4
6	-1.4	-1.2	-0.9	-1.2	-1.2	-1.1	-1.1
3	-17.9	-18	-15.9	-13.8	-11.8	-10.3	-9.3
1	-37.7	-36.9	-33.3	-29.1	-25.1	-22.1	-19.7

Tabla A 3. Mapa de temperatura configuración convencional para la ratio 3:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

$\Delta T = T_i - T_{\text{SETPOINT}}$	3:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> CONVENCIONAL						
H lecho (cm) / T <sup>a</sup> (°C)	400	375	350	325	300	275	250
12	-27.1	-37	-48.9	-47.8	-41.9	-36.8	-32.6
9	30.7	32.6	13.3	0.7	-2.3	-3.1	-3.1
6	-1.3	-1.1	-1.1	-1.2	-1.3	-1.4	-1.2
3	-11.8	-13.4	-13.9	-9.7	-6.9	-5.2	-4.3
1	-22.8	-25.2	-26.9	-21	-15.7	-12.1	-9.6

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Tabla A 4. Mapa de temperatura configuración convencional para la ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

$\Delta T = T_i - T_{\text{SETPOINT}}$	4:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> CONVENCIONAL						
H lecho (cm) / T <sup>a</sup> (°C)	400	375	350	325	300	275	250
12	-13.6	-25.1	-31.5	-29.8	-26.4	-22.9	-20
9	21.8	19.5	9.7	5.1	3.1	2.5	1.9
6	-1.2	-1.1	-1.1	-1.1	-1.3	-1.2	-1.3
3	-15.3	-17.2	-16.1	-13.2	-11	-10.5	-9.9
1	-34.8	-37.4	-35.9	-31.1	-26.8	-23.5	-21

Tabla A 5. Mapa de temperatura configuración convencional para la ratio 5:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

$\Delta T = T_i - T_{\text{SETPOINT}}$	5:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> CONVENCIONAL						
H lecho (cm) / T <sup>a</sup> (°C)	400	375	350	325	300	275	250
12	-24.2	-32.5	-45.9	-45.8	-40.3	-35.3	-31.7
9	28.2	31.6	16.1	1.8	-1.7	-2.6	-2.9
6	-1.4	-1.1	-1.2	-1.3	-1.4	-1.3	-1.4
3	-11.5	-12.6	-13.7	-9.8	-7.1	-5.4	-4.6
1	-22.8	-24.1	-26.4	-21.2	-15.8	-12.3	-10.2

Tabla A 6. Mapa de temperatura configuración convencional para la ratio 6:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

$\Delta T = T_i - T_{\text{SETPOINT}}$	6:1 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> CONVENCIONAL						
H lecho (cm) / T <sup>a</sup> (°C)	400	375	350	325	300	275	250
12	-14	-28.2	-34	-31.7	-27.9	-24	-20.7
9	18.9	15.5	6.2	2.7	1.6	1.5	1.4
6	-1.4	-1	-0.9	-1	-1.2	-1.2	-1.4
3	-14.6	-16.5	-14.9	-12.3	-10.7	-9.2	-9.8
1	-33.6	-36.5	-34.6	-29.8	-25.9	-22.9	-20.7

# Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

## I. CONVERSIÓN DE REACTANTES: ALIMENTACIÓN DISTRIBUIDA H<sub>2</sub>

A continuación, se muestran las conversiones de reactantes para las distintas alimentación distribuida de H<sub>2</sub>.

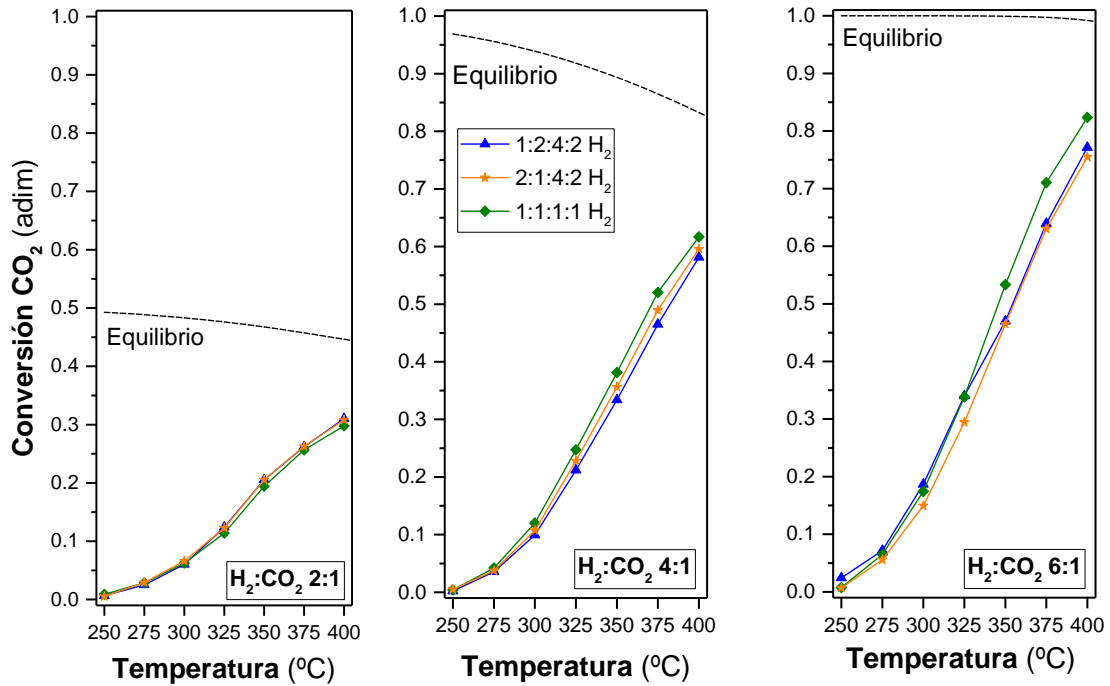


Figura A 15. Conversión de CO<sub>2</sub> de las distribuciones de H<sub>2</sub> para todas las ratios H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

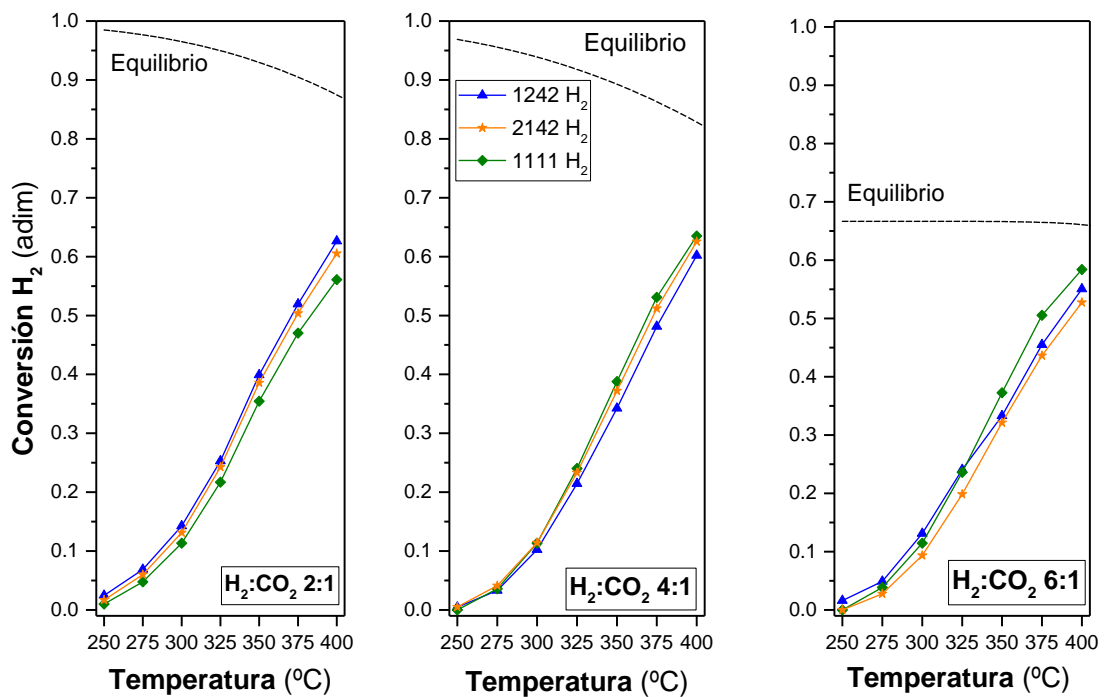


Figura A 16. Conversión de H<sub>2</sub> de las distribuciones de H<sub>2</sub> para todas las ratios H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

# Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

## J. MAPAS DE TEMPERATURAS COMPLETOS: ALIMENTACIÓN DISTRIBUIDA H<sub>2</sub>

A continuación, se muestran los mapas de temperaturas correspondientes a la configuración de alimentación distribuida H<sub>2</sub>. En ellos se puede ver la influencia de la ratio H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y la temperatura en el perfil del lecho.

Tabla A 7. Mapa de temperatura configuración politrópica para todas las ratios de la distribución 1:2:4:2 H<sub>2</sub>.

Leyenda		POLITRÓPICO 1242 H <sub>2</sub>																				
$\Delta T = T_f - T_{SETPOINT}$																						
$\Delta T$ NEGATIVO		Temperatura (°C)																				
10 > $\Delta T$ > 1,5		400			375			350			325			300			275			250		
20 > $\Delta T$ > 10		H lecho (cm) / Ratio																				
$\Delta T > 20$		12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
$\Delta T$ POSITIVO		9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	
10 > $\Delta T$ > 1,5		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
20 > $\Delta T$ > 10		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
$\Delta T > 20$		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		-50.1	-46	-43.2	-45.4	-41.7	-39.6	-39.7	-36.5	-35.7	-34	-31.6	-30.8	-28.6	-27.1	-25.9	-24.8	-22.6	-22	-20.8	-19.3	-18.6
		-6.4	-3.4	-1	-5.9	-2.6	-0.5	-3.9	-1.1	-0.2	-2	0	0.8	-0.5	0.9	1.5	0.5	1.6	2	1.3	2	1.9
		-1.2	-1.3	-1.2	-1.3	-1	-1	-1.1	-0.8	-1.1	-1.2	-1	-0.9	-1.5	-1.2	-1.2	-1.4	-1.2	-1.2	-1.1	-1	-1.5
		-8.3	-10.7	-12.5	-8.3	-10.2	-11.6	-8.5	-10.4	-11.6	-8.9	-10.1	-10.5	-9.2	-9.6	-9.9	-8.7	-9	-9.3	-8.7	-8.3	-9.6
		-34.1	-37.8	-39.4	-30.8	-33.9	-35.4	-28.3	-31.1	-32.2	-26.4	-28.3	-28.4	-24.5	-25.2	-25.6	-22	-22.7	-22.8	-19.7	-19.7	-20.8

Tabla A 8. Mapa de temperatura configuración politrópica para todas las ratios de la distribución 2:1:4:2 H<sub>2</sub>.

Leyenda		POLITRÓPICO 2142 H <sub>2</sub>																				
$\Delta T = T_f - T_{SETPOINT}$																						
$\Delta T$ NEGATIVO		Temperatura (°C)																				
10 > $\Delta T$ > 1,5		400			375			350			325			300			275			250		
20 > $\Delta T$ > 10		H lecho (cm) / Ratio																				
$\Delta T > 20$		12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
$\Delta T$ POSITIVO		9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	
10 > $\Delta T$ > 1,5		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
20 > $\Delta T$ > 10		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
$\Delta T > 20$		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		-40.7	-40.9	-35.3	-37.6	-38.1	-33.5	-34.1	-35.3	-31	-29.9	-30.7	-28.5	-25.7	-26.5	-23.7	-21.9	-22.6	-20.4	-18.6	-19.5	-17.5
		-1.2	-1.9	1	-0.9	-0.3	2.7	0	2.3	3.2	0.9	1.1	2.6	1.7	1.6	2.9	2.2	2	2.9	2.4	1.9	2.7
		-1.4	-1.4	-1.2	-1.3	-1.2	-1.1	-1.8	-1.1	-1	-1.3	-1.2	-1.3	-1.4	-1.4	-1.5	-1.3	-1.2	-1.3	-1.4	-1.6	-1.2
		-7	-8.2	-9.5	-7.6	-8.5	-10.1	-9	-9.5	-10.9	-9.6	-10	-11	-9.7	-9.7	-10.8	-9.2	-9.3	-9.9	-9.7	-9.9	-9.9
		-33.7	-34	-35	-30.8	-31.4	-32.9	-29.3	-29.4	-31.1	-27.4	-27.9	-28.5	-25.8	-25.5	-26.7	-23.6	-23	-24	-21.6	-21.6	-21.8

Tabla A 9. Mapa de temperatura configuración politrópica para todas las ratios de la distribución 1:1:1:1 H<sub>2</sub>.

Leyenda		POLITRÓPICO 1111 H <sub>2</sub>																				
$\Delta T = T_f - T_{SETPOINT}$																						
$\Delta T$ NEGATIVO		Temperatura (°C)																				
10 > $\Delta T$ > 1,5		400			375			350			325			300			275			250		
20 > $\Delta T$ > 10		H lecho (cm) / Ratio																				
$\Delta T > 20$		12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
$\Delta T$ POSITIVO		9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	
10 > $\Delta T$ > 1,5		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
20 > $\Delta T$ > 10		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
$\Delta T > 20$		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		-34.3	-34.4	-32.3	-34.4	-34.4	-32.6	-31.9	-31.9	-32	-28.5	-28.5	-29.2	-24.6	-24.6	-25.2	-21.1	-21.1	-21.5	-18.5	-18.5	-18.6
		4.8	4.8	5.5	4.1	4.1	5.4	3.5	3.5	3.7	2.9	2.9	2.7	2.7	2.7	2.5	2.9	2.9	2.5	-17.6	2.4	2.4
		-1.3	-1.2	-1.3	-1.1	-1.1	-1	-0.8	-0.9	-1.1	-1.2	-1.1	-1.2	-1.3	-1.3	-1.3	-1	-1	-1.2	-1.3	-1.3	-1.3
		-13.4	-13.4	-13.4	-13.3	-13.3	-13.3	-12.7	-12.8	-13	-11.9	-11.8	-12.3	-10.5	-10.5	-10.8	-9.2	-9.9	-10.1	-10	-10	-9.9
		-35.7	-35.5	-34.8	-34.2	-34.2	-33.9	-32.4	-32.4	-32.1	-29.6	-29.6	-29.8	-26.5	-26.5	-26	-23.2	-23.2	-23.2	-21.1	-21.1	-20.9

## K. CONVERSIÓN DE REACTANTES: ALIMENTACIÓN DISTRIBUIDA CO<sub>2</sub>

A continuación, se muestran las conversiones de reactantes para las distintas alimentación distribuida de CO<sub>2</sub>.

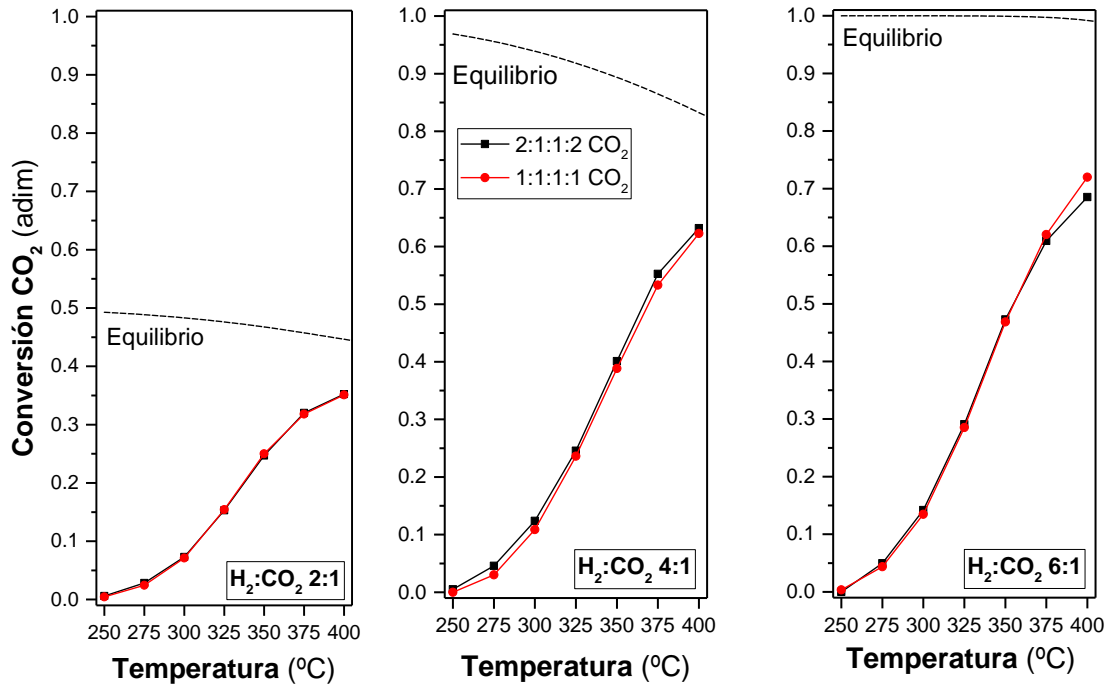


Figura A 17. Conversión de CO<sub>2</sub> de las distribuciones de CO<sub>2</sub> para todas las ratios H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

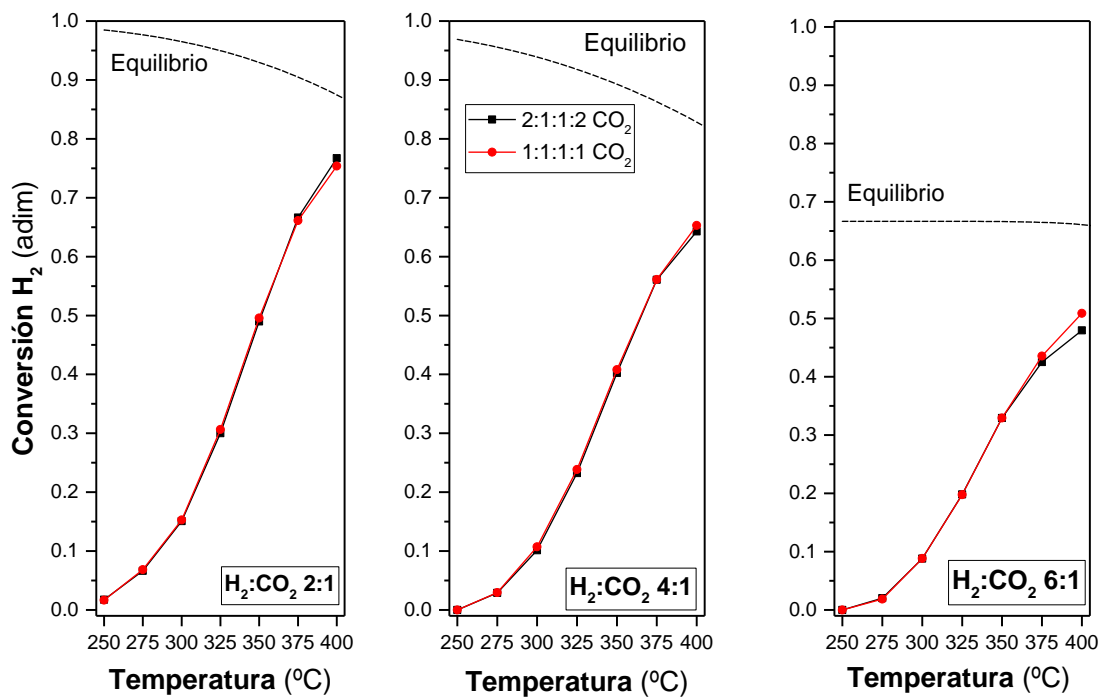


Figura A 18. Conversión de H<sub>2</sub> de las distribuciones de H<sub>2</sub> para todas las ratios H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.



# Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

## L. MAPAS DE TEMPERATURAS COMPLETOS: ALIMENTACIÓN DISTRIBUIDA CO<sub>2</sub>

A continuación, se muestran los mapas de temperaturas correspondientes a la configuración de alimentación distribuida CO<sub>2</sub>. En ellos se puede ver la influencia de la ratio H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y la temperatura en el perfil del lecho.

Tabla A 10. Mapa de temperatura configuración politrópica para todas las ratios de la distribución 2:1:1:2 CO<sub>2</sub>.

Leyenda		POLITRÓPICO 2112 CO <sub>2</sub>																				
ΔT NEGATIVO	ΔT = T <sub>i</sub> -T <sub>SETPOINT</sub>	Temperatura (°C)																				
10 > ΔT > 1,5	H lecho (cm) / Ratio	400			375			350			325			300			275			250		
20 > ΔT > 10		2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1
ΔT > 20	12	-23.2	-27.6	-28	-30.1	-30.9	-30.1	-31.6	-32.3	-30.9	-29	-29.4	-28.7	-25.4	-25.2	-24.8	-21.8	-21.4	-21.5	-19.1	-19	-18.5
ΔT POSITIVO	9	12.7	5.3	2.9	10.8	7.5	4.3	6	4.6	3.9	3.4	2.8	2.5	2.3	2.3	2.2	2.2	2.5	2	1.7	2.3	2.2
10 > ΔT > 1,5	6	-1.5	-1.2	-1.4	-1.6	-1	-1.6	-1.5	-1.2	-1.5	-1.7	-1.3	-1.7	-1.9	-1.5	-1.7	-1.7	-1.3	-1.8	-2	-1.2	-1.6
20 > ΔT > 10	3	-16	-13.6	-11.5	-16.5	-13.7	-12.6	-15.1	-13.5	-13	-13.1	-12.2	-12.2	-11.5	-10.9	-11	-10.1	-10	-10.4	-10.5	-9.6	-10.2
ΔT > 20	1	-38.7	-36.9	-33.6	-38.4	-35.9	-33.9	-35.6	-34.2	-33.2	-31.4	-30.3	-30.5	-27.7	-27.2	-27.4	-24.5	-24.3	-24.9	-22.4	-21.5	-22.2

Tabla A 11. Mapa de temperatura configuración politrópica para todas las ratios de la distribución 1:1:1:1 CO<sub>2</sub>.

Leyenda		POLITRÓPICO 1111 CO <sub>2</sub>																				
ΔT NEGATIVO	ΔT = T <sub>i</sub> -T <sub>SETPOINT</sub>	Temperatura (°C)																				
10 > ΔT > 1,5	H lecho (cm) / Ratio	400			375			350			325			300			275			250		
20 > ΔT > 10		2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1
ΔT > 20	12	-29.9	-35.5	-35.4	-33.4	-35.9	-34.9	-33.6	-35	-33.1	-31	-31.5	-29.7	-27.3	-26.9	-25.8	-23.4	-23.4	-21.8	-20.1	-20	-18.6
ΔT POSITIVO	9	7.9	1.6	-2.6	8.6	3.3	-0.5	5.3	3.1	1.4	2.9	1.8	1.6	1.7	1.6	1.6	1.7	1.6	1.9	1.8	1.7	2
10 > ΔT > 1,5	6	-1.5	-1.3	-1.4	-1.4	-1.2	-1.2	3.1	-1.2	-1.2	-1.2	-2.4	-1.2	-1.5	-1.5	-1.3	-1.5	-1.5	-1.3	-1.3	-1.4	-1.4
20 > ΔT > 10	3	-15.7	-14.1	-11.9	-15.8	-14	-11.8	-14.7	-13.5	-11.7	-12.3	-12	-11.1	-10.7	-10.7	-10	-10.1	-9.9	-9.4	-9.5	-9.7	-9.7
ΔT > 20	1	-37.2	-39.5	-36.2	-36.7	-37.2	-34.4	-34.3	-34.3	-32.1	-29.9	-30.4	-28.9	-25.9	-26.7	-25.7	-23.4	-23.7	-23.2	-20.8	-21.3	-21.3

## M. CONVERSIÓN CO<sub>2</sub> TODAS DISTRIBUCIONES

Evolución de la conversión de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura y ratio con las distintas alimentaciones distribuidas.

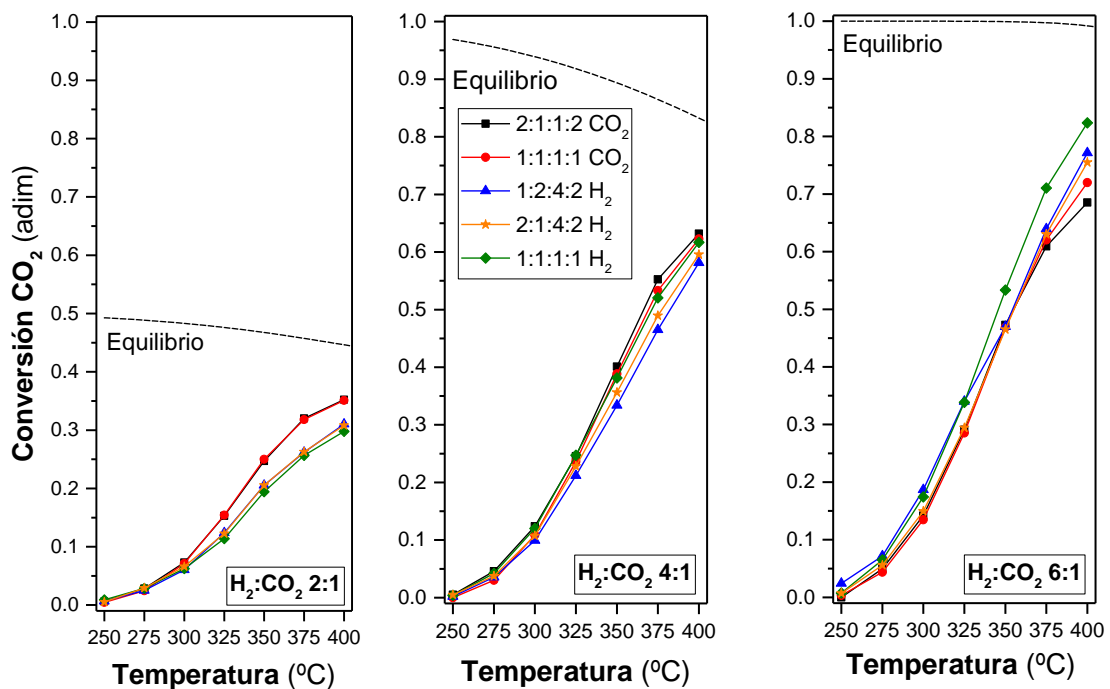


Figura A 19. Conversión de CO<sub>2</sub> de las distribuciones politrópicas para todas las ratios H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> estudiadas.

## N. RENDIMIENTO A CH<sub>4</sub> PARA LAS CONFIGURACIONES CON ALIMENTACIÓN DE BIOGÁS

A continuación, se muestra la Figura correspondiente a los rendimientos a CH<sub>4</sub> obtenidos para las configuraciones “convencional” y “politrópica” alimentando biogás.

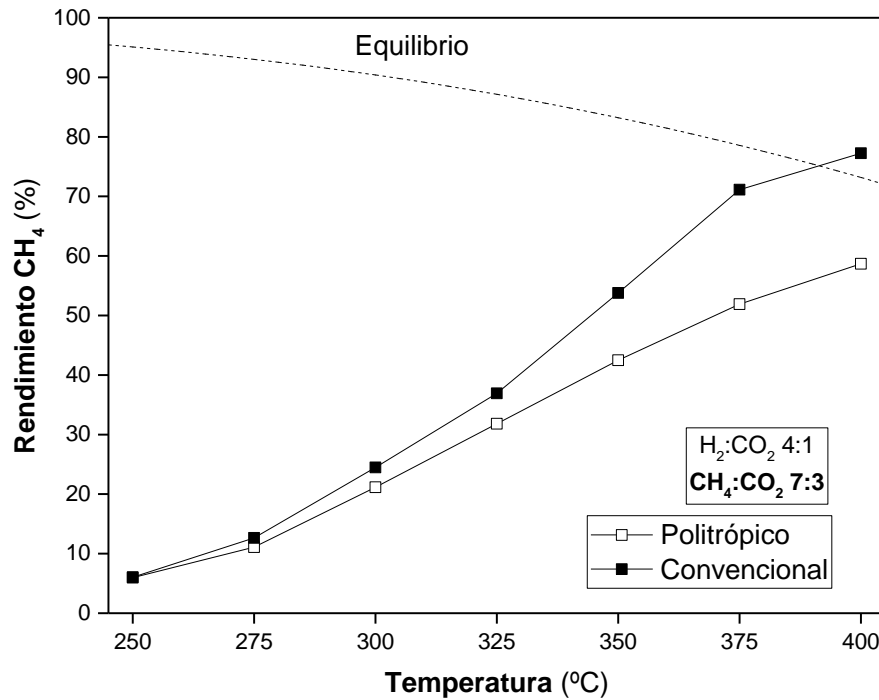


Figura A 20. Rendimientos a CH<sub>4</sub> para las configuraciones convencional y politrópica alimentando biogás.

## O. MAPAS DE TEMPERATURAS COMPLETOS: ALIMENTACIÓN BIOGÁS

A continuación, se muestran los mapas de temperaturas correspondientes a la configuración de reactor “convencional” y “politrópica” alimentando biogás. En ellos se puede ver la influencia de la temperatura para la ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y 7:3 CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> en el perfil del lecho.

Tabla A 12. Mapa de temperatura para la configuración convencional alimentando biogás.

Leyenda	$\Delta T = T_i - T_{SETPOINT}$	Convencional alimentando Biogás							
$\Delta T$ NEGATIVO	H lecho (cm) / Temperatura (°C)	400	375	350	325	300	275	250	
10 > $\Delta T$ > 1,5	12	-26	-31.8	-34.8	-32.4	-28.6	-24.9	-21.7	
20 > $\Delta T$ > 10	9	14.1	11.1	5.1	2.3	1.5	1.4	1.2	
$\Delta T > 20$	6	-1.1	-1	-1.1	-1.1	-1.2	-1.1	-1.2	
$\Delta T$ POSITIVO	3	-14.6	-14.9	-14	-11.9	-10.3	-9.2	-9.4	
10 > $\Delta T$ > 1,5	1	-35.2	-34.8	-33.1	-29.3	-300	-22.8	-20.5	
20 > $\Delta T$ > 10									
$\Delta T > 20$									

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Tabla A 13. Mapa de temperatura para la configuración convencional alimentando biogás.

Leyenda	$\Delta T = T_i - T_{SETPOINT}$	Politrópico alimentando Biogás						
$\Delta T$ NEGATIVO	H lecho (cm) / Temperatura (°C)	400	375	350	325	300	275	250
$10 > \Delta T > 1,5$								
$20 > \Delta T > 10$								
$\Delta T > 20$	12	-40.5	-38.8	-35.7	-32.6	-28.2	-24	-20.7
$\Delta T$ POSITIVO	9	-0.8	-0.6	-0.4	-0.3	0.5	1.2	1.4
$10 > \Delta T > 1,5$	6	-1.3	-1	-0.8	-1.1	-1.1	-1.1	-1.2
$20 > \Delta T > 10$	3	-9.8	-10	-10.1	-9.9	-9.3	-8.8	-9.5
$\Delta T > 20$	1	-28.7	-28.5	-27.8	-26	-23.7	-22.1	-20.4

## P. MAPAS DE TEMPERATURAS COMPLETOS: COMPARACIÓN ALIMENTACIÓN ÚNICA Y DISTRIBUIDA

A continuación, se muestran los mapas de temperaturas correspondientes a la comparación entre la configuración “convencional” (alimentación única) y “politrópica” (alimentación distribuida reactantes). En ellos se puede ver la influencia de la temperatura para las ratio  $H_2:CO_2$  estudiadas y dependiendo el tipo de distribución adoptada.

La leyenda utilizada para el mapeo de temperaturas se muestra a continuación:

Tabla A 14. Leyenda para el mapeo de temperaturas en las comparaciones entre configuraciones politrópicas y la configuración convencional.

Leyenda
$T^a$ Politrópico > Convencional
$T^a$ Politrópico = Convencional
$T^a$ Politrópico < Convencional

Hay que indicar que, si la diferencia no es mayor a 1, se toma que las dos temperaturas son iguales.

A continuación se muestran las Tablas A 15 hasta A 18 correspondientes a la ratio 2:1  $H_2:CO_2$ .

Tabla A 15. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de  $H_2$  y la configuración convencional. Ratio 2:1  $H_2:CO_2$  y temperaturas desde 400 hasta 325 °C.

$T^a$ reactor (°C)	400			375			350			325		
H lecho (cm) / Distribución	1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2
12	-11.1	-26.9	-17.5	-2.1	-13.1	-5.3	2.1	-5.7	-0.1	3.9	-1.6	2.5
9	-17	-28.2	-23	-10.5	-20.5	-15.5	-4.7	-12.1	-8.2	-1.3	-6.2	-3.3
6	0.1	0.2	0	0.1	-0.1	-0.1	0.1	-0.2	-0.9	0	0	-0.1
3	4.5	9.6	10.9	4.7	9.7	10.4	3.2	7.4	6.9	1.9	4.9	4.2
1	2	3.6	4	2.7	6.1	6.1	0.9	5	4	-0.5	2.7	1.7

Tabla A 16. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de  $H_2$  y la configuración convencional. Ratio 2:1  $H_2:CO_2$  y temperaturas desde 300 hasta 250 °C.

$T^a$ reactor (°C)	300			275			250		
H lecho (cm) / Distribución	1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2
12	4.3	0.3	3.2	4.4	0.7	3.6	3.9	1.6	3.8
9	0.3	-2.9	-0.7	1.2	-1.2	0.5	-1.9	-0.1	1
6	-0.1	-0.3	-0.2	0.1	-0.3	-0.2	-0.2	0	-0.3
3	1.3	2.6	2.1	1.1	1.6	1.1	-0.7	0.6	-0.4
1	-1.4	0.6	-0.7	-1.1	0.1	-1.5	-1.4	0	-1.9

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Tabla A 17. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de CO<sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 2:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y temperaturas desde 400 hasta 325 °C.

T <sup>a</sup> reactor ( °C )		400		375		350		325	
H lecho (cm) / Distribución		1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2
12		-6.7	0	-1.1	2.2	0.4	2.4	1.4	3.4
9		-13.9	-9.1	-6	-3.8	-2.9	-2.2	-1.3	-0.8
6		-0.1	-0.1	-0.2	-0.4	4	-0.6	0	-0.5
3		2.2	1.9	2.2	1.5	1.2	0.8	1.5	0.7
1		0.5	-1	0.2	-1.5	-1	-2.3	-0.8	-2.3

Tabla A 18. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de CO<sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 2:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y temperaturas desde 300 hasta 250 °C.

T <sup>a</sup> reactor ( °C )		300		275		250	
H lecho (cm) / Distribución		1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2
12		1.6	3.5	2.1	3.7	2.3	3.3
9		-0.7	-0.1	0	0.5	0.4	0.3
6		-0.3	-0.7	-0.4	-0.6	-0.2	-0.9
3		1.1	0.3	0.2	0.2	-0.2	-1.2
1		-0.8	-2.6	-1.3	-2.4	-1.1	-2.7

A continuación se muestran las Tablas A 19 hasta A 22 correspondientes a la ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

Tabla A 19. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de H<sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y temperaturas desde 400 hasta 325 °C.

T <sup>a</sup> reactor ( °C )		400			375			350			325		
H lecho (cm) / Distribución		1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2
12		-20.8	-32.4	-27.3	-9.3	-16.6	-13	-0.4	-5	-3.8	1.3	-1.8	-0.9
9		-17	-25.2	-23.7	-15.4	-22.1	-19.8	-6.2	-10.8	-7.4	-2.2	-5.1	-4
6		0	-0.1	-0.2	0	0.1	-0.1	0.2	0.3	0	0	0.1	-0.1
3		1.9	4.6	7.1	3.9	7	8.7	3.3	5.7	6.6	1.4	3.1	3.2
1		-0.7	-3	0.8	3.2	3.5	6	3.5	4.8	6.5	1.5	2.8	3.2

Tabla A 20. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de H<sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y temperaturas desde 325 hasta 250 °C.

T <sup>a</sup> reactor ( °C )		300			275			250		
H lecho (cm) / Distribución		1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2
12		1.8	-0.7	-0.1	1.8	0.3	0.3	1.5	0.7	0.5
9		-0.4	-2.2	-1.5	0.4	-0.9	-0.5	0.5	0.1	0
6		0	0.1	-0.1	0.2	0	0	0	0.3	-0.3
3		0.5	1.4	1.3	0.6	1.5	1.2	-0.1	1.6	0
1		0.3	1.6	1.3	0.3	0.8	0.5	-0.1	1.3	-0.6

Tabla A 21. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de CO<sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y temperaturas desde 400 hasta 325 °C.

T <sup>a</sup> reactor ( °C )		400		375		350		325	
H lecho (cm) / Distribución		1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2
12		-21.9	-14	-10.8	-5.8	-3.5	-0.8	-1.7	0.4
9		-20.2	-16.5	-16.2	-12	-6.6	-5.1	-3.3	-2.3
6		-0.1	0	-0.1	0.1	-0.1	-0.1	-1.3	-0.2
3		1.2	1.7	3.2	3.5	2.6	2.6	1.2	1
1		-4.7	-2.1	0.2	1.5	1.6	1.7	0.7	0.8

Tabla A 22. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de CO<sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y temperaturas desde 300 hasta 250 °C.

T <sup>a</sup> reactor ( °C )		300		275		250	
H lecho (cm) / Distribución		1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2
12		-0.5	1.2	-0.5	1.5	0	1
9		-1.5	-0.8	-0.9	0	-0.2	0.4
6		-0.2	-0.2	-0.3	-0.1	-0.1	0.1
3		0.3	0.1	0.6	0.5	0.2	0.3
1		0.1	-0.4	-0.2	-0.8	-0.3	-0.5

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

A continuación se muestran las Tablas A 23 hasta A 26 correspondientes a la ratio 6:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

Tabla A 23. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de H<sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 6:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y temperaturas desde 400 hasta 325 °C

Tª reactor ( °C )		400			375			350			325		
H lecho (cm) / Distribución		1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2
12		-18.3	-29.2	-21.3	-4.4	-11.4	-5.3	2	-1.7	3	2.5	0.9	3.2
9		-13.4	-19.9	-17.9	-10.1	-16	-12.8	-2.5	-6.4	-3	0	-1.9	-0.1
6		0.1	0.2	0.2	0	0	-0.1	-0.2	-0.2	-0.1	-0.2	0.1	-0.3
3		1.2	2.1	5.1	3.2	4.9	6.4	1.9	3.3	4	0	1.8	1.3
1		-1.2	-5.8	-1.4	2.6	1.1	3.6	2.5	2.4	3.5	0	1.4	1.3

Tabla A 24. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de H<sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 6:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y temperaturas desde 325 hasta 250 °C.

Tª reactor ( °C )		300			275			250		
H lecho (cm) / Distribución		1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2	1111 H2	1242 H2	2142 H2
12		2.7	2	4.2	2.5	2	3.6	2.1	2.1	3.2
9		0.9	-0.1	1.3	1	0.5	1.4	1	0.5	1.3
6		-0.1	0	-0.3	0	0	-0.1	0.1	-0.1	0.2
3		-0.1	0.8	-0.1	-0.9	-0.1	-0.7	-0.1	0.2	-0.1
1		-0.1	0.3	-0.8	-0.3	0.1	-1.1	-0.2	-0.1	-1.1

Tabla A 25. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de CO<sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 6:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y temperaturas desde 400 hasta 325 °C.

Tª reactor ( °C )		400		375		350		325	
H lecho (cm) / Distribución		1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2
12		-21.4	-14	-6.7	-1.9	0.9	3.1	2	3
9		-21.5	-16	-16	-11.2	-4.8	-2.3	-1.1	-0.2
6		0	0	-0.2	-0.6	-0.3	-0.6	-0.2	-0.7
3		2.7	3.1	4.7	3.9	3.2	1.9	1.2	0.1
1		-2.6	0	2.1	2.6	2.5	1.4	0.9	-0.7

Tabla A 26. Mapa de temperaturas para la comparación entre las distribuciones de CO<sub>2</sub> y la configuración convencional. Ratio 6:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y temperaturas desde 300 hasta 250 °C.

Tª reactor ( °C )		300		275		250	
H lecho (cm) / Distribución		1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2	1111 CO2	2112 CO2
12		2.1	3.1	2.2	2.5	2.1	2.2
9		0	0.6	0.4	0.5	0.6	0.8
6		-0.1	-0.5	-0.1	-0.6	0	-0.2
3		0.7	-0.3	-0.2	-1.2	0.1	-0.4
1		0.2	-1.5	-0.3	-2	-0.6	-1.5

## Q. CÁLCULO WHSV

En este apartado se van a mostrar los pasos realizados para obtener el parámetro tiempo espacial másico (*Weight Hourly Space Velocity*). Este parámetro se calcula a partir de los kg de alimentación dividido por los kg de catalizador.

Los pasos descritos a continuación, están representados en la Figura AX. En primer lugar, se calculan los caudales (Q) en mL/min a partir de las presiones parciales de cada componente y el caudal total del ensayo (siempre es 250 mL/min). A partir de este valor, y con la ecuación de gases ideales, se calcula los flujos molares (F). Posteriormente, conocido los flujos molares y con los valores de los pesos moleculares se calcula los flujos másicos (M). Finalmente, se realiza la suma total de todos los flujos másicos de gases (M) y junto con el peso total del lecho (kg lecho) se obtiene el parámetro WHSV.

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

Componente	Q (mL/min)	F (mmol/min)	M (mg/min)	M (g/min)
CO <sub>2</sub>	45.00	1.842	81.028	0.081
H <sub>2</sub>	180	7.366	14.732	0.015
N <sub>2</sub>	12.5	0.512	14.323	0.014
Ar	12.5	0.512	20.436	0.020

Componente	Pm (g/mol)
H <sub>2</sub>	2
CO <sub>2</sub>	44
Ar	39.95
N <sub>2</sub>	28

M (g/min)	M (kg/h)
0.1305	0.0078

g lecho	kg lecho
10.5	0.0105

Calculado para la ratio 4:1  
 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>

**WHSV= 0.75 (h<sup>-1</sup>)**

Figura A 21. Procedimiento para el cálculo del parámetro WHSV. Ratio 4:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

## R. FORMACIÓN CO PARA LOS DISTINTOS ENSAYOS REALIZADOS

A continuación, se muestra la formación de CO en los diferentes ensayos realizados en el estudio del presente TFM.

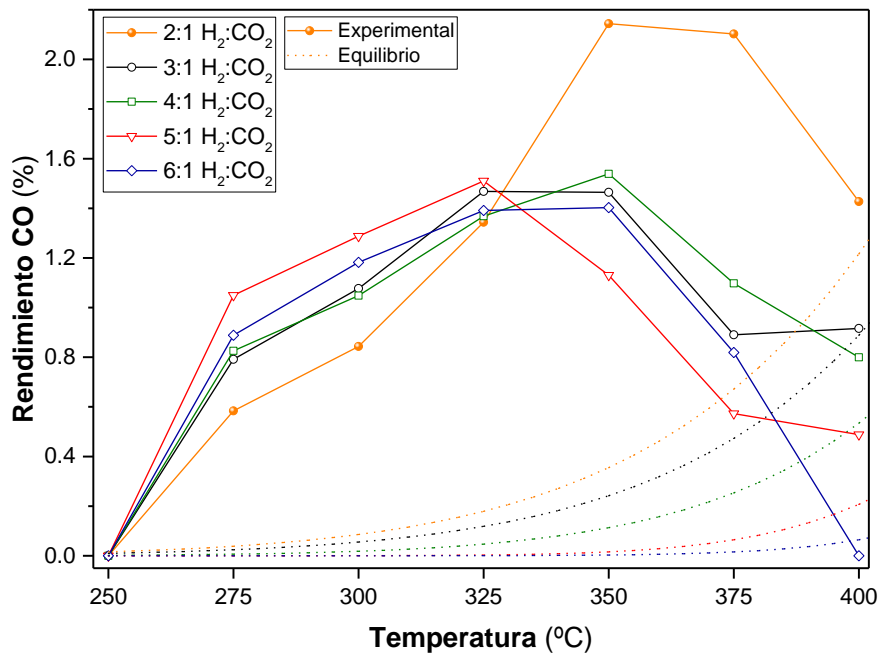


Figura A 22. Rendimiento de CO para la configuración convencional en función de la ratio H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y temperatura de ensayo.

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

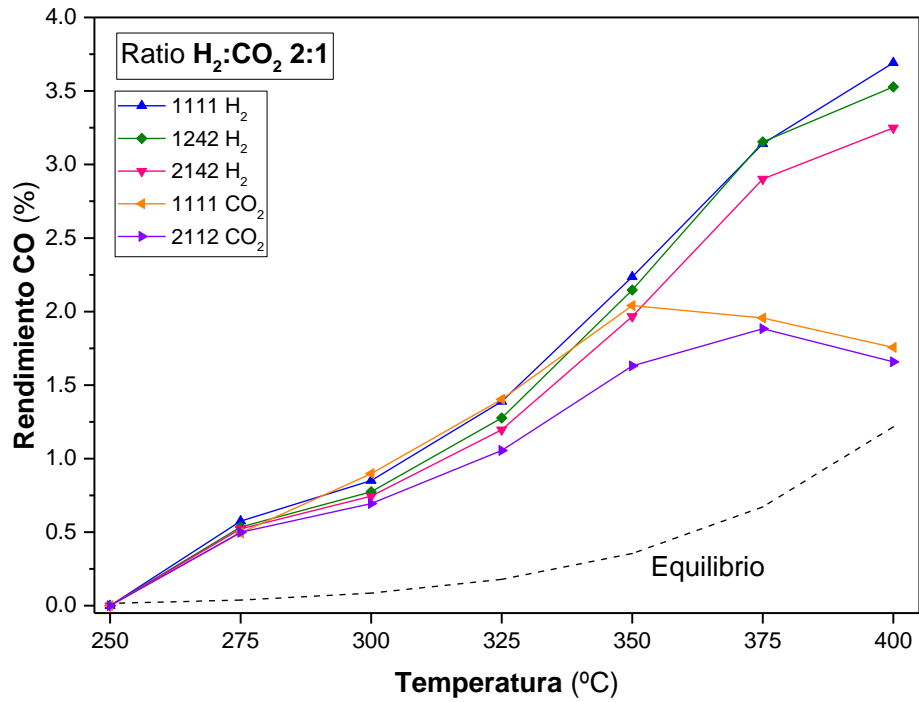


Figura A 23. Rendimiento de CO para las alimentaciones distribuidas de reactantes. Ratio 2:1  $H_2:CO_2$ .

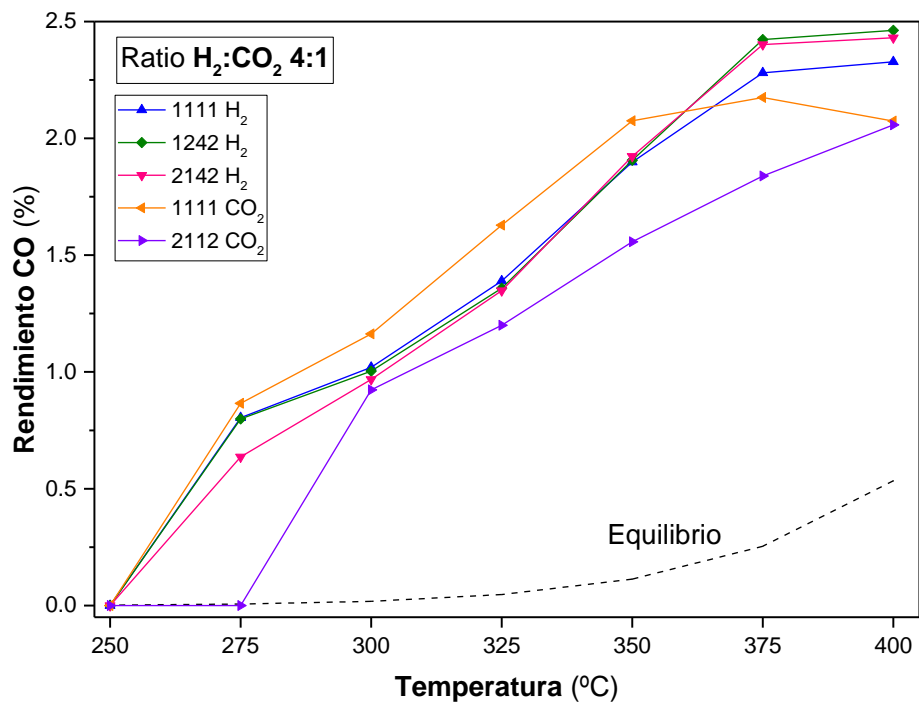


Figura A 24. Rendimiento de CO para las alimentaciones distribuidas de reactantes. Ratio 4:1  $H_2:CO_2$ .

## Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético

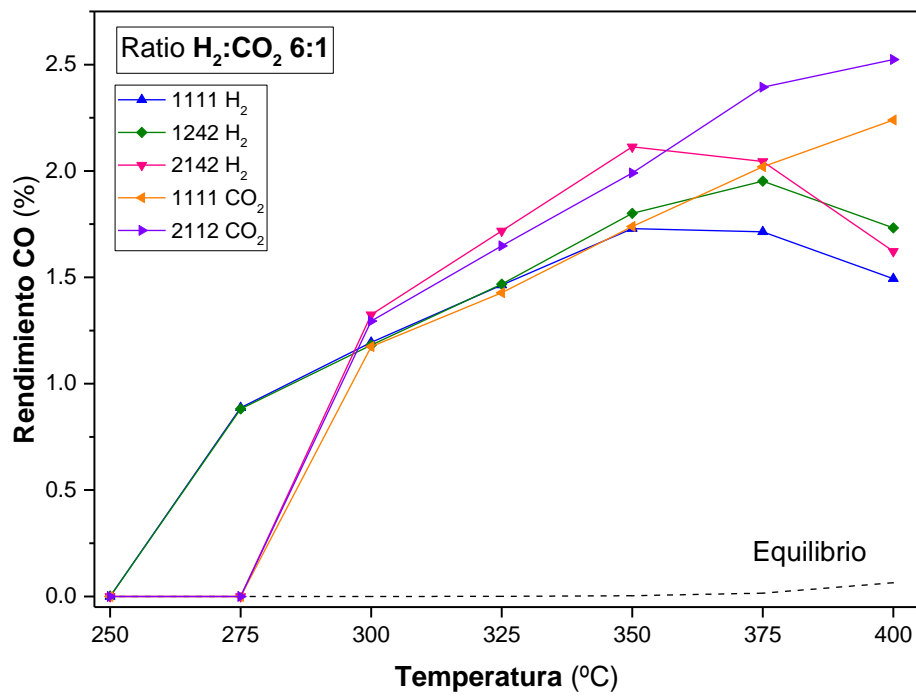


Figura A 25. Rendimiento de CO para las alimentaciones distribuidas de reactantes. Ratio 6:1  $H_2:CO_2$ .

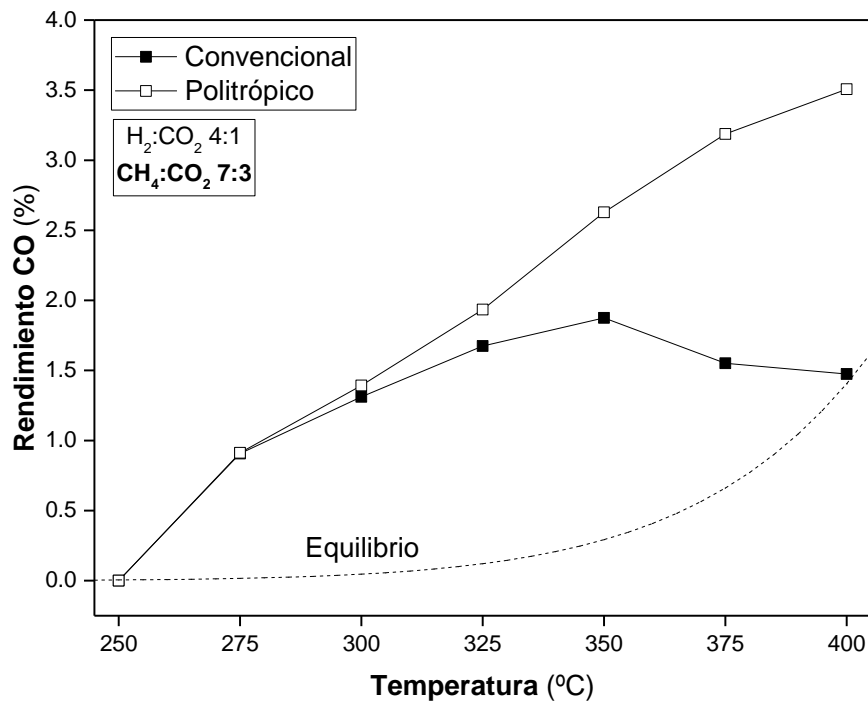


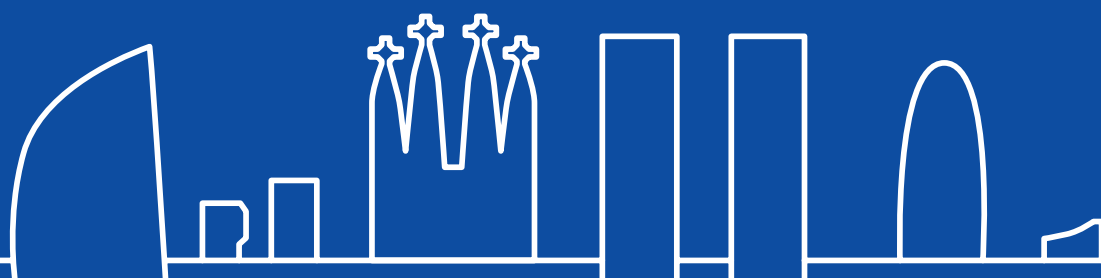
Figura A 26. Rendimiento de CO para las configuraciones de reactor "convencional" y "politrópico" alimentando biogás. Ratio 4:1  $H_2:CO_2$  y 7:3  $CH_4:CO_2$ .



# HYCELTEC 2019

VII Symposium on Hydrogen,  
Fuel Cells and Advanced Batteries

BARCELONA, 1-3 July 2019



## [Abstract Book]

[www.ub.edu/hyceltec2019](http://www.ub.edu/hyceltec2019)



# [Welcome]

We are pleased to invite you to participate in the **VII Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, HYCELTEC 2019**. The conference will take place in the Faculty of Chemistry of the University of Barcelona, Barcelona, Spain, 1-3 July, 2019.

HYCELTEC 2019 will be certainly an interdisciplinary forum for discussion of topics related to fuel cells, hydrogen and batteries, bringing together researchers from academia, technological centers and industry.

HYCELTEC 2019 is supported by the **International Association for Hydrogen Energy** (IAHE) and **the International Journal of Hydrogen Energy** (IJHE). Selected papers will be published in a special issue of the IJHE.

We look forward to welcoming you at Barcelona in July 2019.

Best regards,

The Local Organizing Committee

# 2

## [Committees]

### ► 2.1 Organizing Committee

Pilar Ramírez de la Piscina (president)  
Paulina R. Martínez-Alanis (secretary)  
Pere L. Cabot  
Carles Fité  
Elvira Gómez  
Narcís Homs  
Mercè Segarra  
Elena Xuriguera

### ► 2.2 Cientific Committee

Narcís Homs (president)	University of Barcelona	Spain
Francisco Alcaide	CIDETEC	Spain
Luis José Alemany	University of Málaga	Spain
Teresa Andreu	Catalonia Institute for Energy Research	Spain
Pedro Luis Arias	University of the Basque Country	Spain
Vicenzo Baglio	Institute of Advanced Technology for Energy	Italy
Félix Barreras	Laboratory of Research in Fluid Dynamics and Combustion Technologies CSIC	Spain
Verónica Cortés de Zea Bermudez	University of Trás-os-Montes e Alto Douro	Portugal
Carlos Bordons	University of Sevilla	Spain
Pere L. Cabot	University of Barcelona	Spain
José Francisco Cambra	University of the Basque Country	Spain
Antonio Chica	Instituto de Tecnología Química CSIC	Spain
Eva Chinarro	Instituto de Cerámica y Vidrio CSIC	Spain
Horacio R. Corti	Insituto de Nanociencia y Nanotecnología CNEA	Argentina



## TUESDAY, 2<sup>nd</sup> JULY

ORAL COMMUNICATIONS		
	HYDROGEN: Room Sala de Graus Eduard Fonsere	FUEL CELLS: Room Aula Magna Enric Casassas
11:30h-11:50h	<p><b>O-1.10</b> Energy Management System for a Microgrid with hydrogen storage and two batteries using Model Predictive Control Miguel A. Ridao<sup>1*</sup>, P. Fernández<sup>1</sup>, C. Bordons<sup>1</sup>, E. López<sup>2</sup>, F. Isorna<sup>2</sup></p> <p><sup>1</sup><i>Systems Engineering and Automatic Control Department, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, 41092 Sevilla, Spain</i></p> <p><sup>2</sup><i>Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), Ctra. S. Juan-Matalascañas, km. 34, 21130, Mazagón (Huelva), Spain</i></p>	<p><b>O-2.10</b> Towards understanding of the catalytic active sites of N-doped carbon materials through experimental and DFT computational studies J. Quílez-Bermejo<sup>1*</sup>, E. San-Fabián<sup>2</sup>, E. Morallón<sup>2</sup>, D. Cazorla-Amorós<sup>1</sup></p> <p><sup>1</sup><i>Departamento de Química Inorgánica and Instituto de Materiales. Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Alicante, Spain</i></p> <p><sup>2</sup><i>Departamento de Química Física and Instituto de Materiales. Universidad de Alicante, Ap. 99. 03080, Alicante, Spain.</i></p>
11:50h-12:10h	<p><b>O-1.11</b> CO<sub>2</sub> methanation with Ni based catalyst using a fixed bed reactor with distributed feed. Influence of reactive feed allocation P. Durán, I. Esteban, E. Francés, J. Herguido, J.A. Peña</p> <p><i>Catalysis Molecular Separations and Reactor Engineering Group. Aragon Institute of Engineering Research (I3A), Universidad Zaragoza, 50018 Zaragoza (Spain).</i></p>	<p><b>O-2.11</b> Distributed high temperature PEM fuel cell modelling V. Sanz i López<sup>1*</sup>, R. Costa-Castelló<sup>1</sup>, Carles Batlle<sup>2</sup></p> <p><sup>1</sup><i>Institut de Robòtica i Informàtica Industrial, CSIC-UPC, Llorens i Artigas 4-6, 08028 Barcelona, Spain</i></p> <p><sup>2</sup><i>Departament de Matemàtiques and Institut d'Organització i Control, EPSEVG, UPC, Víctor Balaguer 1, 08800 Vilanova i la Geltrú, Spain</i></p>
12:10h-12:30h	<p><b>O-1.12</b> Modified Lanthanum Oxide for water sorption in methanation enhanced reactio E. Acha*, A. Anton, I. Agirre, J.F. Cambra, V.L. Barrio</p> <p><i>Chemical and Environmental Engineering Department, Faculty of Engineering in Bilbao, Plaza Ingeniero Torres Quevedo 48013, Spain</i></p>	<p><b>O-2.12</b> Understanding the structure-performance relationship of sPEEK-sPES blended electrolytes for direct methanol fuel cell C. Simari<sup>1*</sup>, C. Lo Vecchio<sup>2</sup>, V. Baglio<sup>2</sup>, I. Nicotera<sup>1,2</sup></p> <p><sup>1</sup><i>Dept. of Chemistry and Chemical Technology, University of Calabria, 87036 Rende (CS), Italy.</i></p> <p><sup>2</sup><i>CNR-ITAE, Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano", 98126 Messina (ME), Italy</i></p>

## O-1.11

## CO<sub>2</sub> methanation with Ni based catalyst using a fixed bed reactor with distributed feed. Influence of reactive feed allocation

P. Durán, I. Esteban, E. Francés, J. Herguido, J.A. Peña

Catalysis Molecular Separations and Reactor Engineering Group. Aragon Institute of Engineering Research (I3A), Universidad Zaragoza, 50018 Zaragoza (Spain).

(\*) Corresponding author: [jap@unizar.es](mailto:jap@unizar.es)

**Keywords:** Methanation, power to gas, polytropic reactor, distributed feed, temperature profile

### 1. Introduction

Due to the increase of greenhouse emissions and the progressive depletion of fossil fuels, other energy sources coming from renewable sources are being investigated nowadays. Electricity generators based on discontinuous renewable sources as wind or sun, pose high potential but still limiting production due to their complex storage and distribution. Moreover, the integration of different renewable energy sources has become a relevant task for Europe, as shows the european Directive regarding this issue [1].

As stated before, these clean sources are intermittent and highly depend on wheather conditions. This inconvenience induces a complex balance for supplying electricity to the power grid. An option that could provide flexibility in such renewable energy systems is the *power to gas* strategy (P2G). According to this technology, electricity is used to split water into hydrogen and oxygen using electrolysis. Futherly, hydrogen (energy vector) and carbon dioxide (e.g. from biogas) are converted into methane, which could be injected into any natural gas infrastructure including the existing natural gas networks present across the whole Europe [2].

The reaction network for the process is described through (r.1) to (r.4):



other possible side reactions are the following:



*Sabatier* reaction (r.1) is strongly exothermic. This fact might contribute to both damages in the catalyst and by-products formation that can ruin the objective. The purpose of this research is to minimize thermal gradients generated by the methanation reaction (r.1) along the reactor, trying to maintain CH<sub>4</sub> yields as higher as possible.

### 2. Experimental

Catalyst was 10 %<sup>wt</sup> Ni supported over alumina (Puralox, *Sassol*). It was produced by incipient wetness impregnation from Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (*Sigma-Aldrich*). The solid obtained was dried overnight and later on calcined at 500 °C with a ramp of 1 °C/min. Finally, it was sieved to a particle diameter between 160 to 200 μm. To demonstrate its correct preparation, it was subjected to a rutinary set of characterization techniques including XRD, BET and XRF.

The solid bed was constituted by 0.5 g of catalyst 10%<sup>wt</sup> Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diluted in 10 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (inert) by mechanic mixture. Prior to methanation, the catalyst was activated at atmospheric pressure using hydrogen (0.5 bar) diluted in inert gas, with the aim of obtaining metallic Ni, the active species for this reaction.

## O-1.11

Reactants were fed at 1 bar using mass flow meters (*Alicat Scientific*) using molar ratios  $H_2:CO_2$  from 2:1 to 6:1. Reactive gases constituted 90 %<sup>v</sup> of the total flow (0.9 bar), being Ar (0.05 bar) used as inert and  $N_2$  (0.05 bar) as internal standard. WHSV was  $0.75\text{ h}^{-1}$  for a ratio 4:1.

The experiments were carried out in a fixed bed vertical reactor made of quartz (inner diameter 1.3 cm) with 3 equidistant side feeding points located along the axial dimension of the bed (accounting from the distribution plate up at 3, 6, and 9 cm - $h_3:h_6:h_9$ -) and an upper (main) feed (at 12 cm - $h_{12}$ -).

One reactant ( $H_2$  or  $CO_2$ ), was always fed only through the main (upper) feed, while the second was distributed homo or inhomogeneously through the side entrances. In homogeneous distribution experiments, each feed consisted in fourths of total flow. Its label (1:1:1:1) describes that  $\frac{1}{4}$  of the total flow of the second reactant was fed by the main entrance and by each one of the side feeds located at  $h_{12}:h_9:h_6:h_3$ . Inhomogeneous feed consisted in the same total flow distributed in ninths of the total flow. Thus, an experiment labelled (1:2:4:2) ( $h_{12}:h_9:h_6:h_3$ ) accounted for double flow at  $h_9$  and  $h_3$  and four times greater at  $h_6$  than at the main entrance ( $h_{12}$ ).

Heat was supplied by an electric oven. Temperature was measured by five "K type" thermocouples located along the bed inside a central quartz rod, with the purpose of analyse the temperature profile. In addition, the intermediate thermocouple is used to control the oven power supply (controller *Fuji PXR-4*). For each experiment, temperature was set from 400 to 250 °C (downstep), in intervals of 25 °C (TOS of 1 h at each temperature). Exhausted gases were analyzed by gas chromatography (*Agilent 490 Micro GC*).

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Effect of reactants distribution on conversion

Figure 1 shows the conversion of  $H_2$  for several feed distributions of  $H_2$  and  $CO_2$ . Dashed lines display the theoretical equilibrium conversions ( $\text{Min}\{\Delta G\}$ ) for each  $H_2:CO_2$  ratio.

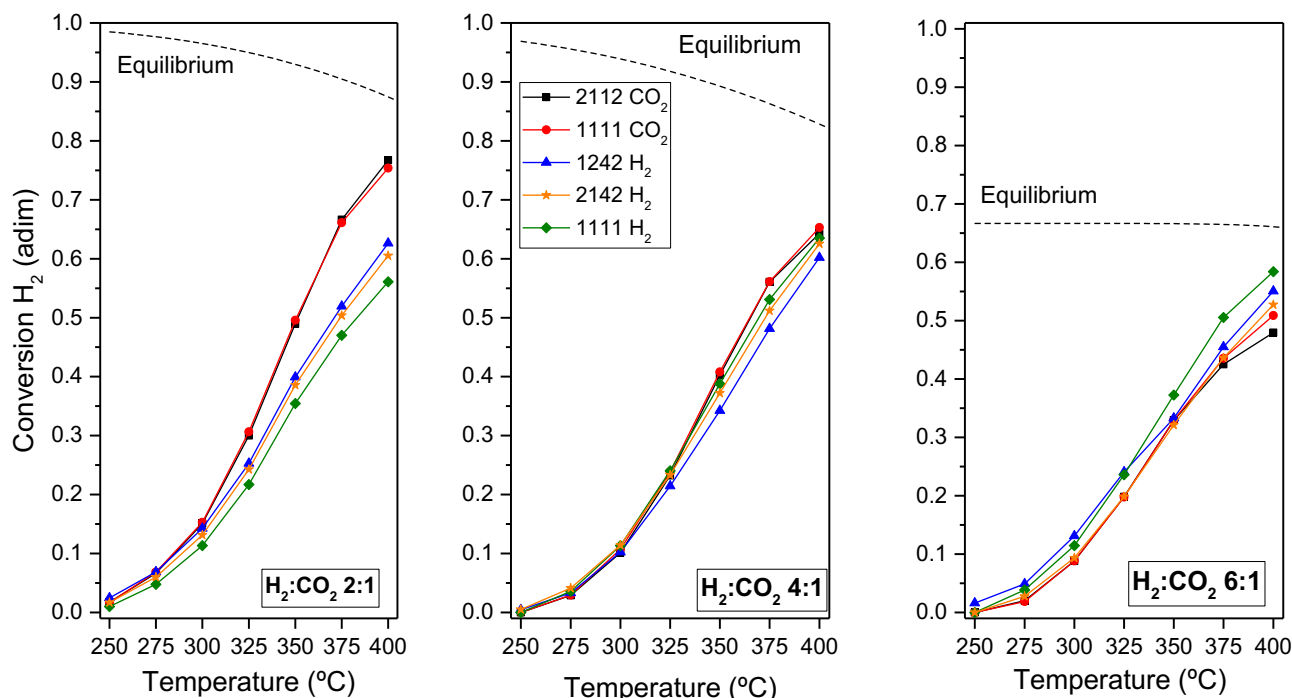


Figure 1. Effect of temperature on  $H_2$  conversion (ratio  $H_2:CO_2 = 2:1$  -left-; 4:1 -center-; and 6:1 -right-) for several distributions of  $H_2$  or  $CO_2$  along the bed of solids. Legend:  $H_2$  or  $CO_2$  following the series represent the reactant that is distributed through side feeds.

## O-1.11

Equilibrium conversions were never achieved, not even at the highest temperature tested (400 °C). It could be related to an insufficient contact time between catalyst and gas. As foreseeable, the higher the excess of H<sub>2</sub> above stoichiometry (r.1), the lower its conversion. For those experiments in which CO<sub>2</sub> was in and above the stoichiometric ratio (4:1 and 2:1) in the methanation reaction (r.1), it was concluded that it is better side-feeding CO<sub>2</sub> rather than H<sub>2</sub>, independently of the flow fraction added: distributing CO<sub>2</sub> in excess allows lower residence times for this species. This effect is amplified at temperatures above 300 °C. Accordingly, when H<sub>2</sub> is the species above its stoichiometric ratio (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 6:1), the best results are found in those experiments where H<sub>2</sub> was the distributed reactant (see Fig.1 -right-).

## 3.2 Thermal profiles along the bed

The study of concentration was complemented with the analysis of temperature profiles along the bed of solids. Table 1 shows a map of temperature gradients respecting the setpoint temperature at different positions along the bed, different feed ratios (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>) and flow distributions. Height 6 (6 cm above the distribution plate) represents the temperature imposed as setpoint by the controller.  $\Delta T$  always is calculated as actual temperature minus setpoint. Blank squares represent  $|\Delta T|$  lower than 1.5 °C. At temperatures above 325 °C, the best option for minimizing thermal gradients consists of feeding CO<sub>2</sub> homogeneously (1:1:1:1 CO<sub>2</sub>). On the other side, distribution of hydrogen at (1:2:4:2) presents a cooling effect on the bed, which could explain the lower conversions shown.

Table 1. Temperature map

$\Delta T = T_i - T_{\text{SETPOINT}}$	1242 H <sub>2</sub>												1111 CO <sub>2</sub>												1111 H <sub>2</sub>											
	400			375			350			325			400			375			350			325			400			375			350			325		
T <sub>SETPOINT</sub>	400			375			350			325			400			375			350			325			400			375			350			325		
Height / Ratio	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1			
12	[Color-coded cells]																																			
9	[Color-coded cells]																																			
6	[Color-coded cells]																																			
3	[Color-coded cells]																																			
1	[Color-coded cells]																																			

$\Delta T$ POSITIVE	$\Delta T$ NEGATIVE
10 > $\Delta T$ > 1.5	10 > $\Delta T$ > 1.5
20 > $\Delta T$ > 10	20 > $\Delta T$ > 10
$\Delta T$ > 20	$\Delta T$ > 20

## 4. Conclusions

Bearing in mind the objective of minimizing the appearance of hot spots along the bed, this study indicates that distributing one of the reactants is the best option in the event of excess above the stoichiometry, complementary feeding the one in default, through a single (main) feed. In those cases with stoichiometric feed (ratio H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 4:1), slightly better conversions were obtained when CO<sub>2</sub> was distributed.

Even though similar conversions are produced using inhomogeneous flow distributions, homogenous ones showed, in general, lower temperature gradients, regardless of the reactant distributed.

## Acknowledgements

Authors recognize funding of project CTQ2016-77277-R, provided by the *Spanish Ministry of Economy and Competitiveness* (MINECO). They are also grateful for the funding granted for the maintenance of the consolidated research group CREG, provided by the *Regional Development Fund* (FEDER) through the Gobierno de Aragón (Spain).

## References

- [1] European Parliament, Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources, (2009).
- [2] C. van Leeuwen, M. Mulder, Power-to-gas in electricity markets dominated by renewables, *Applied Energy*, 232 (2018) 258-272.

# ANQUE – ICCE – CIBIQ 2019



Santander, SPAIN  
June 19-21, 2019



ANQUE-ICCE 3  
3<sup>rd</sup> International  
Congress of  
Chemical  
Engineering

"Building bridges in Chemical Engineering"



Santander, ESPAÑA  
Junio 19-21, 2019



Santander, SPAIN  
June 17-18, 2019

CIBIQ  
1<sup>er</sup> Congreso  
Iberoamericano de  
Ingeniería Química  
ANQUE-ICCE 3  
Student  
Conference



Santander, ESPAÑA  
Junio 19-21, 2019  
**1ER CONGRESO  
IBEROAMERICANO DE  
INGENIERÍA QUÍMICA**

## LIBRO DE RESÚMENES/ BOOK OF ABSTRACTS

Santander, del 19 al 21 de junio de 2019/ Santander, June 19-21, 2019

### Patrocinadores/ Sponsors

#### Oro/Gold



#### Plata/Silver



### Con el apoyo de / Supported by



### Media partners



### Colaboradores/ Collaborators



### Organizado por/ Organised by







## CIBIQ

# 1<sup>er</sup> Congreso Iberoamericano de Ingeniería Química Ibero-American Congress on Chemical Engineering

## LIBRO DE RESÚMENES/ BOOK OF ABSTRACTS

ISBN: 978-84-09-12431-2

*Editado por/ Edited by*

ANQUE

*Editores/ Editors*

Jonathan Albo Sánchez, Lucía Gómez Coma, Antonio Domínguez Ramos, Guillermo Díaz Sainz, Pedro Díaz Guridi, Gabriel Zarca Lago, Manuel Álvarez Guerra



## Organizado por/ Organized by

Asociación Nacional de Químicos e Ingenieros Químicos de España (ANQUE)

Asociación de Química e Ingeniería Química de Cantabria (AQUIQÁN)

Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria

Universidad de Cantabria (UC)

# PROGRAMA RESUMIDO CIBIQ

## Martes 18 Junio

Localización: Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. Universidad de Cantabria

17:00-20:00 h

Registro

## Miércoles 19 Junio

Localización Mañana: Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. Universidad de Cantabria

8:00 h	Registro				
8:30 h	AUDITORIO. Ceremonia de Apertura				
9:00 h	AUDITORIO. Conferencia Plenaria Catalyst-based Emerging Technologies for the Abatement of Water Pollutants Prof. Juan José Rodríguez Jiménez-Universidad Autónoma de Madrid, Spain				
10:00 h	Pausa Café				
10:30 h	Sesiones Paralelas 1				
	SALA 03	SALA 04	SALA 05	SALA 06	SALA 07
	IS1.1	IS6.1	IS8.1	IS9.1	IW2.1
12:00 h	Brunch + Sesión Poster 1 (ICCE: AULA E4; CIBIQ: AULA 17)				
13:00 h	Sesiones Paralelas 2				
	IS1.2	IS6.2	IS8.2	IS9.2	IW2.2
Localización Tarde: Paraninfo Universidad de Cantabria					
17:00 h	PARANINFO. Mesa Redonda Construyendo Puentes de Cooperación en Ciencia y Tecnología en Iberoamérica				
18:00 h	PARANINFO. Plenary Lecture Efectividad del Biopolímero Quitosano Proveniente de Desechos de la Industria Pesquera para el Tratamiento de Aguas Contaminadas. Prof. Noemi Zaritzky-Universidad Nacional de la Plata, Argentina				
19:00 h	Cóctel de bienvenida				

## Jueves 20 Junio

Localización Mañana: Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. Universidad de Cantabria

8:30 h	Sesiones Paralelas 3				
	SALA 03	SALA 04	SALA 05	SALA 06	SALA 07
	IS3.1	IS4.1	IS8.3	IS9.3	IA6
10:00 h	Pausa Café				
10:30 h	Sesiones Paralelas 4				
	IS3.2	IS2	IS10	IS9.4	IS5
12:00 h	Brunch + Sesión Poster 2 (ICCE: AULA E4; CIBIQ: AULA 17)				
13:00 h	Sesiones Paralelas 5				
	IS3.3	IS4.2		IS7.1	IA4
Localización Tarde: Paraninfo Universidad de Cantabria					
17:00 h	PARANINFO. Round Table Innovation and Future, IYPT/FQ&S				
18:00 h	PARANINFO. Plenary Lecture La Química en CEPESA Mr. Pedro Miró Roig-Vice-presidente y CEO, CEPESA				
21:00 h	Cena Cóctel de Gala (Gran Casino Sardinero)				

## Viernes 21 Junio

Localización Mañana: Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. Universidad de Cantabria

8:30 h	Sesiones Paralelas 6				
	SALA 03	SALA 04	SALA 05	SALA 06	AUDITORIO. Plenary Lecture
	IA7.1	IA2	IA5	IS7.2	Education in Chemical Engineering Prof. D. Bogle, EFCE, UK Prof. G. Calleja and R. Ibañez, Spain
10:00 h	Pausa Café				
10:30 h	Sesiones Paralelas 7				
	SALA 03	SALA 04	SALA 05	SALA 06	SALA 07
	IA7.2		IA1	IS7.3	Flash 11
12:00 h	Brunch + Sesión Poster 3 (ICCE: AULA E4; CIBIQ: AULA 17)				
13:00 h	AUDITORIUM. Plenary Lecture Modeling and Computational Challenges in the Optimization of Chemical Process Systems Prof. Ignacio E. Grossmann-Carnegie Mellon University, USA				
14:00 h	Ceremonia de Clausura				

1<sup>ST</sup> IBERO-AMERICAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING- CIBIQ  
FINAL SCIENTIFIC PROGRAM



Morning venue: School of Industrial and Telecommunication Engineering. University of Cantabria

		Parallel Sessions 3				
		ROOM 03	ROOM 04	ROOM 05	ROOM 06	ROOM 07
		IS3.1. Iberoamerican Symposium on Ionic Liquids Chair: Ana Soto (Spain)	IS4.1. Iberoamerican Symposium on Waste Valorization of Agri-food industry Chair: Carmen Cartagena (Spain)	IS8.3. Iberoamerican Symposium on Materials by Design: From the Nano-scale to Engineered Materials Chair: Lourdes Vega (EAU)	IS9.3. Iberoamerican Symposium on Hydrogen: Building the zero emissions society Chair: Javier Dufour (Spain)	IA6. Applied Biotechnology Chair: Graça Rasteiro (Portugal)
		<b>IS3.KN.691623</b> Evaluation of ionic liquid solvent performance at process scale: Surprises and contributions of process simulation to fundamental research. <u>J. Palomar</u> . Universidad Autónoma de Madrid	<b>IS4.O.470051</b> Pellets cerámicos funcionalizados con quitosano reticulado para la adsorción de colorantes azoicos. <u>N.E. Zaritky</u> . Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos	<b>IS8.O.127585</b> New materials from computational simulations. <u>P. Gamallo Belmonte</u> . Universitat de Barcelona	<b>IS9.KN.714431</b> Synthetic natural gas production: polytropic reactor performance. <u>J.A. Peña</u> . Universidad de Zaragoza	<b>IA6.KN.730463</b> Diseño y evaluación de fotobiorreactores con elementos biomiméticos para la producción de biomasa y metabolitos de <i>Scenedesmus obliquus</i> . <u>Y. Piñeros Castro</u> . Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano
08:30-10:00h		<b>IS3.O.888286</b> Aromatic separation from commercial grade aliphatic streams using ionic liquids in liquid-liquid membrane contactors. <u>D. Barros</u> . Universidade de Aveiro	<b>IS4.O.117534</b> Producción de bioetanol a partir de residuos de la industria de la piña y el banano, utilizando tratamiento enzimático y fermentación. <u>A. Hernández-Peñaranda</u> . Universidad de Costa Rica	<b>IS8.O.360498</b> Hierarchical porous carbon-zeolite composites materials for the adsorption of contaminants of emerging concern from water. <u>B. Fernández-Reyes</u> . University of Puerto Rico Mayaguez Campus	<b>IS9.O.237422</b> Reduction of premature aging for Fuel Cell – Battery systems by implementing an advanced Hybrid Control System based on double PID, Neural Network load predicting algorithm and automatically sizing of the battery system <u>V. Ortisi</u> . University of Highlands and Islands/Pure Energy Centre	<b>IA6.KN.337348</b> Improved recycled paper properties by cellulose nanofibers. <u>A. Balea</u> . Complutense University of Madrid
		<b>IS3.O.104228</b> Permeation of CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> mixture through membranes of PVA + ethanolamine based ionic liquids. <u>S. Mattedi</u> . Federal University of Bahia.	<b>IS4.O.588419</b> Estudio sinérgico de la codigestión de mezclas de aguas residuales y estiércol provenientes de una planta de beneficio bovino. <u>Z. Sánchez Castro</u> . Universidad Industrial de Santander	<b>IS8.O.952347</b> Interactions of nanocelluloses with cement suspensions. <u>E. de la Fuente González</u> . Universidad Complutense de Madrid	<b>IS9.O.100146</b> Estudio de la influencia del contenido Nafion/C en el funcionamiento electroquímico de monoceldas PEM con carga ultrabaja de platino. <u>L. González-Rodríguez</u> . Centro Nacional del Hidrógeno.	<b>IA6.O.716338</b> Modelación y simulación de un proceso continuo de carbonización hidrotérmica y gasificación de biomasas lignocelulósicas. <u>J. Gómez</u> . University of Santiago-Chile



## IS9. Simposio Iberoamericano en Hidrógeno: Construyendo la sociedad de emisiones cero/ Iberoamerican Symposium on Hydrogen: Building the zero emissions Society

**IS9.KN.197004.** Implementación de políticas públicas del hidrógeno en México. R. González. Instituto Politécnico Nacional.

**IS9.KN.725701.** Fuel Cells & Hydrogen Research in Europe J. Dufour. Instituto IMDEA Energía / Universidad Rey Juan Carlos.

**IS9.KN.714431.** Synthetic natural gas production: polytropic reactor performance. J.A. Peña. Universidad de Zaragoza.

**IS9.KN.101742.** Nanofibered alumina promoted with Ni and Ce as efficient catalyst for dry reforming of biogas. A. Chica. Universitat Politècnica de València.

**IS9.O.985469.** ¿Hidrógeno o Baterías? Una visión general hacia el almacenamiento de energía renovable marina. J. Olmedo-González. Instituto Politécnico Nacional.

**IS9.O.231135.** H<sub>2</sub>PORTS Desarrollo de hidrogenera en el puerto marítimo de Valencia. B. Nieto-Calderón. Centro Nacional del Hidrógeno.

**IS9.O.411108.** Planning the penetration of hydrogen vehicles in Spain: Potential greenhouse gas emission savings. Z. Navas-Angueta. IMDEA Energy.

**IS9.O.628107.** Harmonised life-cycle indicators of non-renewable hydrogen. J. Dufour. IMDEA Energy.

**IS9.O.947011.** Diseño de un modelo de negocios para la comercialización de reactores oxhidrógeno-oxhidrog®. Rosa G. González. Instituto Politécnico Nacional, Sepi Esime Azcapotzalco.



**IS9.O.895255.** Análisis de ciclo de vida de un caso real de producción aislada de hidrógeno verde: Proyecto ELY4OFF. D. Cortés. Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

**IS9.O.477652.** Enhanced water sorption of the methanation reaction. C. Dhondt. UPV/EHU.

**IS9.O.237422.** Reduction of premature aging for Fuel Cell – Battery systems by implementing an advanced Hybrid Control System based on double PID, Neural Network load predicting algorithm and automatically sizing of the battery system. V. Ortisi. University of Highlands and Islands/Pure Energy Centre.

**IS9.O.100146.** Estudio de la influencia del contenido Nafion/C en el funcionamiento electroquímico de monoceldas PEM con carga ultra-baja de platino. L. González-Rodríguez. Centro Nacional del Hidrógeno.

**IS9.O.267003.** Electrocatalizadores de Au@Pd/C para la reacción de reducción de oxígeno en celdas de combustible tipo PEM. E.Y. Cervantes-Aspeitia. Instituto Politécnico Nacional.

**IS9.O.564647.** Graphene oxide as support for methane production from renewables. T. Claes. Escuela de Ingeniería de Bilbao.

**IS9.O.181281.** Development of Fe/Ce oxide reticulated porous ceramic foams for H<sub>2</sub> production by thermochemical water splitting inside the cavity of solar reactors. M. Linares. Universidad Rey Juan Carlos.

**IS9.O.151350.** Evaluation of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite macroporous foams for H<sub>2</sub> production by solar driven thermochemical water splitting. M. Linares. Universidad Rey Juan Carlos.

**IS9.O.687280.** Synthetic natural gas production (P2G): Comparison of catalysts and alternative reactor configurations. A. Sanz-Martínez. University of Zaragoza.

**IS9.O.532005.** Effect of epitaxial growth of bimetallic nanocrystals on the activity of electrocatalysts in the oxygen reduction reaction. F.F. Tello-Casas. Instituto Politécnico Nacional ESIQIE.



**IS9.F.562282.** Inyección de hidrógeno renovable en la red de gas natural. C. Arié. Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

**IS9.F.751147.** Influencia del gas oxidante en el funcionamiento de una monocelda PEM con carga ultra-baja de platino. L. González-Rodríguez. Centro Nacional del Hidrógeno.

**IS9.F.565007.** Diseño, manufactura y caracterización de un quemador de gas oxihidrógeno. R. Moreno-Soriano. Instituto Politécnico Nacional.

**IS9.P.563688.** Sustainable production of hydrogen via steam reforming of furfural (SRF) with co-catalyst supported on natural sepiolite. A. Chica. Universitat Politècnica de València.

**IS9.P.219322.** Selective Ni-carboxylate-MOF materials for hydrogen adsorption. G. Calleja. Universidad Rey Juan Carlos

## Synthetic natural gas production: polytropic reactor performance

**Paúl Durán, Iván Esteban, Eva Francés, Javier Herguido, José Ángel Peña\***

Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group, Aragon Institute of Engineering Research (I3A),  
Universidad Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain

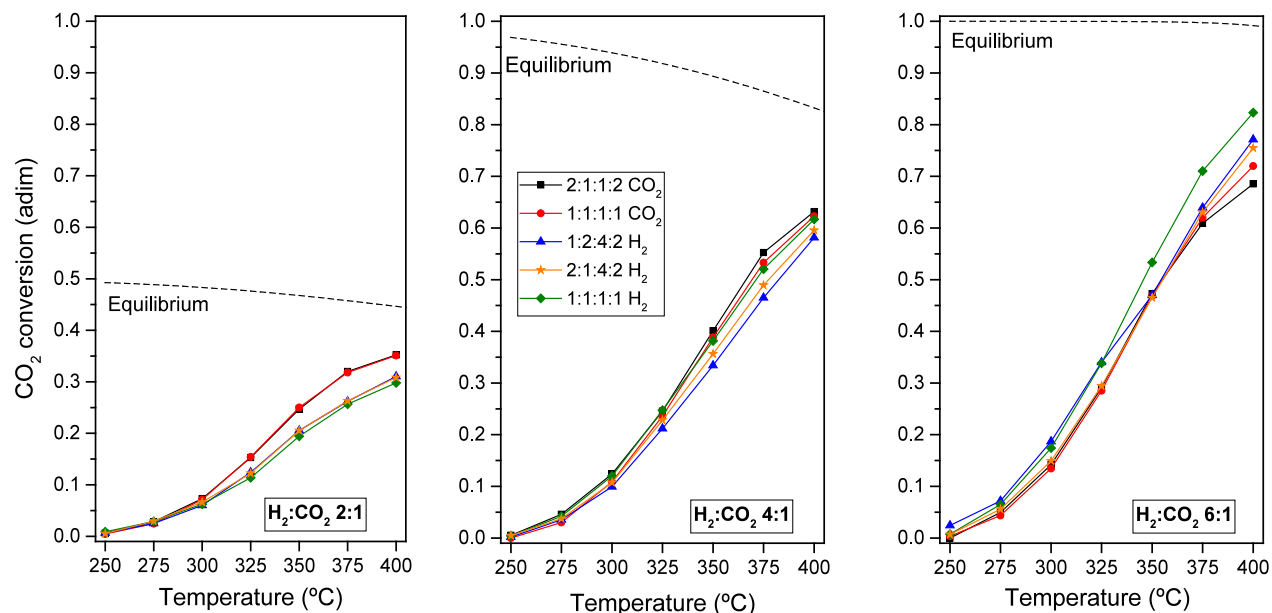
\*jap@unizar.es

### Abstract

“Power to Gas” strategy (P2G) pursues the use of surplus electric energy from renewable sources to produce hydrogen by electrolysis. H<sub>2</sub> along with CO<sub>2</sub> from biogas or sequestration processes can be transformed into methane. This synthetic fuel has the logistic advantage of being easily incorporated to any natural gas network, giving pace to mobility and efficient energy storage.

Methanation process represented by *Sabatier's* reaction is highly exothermic and requires the use of a catalyst. Most employed active species are Ni, Fe, and Ru [1]. The purpose of the present study is minimizing thermal gradients of methanation using a multifeed reactor with the aim of controlling the presence of hot spots which could produce byproducts and deactivation by coke deposition. The catalyst chosen has been a 10%<sup>wt</sup> Ni supported in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, synthesized by impregnation at incipient wetness. The fixed bed vertical reactor is made in quartz and has 4 different inlets: one in the top (main) and 3 laterals disposed along the solid bed. The bed is composed by a mechanic mixture of catalyst and alumina. Tests included different H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> ratios and temperatures from 250 to 400 °C. Exhaust gases were analyzed by GC (Agilent 490 micro GC). One reactant was distributed being the complementary fed through a single inlet (main). Several flow proportions were checked in order to adopt the best one.

Figure 1 shows the effect of feeding at different ratios, temperatures and proportions. Best strategy suggests distributed feeding of excess reactant for achieving higher conversions. Also, thermal gradients are significantly reduced.



**Fig. 1.** Effect of different reactant distributions, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> feeding ratios and temperatures on CO<sub>2</sub> conversion. Theoretical equilibrium conversions (Min{ΔG}) are also shown as reference.

### References

[1] D. Pandey, G. Deo, *J. Ind. Eng. Chem.* 2016; 33: 99-107



# 36 Jornadas Nacionales de Ingeniería Química

*"Trends and Challenges in Chemical  
Engineering Research"*

Zaragoza, 4-6 septiembre 2019



XXXVI

JNIQ



procesos



modelado



materiales

energía



medio  
ambiente

salud



1542

Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnologías  
del Medio Ambiente

Universidad Zaragoza

LIBRO DE RESÚMENES

J. Herguido, M.P. Ormad, R. Mallada, G. Gea (ed.)



Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnología  
del Medio Ambiente  
Universidad Zaragoza



Zaragoza, 4-6 septiembre 2019

**XXXVI**  
**JNIQ**

*36 Jornadas Nacionales  
de Ingeniería Química*

*"Trends and challenges in  
Chemical Engineering Research"*

# XXXVI JORNADAS NACIONALES DE INGENIERÍA QUÍMICA

## LIBRO DE RESÚMENES

Zaragoza, 4-6 de septiembre de 2019

# XXXVI JORNADAS NACIONALES DE INGENIERÍA QUÍMICA

## LIBRO DE RESÚMENES

Editores:

Javier Herguido Huerta  
M<sup>a</sup> Peña Ormad Melero  
Reyes Mallada Viana  
Gloria Gea Galindo



Servicio de  
Publicaciones  
Universidad Zaragoza

XXXVI Jornadas Nacionales de Ingeniería Química. Libro de resúmenes – Zaragoza: Universidad de Zaragoza: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza, 2019. - 274 p.

Recurso Electrónico

ISBN: 978-84-16723-69-0

<https://zaguan.unizar.es/>

Editores:

Javier Herguido Huerta

M<sup>a</sup> Peña Ormad Melero

Reyes Mallada Viana

Gloria Gea Galindo

© De los textos y las imágenes: los autores

© De la presente edición: Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza

1<sup>a</sup> Edición, Zaragoza, 2019

Diseño de la cubierta: Javier Herguido Huerta

Maquetación: María Atienza Martínez y Noemí Gil Lalaguna

Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza. Campus de San Francisco. Edificio de Geológicas, C/ Pedro Cerbuna, 12, 50009 Zaragoza, España. Tel.: 976761330. Fax: 976761063.

[spublica@unizar.es](mailto:spublica@unizar.es)

<https://publicaciones.unizar.es/>

## P.1A.1

## Metanación de CO<sub>2</sub> con catalizadores de Ni en lecho fijo: Minimización del gradiente térmico mediante alimentación distribuida de reactivos

P. Durán, I. Esteban, E. Francés, J. Herguido\*, J.A. Peña

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores CREG, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

\*Autor principal: [jhergui@unizar.es](mailto:jhergui@unizar.es)

### 1. Introducción

Este estudio plantea el aprovechamiento del excedente de energía eléctrica generada por medios renovables (eólica y solar), para producir hidrógeno electrolítico y, combinándolo con CO<sub>2</sub> (procedente de combustión o de captura) generar metano. Dicho metano, de fácil gestión, se podría agregar directamente como combustible dentro de cualquier red gasística [1]. La aplicación de la estrategia conocida como *Power to Gas*, partiría del proceso de metanación de CO<sub>2</sub> mediante la reacción de *Sabatier* (r.1) utilizando catalizadores basados en Ni, Fe o Ru [2].



La reacción es fuertemente exotérmica, lo que favorece la formación de puntos calientes que pueden dañar al catalizador por sinterización, o generar productos no deseados como CO o coque, que podría desactivarlo. Para mejorar la isothermicidad del lecho, la propuesta supone distribuir uno de los reactivos en diferentes puntos del lecho catalítico. Los resultados se comparan con los obtenidos en operación con alimentación única, analizando factores como conversión de reactivos y gradiente térmico.

### 2. Experimental

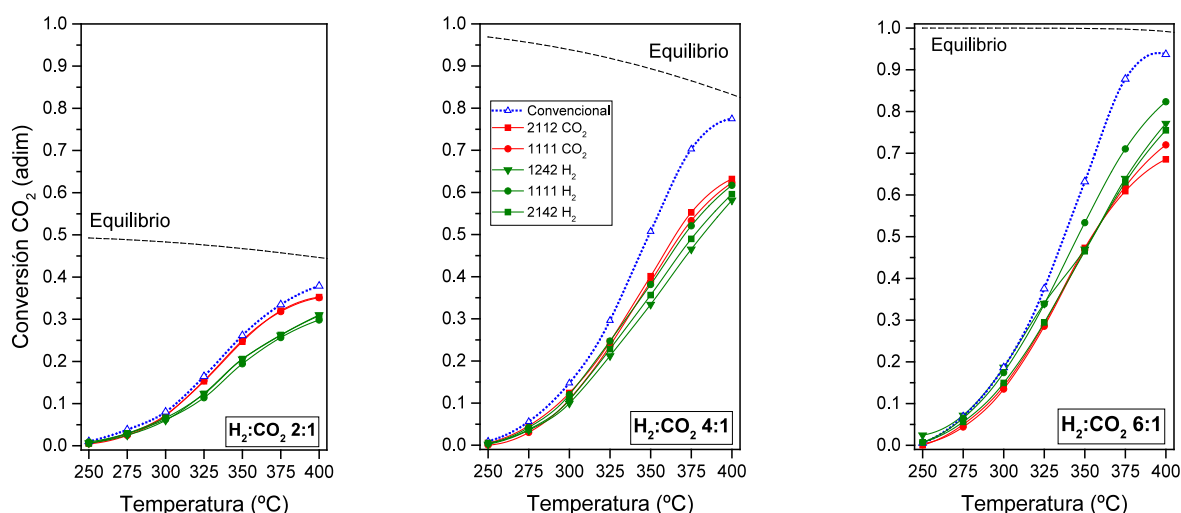
Los experimentos se llevan a cabo con dos reactores de lecho fijo ( $\varnothing_i = 1,3 \text{ cm}$ ): el primero convencional, con una única alimentación superior, y un segundo con alimentación distribuida. Éste último posee 3 alimentaciones laterales adicionales, equidistantes axialmente (a 3, 6, y 9 cm del lecho contando desde la placa porosa). Uno de los dos reactivos (H<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>) es alimentado a través de la entrada superior (a 12 cm de la placa porosa), mientras que el otro lo hace tanto por la superior como por las laterales. Además, se varían las fracciones del reactivo a ser distribuido. En unos casos se mantienen 4 fracciones iguales (1:1:1:1). En otros casos, como el del experimento 1:2:4:2 (h<sub>12</sub>:h<sub>9</sub>:h<sub>6</sub>:h<sub>3</sub>), se alimenta el doble que por la principal a 9 y a 3 cm (12 cm), y cuatro veces más que por la principal a 6 cm.

El catalizador utilizado contiene 10 % en peso de Ni, soportado en alúmina (*Puralox*, Sasol). Se sintetizó por impregnación a humedad incipiente partiendo de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (*Sigma-Aldrich*). El sólido obtenido se secó y se calcinó a 500 °C ( $\beta = 1 \text{ °C/min}$ ). Posteriormente se tamizó entre 160 y 200  $\mu\text{m}$ . Se ha comprobado su correcta preparación mediante XRD, BET y XRF. El lecho de sólido consiste en una mezcla mecánica de 0,5 g de catalizador y 10 g inerte (alúmina). Se activa con H<sub>2</sub> (0,5 bar) para obtener Ni, que es la especie activa. Los gases se alimentan a presión atmosférica usando medidores controladores de flujo másico (*Alicat Scientific*). Se han probado ratios H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> entre 2:1 y 6:1. El 90 % del caudal alimentado fueron reactivos (0,9 bar) y el 10 % restante Ar (0,05 bar) como inerte y N<sub>2</sub> (0,05 bar) como patrón interno. El WHSV fue 0,75 h<sup>-1</sup> para H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> de 4:1. El análisis de los productos, previa separación de líquidos condensables, se realizó en un micro GC *Agilent 490*. La temperatura se varió entre 400 °C y 250 °C. Se midió con 5 termopares tipo K a lo largo del lecho. El termopar intermedio, colocado a 6 cm, controla la potencia del horno eléctrico (controlador *Fuji PXR-4*).

### 3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran las conversiones de CO<sub>2</sub>, tanto para la alimentación convencional (línea punteada), como para las alimentaciones distribuidas. No se llega a conversiones de equilibrio ni siquiera a

temperaturas altas, por el insuficiente tiempo de contacto entre los gases y el catalizador. Se observa que a ratios 4:1 y 6:1 las conversiones obtenidas con la alimentación convencional son mayores, debido a que el todo el catalizador cuenta con todo el gas disponible para reaccionar. Dicho efecto se minimiza para la ratio 2:1, donde se cuenta con CO<sub>2</sub> en exceso. Si se analizan las conversiones para la alimentación distribuida, se observa que para la ratio 2:1, alimentar CO<sub>2</sub> produce mayores conversiones que alimentar H<sub>2</sub>. Para la ratio estequiométrica (4:1), las conversiones son similares en ambos casos. Por otra parte, para 6:1 la tendencia cambia, obteniéndose mejores conversiones cuando se distribuye el H<sub>2</sub>.



**Figura 1.** Efecto de la temperatura en la conversión de CO<sub>2</sub> (ratios H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 2:1; 4:1; 6:1) en alimentación única (línea punteada) y cuando se distribuye H<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>. Conversiones de equilibrio (Min{ΔG}) como referencia.

Por otro lado, la alimentación convencional de reactantes genera incrementos importantes en el gradiente térmico, como se puede apreciar en la Tabla 1, donde se muestra la desviación de la temperatura a diferentes alturas del lecho en relación a la temperatura de consigna. A temperaturas mayores a 300 °C, la alimentación distribuida, ya sea de H<sub>2</sub> o de CO<sub>2</sub>, minimiza el gradiente térmico respecto al de la alimentación única, en la que el calor generado por reacción se concentra más en una menor zona del lecho.

**Tabla 1.** Mapa de temperaturas para alimentación convencional (única) y distribuida tanto de CO<sub>2</sub> como de H<sub>2</sub>.

Ensayo	Convencional												1111 CO <sub>2</sub>												1111 H <sub>2</sub>											
	400				375				350				325				400				375				350				325							
Tconsigna	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1						
12	[Color: Blue]												[Color: Blue]												[Color: Blue]											
9	[Color: Yellow]												[Color: Yellow]												[Color: Yellow]											
6	[Color: Blue]												[Color: Blue]												[Color: Blue]											
3	[Color: Blue]												[Color: Blue]												[Color: Blue]											
1	[Color: Blue]												[Color: Blue]												[Color: Blue]											

**ΔT = T<sub>i</sub> - T<sub>consigna</sub>**

**ΔT NEGATIVO**  
 10 > ΔT > 1,5  
 20 > ΔT > 10  
 ΔT > 20

**ΔT POSITIVO**  
 10 > ΔT > 1,5  
 20 > ΔT > 10  
 ΔT > 20

#### 4. Conclusiones

Mediante la alimentación distribuida se consiguen mejorar los perfiles de temperatura en el lecho, a costa de obtener menores conversiones por disminuir los tiempos de contacto para los reactantes. A distintas ratios se observa que siempre es mejor alimentar de manera distribuida el reactivo en exceso.

#### Referencias

- [1]. C. van Leeuwen, M. Mulder, *Appl. Energ.* 2018; 232: 258-272.
- [2]. D. Pandey, G. Deo, *J. Ind. Eng. Chem.* 2016; 33: 99-107.