

Daniel Zambrano Juca

Reformado seco de biogás en
reactores avanzados de lecho
fluidizado: intensificación del
proceso con fines energéticos

Director/es

Soler Herrero, Jaime
Menéndez Sastre, Miguel

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones



ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

REFORMADO SECO DE BIOGÁS EN REACTORES AVANZADOS DE LECHO FLUIDIZADO: INTENSIFICACIÓN DEL PROCESO CON FINES ENERGÉTICOS

Autor

Daniel Zambrano Juca

Director/es

Soler Herrero, Jaime
Menendez Sastre, Miguel

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2020

Tesis Doctoral
Universidad de Zaragoza



**Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente**
Universidad Zaragoza



**Reformado Seco De Biogás En Reactores Avanzados
De Lecho Fluidizado: Intensificación Del Proceso Con
Fines Energéticos**

Autor:

Daniel Orlando Zambrano Juca

Directores:

Dr. Miguel Menéndez Sastre

Dr. Jaime Soler

Octubre de 2019



D. Miguel Menéndez Sastre, Catedrático de Universidad y D. Jaime Soler Herrero, Profesor Contratado Doctor, ambos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada:

“Reformado seco de biogás en reactores avanzados de lecho fluidizado: intensificación del proceso con fines energéticos”

se ha realizado bajo su dirección por **D. Daniel Orlando Zambrano Juca**, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza. Octubre de 2019.

Fdo. Dr. Miguel Menéndez Sastre

Fdo. Dr. Jaime Soler Herrero

Agradecimientos

A mis directores, los doctores Miguel Menéndez y Jaime Soler, por sus consejos, su generosa implicación y por la confianza depositada en mí para llevar a cabo este proyecto.

A mis compañeros Javier Lasobras y Paúl Durán, por su valiosa ayuda durante mi estancia en laboratorio.

A mis padres Víctor y Anita, a mis hermanos Juan y Oswaldo y a mi hermana Cecilia, por su incondicional apoyo.

Índice

1	<u>INTRODUCCIÓN</u>	3
1.1	Antecedentes	3
1.2	Producción de gas de síntesis/hidrógeno	4
1.3	Reformado seco de metano (DRM)	6
1.3.1	Reacciones químicas del reformado seco de metano	6
1.3.2	Catalizadores basados en níquel para el DRM	7
1.3.3	Modelos cinéticos del proceso DRM	8
1.4	El reactor de lecho fluidizado de dos zonas	10
1.5	Intensificación de procesos	14
1.6	Conceptos fluidodinámicos	15
1.6.1	Velocidad mínima de fluidización	15
1.6.2	Velocidad relativa de operación	15
1.7	Alcance y objetivos	16
2	<u>SISTEMA EXPERIMENTAL</u>	19
2.1	Sistema experimental de reacción	19
2.1.1	Sección de alimentación	20
2.1.2	Sección de reacción	20
2.1.3	Sección de análisis	20
2.2	Reactores	21
2.3	Síntesis y caracterización de catalizador	22
2.3.1	Difracción de rayos X (XRD)	23
2.3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	24
2.3.3	Determinación de la superficie específica (BET)	25
2.3.4	Análisis por fluorescencia	27
2.3.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	27
2.3.6	Ánalisis termogravimétrico (TGA)	28
2.4	Fluidodinámica del catalizador (u_{mf})	28
2.5	Control difusional	29
3	<u>MODELADO CINÉTICO</u>	33
3.1	Modelado cinético del proceso DRM	33

3.1.1	Modelado	34
3.1.2	Modelado cinético a tiempo cero	36
3.1.3	Modelado de la desactivación del catalizador	41
3.1.4	Ajuste global	42
3.2	Modelado cinético de la combustión y gasificación de coque	42
3.2.1	Descripción experimental	45
3.2.2	Modelado	46
3.2.3	Principales modelos cinéticos de las reacciones gas – sólido	46
3.2.4	Resultados	47
3.2.5	Modelado cinético de la combustión de coque	50
3.2.6	Modelado cinético de la gasificación de coque	52
3.3	Relación entre actividad del catalizador y concentración de coque	56
3.4	Estudio de la actividad del catalizador	58
3.5	Modelo cinético global	60
4	<u>MODELADO MATEMÁTICO DE REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO</u>	65
4.1	Modelo matemático	66
4.1.1	Modelo fluidodinámico	66
4.1.2	Balance de materia	70
4.2	Membranas Pd – Ag	73
4.2.1	Caracterización experimental de las membranas	74
4.2.2	Modelo de flujo de H ₂ a través de la membrana	75
4.3	Resolución numérica	76
4.3.1	Método de las líneas	76
4.3.2	Integración espacial	77
4.3.3	Integración temporal	77
4.3.4	Condiciones iniciales y condiciones de contorno	78
4.3.5	Programa de cálculo	78
4.4	Resultados de simulación	80
4.4.1	Resultados de simulación – RFLC	80
4.4.2	Resultados de simulación – RFLDZ con combustión y gasificación de coque	83
4.4.3	Resultados de simulación – RFLDZ + MB con combustión de coque	87
5	<u>VALIDACIÓN DE MODELOS</u>	93
5.1	Reactor de lecho fluidizado convencional (RLFC)	93
5.1.1	Estabilidad del sistema y efecto de la velocidad relativa del gas (u _r)	94
5.1.2	Efecto de las condiciones de operación	96

5.1.3	Formación de coque	101
5.1.4	Comparación con resultados de la bibliografía	102
5.2	Reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ)	104
5.2.1	Efecto de la temperatura	104
5.2.2	Efecto del porcentaje y naturaleza del gas regenerante	106
5.2.3	Formación de coque	107
5.2.4	Comparación de resultados	108
5.3	Reactor de lecho fluidizado de dos zonas + membrana (RLFDZ + MB)	109
5.3.1	Efecto de la temperatura y altura de la zona de regeneración (h_f)	110
5.3.2	Efecto del porcentaje y naturaleza del gas regenerante	112
5.3.3	Efecto de la etapa de activación de las membranas	113
5.3.4	Formación de coque	115
5.3.5	Comparación de resultados	116
5.4	Optimización del proceso	117
6	<u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>	<u>123</u>
6.1	Resumen	123
6.2	Conclusiones	124
7	<u>REFERENCIAS</u>	<u>129</u>
8	<u>ANEXOS</u>	<u>145</u>
8.1	Anexo 1: Información adicional para el modelado cinético	145
8.2	Anexo 2: Programa de resolución numérica	151
8.3	Anexo 3: Equilibrio termodinámico del proceso DRM	169

Capítulo I

1 Introducción

- 1.1 Antecedentes
- 1.2 Producción de gas de síntesis/hidrógeno
- 1.3 Reformado seco de metano (DRM)
 - 1.3.1 Reacciones químicas del reformado seco de metano
 - 1.3.2 Catalizadores basados en níquel para el DRM
 - 1.3.3 Modelos cinéticos del proceso DRM
- 1.4 El reactor de lecho fluidizado de dos zonas
- 1.5 Intensificación de procesos
- 1.6 Conceptos fluidodinámicos
 - 1.6.1 Velocidad mínima de fluidización
 - 1.6.2 Velocidad relativa de operación
- 1.7 Alcance y objetivos

1 Introducción

El aumento constante en las concentraciones de dióxido de carbono y metano en la atmósfera en las últimas décadas ha despertado el interés entre los investigadores de todo el mundo para encontrar soluciones rápidas a este problema. La mitigación y la utilización de los gases de efecto invernadero (GEI) se han convertido en los desafíos más importantes en el área de investigación de la denominada energía verde. El reformado seco de metano (DRM) es una tecnología prometedora, particularmente debido a sus ventajas duales de la valorización del gas natural y la mitigación del calentamiento global. El DRM convierte los dos GEI principales en el biogás, metano y dióxido de carbono (CO_2 y CH_4), en gas de síntesis ($\text{H}_2 + \text{CO}$), el cual es un reactivo de partida para la fabricación de productos útiles de un mayor valor añadido [1–7].

El principal problema que debe abordarse en el proceso DRM es la desactivación de los catalizadores debido a la formación de coque. Los catalizadores más utilizados para el proceso DRM son catalizadores a base de níquel [1,3–6]. Los metales nobles también se han estudiado y, por lo general, son mucho menos propensos al depósito de coque que los catalizadores de níquel, pero en general no son económicos. También se pueden usar metales nobles para promover los catalizadores de níquel y así aumentar su resistencia a la desactivación [8].

1.1 Antecedentes

El cambio climático y el agotamiento de la energía son los dos desafíos más serios de la era moderna [9]. Con la industrialización y el rápido crecimiento de la población, el consumo de energía ha aumentado rápidamente en los últimos años y seguirá creciendo en el futuro [3]. Todavía hay una alta dependencia de los combustibles fósiles tradicionales, incluyendo el carbón, el petróleo y el gas natural, aunque estos combustibles causan serias emisiones de GEI durante su combustión, liberando compuestos que contribuyen en gran medida al calentamiento global y al cambio climático [10]. La Figura 1.1 muestra la evolución temporal de las emisiones de GEI del mundo y sus contribuyentes. Los datos de emisión han sido recogidos por el Instituto de Recursos Mundiales (*World Resources Institute*). En el 2014, las emisiones globales de GEI alcanzaron hasta 45.740,70 millones de toneladas de dióxido de carbono equivalente (Mt CO_2e) con el componente principal, CO_2 , que representa el 75,87%.

Por otro lado, debido a que los combustibles fósiles no son renovables, no pueden satisfacer la creciente demanda de energía a largo plazo. Por lo tanto, se necesita con urgencia la utilización de energía renovable para reducir los GEI.

El biogás es una fuente común de bioenergía renovable que se obtiene de diferentes materias primas. En general, el biogás en bruto se compone principalmente de metano (CH_4) (35–75%) y dióxido de carbono (CO_2) (25–55%). Otros componentes

menores incluyen nitrógeno (N_2), oxígeno (O_2), hidrógeno (H_2) y sulfuro de hidrógeno (H_2S), entre otros [2].

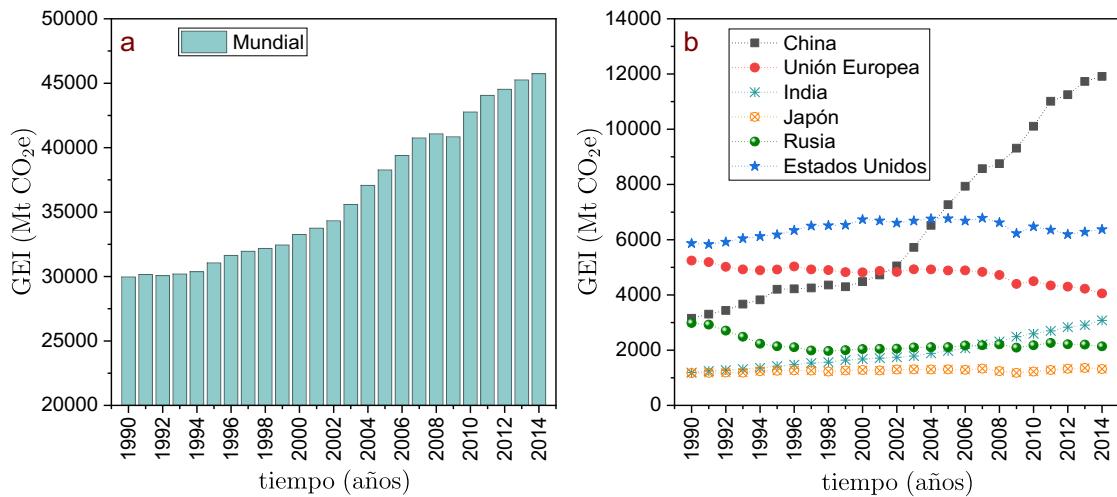


Figura 1.1 Evolución temporal de las emisiones de GEI (a) mundial (b) mayores contribuidores.

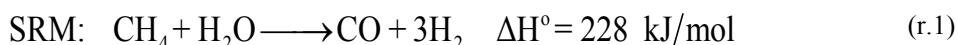
Con el estímulo de las políticas y regulaciones gubernamentales, la bioenergía ha recibido una atención cada vez mayor y un rápido desarrollo, y el biogás es una parte crucial del futuro paradigma energético. Al mismo tiempo, un número creciente de investigadores ha estado estudiando las vías de utilización del biogás, que incluyen no solo las tradicionales, como la generación de calor y energía eléctrica [11–13], sino también las nuevas tecnologías basadas en reacciones catalíticas, como la producción de gas de síntesis, hidrógeno, biometanol y la producción de hidrocarburos y alcoholes superiores [8,14–19].

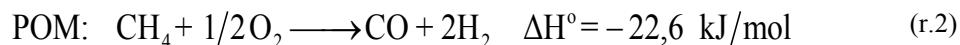
1.2 Producción de gas de síntesis/hidrógeno

El gas de síntesis (syngas) es una mezcla que consiste principalmente en H_2 y CO . Es un producto gaseoso muy valioso que tiene muchas aplicaciones potenciales en ingeniería química, incluida la producción de metanol, amoniaco, la síntesis de Fischer – Tropsch y otros productos químicos.

El reformado es el método más común utilizado en las industrias para producir gas de síntesis, mediante uno de los siguientes tres procesos: el reformado de metano con vapor (SRM), la oxidación parcial del metano (POM) y el reformado seco de metano (DRM) [20]. Las diferencias entre estas técnicas se basan en el oxidante utilizado, la cinética, entalpías de reacción y la proporción (H_2/CO) de gas de síntesis producida. La Tabla 1.1 muestra una comparación entre los tres procesos de reformado.

El reformado con vapor se ha utilizado ampliamente como tecnología convencional a escala industrial para la generación de hidrógeno, debido al mayor rendimiento de hidrógeno en comparación con los otros dos métodos [21]. Por ello, en la actualidad, el 80 – 85% de H_2 en el mundo es producido mediante reformado con vapor [19,22].





El SRM (r.1) produce una relación H₂/CO que es de 3:1 [23], más alta que la relación requerida para la síntesis de Fischer – Tropsch que es de 2:1 [24]. El SRM requiere un aporte energético intensivo debido a su naturaleza endotérmica por lo que su costo es muy elevado [25]. Además, se requiere una relación H₂O/CH₄ alimentada al reactor mayor que la estequiométrica para lograr un mayor rendimiento de H₂, y evitar la formación de coque, lo que hace que el proceso SRM sea desfavorable energéticamente [26]. El SRM también ocasiona problemas de corrosión y requiere de una unidad de desulfuración [3]. En el caso de la POM, este proceso es adecuado para la producción de hidrocarburos más pesados y nafta [3,27]. Típicamente, el proceso POM tiene un tiempo de residencia muy corto, altas tasas de conversión y una alta selectividad [19,28]. Sin embargo, la naturaleza exotérmica de la reacción provoca la generación de puntos calientes en el catalizador y dificulta el control de la operación [20]. Además, el proceso POM requiere una unidad criogénica para separar el oxígeno del aire [3].

Tabla 1.1 Comparación entre las tecnologías de reformado.

Tipo de reacción	Reformado de metano con vapor (SRM)	Oxidación parcial de metano (POM)	Reformado seco de metano (DRM)
Ventajas	- Alta eficiencia	<ul style="list-style-type: none"> - Alta conversión de reactantes - Alta selectividad de gas de síntesis - Bajo tiempo de residencia 	<ul style="list-style-type: none"> - Una tecnología que utiliza dos de los GEI más abundantes (CO₂ y CH₄). - Los combustibles formados son limpios y amigables con el medioambiente.
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Requiere alto aporte de energía y es muy costoso. - Requiere altas relaciones CO₂/CH₄ para alcanzar grandes rendimientos hacia el gas de síntesis, lo cual conduce a la desactivación del catalizador. - Sistema complejo - Sensible a las características del biogás. 	<ul style="list-style-type: none"> - Inducción de puntos calientes en el catalizador por la naturaleza exotérmica de la reacción. - Tecnología costosa debido a que requiere unidades para separar el oxígeno del aire. 	<ul style="list-style-type: none"> - Formación de coque lo cual conduce a la desactivación de catalizador.
Relación H₂/CO	H ₂ /CO = 3:1	H ₂ /CO = 2:1	H ₂ /CO = 1:1
Planta comercial	Si	Si	No
Condiciones de operación	T = 700°C a 1000°C P = 3 – 25 bares CH ₄ /H ₂ O = 1:1	T = 950°C a 1100°C P = 100 bares CH ₄ /O ₂ = 2:1	T = 650°C a 850°C P = 1 bares CH ₄ /CO ₂ = 1:1

De las tres tecnologías mencionadas, la tecnología del DRM es la más prometedora, ya que utiliza dos gases de efecto invernadero abundantes (CO_2 y CH_4) para producir gas de síntesis que es una materia prima importante para las industrias y al mismo tiempo reduce la emisión neta de gases de efecto invernadero al medio ambiente [1–7,29]. El proceso DRM también es más barato que otros métodos, ya que elimina la complicada separación de gases [30]. El DRM produce una relación H_2/CO cercana a la unidad, que se puede utilizar para la síntesis de sustancias químicas oxigenadas [31] y para la síntesis de hidrocarburos superiores mediante el proceso Fischer – Tropsch [25]. Además, el proceso DRM puede utilizar el biogás (CO_2 , CO y CH_4) como materia prima para producir combustibles limpios y amigables con el medio ambiente [32].

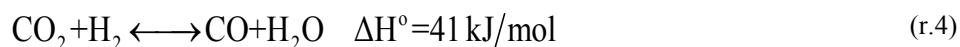
El gas de síntesis se obtiene mediante el proceso DRM haciendo uso de reactores convencionales, sin embargo, se puede obtener hidrógeno de alta pureza cuando se combina el proceso DRM con reactores de membrana. El hidrógeno es un buen combustible para su uso en pilas de combustible [5]. Las pilas de combustible son los principales candidatos para convertir la energía química de la combustión del hidrógeno en otras formas de energía, para su uso en automóviles, aplicaciones domésticas e instalaciones comerciales a gran escala. Para el uso apropiado de las pilas de combustible, el hidrógeno debe ser puro y protegido de las impurezas que pueden atacar o destruir las pilas. Utilizando reactores de membrana para el proceso DRM se ha obtenido hidrógeno con la pureza adecuada para su uso en las pilas de combustible [33,34].

El uso de un reactor de membrana en el proceso DRM también ayuda a superar las limitaciones termodinámicas de conversión de los reactivos. A través de la membrana se elimina selectivamente uno de los productos (hidrógeno) del sistema de reacción, lo cual incrementa la conversión de los reactantes [35].

1.3 Reformado seco de metano (DRM)

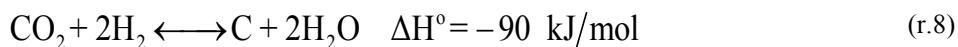
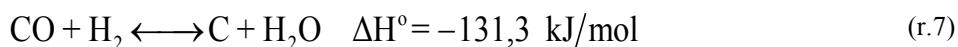
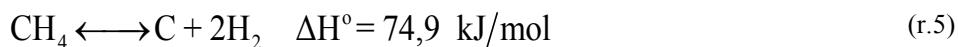
1.3.1 Reacciones químicas del reformado seco de metano

La reacción principal en el DRM es la conversión de CH_4 y CO_2 en gas de síntesis (r.3). Es una reacción endotérmica, por lo tanto, la conversión hacia el gas de síntesis se ve favorecida termodinámicamente a altas temperaturas. Aparte de la reacción principal, otras reacciones también pueden ocurrir simultáneamente durante el proceso de reformado. Una reacción secundaria típica es la reacción *water gas shift* inversa (*Reverse Water Gas Shift* – RWGS) (r.4), que puede disminuir la relación H_2/CO en el producto de síntesis. Aunque disminuye la cantidad de hidrógeno que se obtiene en la generación de gas de síntesis, esta reacción contribuye al ajuste adecuado de la relación H_2/CO para la producción de hidrocarburos superiores [2]. La reacción RWGS también conduce a una mayor conversión de CO_2 que CH_4 [36].



La formación de coque es un problema común en el reformado seco de metano que puede dañar en gran medida la actividad de los catalizadores por el bloqueo de sus

centros activos [2,3,8,37]. El coque se puede obtener a partir de cualquier gas que contenga carbono. Durante el proceso DRM también ocurren algunas reacciones secundarias que contribuyen a la formación de coque. La descomposición del CH₄ (r.5), en la cual el CH₄ se descompone completamente en carbono sólido que cubre la superficie del catalizador y libera H₂. La reacción de Boudouard (r.6) forma coque debido a la desproporción del CO. También pueden estar presentes las reacciones de hidrogenación de CO (r.7) y CO₂ (r.8) respectivamente, por medio de las cuales los óxidos de carbono reaccionan con el H₂ para producir coque y vapor de agua.



Según el cálculo de energía libre de Gibbs [38], la descomposición del CH₄ se produce principalmente a temperaturas superiores a 553 °C y la reacción de Boudouard se produce principalmente a temperaturas inferiores a 700 °C. Por lo tanto, 553 – 700 °C es el rango de temperatura en el cual se produce fácilmente la formación de coque. La tendencia hacia la deposición de coque también está relacionada con las proporciones de carbono, hidrógeno y oxígeno en el gas crudo. Las relaciones de O/C y H/C más bajas conducen a una mayor tendencia de coque. Por lo tanto, la formación de coque es más probable que ocurra en el reformado seco que en el reformado con vapor y el reformado parcial oxidativo [39]. En el biogás, el contenido de CH₄ suele ser más alto que el del CO₂, lo que no es beneficioso para evitar la producción de coque.

1.3.2 Catalizadores basados en níquel para el DRM

Los catalizadores más comunes para la reacción DRM son los de metales nobles soportados como Ru, Rh y Pt y catalizadores de metales de transición soportados como Ni y Co [40]. Los primeros han demostrado tener un mejor funcionamiento que los catalizadores de Ni, en el control de la deposición de coque y en el aumento de la tasa de conversión [3,8]. Aunque los metales nobles como Ru, Rh y Pt son muy activos y más resistentes a la formación de coque que otros metales de transición, tienen una disponibilidad limitada y un costo elevado [8,41]. Por ello, los catalizadores basados en Ni son los utilizados a escala industrial [2,4,5,42].

Para comercializar el proceso DRM a nivel industrial, se requiere del desarrollo de catalizadores económicos, con una alta actividad y una alta resistencia a la deposición de coque, siendo éste el mayor reto en la actualidad. Se han realizado investigaciones sobre el tipo de soporte utilizado [43] y el efecto de añadir promotores a los catalizadores basados en Ni, con el objetivo de mejorar tanto la resistencia a la deposición de coque como el rendimiento del proceso. Además, los intentos recientes para mejorar la actividad catalítica e inhibir la formación de carbono han llevado al

desarrollado de catalizadores combinando dos o tres metales como centros activos [44]. La técnica de preparación y el proceso de tratamiento previo del catalizador también desempeñan un papel importante en el cambio de las propiedades estructurales, el comportamiento de reducción y el rendimiento catalítico. Abdullah y cols. [3], presentan una lista de nueve catalizadores basados en Ni aplicados recientemente a la reacción DRM. Los catalizadores difieren en cuanto a tipos de soportes, promotores y métodos de preparación. Además, hay que tener en cuenta otros factores como la temperatura de reacción, tiempo espacial y la relación de alimentación (CH_4/CO_2), que son factores que también afectan en el rendimiento del catalizador.

Se puede concluir que la composición del catalizador, el método de preparación y la temperatura de operación tienen un gran impacto en la conversión final del proceso.

1.3.3 Modelos cinéticos del proceso DRM

Los estudios cinéticos son básicamente pasos químicos realizados para identificar un modelo de mecanismo adecuado mediante la correlación con los datos experimentales, dando un mejor ajuste que describe mejor la velocidad de reacción y define el proceso químico. La cinética de reacción que se correlaciona con el mecanismo desarrollado se puede utilizar para optimizar el diseño del catalizador y los sistemas químicos (ya que estos datos son una entrada importante en los paquetes de software de modelado de reactores), lo que puede conducir a un desarrollo más rentable de la tecnología del proceso DRM. Se ha realizado una revisión de los modelos cinéticos propuestos en bibliografía para las reacciones del proceso DRM enfocada en catalizadores basados en Ni. Como ya se ha mencionado, estos catalizadores son los utilizados comercialmente debido al bajo costo y alta disponibilidad del metal. Los estudios cinéticos sobre los catalizadores a base de Ni son vitales para evaluar la viabilidad industrial del proceso DRM.

Kathiraser y cols. [36] presentaron una amplia revisión de modelos cinéticos centrada en las rutas cinéticas y mecanísticas, con énfasis en la etapa controlante de la velocidad de reacción, para los catalizadores basados en Ni. Bradford y Vannice [45] revisaron la reacción DRM y profundizaron en el mecanismo de activación de cada uno de los reactivos. Rostrup – Nielsen y cols. [37], realizaron una extensa revisión sobre el gas de síntesis y la producción de H_2 a través de las reacciones DRM y SRM, así como los catalizadores involucrados con sus correspondientes problemas y varios aspectos cinéticos y mecanísticos. Fan y cols. [46], presentaron una revisión sobre el catalizador en términos de metal y soporte utilizado para el proceso DRM. También mencionaron algunos estudios cinéticos y dieron una visión general de las tecnologías de proceso DRM actualmente en vigor. Más recientemente, Pakhare y Spivey [8], cubrieron una extensa revisión sobre metales nobles para el proceso DRM que incluye algunos aspectos cinéticos y mecanísticos.

Los modelos que se usan típicamente para las reacciones del proceso DRM se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Modelo básico potencial (BA)
- Modelo Eley Rideal (ER)

- Modelo Stepwise (SW)
- Modelo Langmuir-Hinshelwood – Hougen-Watson (LHHW).

Entre estos modelos, los modelos LHHW han recibido mayor atención debido a la conformidad de la mayoría de los pasos mecanísticos propuestos con las técnicas experimentales para su confirmación.

El modelo BA consiste en una reacción de equilibrio simple que supone un comportamiento de primer orden para las especies reactivas de CH₄ y CO₂. El único parámetro que debe optimizarse para el modelo BA es la constante de velocidad. Por lo tanto, la principal ventaja de este modelo es la simplicidad en la aplicación y la estimación de parámetros. Sin embargo, a partir de diferentes esquemas mecanísticos y en un rango más amplio de datos de presión parcial, estos modelos no pueden explicar suficientemente los diversos pasos de la reacción que tienen lugar en la superficie del catalizador. Por lo tanto, el modelo BA se puede utilizar para realizar estimaciones iniciales con el fin de resolver modelos más complejos que requieren una mayor cantidad de datos.

En el modelo ER, se supone que un reactivo se adsorbe asociativamente en la superficie del catalizador en equilibrio de adsorción. La etapa lenta y controlante de la velocidad es la reacción de la especie adsorbida con el otro reactivo de la fase gaseosa que conduce directamente a los productos. Como ambos reactivos pueden ser teóricamente la especie adsorbida, se pueden considerar dos modelos resultantes (ER I y ER II), es decir, CO₂ gaseoso que reacciona con CH₄ adsorbido o CH₄ gaseoso que reacciona con CO₂ adsorbido.

La expresión cinética basada en el mecanismo SW supone que el CH₄ se adsorbe en la superficie catalítica y posteriormente se disocia en carbono activo e hidrógeno, después de lo cual el carbón activo reacciona con la fase gaseosa de CO₂ para formar dos equivalentes de CO [47].

La mayoría de los mecanismos de reacción propuestos para la reacción DRM se basan en el mecanismo LHHW. En el modelo LHHW se supone que una etapa de la reacción es lenta y controla la velocidad mientras que las otras están en equilibrio termodinámico. Los modelos cinéticos LHHW generalmente se derivan de mecanismos de reacción que implican la adsorción dissociativa de los reactivos CH₄ y CO₂ seguidos por la reacción superficial (controlante de la velocidad) de las especies adsorbidas a los productos finales, H₂ y CO.

La Tabla 1.2 resume los principales modelos cinéticos para el proceso DRM encontrados en la bibliografía con catalizadores a base de Ni.

Tabla 1.2 Modelos cinéticos del proceso DRM

ID	Modelo Cinético	Referencia
BA	$r_{ref} = k_{ref} P_{CH_4} P_{CO_2} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq}} \right)$	[36,47–49]

ER1	$r_{ref} = \frac{k_{ref} K_{CH_4} P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1+K_{CH_4} P_{CH_4})} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq}} \right)$	[36,47–49]
ER2	$r_{ref} = \frac{k_{ref} K_{CO_2} P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1+K_{CO_2} P_{CO_2})} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq}} \right)$	[36,47–51]
SW	$r_{ref} = \frac{k_{ref} P_{CH_4}}{\left(1 + \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} K_{c(s)}} \right)} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq}} \right)$	[8,47–49]
LHHW1	$r_{ref} = \frac{k_{ref} K_{CH_4} K_{CO_2} P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1+K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO_2} P_{CO_2})} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq}} \right)$	[48,52]
LHHW2	$r_{ref} = \frac{k_{ref} K_{CH_4} K_{CO_2} P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1+K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO_2} P_{CO_2})^2} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq}} \right)$	[8,38,47–50,53–55]
LHHW3	$r_{ref} = \frac{k_{ref} K_{CH_4} K_{CO_2} P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1+K_{CH_4} P_{CH_4})(1+K_{CO_2} P_{CO_2})} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq}} \right)$	[36,48,50,51,53,56]
LHHW4	$r_{ref} = \frac{k_{ref} K_{CH_4} P_{CH_4} \sqrt{K_{CO_2} P_{CO_2}}}{(1+K_{CH_4} P_{CH_4} + \sqrt{K_{CO_2} P_{CO_2}})^2} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq}} \right)$	[53]
LHHW5	$r_{ref} = \frac{k_{ref} K_{CO_2} P_{CO_2} \sqrt{K_{CH_4} P_{CH_4}}}{(1+\sqrt{K_{CH_4} P_{CH_4}})(1+K_{CO_2} P_{CO_2})} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq}} \right)$	[53]
LHHW6	$r_{ref} = \frac{k_{ref} \sqrt{K_{CH_4} P_{CH_4} K_{CO_2} P_{CO_2}}}{(1+\sqrt{K_{CH_4} P_{CH_4}} + \sqrt{K_{CO_2} P_{CO_2}})^2} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq}} \right)$	[53,57]
LHHW7	$r_{ref} = \frac{k_{ref} \sqrt{K_{CH_4} P_{CH_4} K_{CO_2} P_{CO_2}}}{(1+\sqrt{K_{CH_4} P_{CH_4}})(1+\sqrt{K_{CO_2} P_{CO_2}})} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq}} \right)$	[53,58]
LHHW8	$r_{ref} = \frac{k_{ref} K_{CO_2} P_{CO_2} P_{CH_4} / P_{H_2}^{0.5} K_{CH_4}}{(1+K_{CO_2} P_{CO_2} + P_{CH_4} / P_{H_2}^{0.5} K_{CH_4})^2} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq}} \right)$	[8,36,46,59]

1.4 El reactor de lecho fluidizado de dos zonas

Con el objetivo de ofrecer procesos alternativos que preserven las ventajas de los tradicionales, que permitan una operación en continuo y minimicen recursos, reduciendo el tamaño de las unidades de proceso, el grupo de Catálisis, Separaciones

Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) de la Universidad de Zaragoza ha desarrollado durante las tres últimas décadas el llamado Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas (RLFDZ).

Un RLFDZ es un equipo en el cual se realizan simultáneamente dos reacciones químicas: una de las reacciones se lleva a cabo en la zona superior y la otra reacción en la zona baja del reactor. La formación de las dos zonas con diferentes entornos de reacción se alcanza mediante la alimentación de dos corrientes con diferente composición, una de ellas en la parte baja y la otra en un punto intermedio del lecho fluidizado. En la Figura 1.2b se presenta la configuración del RLFDZ. Algo usual que se da en los lechos fluidizados es el transporte de sólidos por medio de las burbujas de gas, de tal manera que cada partícula de sólido alternativamente permanece un determinado tiempo en cada zona. La diferencia del RLFDZ con un reactor de lecho fluidizado convencional (RLFC) (Figura 1.2a) radica en la creación de dos zonas en un único equipo, realizándose una reacción diferente en cada zona.

El uso de un RLFDZ puede proporcionar ventajas significativas sobre los reactores convencionales. En algunos casos es posible contrarrestar la desactivación del catalizador por formación de coque, llevando a cabo la reacción deseada en una zona y la regeneración del catalizador en la otra. De esta forma se logra alcanzar la operación en estado estacionario en procesos que en un reactor convencional sufrirían una pérdida de rendimiento con el tiempo. En otros casos el RLFDZ permite la operación con altas relaciones de alimentación oxígeno/hidrocarburo, mientras que en un reactor convencional esto podría dar lugar a la generación de mezclas explosivas. Esto se logra haciendo que el catalizador actúe como un transportador de oxígeno, siendo oxidado en una zona (zona de regeneración) y siendo reducido en la otra (zona de la reacción deseada). En algunos casos el RLFDZ proporciona una alta selectividad al producto deseado para un grado de conversión dado, en comparación con un reactor convencional [60,61].

En particular, la tecnología del RLFDZ ha resultado efectiva en aquellas reacciones gas – sólido catalíticas en las que el catalizador sufre una rápida desactivación por depósito de coque (por ejemplo, la deshidrogenación catalítica de alkanos) y en oxidaciones catalíticas en las que el catalizador puede ser utilizado como un transportador de oxígeno (por ejemplo, el acoplamiento oxidativo de metano) [60].

Ramos y cols. [62], propusieron por primera vez el RLFDZ para realizar el acoplamiento oxidativo de metano, comprobando la viabilidad del sistema en reacciones redox. Más tarde, Soler y cols. [63], demostraron que la selectividad a olefinas, principalmente a butadieno, se puede incrementar sustancialmente utilizando un RLFDZ, en la deshidrogenación oxidativa de butano sobre el catalizador VMgO.

La oxidación parcial de butano para la producción de anhídrido maleico también se estudió en un RLFDZ. Rubio y cols. [64], empleando un catalizador comercial (VPO) obtuvieron rendimientos a anhídrido maleico superiores a los obtenidos en otros sistemas de reacción. Lo consiguieron, además, con altas concentraciones de

hidrocarburo y sin utilizar ciclos redox como en el caso de los reactores de lecho fijo [65] o reactores de membrana [66].

El RLFDZ también se estudió en reacciones con formación de coque, utilizando un catalizador convencional $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la deshidrogenación catalítica de butano y propano [67,68]. En ambos casos, con pequeños porcentajes de O_2 alimentado al reactor fue suficiente para mantener una actividad catalítica estable, alcanzando un equilibrio entre la formación de coque en la zona de reacción y la combustión de coque en la zona de regeneración. Queda así demostrada la aplicabilidad del RLFDZ en reacciones en las que la formación de coque provoca la desactivación del catalizador.

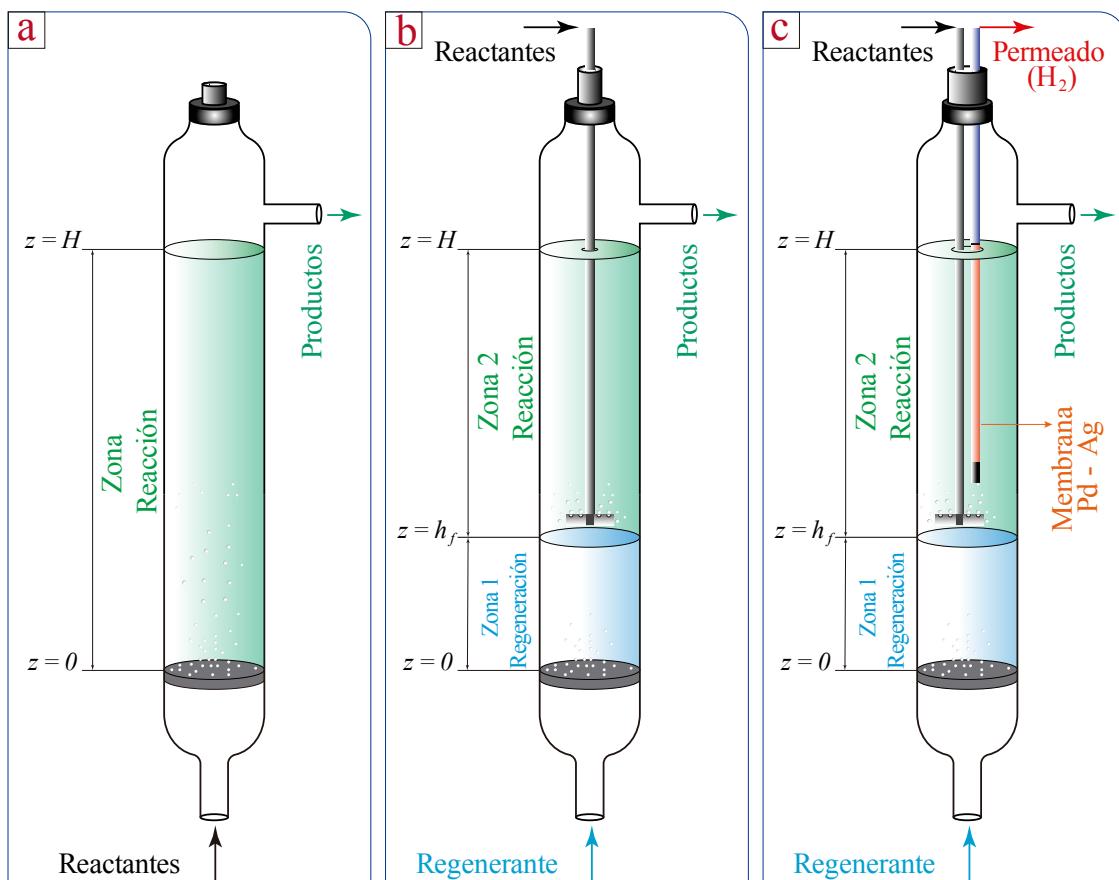


Figura 1.2 Configuraciones de reacción: (a) Reactor Lecho Fluidizado Convencional RLFC (b) Reactor Lecho Fluidizado Dos Zonas RLFDZ (c) Reactor Lecho Fluidizado Dos Zonas + Membrana RLFDZ + MB.

En los últimos tiempos se ha venido aplicando la tecnología del RLFDZ a nuevos procesos de reacción [61], los cuales se mencionan a continuación.

Pérez – Moreno y cols. [69], aplicaron el RLFDZ al reformado de metano con vapor (SRM), demostrando que es posible operar en condiciones de estado estacionario con una alimentación que causa desactivación de catalizador en un reactor convencional. Además, realizaron un amplio estudio del efecto que causan las condiciones de operación en el rendimiento al hidrógeno [70]. También utilizaron vapor de agua como agente regenerante para la eliminación de coque.

Otro proceso con alta tasa de formación de coque es el reformado de etanol con vapor (ESR). Pérez – Moreno y cols. [71], mediante el uso de un RLFDZ demostraron que se puede operar en estado estacionario bajo condiciones que causarían formación de coque en un reactor convencional. El RLFDZ también ha sido estudiado en la purificación de hidrógeno por oxidación selectiva del CO [72], en donde se demostró que existe una mejora de la selectividad, siendo esta una aplicación en donde el catalizador actúa como transportador de oxígeno entre la zona inferior y superior del lecho. La aromatización de metano (MA) es otro de los procesos estudiados en un RLFDZ [73], en donde la desactivación del catalizador por formación de coque se compensó mediante la alimentación de pequeñas cantidades de oxígeno en la parte inferior del reactor.

La Figura 1.3 presenta la estabilidad alcanzada en los diferentes procesos en los cuales ha sido probada la tecnología del RLFDZ.

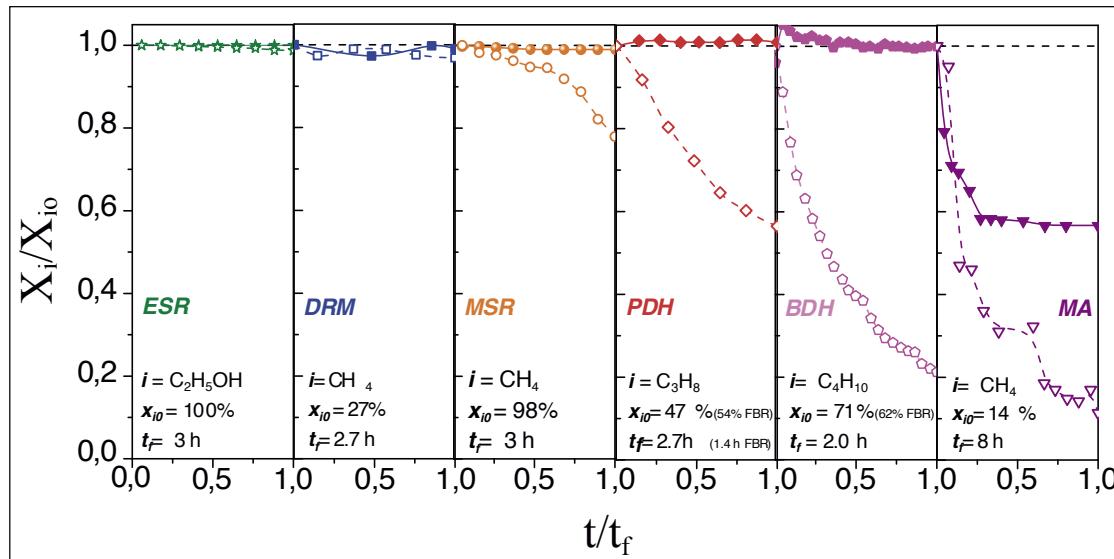


Figura 1.3 Evolución temporal de la conversión para diferentes procesos de reacción en RLFC (marcador vacío) y RLFDZ (marcador relleno). La conversión ha sido normalizada con respecto a la conversión específica al inicio de cada reacción (X_{i0}). Igualmente, el tiempo ha sido normalizado con respecto al tiempo final de reacción (t_f) para cada proceso experimental. ESR: reformado de etanol con vapor [71], DRM: reformado seco de metano [33], MSR: reformado de metano con vapor [69], PDH: deshidrogenación catalítica de propano [74], BDH: deshidrogenación catalítica de butano [75], MA: aromatización de metano [73].

En otra investigación, se logró dirigir la descomposición del glicerol hacia los compuestos en fase gas y, más concretamente, favorecer la producción de hidrógeno minimizando, incluso eliminando, la generación de coque [76]. Ello permitió obtener un sistema eficiente y estable con el tiempo.

A pesar de que la mayoría de investigaciones en el RLFDZ se han desarrollado en la Universidad de Zaragoza, otros grupos de investigación han empezado a probar este tipo de reactor y han confirmado que el RLFDZ puede en algunas ocasiones proporcionar ventajas sobre los reactores convencionales [77–82].

1.5 Intensificación de procesos

La intensificación de procesos en Ingeniería Química tiene como propósito el ahorro en costes de operación y de capital, así como la mejora de la seguridad y el impacto ambiental, optimizando los beneficios derivados de procesos industriales en base a la reducción del tamaño en las plantas químicas [83]. En este contexto, el RLFDZ representa un sistema con un elevado potencial en el campo de la catálisis heterogénea, debido a su capacidad de integrar diversos procesos catalíticos de manera simultánea en un único equipo.

Los reactores de membrana son casos bien conocidos de intensificación, ya que combinan en un solo equipo la reacción química y la separación alcanzada con una membrana [84,85]. El reactor de membrana más estudiado es aquel que elimina uno de los productos del lecho catalítico de reacción, alcanzando altas conversiones, incluso mayores que las establecidas por el equilibrio termodinámico en un reactor convencional. Un ejemplo bien conocido es el reactor de membrana de paladio, el cual es utilizado para eliminar hidrógeno en procesos de reacción en donde éste es uno de los productos. Un problema que pueden presentar este tipo de reactores es el incremento de la desactivación del catalizador por depósito de coque debido a la extracción de hidrógeno [86].

El grupo de investigación CREG ha propuesto combinar un RLFDZ con membranas (MB) de paladio o aleaciones de paladio – plata. Esta configuración (RLFDZ + MB) se presenta en la Figura 1.2c.

La combinación de un reactor de lecho fluidizado con membranas de paladio fue descrita por Patil y cols. [87]. La ventaja que se presenta al combinar las membranas con un RLFDZ consiste en la regeneración simultánea del catalizador, lo cual hace posible operar en estado estacionario en condiciones donde un reactor convencional de membrana sufriría desactivación por formación de coque.

El RLFDZ + MB es un caso excepcional de intensificación de procesos, ya que permite realizar tres operaciones simultáneas en un solo equipo: i) la reacción catalítica para obtener el producto deseado, ii) la regeneración del catalizador y iii) la separación de uno de los productos de reacción. Este reactor ha sido probado en algunos procesos y con diferentes tipos de membrana. La primera combinación del RLFDZ con membranas fue realizada por Gimeno y cols. [88], en la deshidrogenación catalítica de alkanos, en donde se utilizaron membranas de paladio soportadas en alúmina porosa de fibra hueca. Más adelante, Medrano y cols. [74], realizaron una evaluación del rendimiento experimental de este mismo proceso. Además, también se realizó la deshidrogenación catalítica de propano utilizando para ello membranas comerciales con aleación de paladio – plata [89].

Estudios recientes muestran que aplicando un RLFDZ + MB al proceso de reformado seco de metano (DRM) se duplica el rendimiento a hidrógeno comparado con un RLFDZ [33]. También se logra operar en estado estacionario bajo condiciones donde un reactor convencionalería desactivado por la formación de coque.

1.6 Conceptos fluidodinámicos

1.6.1 Velocidad mínima de fluidización

En un lecho de partículas con flujo ascendente, la circulación de gas a baja velocidad no produce movimiento de las partículas. El gas circula por los huecos del lecho de sólido perdiendo presión. Al aumentar progresivamente la velocidad del gas, aumenta la caída de presión y el rozamiento sobre las partículas individuales, hasta que se alcanza un punto en el que las partículas no permanecen estacionarias por más tiempo, sino que comienzan a moverse y quedan suspendidas en el gas, es decir, *fluidizan* por la acción de éste. Si la velocidad del gas ascendente es suficientemente grande, la fuerza del empuje sobre las partículas sólidas se hace igual a su peso neto, momento en el cual éstas empiezan a moverse libremente y a mezclarse unas con otras. La velocidad del gas a la que se alcanza estas condiciones se denomina *velocidad mínima de fluidización* (u_{mf}) y el lecho de partículas se denomina lecho fluidizado.

La pérdida de presión del gas que atraviesa un lecho de partículas viene dada por la ecuación de Ergun (Ec. 1.1).

$$\frac{\Delta P}{H} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_b)^2 \mu u_{sg}^2}{\varepsilon_b^3 (\Phi_s d_p)^2} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon_b) u_{sg}^2 \rho}{\varepsilon_b^3 \Phi_s d_p} \quad \text{Ec. 1.1}$$

En donde:

- ΔP : caída de presión del lecho
- H : altura del lecho
- ε_b : porosidad del lecho
- Φ_s : esfericidad
- u_{sg} : velocidad superficial del gas
- d_p : diámetro de partícula
- μ : viscosidad del gas en las condiciones de operación
- ρ : densidad del gas en las condiciones de operación

Cuando se opera en régimen laminar ($Re = (d_p u_{sg} \rho / \mu) < 20$), que normalmente sucede cuando las partículas son inferiores a 1 mm de diámetro, el segundo sumando de la Ec. 1.1 es despreciable frente al primero y la representación de ΔP_{lecho} frente a u_{sg} es lineal. Sin embargo, al ir aumentando u_{sg} llega un momento en que ΔP llega a un máximo. Con un ligero aumento de la velocidad superficial del gas u_{sg} , el lecho se expande, es decir, su porosidad aumenta de ε a ε_{mf} , resultando una disminución de ΔP . En ese momento la pérdida de carga debe ser igual al cociente entre la masa de catalizador en el lecho y el área de sección transversal del reactor ($\Delta P = W/A$).

1.6.2 Velocidad relativa de operación

Normalmente se trabaja a valores superiores a la velocidad mínima de fluidización (u_{mf}). Para ello se define velocidad relativa de operación (u_r) como la relación entre la velocidad superficial del gas (u_{sg}) y la velocidad de mínima fluidización (u_{mf}).

Operar con valores de velocidad relativa superiores a uno permite asegurar la correcta y total fluidización de las partículas del lecho.

1.7 Alcance y objetivos

El trabajo realizado en esta tesis se enmarca dentro de una de las líneas de investigación que se vienen desarrollando en el grupo de investigación CREG, para el desarrollo de nuevos reactores catalíticos más eficaces y seguros en la industria química.

Dentro de esta línea se ha estudiado la viabilidad de producción del gas de síntesis, así como la obtención de hidrógeno de alta pureza, mediante el proceso de reformado seco de metano, para su aplicación como vector energético alternativo a los combustibles fósiles tradicionales, utilizando para ello reactores avanzados de lecho fluidizado. Este trabajo se ha llevado a cabo dentro de un proyecto del Plan Nacional de Investigación y que lleva por título “Reformado seco de biogás: intensificación del proceso con fines energéticos” (ENE2013-44350-R).

Asimismo, son objetivo primordial tanto la mejor comprensión de los mecanismos por los cuales las reacciones tienen lugar, como el desarrollo de modelos que permitan predecir el comportamiento de los reactores objeto de estudio. A continuación, se presentan los puntos en los cuales se ha dividido la investigación:

- Puesta a punto de los diferentes sistemas experimentales.
- Preparación del catalizador 5%Ni – 10%Ce/Al₂O₃.
- Estudio fluidodinámico y caracterización básica del catalizador utilizado.
- Estudio cinético del reformado seco de metano (DRM) sobre el catalizador 5%Ni – 10%Ce/Al₂O₃ sintetizado en el laboratorio. El estudio cinético comprenderá: el modelado cinético a tiempo cero, el modelado de la desactivación del catalizador por formación de coque y la obtención de una relación entre la actividad del catalizador y la concentración del coque depositado.
- Estudios experimentales a diferentes condiciones de operación del proceso de reformado seco de metano utilizando para ello configuraciones avanzadas de reacción de lecho fluidizado (RLFC, RLFDZ, RLFDZ + MB).
- Modelado matemático de las configuraciones de reacción aplicadas al proceso de reformado seco de metano.
- Comparación entre los resultados experimentales y los resultados predichos por los modelos para las 3 configuraciones de reacción estudiadas y optimización del proceso mediante simulación.

Capítulo II

2 Sistema Experimental

- 2.1 Sistema experimental de reacción
 - 2.1.1 Sección de alimentación
 - 2.1.2 Sección de reacción
 - 2.1.3 Sección de análisis
- 2.2 Reactores
- 2.3 Síntesis y caracterización de catalizador
 - 2.3.1 Difracción de rayos X (XRD)
 - 2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - 2.3.3 Determinación de la superficie específica (BET)
 - 2.3.4 Análisis por fluorescencia
 - 2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
 - 2.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA)
- 2.4 Fluidodinámica del catalizador (u_{mf})
- 2.5 Control difusional

2 Sistema Experimental

2.1 Sistema experimental de reacción

Los experimentos fluidodinámicos y de reacción del proceso DRM se realizaron en la planta experimental que se presenta en la Figura 2.1. Esta instalación fue diseñada, puesta a punto y montada a escala de laboratorio. En la planta se realizaron ciclos de *reducción – reacción – regeneración* y, para operar con otros modos de contacto en el reactor, se realizaron cambios con respecto al esquema presentado, sobre todo en las líneas de alimentación y productos.

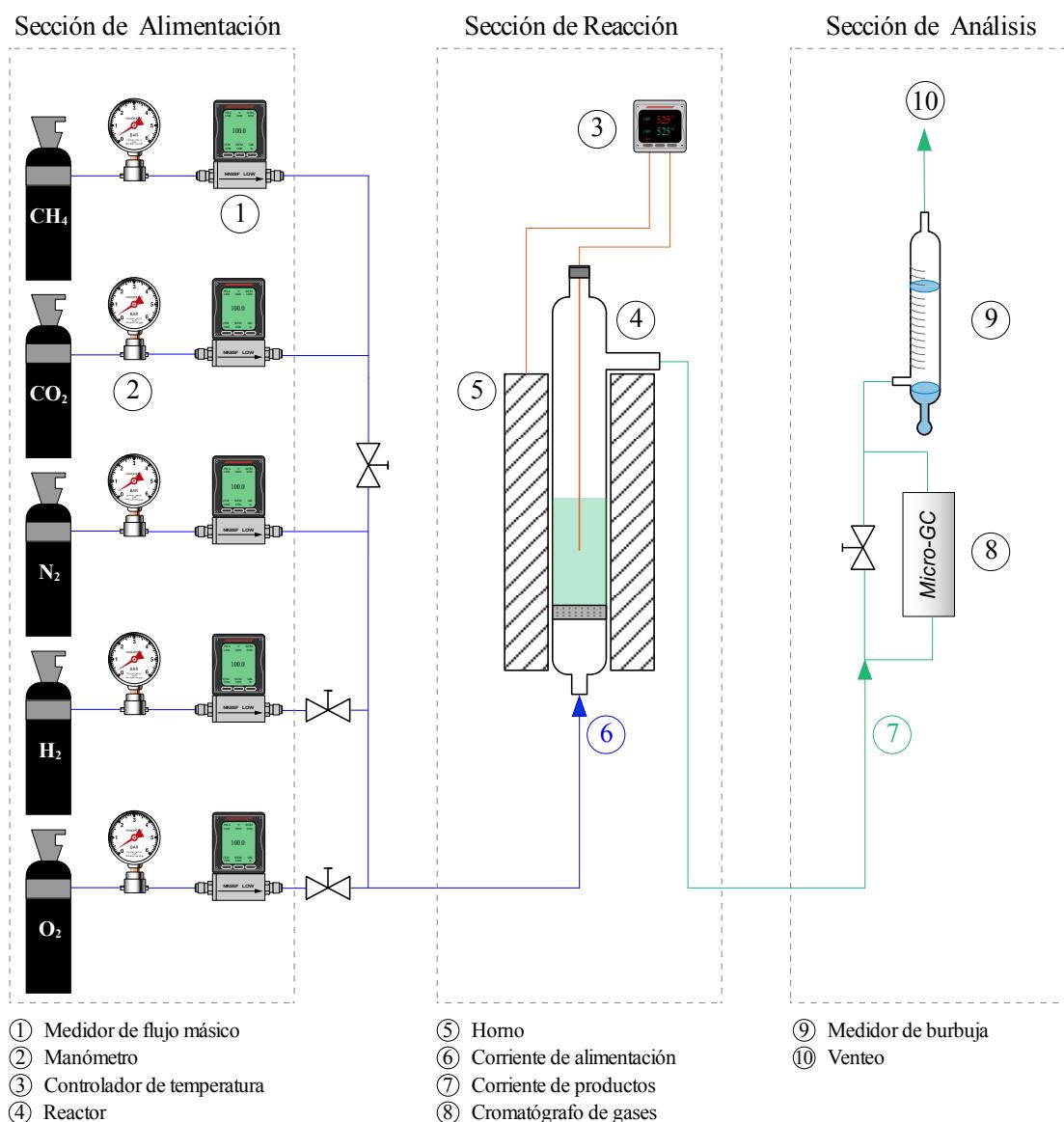


Figura 2.1 Esquema del sistema experimental.

En la instalación experimental se pueden distinguir tres secciones: alimentación, reacción y análisis.

2.1.1 Sección de alimentación

Los reactivos gaseosos (CH_4 , CO_2 , H_2 , N_2 , O_2) se encuentran almacenados en balas comerciales de acero. El caudal alimentado al reactor se regula mediante medidores-controladores de flujo másico (Alicat Scientific®) previamente calibrados. Se dispone de diferentes medidores-controladores que cubren distintos caudales de alimentación. La presión de los gases a la salida de las balas se regula mediante manorreductores y la presión de los gases en la conducción de entrada al reactor se mide por medio de un transductor de membrana.

2.1.2 Sección de reacción

El reactor se ubica dentro de un horno eléctrico de bisagra que posee un diámetro interno de 6 cm y una longitud de 40 cm, con cubierta de acero inoxidable y en cuyo interior se albergan las resistencias eléctricas rodeadas con material cerámico. Una vez ubicado el reactor en su interior se utiliza lana de cuarzo para aislar las aberturas. El control de temperatura del horno durante la reacción se realiza mediante un termopar tipo K que se introduce en el lecho catalítico y permite regular la temperatura mediante un controlador/regulador *PID* diseñado por el Servicio de Instrumentación Científica de la Universidad de Zaragoza.

2.1.3 Sección de análisis

Los gases de salida del reactor se analizaron por cromatografía de gases con un equipo CE Instruments GC – 800 Top. El cromatógrafo se calibró periódicamente analizando muestras de patrones de gases de concentración conocida. Mediante análisis cromatográfico de las muestras patrón se calcularon las áreas correspondientes a cada compuesto y, una vez conocidas las fracciones molares de cada uno, se determinaron los factores de respuesta correspondientes a cada especie gaseosa. Una vez calibrado el equipo, la fracción molar de cada componente se calculó como el producto de su factor de respuesta por su área obtenida durante el análisis. Se utilizó argón como gas portador (*carrier*) dentro del cromatógrafo, debido a sus propiedades como inerte y sobre todo a su alta diferencia de conductividad térmica con respecto al hidrógeno, lo que repercute en una mayor resolución de los picos del gas de mayor importancia dentro del estudio.

El uso de un burbujímetro colocado a la salida del sistema permitió conocer el caudal total de gases y determinar la cantidad presente de cada uno de los compuestos en la corriente de salida.

Para comprobar la bondad del análisis se realizó un balance de materia al carbono que entra y sale del reactor según la Ec. 2.1.

$$B_c = \frac{Q_s \sum_i n_i y_i^s}{Q_e \sum_i n_i y_i^e} \quad \text{Ec. 2.1}$$

En donde:

y_i^e : fracción molar del componente i en la corriente de entrada.

y_i^s : fracción molar del componente i en la corriente de salida

n_i : número de átomos de carbono del componente i

Q_e : caudal total de los gases de entrada (mL(STP) min⁻¹)

Q_s : caudal total de los gases de salida (mL(STP) min⁻¹)

2.2 Reactores

En los ensayos experimentales del proceso DRM se utilizaron tres configuraciones de reactor de lecho fluidizado (Figura 2.2) y una configuración de reactor de lecho fijo.

La primera configuración (Figura 2.2a) es un **Reactor de Lecho Fluidizado Convencional (RLFC)**, el cual consiste en un tubo de cuarzo de 2,8 cm de diámetro interno y 30 cm de longitud. Posee una placa de cuarzo sinterizado con poros entre 90 y 100 μm situada en la parte inferior del reactor, que sirve como distribuidor de los gases alimentados al reactor. Los gases producto de la reacción salen por la parte lateral superior. Para el control de la temperatura de reacción se utiliza un termopar tipo K que se introduce por la parte superior del reactor hasta la parte central del lecho catalítico. El lecho de reacción está conformado por 30 g del catalizador 5%Ni – 10%Ce /Al₂O₃ con un tamaño de partícula entre 106 – 180 μm , alcanzando una altura (H) de 16 cm.

La segunda configuración (Figura 2.2b) es un **Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas (RLFDZ)**. Similar al RLFC, la diferencia radica en el uso de una sonda móvil que permite alimentar los reactivos a una altura determinada del lecho catalítico (h_f). De este modo, la alimentación puede incorporarse a alturas diferentes del reactor, mientras que por la parte inferior se alimenta el gas regenerante, creándose dos zonas diferenciadas dentro del reactor: la *zona 1* situada en la parte baja en donde se da la regeneración del catalizador y la *zona 2* que corresponde a la zona de reacción.

La tercera configuración (Figura 2.2c) corresponde a un **Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas + Membrana (RLFDZ + MB)**, en donde se lleva a cabo un proceso intensificado (reacción + regeneración + separación) y se caracteriza por el uso de membranas de Pd – Ag para la extracción selectiva de H₂.

Para la extracción del H₂ se utilizaron dos membranas, las cuales estuvieron introducidas completamente en el lecho catalítico. Las membranas fueron soldadas a una estructura metálica, que sirvió como soporte y como conducto para la salida del H₂ permeado fuera del reactor. La estructura metálica y el trabajo de soldadura fueron realizados por el Servicio de Mecánica de Precisión de la Universidad de Zaragoza.

El uso de membranas también implica un gradiente de presión el cual se genera mediante una bomba de vacío ($P_{vacío} = 6$ mbar). Las membranas utilizadas en los ensayos son membranas comerciales suministradas por REB® Research & Consulting, cuyas características se presentan en la Tabla 2.1.

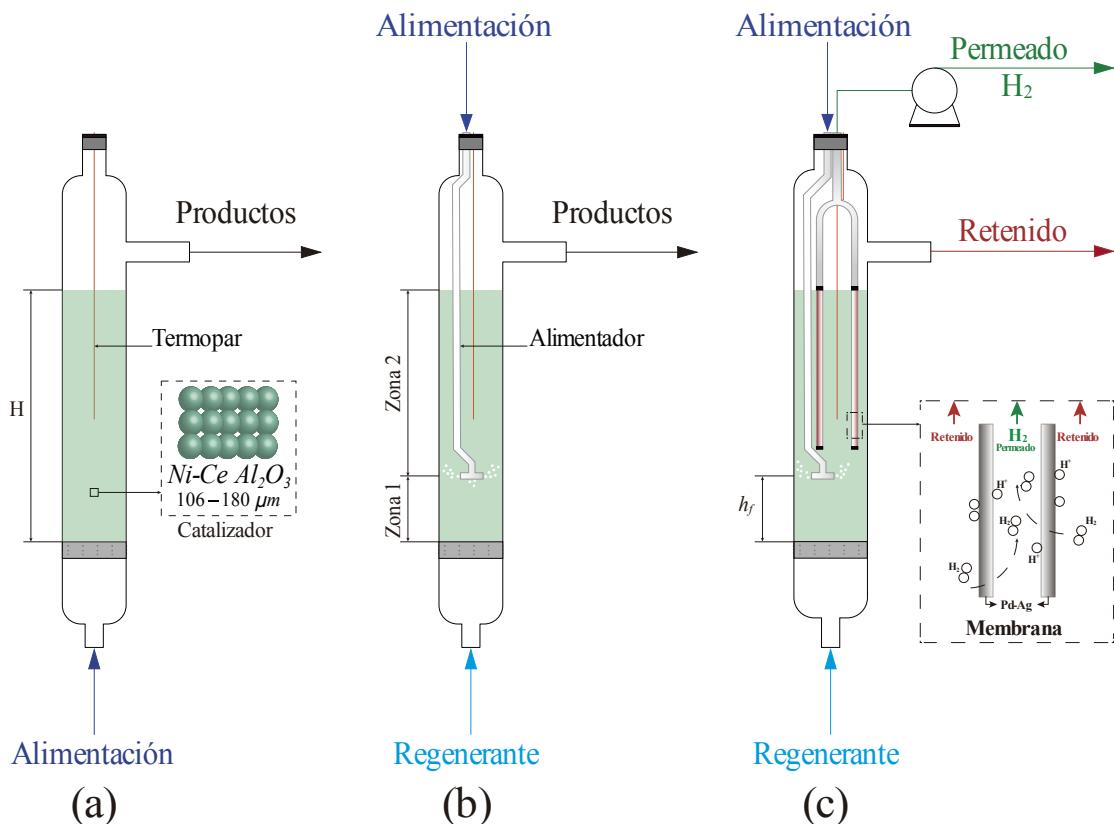


Figura 2.2 Configuraciones del reactor de lecho fluidizado: (a) Reactor De Lecho Fluidizado Convencional (RLFC), (b) Reactor De Lecho Fluidizado De Dos Zonas (RLFDZ), (c) Reactor De Lecho Fluidizado De Dos Zonas + Membrana (RLFDZ + MB).

Tabla 2.1 Características de las membranas permeoselectivas

Parámetro	Membrana 75% Pd – 25%Ag
Longitud (mm)	153
Diámetro externo (mm)	3,17
Superficie permeable (cm ²)	15,2
Espesor capa densa (μm)	76
Tipo de soporte	Acero inoxidable poroso

La última configuración corresponde a un **Reactor de Lecho Fijo (RLF)**, utilizado para el estudio de la cinética de reacción del proceso DRM. El reactor consiste en un tubo de cuarzo con un diámetro interno de 1 cm. El lecho catalítico estuvo conformado por 0,5 g de catalizador mezclado con un sólido inerte (SiC) hasta completar una altura de lecho de 2 cm. Esta configuración se distingue de las anteriores debido a que la línea de alimentación ingresa por la parte lateral superior y la línea de productos sale por la parte inferior del reactor.

2.3 Síntesis y caracterización de catalizador

Estudios previos realizados en el grupo CREG determinaron que el catalizador 5%Ni – 10%Ce/Al₂O₃ fue uno de los catalizadores con mejores resultados en cuanto a

la resistencia al depósito de coque, además de presentar valores de la relación molar H_2/CO cercanos a uno [33].

Para llevar a cabo la síntesis del catalizador (5%Ni – 10%Ce/ Al_2O_3) utilizado como material de lecho a lo largo de toda la serie experimental, se ha seguido el método de impregnación incipiente, similar al descrito en la literatura [90,91]. Un esquema del método de síntesis se muestra en la Figura 2.3.

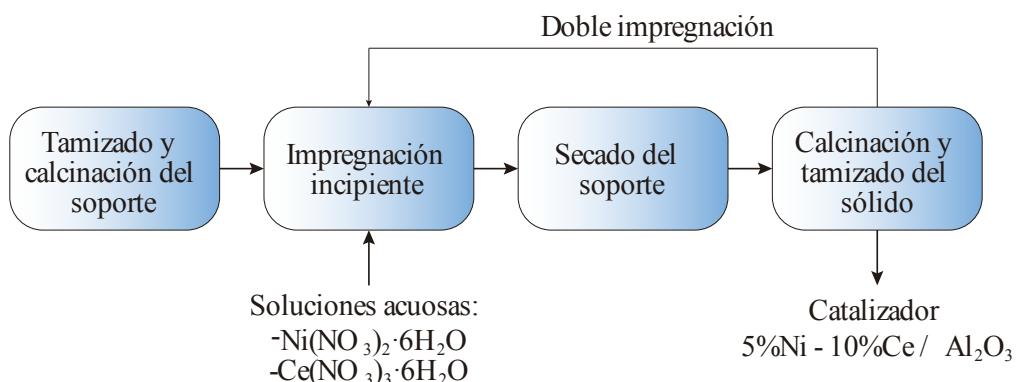


Figura 2.3 Esquema del proceso de síntesis del catalizador.

En primer lugar, se tamizó el soporte γ -Al₂O₃ (Sasol, Puralox SCCa-150/200) entre 106 y 180 μ m, se calcinó en una mufla (Nabertherm, B180) con una rampa de calentamiento de 1 $^{\circ}$ C/min hasta 950 $^{\circ}$ C y se mantuvo durante una hora. Luego, se procedió a la impregnación con una disolución acuosa del precursor metálico Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma Aldrich, 99,999%) en la concentración adecuada para lograr la carga deseada (10%).

Se repitió el procedimiento realizando una segunda impregnación. En este caso se utilizó una disolución acuosa del precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99,999%) con la concentración adecuada para lograr la carga deseada del metal (5%).

Una vez que se sintetizó el catalizador, se caracterizó mediante las siguientes técnicas: *Difracción de rayos X (XRD)*, *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*, *Determinación de la superficie específica (BET)* y *Análisis por fluorescencia*. Estas técnicas se detallan a continuación.

2.3.1 Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica permite obtener información acerca de las propiedades estructurales, tamaño y orientación de las fases cristalinas de una muestra. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X colimado, con una longitud de onda de 0,5 a 5 Å sobre la muestra, siendo difractado por las fases cristalinas presentes en función de la distancia entre planos atómicos de la fase y del ángulo de difracción (2θ). La intensidad de los rayos X difractados se mide en función del ángulo de difracción. La identificación de dichas fases se realiza mediante comparación con diversos patrones.

Los espectros de difracción de rayos X han sido realizados con un difractómetro modelo Rygaku/Max System (Universidad de Zaragoza). El equipo está provisto de un ánodo rotatorio con un monocromador de grafito, el cual permite seleccionar la

radiación CuK α del ánodo de cobre ($\lambda = 1,5414 \text{ \AA}$), trabaja con un ángulo de barrido de 10 a 90 ° y una velocidad de 0,03 °/s.

Se realizaron análisis XRD en muestras de catalizador (5%Ni – 10%Ce/Al₂O₃) fresco y catalizador gastado en reacción. La Figura 2.4 presenta estos resultados.

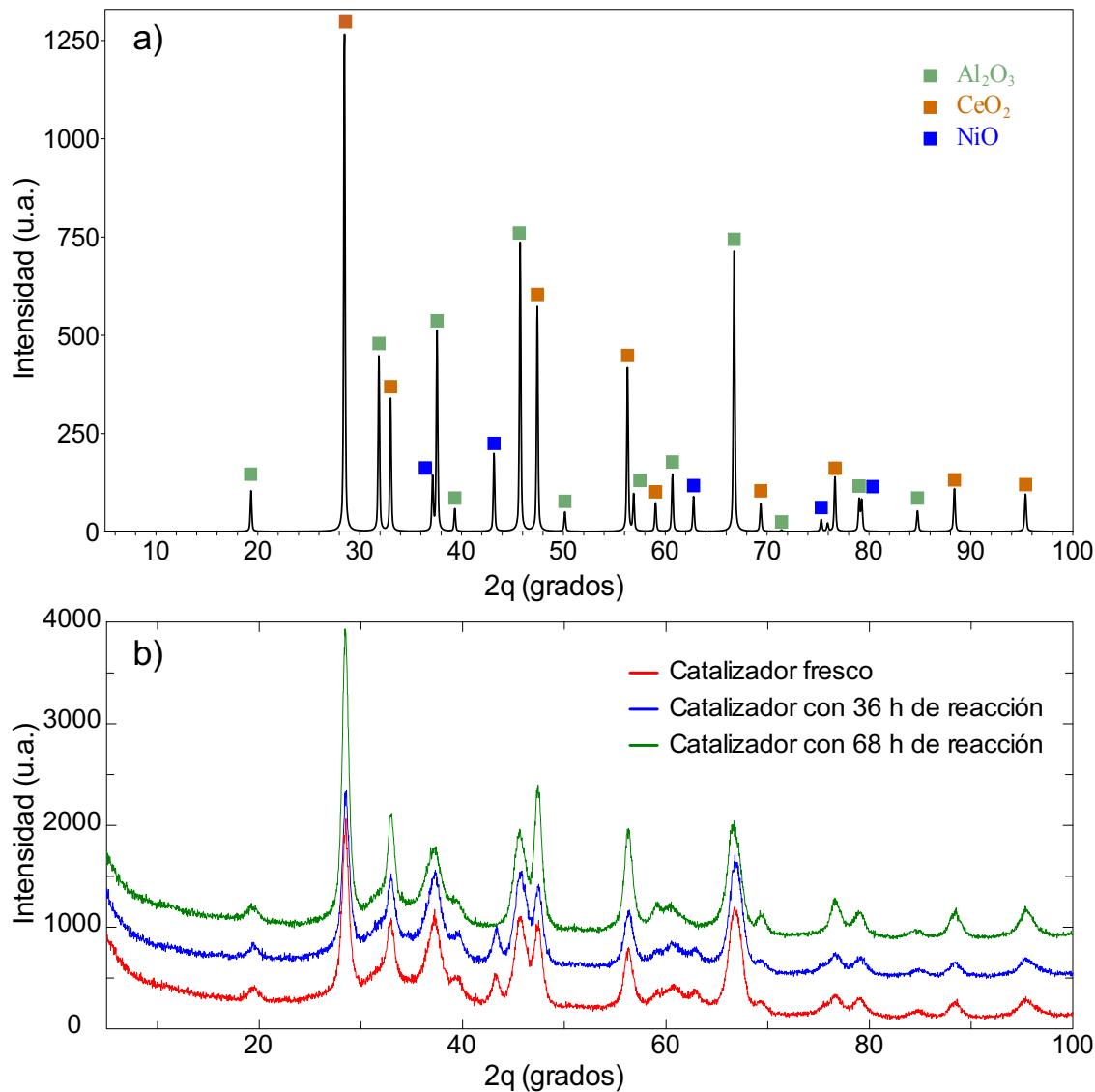


Figura 2.4 Resultados de análisis por difracción de rayos X: (a) identificación de fases, (b) comparación de espectros XRD de catalizador fresco y usado en reacción.

En el espectro del catalizador fresco (Figura 2.4a) se constata la presencia de los metales (Ni, Ce, Al). La comparación de espectros (Figura 2.4b) entre el catalizador fresco y usado nos ayuda a validar la estabilidad estructural del catalizador, al presentar difractogramas similares.

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido da información sobre la superficie del material. Para ello se bombardea la superficie con un haz de electrones y, en función de su interacción permite obtener distinta información:

- a) Electrones secundarios permiten obtener imágenes topográficas.
- b) Electrones retrodispersados dan información sobre la composición en función a la diferencia de brillo entre átomos pesados (metales) y átomos de menor masa atómica.
- c) Rayos X, mediante un sondeo electrónico (EDS), permiten obtener información analítica.

La muestra se suele cubrir con una capa de metal o carbono para aumentar su conductividad y evitar que se cargue eléctricamente. Estos tratamientos mejoran los resultados obtenidos. Su resolución está en torno a 1 nm.

Para este análisis se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6400, perteneciente al Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza. El microscopio tiene la posibilidad de realizar análisis de composición química superficial de la muestra (EDX).

La Figura 2.5 presenta los resultados del análisis SEM para una muestra de catalizador fresco. Los resultados del análisis EDX (Figura 2.5b) indican la presencia de los metales Ni y Ce, así como el porcentaje en peso de cada uno de ellos, similar al porcentaje nominal propuesto al realizar la síntesis (5% Ni – 10% Ce).

2.3.3 Determinación de la superficie específica (BET)

Una propiedad importante de los sólidos a caracterizar es su área específica. Su medida se ha llevado a cabo mediante el método BET (Brunauer – Emmett – Teller) en un equipo de marca Micrometrics modelo ASAP 2020 (Universidad de Zaragoza). La temperatura de medida es la correspondiente a la de condensación del nitrógeno gas (-196,15 °C) a presión atmosférica.

El método permite obtener las isotermas de adsorción de nitrógeno con las que se calcula el valor de superficie específica.

Inicialmente, el análisis BET se utilizó para obtener la superficie específica del catalizador fresco (3 muestras). La descripción de estos resultados se encuentra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Superficie específica para el catalizador 5%Ni – 10%Ce/Al₂O₃ sintetizado en laboratorio.

5%Ni – 10%Ce/Al ₂ O ₃	Superficie BET (m ² /g)
Muestra 1	98,42 ± 0,10
Muestra 2	93,34 ± 0,07
Muestra 3	98,54 ± 0,092

Los datos indican un valor promedio de 96,77 m²/g para la superficie específica del catalizador fresco.

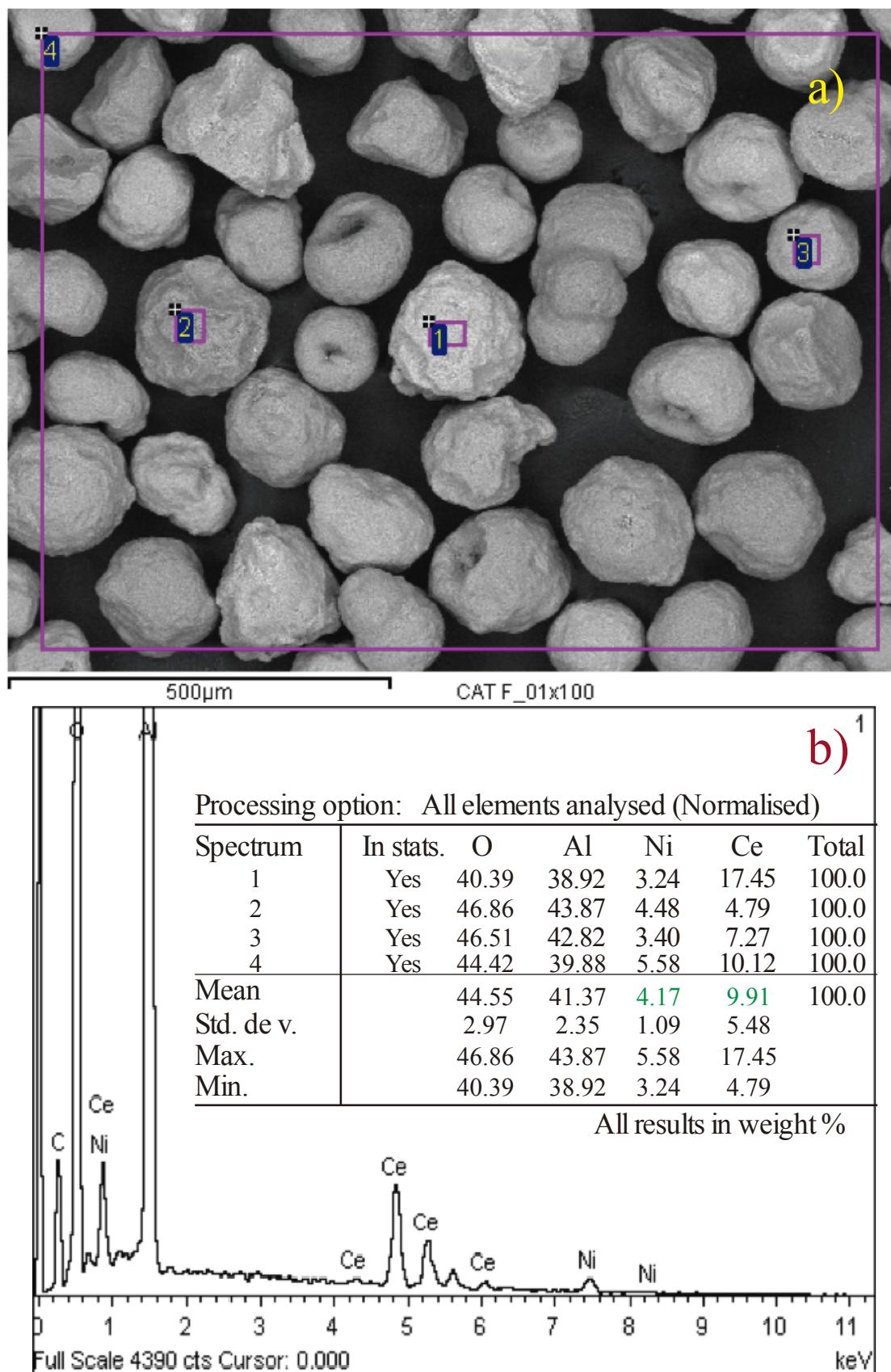


Figura 2.5 Resultados de análisis SEM para muestra de catalizador fresco. (a) Imagen con resolución 100X. (b) Resultados de análisis EDX.

2.3.4 Análisis por fluorescencia

Esta técnica proporciona información de la composición química del catalizador, obteniéndose de forma semicuantitativa el porcentaje en peso de los componentes del catalizador.

Para realizar este análisis se contó con el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El equipo empleado fue un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos X de Thermo Electron, serie ARL modelo ADVANT/XP, con tubo de rayos X de Rodio (Rh). El programa UNIQUANT fue utilizado para análisis semicuantitativo sin patrones (análisis secuencial desde el Mg al U).

La Tabla 2.3 presenta los resultados obtenidos en el análisis por fluorescencia realizado a tres muestras de catalizador fresco.

Tabla 2.3 Resultados del análisis de fluorescencia para el catalizador fresco.

Muestra	Compuesto	W %	Elemento	W%
1	Al ₂ O ₃	82,10	Al	43,45
	CeO ₂	10,18	Ce	8,28
	NiO	6,33	Ni	4,97
2	Al ₂ O ₃	82,52	Al	43,67
	CeO ₂	10,81	Ce	8,80
	NiO	5,46	Ni	4,29
3	Al ₂ O ₃	82,43	Al	43,62
	CeO ₂	11,00	Ce	8,95
	NiO	5,62	Ni	4,42

2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión nos da idea de la morfología del material. Permite obtener imágenes de la muestra a escala nanométrica. La resolución es un orden de magnitud mayor que SEM pues llega hasta 0,1 nm. Por el contrario, tiene más limitación en cuanto a muestras, ya que deben ser más finas para que los electrones puedan atravesarlas.

El equipo empleado fue un microscopio electrónico analítico de transmisión de alta resolución JEOL-2000 FXII (200 kV). También pertenece al Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza.

Se realizó análisis TEM en muestras de catalizador coquizado y catalizador regenerado (O₂/CO₂) con el fin de identificar los tipos coque presentes en la muestra (Figura 3.9).

2.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

El sistema termogravimétrico permite operar en régimen cinético diferencial con respecto al gas y con él se pueden analizar variaciones del peso de una muestra en función de la temperatura, tiempo o caudal de reactivo.

Su elemento principal es una microbalanza marca CI Electronics modelo MK2-M5. La variación de peso es controlada por una celda fotoeléctrica que mide cualquier inclinación en el brazo de la termobalanza a partir del valor inicial. Posee una sensibilidad de 0,1 μg y una diferencia máxima de peso entre los brazos de 500 mg.

Esta microbalanza de aluminio está localizada en la cabeza del equipo. Se mantiene inerte pasando siempre una corriente de nitrógeno. En uno de sus brazos se coloca el contrapeso patrón, y en el otro, por medio de pequeñas varillas de cuarzo y platino, una cesta de armazón de platino con una base de malla de acero inoxidable ANSI 316, de luz de malla menor a 90 μm , que soporta la muestra a analizarse. Se coloca, lo más cercano posible al sólido, pero sin tocarlo, un termopar tipo K de Inconel®.

El contrapeso, que se localiza en el brazo izquierdo, está rodeado por un tubo de vidrio. Para aislar la muestra del exterior, en el brazo derecho se disponen de 2 tubos de cuarzo concéntricos; el interior permite la entrada y el exterior la salida de los gases que atraviesan la muestra. Los cierres entre estos tubos se realizan por medio de uniones esmeriladas aseguradas con grasa de vacío y muelles de seguridad.

El aporte de calor se consigue mediante un horno cilíndrico marca Severn Furnaces modelo TF-38-3-1Z-N, que permite alcanzar temperaturas de hasta 1000 °C. El horno es controlado a su vez por un medidor de temperatura Eurotherm 2404. Los gases son alimentados por medio de medidores-controladores de flujo mísico marca Brooks (modelo 5850S) y se utiliza nitrógeno como gas inerte.

Los datos de peso son registrados en un ordenador a partir de un programa desarrollado por el servicio de Instrumentación Científica de la Universidad de Zaragoza bajo entorno Lab-view ®.

Para el modelado cinético de combustión y gasificación del coque depositado sobre el catalizador se realizaron análisis termogravimétricos en muestras de catalizador coquizado durante la reacción. Los experimentos y los resultados se presentan en el apartado 3.2.

2.4 Fluidodinámica del catalizador (u_{mf})

La velocidad mínima de fluidización, u_{mf} , se ha determinado gráficamente como el punto de corte entre la curva de pérdida de carga lineal del lecho aflojado y la pérdida de carga teórica.

De acuerdo con lo anterior, se realizaron pruebas fluidodinámicas para determinar la velocidad de mínima fluidización (u_{mf}) del catalizador utilizado. Los experimentos se llevaron a cabo en la instalación descrita en el apartado 2.1 con el RLFC. Se realizaron experimentos a la temperatura de 525 °C utilizando gas inerte (N_2).

Para ello, se partió de un lecho completamente fluidizado, se disminuyó gradualmente el caudal de gas alimentado y se determinó la pérdida de carga (ΔP) producida por el catalizador frente a la velocidad superficial del gas (u_{sg}). En la Figura 2.6 se presenta la curva de fluidización obtenida experimentalmente. El valor de la velocidad mínima de fluidización (u_{mf}) es de 0,27 ($\text{cm}^3 (\text{STP})/\text{cm}^2\text{s}$).

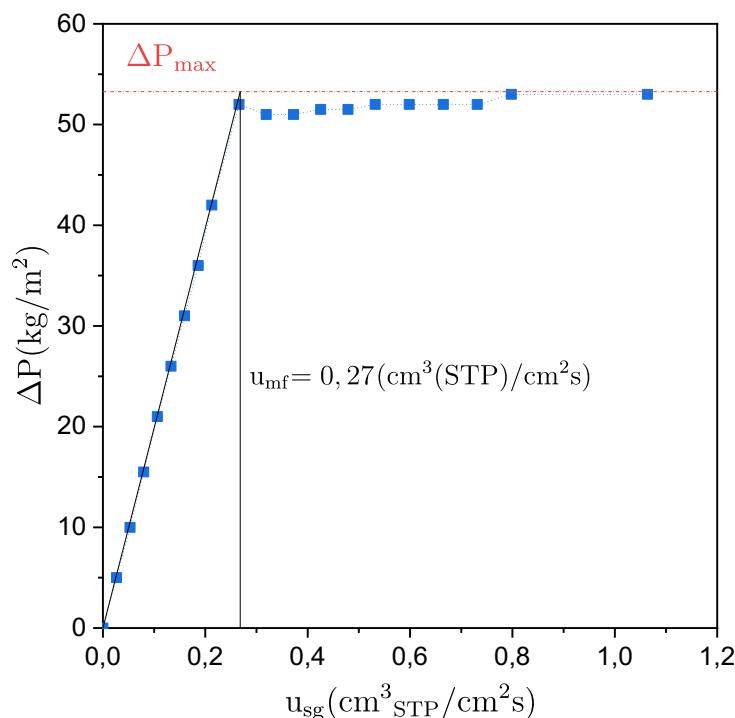


Figura 2.6 Determinación de la velocidad mínima de fluidización. Condiciones experimentales: catalizador 5%Ni–10%Ce/Al₂O₃, W = 30 g, d_p = 106 – 180 μm , T = 525 °C, gas de fluidización N₂.

2.5 Control difusional

Para el modelado cinético del proceso DRM, primero fue necesario realizar estudios de control difusional, con el fin de encontrar los valores óptimos tanto de tamaño de partícula como de caudal a los cuales se tendrá que operar para tener una reacción controlada solamente por la cinética, es decir, libre de los efectos causados por la transferencia de masa. Para ello se utilizó la configuración de reacción RLF descrita en el apartado 2.2.

En primer lugar, se realizaron experimentos con diferentes tamaños de partícula (catalizador). Se observó que con tamaños de partícula muy pequeños (90 – 106 μm) se genera un gradiente de presión dentro del reactor ($\Delta P = 0,2$ bar). Por otro lado, a tamaños de partículas muy grandes (180 – 200 μm), no se obtuvo repetitividad en los valores de las conversiones (Figura 2.7). Por lo tanto, el valor más adecuado en cuanto a tamaño de catalizador es de 106 – 180 μm . En segundo lugar, se realizaron experimentos operando con un mismo tiempo espacial ($W/F_{\text{CH}_4\text{O}} = 2,2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ mol}^{-1} \text{ h}$) pero con diferentes caudales de alimentación. Con ello se pudo determinar el caudal mínimo de operación libre de los efectos de la transferencia de masa. En la Figura 2.8 se presentan los resultados de estos experimentos, en donde se puede notar que con

caudales de 120 (mL (STP) min⁻¹) se empiezan a notar los efectos de la transferencia de masa, dando valores de conversiones más bajos.

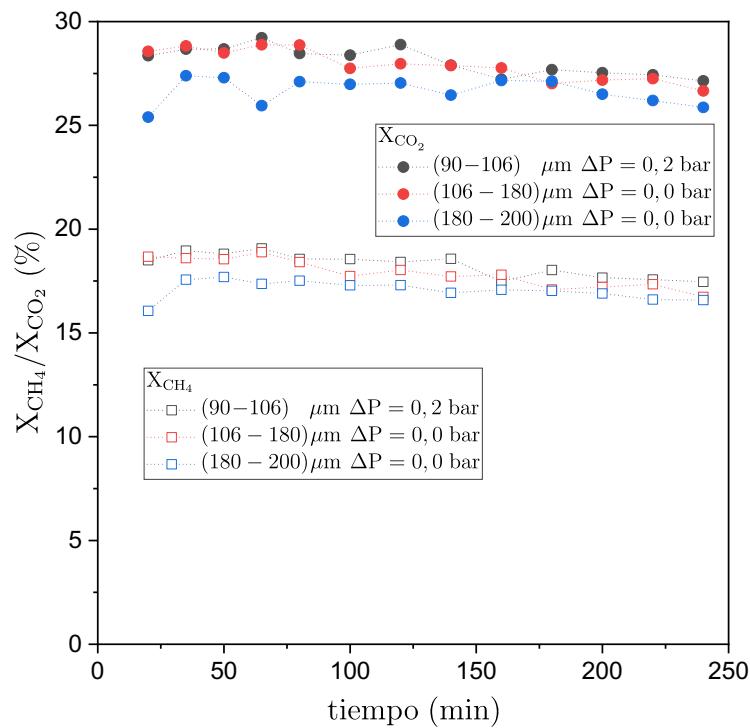


Figura 2.7 Valores experimentales de conversiones de CH₄ y CO₂ obtenidos con diferentes tamaños de catalizador. T = 525 °C, W/F_{CH4o} = 2,0 (g_{cat} mol⁻¹ h), Q = 247,5 (mL(STP)min⁻¹), t = 240 (min).

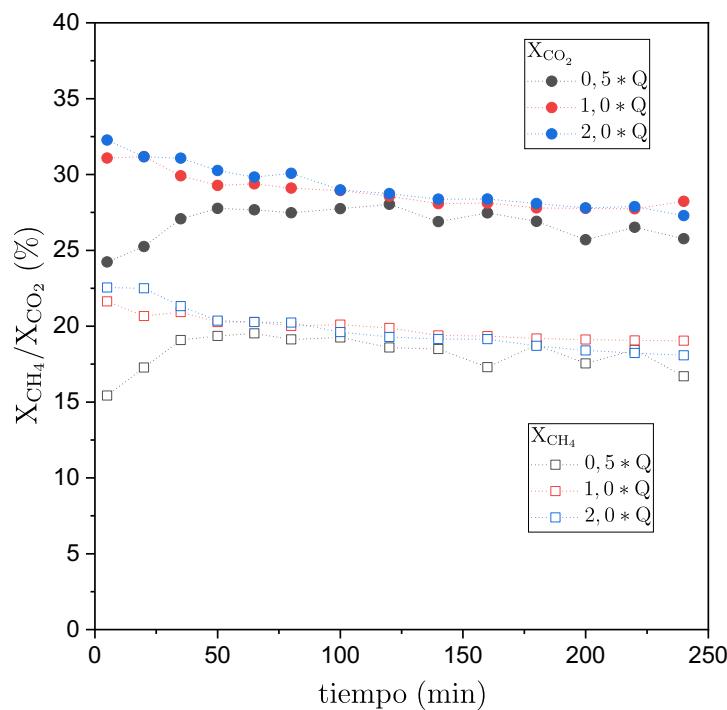


Figura 2.8 Valores experimentales de conversiones de CH₄ y CO₂ obtenidos con diferentes caudales de operación. T = 525 °C, W/F_{CH4o} = 2,2 (g_{cat} mol⁻¹ h), Q = 247,5 (mL(STP) min⁻¹), t = 240 (min).

Capítulo III

3 Modelado Cinético

- 3.1 Modelado cinético del proceso DRM
 - 3.1.1 Modelado
 - 3.1.2 Modelado cinético a tiempo cero
 - 3.1.3 Modelado de la desactivación del catalizador
 - 3.1.4 Ajuste global
- 3.2 Modelado cinético de la combustión y gasificación de coque
 - 3.2.1 Descripción experimental
 - 3.2.2 Modelado
 - 3.2.3 Principales modelos cinéticos de las reacciones gas – sólido
 - 3.2.4 Resultados
 - 3.2.5 Modelado cinético de la combustión de coque
 - 3.2.6 Modelado cinético de la gasificación de coque
- 3.3 Relación entre actividad del catalizador y concentración de coque
- 3.4 Estudio de la actividad del catalizador
- 3.5 Modelo cinético global

3 Modelado cinético

Nuestro grupo de investigación ha encontrado que el uso de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) puede contrarrestar la desactivación del catalizador, al proporcionar reacción y regeneración simultáneas en un solo recipiente [61]. Para simular este reactor y buscar las condiciones óptimas de operación, se necesita un buen conocimiento de la cinética del proceso DRM, incluida también la cinética de desactivación del catalizador, así como las cinéticas de combustión y gasificación de coque en la zona baja del reactor. También se debe determinar una relación entre la actividad del catalizador y la cantidad de coque depositado. Por lo tanto, es necesario obtener un modelo cinético global que involucre todos estos aspectos, utilizando para ello el catalizador 5%Ni – 10%Ce/Al₂O₃.

3.1 Modelado cinético del proceso DRM

Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo en el sistema experimental descrito en el apartado 2.1 utilizando la configuración de reacción RLF descrita en el apartado 2.2. El catalizador a base de Ni fue sintetizado y caracterizado de acuerdo a lo descrito en el apartado 2.3.

Se realizaron un total de 8 series con 5 experimentos cada una, en donde se variaron la composición de la alimentación (utilizando N₂ como diluyente), temperatura de reacción (475 °C – 550 °C) y tiempo espacial (W/F_{CH40}). Los gases de salida se analizaron cada 20 minutos durante 4 horas utilizando cromatografía de gases. La Tabla 3.1 presenta las condiciones de operación empleadas en las pruebas experimentales.

Tabla 3.1 Condiciones de operación

T (°C)	CH ₄ CO ₂ N ₂	W/F _{CH40} (g _{cat} mol ⁻¹ h)
475	1,0 1,0 0,5	0,5 0,7 1,0 1,5 2,0
	1,0 1,0 0,5	0,5 0,7 1,0 1,5 2,0
	1,0 1,0 0,5	0,5 0,7 1,0 1,5 2,0
	1,0 1,0 0,0	0,4 0,6 0,8 1,2 1,6
	1,0 1,0 1,3	0,6 1,0 1,3 2,0 2,6
	1,0 0,6 0,4	0,4 0,6 0,8 1,2 1,6
525	1,0 1,6 0,6	0,6 1,0 1,3 2,0 2,6
	1,0 1,0 0,5	0,5 0,7 1,0 1,5 2,0
550		

Después de cada experimento, el catalizador se regeneró a 525 °C con una corriente de O₂ diluido (2% en N₂) para eliminar el coque formado. A lo largo del proceso de regeneración se analizó el contenido de óxidos de carbono en el gas de salida para estimar la cantidad de coque depositado en los catalizadores gastados. Luego, antes del siguiente experimento se redujo el catalizador durante 3 horas en una corriente de H₂ a 700 °C para su activación.

La conversión de los reactantes (CH_4 y CO_2), el rendimiento a los productos (CO y H_2) y la relación H_2/CO se definen a continuación:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{[F_{\text{CH}_4}]_{\text{in}} - [F_{\text{CH}_4}]_{\text{out}}}{[F_{\text{CH}_4}]_{\text{in}}} \times 100 \quad \text{Ec. 3.1}$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{[F_{\text{CO}_2}]_{\text{in}} - [F_{\text{CO}_2}]_{\text{out}}}{[F_{\text{CO}_2}]_{\text{in}}} \times 100 \quad \text{Ec. 3.2}$$

$$Y_{\text{CO}} = \frac{[F_{\text{CO}}]_{\text{out}}}{[F_{\text{CH}_4}]_{\text{in}} + [F_{\text{CO}_2}]_{\text{in}}} \times 100 \quad \text{Ec. 3.3}$$

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{[F_{\text{H}_2}]_{\text{out}}}{2[F_{\text{CH}_4}]_{\text{in}}} \times 100 \quad \text{Ec. 3.4}$$

$$\text{H}_2/\text{CO} = \frac{[F_{\text{H}_2}]_{\text{out}}}{[F_{\text{CO}}]_{\text{out}}} \quad \text{Ec. 3.5}$$

3.1.1 Modelado

Para ajustar los modelos cinéticos a los datos experimentales se utilizó un programa desarrollado en MatLab®. El programa realiza el ajuste integrando numéricamente la ecuación de diseño del reactor de flujo pistón aplicado a cada especie gaseosa ($dF_i/dW=r_i$) y minimizando una función objetivo (Ec. 3.6). Dentro del programa desarrollado se emplearon funciones del Toolbox ODE y funciones del Toolbox de optimización global propias de MatLab®.

$$F.O = \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n \left[(F_{j,k})_{\text{exp}} - (F_{j,k})_{\text{cal}} \right]^2 \quad \text{Ec. 3.6}$$

En donde m representa el número de experimentos a determinada condición y n representa el número de componentes.

La discriminación y la selección de modelos se realizaron en función de criterios estadísticos de selección de modelos, como el Criterio de Información de Akaike (AIC), el Criterio de Información Bayesiano (BIC) y el Test de Fisher (F_c). El cálculo de estos criterios, así como de los indicadores de la bondad del ajuste para cada modelo, se incluyó dentro del programa anterior. También, se verificó que los modelos fueran termodinámicamente consistentes. Más detalles sobre los criterios de comparación de modelos se proporcionan en el Anexo 1.

En el apartado 1.3.3 se compilaron varios modelos cinéticos propuestos en la bibliografía para el reformado seco de metano (DRM), principalmente sobre catalizadores de níquel. Entre ellos, modelos del tipo: *Básico o Potencial (BA)*, *Eley – Rideal (ER)*, *Stepwise (SW)* y *Langmuir Hinshelwood – Hougen Watson (LHHW)*. En el ajuste de los modelos cinéticos a los datos experimentales, para la reacción de reformado seco (r.3) se consideraron un total de 12 modelos de tipo mecanístico. Por otra parte, la mayoría de trabajos suponen que la reacción secundaria RWGS (r.4) se

encuentra en equilibrio químico [48,49], aunque, existe estudios [55,92] no dedicados al reformado seco de metano en donde se proponen ecuaciones para su velocidad. Comúnmente, las reacciones de descomposición de metano (r.5), de Boudouard (r.6) y de hidrogenación de CO (r.7) no se toman en cuenta en los modelos cinéticos del reformado seco de metano, pero algunos autores han estudiado estas reacciones por separado y han agregado ecuaciones correspondientes a su velocidad [92–94].

Como se describirá con más detalle en la siguiente sección, el modelado cinético de las reacciones se realizó en varios pasos:

a) Modelado cinético a tiempo cero. En este paso, los datos experimentales se extrapolaron a tiempo cero, donde el catalizador está completamente activo. Estos valores iniciales de flujo molar para cada especie (es decir, $[F_i]$ en $t = 0$) se emplearon para obtener las ecuaciones que describen la velocidad de reacción inicial.

b) Modelado cinético de la desactivación. Utilizando la cinética obtenida de la velocidad de reacción inicial, se obtuvo la ecuación de desactivación que mejor se ajustó al cambio de la distribución del producto a lo largo del tiempo de reacción.

c) Refinamiento de los valores para las constantes cinéticas. Se realizó un ajuste global con todos los datos experimentales, con las ecuaciones obtenidas en los pasos anteriores y utilizando como valores iniciales los obtenidos previamente.

Además, dado que será necesario para el diseño del reactor, se desarrolló una relación entre la actividad y concentración de coque, basada en el modelo mecanístico seleccionado previamente.

Como se mencionó anteriormente, para obtener los valores de la velocidad de reacción sin desactivación, los resultados experimentales se extrapolaron a tiempo cero. Para el modelado cinético, las reacciones (r.3) y (r.4) se consideraron como las reacciones que generan y consumen parte del producto respectivamente, mientras que las reacciones (r.5), (r.6) y (r.7) generan o gasifican el coque dependiendo de la composición de la fase gaseosa. Debido a la incertidumbre del número de reacciones secundarias que realmente ocurren en el proceso, se propusieron diferentes escenarios de simulación (SC), considerando de 2 a 5 reacciones simultáneas. El escenario con las reacciones (r.3), (r.4) y (r.5) fue el que presentó los mejores resultados.

No se han encontrado estudios previos sobre el modelado cinético de la desactivación del catalizador por formación de coque en el reformado seco de metano. Por lo tanto, para la desactivación del catalizador, se consideró el modelo de desactivación cinética de Levenspiel (LDKM) [95] y los modelos de desactivación con actividad residual (DMRA) [96]. La Tabla 3.2 resume las ecuaciones utilizadas en el modelado cinético de la desactivación del catalizador.

Tabla 3.2. Modelos de desactivación de catalizador

ID	Modelo
LDKM	$-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^d$

DMRA 1	$-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^d - \varphi_r$
DMRA 2	$-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^d - \varphi_r a^{dm}$
DMRA 3	$-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^{m-\gamma_m} (a^{\gamma_m} - a_s^{\gamma_m})^h$
DMRA 4	$-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^d - \varphi_r a^{dm} + \varphi_r a$

Donde φ_d es la función de desactivación, φ_r es la función de regeneración, a es la actividad del catalizador, m y h son el número de centros activos involucrados en la etapa controlante de velocidad de la reacción principal y de la formación de coque respectivamente, a_s es la actividad residual, $d = (m + h - 1)/m$, $d_m = (m - 1)/m$.

Se integraron los modelos diferenciales presentados en la Tabla 3.2 teniendo en cuenta distintos valores para los factores m y h , estos modelos son presentados en el Anexo 1.

3.1.2 Modelado cinético a tiempo cero

El modelado de la cinética de reacción a tiempo cero se realizó comparando los modelos propuestos en diferentes escenarios. Se realizó una primera aproximación (SC1) considerando solo las reacciones (r.3) y (r.4). Se consideraron los diferentes modelos obtenidos de la literatura (Tabla 1.2) para la reacción (r.3), mientras que se adoptó un modelo básico de tipo potencial para la reacción (r.4). Aunque la mayoría de los autores simplifican el modelado considerando que la reacción (r.4) está en equilibrio termodinámico, en nuestro caso se consideró que no se alcanza dicho equilibrio, porque tal comportamiento se observó en los datos experimentales. De acuerdo con esta primera aproximación, los modelos de tipo LHHW son los que mejor se ajustan a los datos experimentales para la reacción (r.3). El mejor modelo según los criterios estadísticos (AIC, BIC, F_c) es el modelo LHHW2.

En el segundo escenario (SC2) se consideraron todos los modelos recopilados de la bibliografía para la reacción (r.3) y un modelo de tipo LHHW para la reacción (r.4) [55,92]. Nuevamente, el modelo LHHW2 proporcionó el mejor ajuste a los datos experimentales, además, se encontró una mejora en el ajuste con respecto a la primera aproximación (Tabla 3.3). Esto significa que el modelo tipo LHHW describe la reacción (r.4) mejor que el modelo de tipo potencial.

Tabla 3.3. Modelado cinético a tiempo cero – Escenario 2 (SC2)

Modelo	R ²	AR ²	SSE	AIC	BIC	F _c
LHHW2	0,67	0,66	0,040	-1,22E+03	-7,99	1,70E+04
LHHW4	0,65	0,63	0,043	-1,21E+03	-7,92	1,64E+04
LHHW5	0,64	0,62	0,044	-1,21E+03	-7,89	1,61E+04
LHHW6	0,64	0,62	0,044	-1,20E+03	-7,89	1,60E+04

Una vez que se establecieron los modelos para la reacción (r.3) y (r.4), se consideraron otros escenarios, en donde se tuvo en cuenta la participación de las reacciones (r.5), (r.6) y (r.7), ya sea de forma directa (formando coque) o inversa (gasificando coque). La mayoría de estos resultados se descartaron, ya que algunas constantes no eran significativamente diferentes de cero o debido a la falta de sentido físico en los resultados (por ejemplo, energías de activación negativas).

Sin embargo, hubo un escenario (SC3) que presentó constantes cinéticas lo suficientemente confiables, este fue el escenario que consideró las reacciones (r.3), (r.4) y la reacción (r.5) como aquella que genera coque. Los resultados experimentales se ajustaron considerando primero un modelo de tipo potencial para la reacción (r.5), y luego considerando un modelo tipo LHHW obtenido de la literatura [92,97]. La Tabla 3.4 presenta los criterios estadísticos que comparan los modelos para los tres escenarios con la más alta confiabilidad de los datos.

Tabla 3.4. Comparación de escenarios

Escenarios	R ²	AR ²	SSE	AIC	BIC	F _c	Descripción
SC1	0,66	0,64	0,042	-1,21E+03	-7,95	1,66E+04	r3 + r4
SC2	0,67	0,66	0,040	-1,22E+03	-7,99	1,70E+04	r3 + r4
SC3	0,80	0,78	0,028	-1,27E+03	-8,30	1,86E+04	r3 + r4 + r5

El escenario que mejor se ajusta a los datos es el escenario 3 (SC3) que considera tres reacciones (r.3, r.4 y r.5). Además, los modelos seleccionados para estas tres reacciones son modelos tipo LHHW, que consideran la participación de dos centros activos en la etapa controlante de velocidad de reacción. Por lo tanto, el escenario 3 se utilizará a partir de ahora. Otro aspecto importante a tener en cuenta es el uso de la misma constante de adsorción (K_{CH_4} , K_{CO_2} , K_{H_2}) para las tres reacciones. Algunos investigadores consideran diferentes constantes de adsorción para cada reacción, dando mayor libertad al ajuste de datos, pero obteniendo ecuaciones cinéticas con un menor significado mecanístico.

En la Figura 3.1 se presenta un ejemplo de la evolución de la conversión de los reactantes (CH_4 y CO_2) y del rendimiento a los productos (CO y H_2) con el tiempo espacial a diferentes composiciones de alimentación. Se aprecia un buen ajuste del modelo seleccionado a los datos experimentales.

La influencia de la temperatura se muestra en la Figura 3.2. Nuevamente, se observa un buen ajuste entre el modelo y los datos experimentales. Como era de esperar, cuanto más alta sea la temperatura, mayor será la conversión de CH_4 y el rendimiento a H_2 , lo que concuerda con otros trabajos [98].

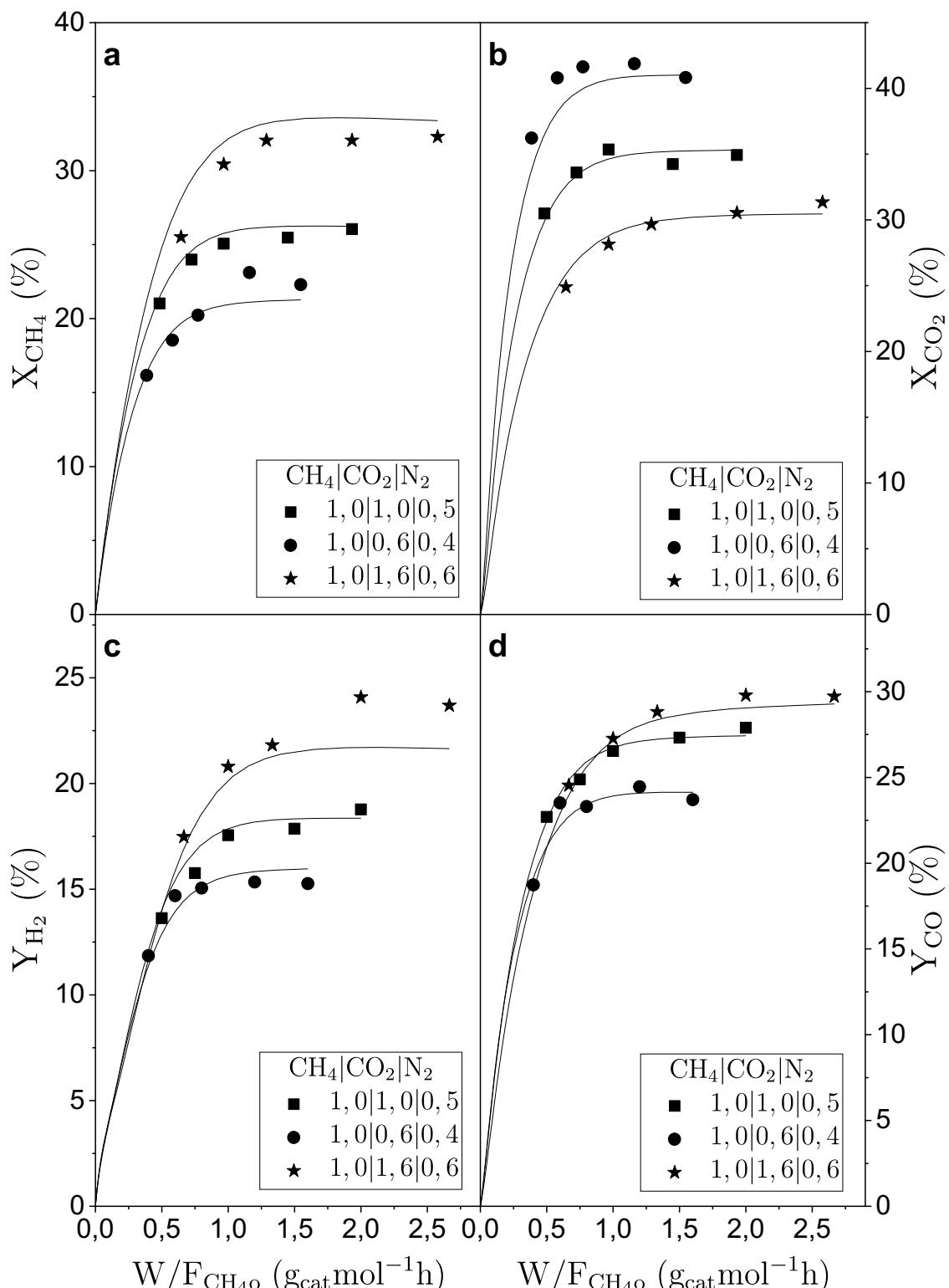


Figura 3.1. Evolución de la conversión y rendimiento frente al tiempo espacial para diferentes composiciones de alimentación. Temperatura de reacción 525 °C. Datos experimentales (símbolos), datos predichos por el modelo (líneas).

La relación molar H₂/CO se presenta en la Figura 3.3. Los valores obtenidos son más bajos que la unidad, lo que sugiere la aparición de reacciones secundarias (r.4) junto con la reacción principal (r.3). Además, esta relación aumenta ligeramente con la

temperatura y el tiempo espacial hasta $1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ mol}^{-1} \text{ h}$, por encima de este valor, el comportamiento se mantiene estable. El gráfico de paridad se presenta en la Figura 3.4, donde se puede ver una buena concordancia entre los datos experimentales y teóricos.

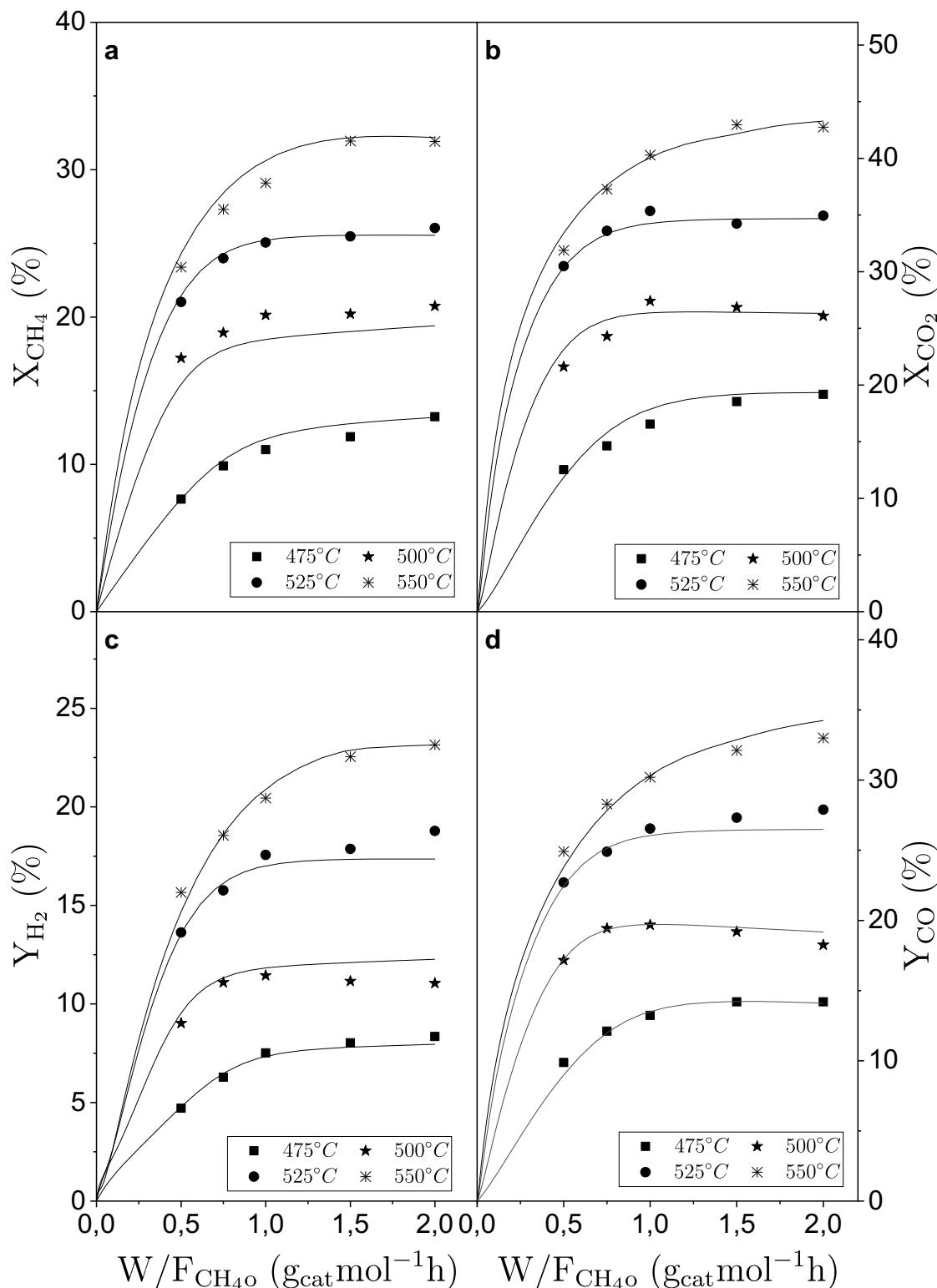


Figura 3.2. Evolución de la conversión y rendimiento frente al tiempo espacial para diferentes temperaturas de reacción. Composición de alimentación $\text{CH}_4|\text{CO}_2|\text{N}_2 = 1,0|1,0|0,5$. Datos experimentales (símbolos) y datos predichos por el modelo (líneas).

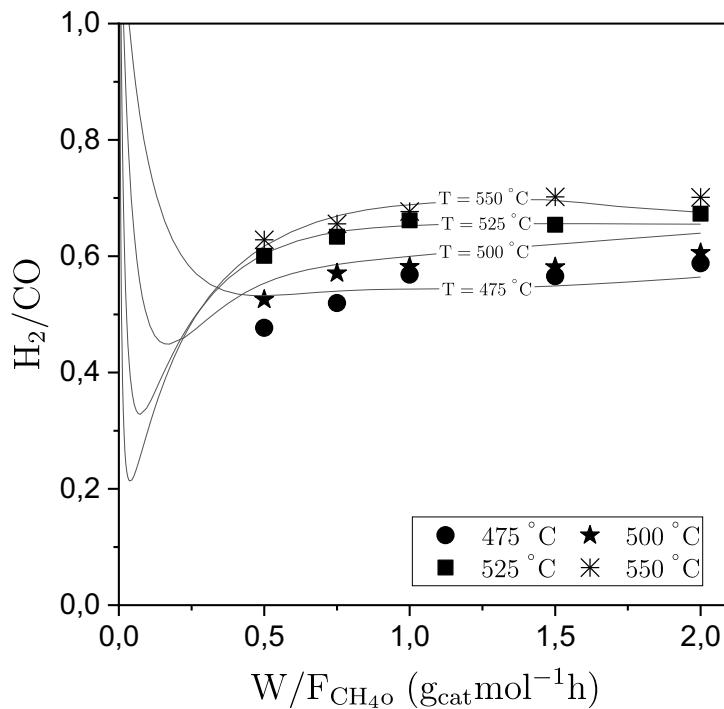


Figura 3.3. Relación molar H_2/CO frente al tiempo espacial para diferentes temperaturas de reacción. Composición de alimentación $CH_4|CO_2|N_2 = 1,0|1,0|0,5$. Datos experimentales (símbolos) y datos predichos por el modelo (líneas).

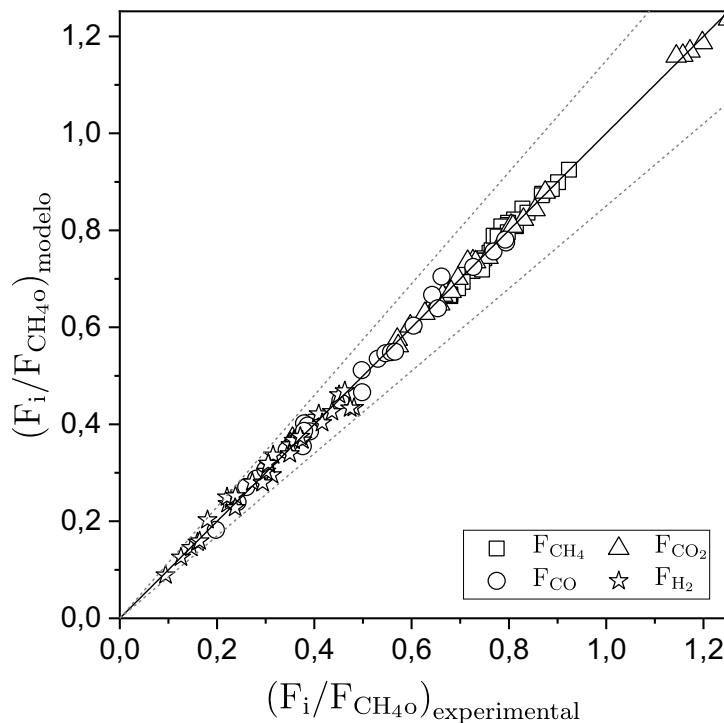


Figura 3.4. Diagrama de paridad ($\pm 15\%$ desviación) para el modelado cinético a tiempo cero. $F_i = F_{CH_4}$, F_{CO_2} , F_{CO} , F_{H_2} .

3.1.3 Modelado de la desactivación del catalizador

El modelado de la desactivación del catalizador se llevó a cabo integrando las ecuaciones diferenciales presentadas en la Tabla 3.2, considerando solo los casos físicamente más probables, es decir, con valores de 1 o 2 para los coeficientes m y h (número de centros activos involucrados en la etapa controlante de velocidad de la reacción principal y de la formación de coque respectivamente).

Además, de acuerdo con el mecanismo de reacción del modelo seleccionado (LHHW2) para la reacción (r.3) en el modelado cinético a tiempo cero, hay dos centros activos involucrados en la etapa controlante de velocidad de reacción, por lo que el coeficiente m debe tomar un valor de 2. Por lo tanto, tomando valores de 1 y 2 para el parámetro h , se probaron los diferentes modelos de desactivación resultantes.

Habiendo fijado los valores de m y h , las funciones φ_d (función de desactivación) y φ_r (función de regeneración) fueron deducidas por el procedimiento descrito en otros trabajos [96,99] y considerando diferentes escenarios de formación y gasificación de coque con las reacciones (r.5), (r.6) y (r.7). Los parámetros cinéticos en estas funciones fueron estimados a partir de los datos experimentales.

El escenario que presentó los mejores resultados al ajustar los modelos a los datos experimentales fue aquel en el que las reacciones (r.5) y (r.7) se consideraron como las reacciones formadoras de coque y la reacción inversa (r.6) como una reacción que gasifica el coque depositado o inhibe su formación. Este supuesto está de acuerdo con la capacidad de eliminación de coque por el CO₂ a altas temperaturas [33,73,100].

Teniendo en cuenta lo anterior, se derivó el siguiente modelo para las funciones de desactivación y regeneración:

$$\varphi_d = \frac{k_{d1} P_{CH_4}^2 + k_{d2} P_{H_2}^2 P_{CO}^2}{(1 + k_{d3} P_{CO_2})^2} \quad \text{Ec. 3.7}$$

$$\varphi_r = k_{r1} P_{CO_2}^2 \quad \text{Ec. 3.8}$$

Las constantes k_{d1} , k_{d2} y k_{r1} resultan de agrupar constantes cinéticas de pasos elementales y constantes de adsorción de equilibrio, mientras que la constante k_{d3} es una constante de adsorción de equilibrio individual.

Las funciones cinéticas (φ_d , φ_r) incluyen la influencia de las condiciones de operación en la desactivación del catalizador.

Los cinco modelos de desactivación propuestos en la Tabla 3.2 se consideraron para el proceso de desactivación con $m = 2$ y $h = 1$ o 2 . Todos los modelos mostraron mejores resultados cuando $h = 2$, lo que concuerda con la hipótesis de otros autores [97]. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se empleó el modelo DMRA2.

La bondad del ajuste y los criterios estadísticos de selección de modelos se presentan en la Tabla 3.5. El modelo DMRA2 será incorporado en el modelo cinético global presentado más adelante en la Tabla 3.15.

Tabla 3.5. Modelado cinético de la desactivación – Criterios estadísticos

Modelo	m	h	R ²	AR ²	SSE	AIC	BIC	F _c
LDKM	2	2	0,82	0,82	0,54	-1,60E+04	-8,18	6,10E+05
DMRA 1	2	2	0,83	0,83	0,49	-1,62E+04	-8,28	4,92E+05
DMRA 2	2	2	0,85	0,85	0,44	-1,64E+04	-8,40	5,28E+05
DMRA 3	2	2	0,84	0,84	0,48	-1,62E+04	-8,30	5,00E+05
DMRA 4	2	2	0,82	0,82	0,54	-1,60E+04	-8,18	4,58E+05

3.1.4 Ajuste global

El procedimiento que se ha explicado hasta ahora proporciona una buena aproximación para las ecuaciones cinéticas, pero no aprovecha al máximo todos los datos experimentales.

Por lo tanto, con los modelos definidos en el ajuste a tiempo cero y en el ajuste de desactivación, se realizó un ajuste global que incluye todos los datos experimentales y se utilizan los valores de las constantes cinéticas obtenidas hasta ahora como valores iniciales para los algoritmos de ajuste.

En la Figura 3.5 se presenta una comparación entre los datos experimentales y simulados (ajuste global) para los principales compuestos involucrados en el proceso, para una temperatura y composición de alimentación dadas. Se puede observar una buena concordancia entre los datos experimentales y teóricos, además también se puede observar que existe pérdida de actividad del catalizador, ya que se nota una disminución con el tiempo en el flujo molar de los productos a la salida del reactor.

En la Figura 3.6 se presenta la gráfica de paridad con $\pm 15\%$ de desviación para el ajuste global. Se puede observar de igual manera que existe una buena concordancia entre los datos experimentales y simulados.

Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos en el ajuste global con un 95% de confianza se presentan en la Tabla 3.16. La energía de activación (E_{a1}) para la reacción principal (r.3) es similar a otros estudios [101].

3.2 Modelado cinético de la combustión y gasificación de coque

En el modelado cinético de la reacción DRM (apartado 3.1) se determinó que la formación de coque está atribuida principalmente a dos reacciones: el cracking de metano (r.5) y la reacción hidrogenación de CO o reacción inversa de gasificación de coque con vapor de agua (r.7).

La naturaleza de los residuos carbonosos (coque) depositados sobre el catalizador está asociada con las condiciones de operación (temperatura, composición de alimentación CH_4/CO_2 , naturaleza del catalizador, diseño del reactor, etc.) [5,102–

104]. El coque disminuye el rendimiento del proceso por la pérdida de actividad que sufre el catalizador [5,105–111].

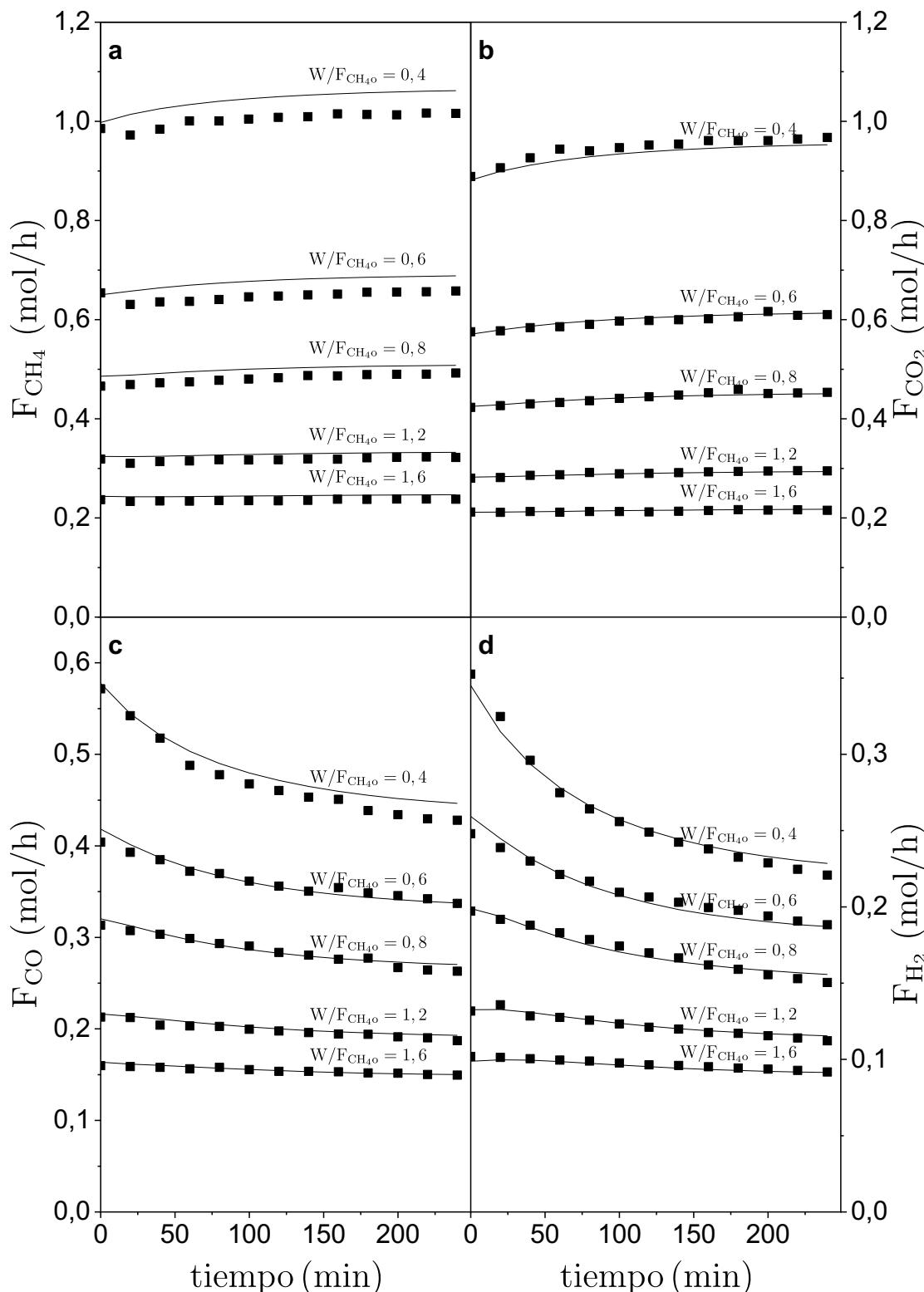


Figura 3.5. Flujos de salida de cada especie frente al tiempo de reacción. Tiempo espacial ($W/F_{CH_4o} = g_{cat}$ mol⁻¹ h). Temperatura de reacción = 525 °C. Composición de alimentación CH₄|CO₂|N₂ = 1,0|1,0|0,0. Datos experimentales (símbolos) y datos predichos por el modelo (líneas).

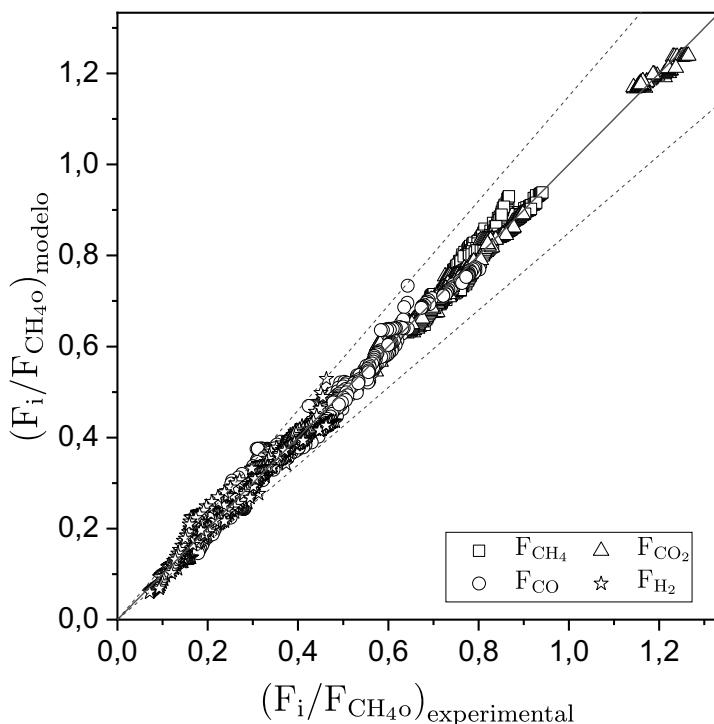


Figura 3.6. Diagrama de paridad ($\pm 15\%$ desviación) para el ajuste global (modelado cinético a tiempo cero + modelado cinético de la desactivación de catalizador). $F_i = F_{CH_4}, F_{CO_2}, F_{CO}, F_{H_2}$.

En los últimos años ha existido una gran cantidad de investigaciones enfocadas en mejorar las propiedades físico – químicas de los catalizadores y optimizar las condiciones de reacción con el fin de obtener altas conversiones catalíticas y estabilidad durante largos períodos de reacción. Sin embargo, no existe un catalizador que evite completamente la formación y depósito de coque en su superficie, por lo cual se hace necesario utilizar procesos de regeneración que permitan limpiar los depósitos de coque de la superficie y poros del catalizador sin destruir o modificar su estructura.

La mayoría de trabajos sobre regeneración de catalizadores disponibles en la literatura están relacionados con la combustión del coque con O_2 o aire debido a su gran disponibilidad. Los mecanismos de oxidación de especies de carbono mediante O_2 y los mecanismos de difusión del carbono a través del metal han sido ampliamente investigados [102,103,107,111–122].

Sin embargo, los depósitos de coque también pueden ser eliminados por otros agentes gasificadores como el H_2 , vapor de agua o el CO_2 , aunque existen pocos estudios sobre estos agentes para la regeneración de catalizadores, por lo cual los mecanismos en la eliminación del coque no son bien conocidos todavía [103–107,110–113,123–126].

La regeneración del catalizador con CO_2 en el proceso DRM cobra interés debido a que el CO_2 es uno de los reactantes del proceso y la reacción entre el CO_2 y el carbón sólido mediante la reacción de Boudouard (r.6) produce CO el cual es uno de los productos del proceso. Además, las propiedades básicas del catalizador pueden favorecer la adsorción del CO_2 y consecuentemente la gasificación del carbono sólido.

Otra de las ventajas se enfoca en no tener que reducir el catalizador tras la regeneración [106,107].

Vicerich y cols.[127], indican una recuperación total de la actividad del catalizador luego de la regeneración con O₂ en el reformado catalítico de nafta. Wu y cols.[128], reportaron decrecimientos de actividad luego de la regeneración a 300 °C en el reformado seco de metano. Por otro lado, Sanchez y cols. [107,129] reportaron cambios en la selectividad hacia los productos (H₂) luego de regenerar el catalizador con corrientes diluidas de aire en el reformado de glicerol con vapor.

La estructura del carbono depositado sobre el catalizador puede variar dependiendo del tipo de reacción, las condiciones de reacción y el catalizador utilizado. Sobre los catalizadores coquizados en diferentes procesos se han encontrado morfologías del tipo, *amorfo, grafítico, filamentosas, etc.*, dando lugar no solo a una sino a dos o incluso más estructuras de carbono depositadas sobre el catalizador [102,112,114–116,130]. En el proceso DRM se han reportado hasta 3 tipos de coque, lo cual es un factor a tener en cuenta en el modelado cinético de la regeneración [103,109,111].

3.2.1 Descripción experimental

Para la obtención de los modelos cinéticos de la regeneración de catalizador mediante la combustión o gasificación de coque, se realizaron experimentos dinámicos en termobalanza a diferentes presiones tanto de O₂ (2%, 4%, 6%, 8% 10%) como de CO₂ (10%, 20%, 30%, 40%, 50%), con un caudal de gas de 100 mL (STP) min⁻¹ y utilizando una rampa de calentamiento de 2 °C min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta los 900 °C, manteniendo esta temperatura durante 1 hora para asegurar la completa reacción del coque. Se utilizó N₂ como gas inerte.

Las muestras de catalizador coquizado se obtuvieron tras un ciclo de 2 horas de reacción en un reactor de lecho fluidizado convencional (RLFC) y 6 horas de reacción en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas más membrana (RLFDZ + MB).

Se desarrolló un programa en MatLab® que realiza el ajuste de los modelos disponibles a los datos experimentales mediante una regresión no lineal múltiple. Para ello el programa minimiza una función objetivo (Ec. 3.9) utilizando funciones del Toolbox de optimización global propias de MatLab ®.

$$F.O = \min \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n (\alpha_{cal,ji} - \alpha_{exp,ji})^2 \quad \text{Ec. 3.9}$$

En donde α es la conversión de coque, el factor n representa el número de puntos de cada experimento, el factor m representa el número de experimentos y los subíndices *cal* y *exp* indican los valores calculados y experimentales, respectivamente.

La conversión experimental (α_{exp}) se calculó de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{m_o - m}{m_o - m_f} \quad \text{Ec. 3.10}$$

Donde m_o y m_f son la masa inicial y la masa final de la muestra respectivamente.

El programa obtiene los datos teóricos de conversión de coque (α_{cal}) mediante integración numérica de la Ec. 3.11, utilizando para ello la función *ode15s* del Toolbox ODE de MatLab®. Además, también realiza el cálculo de la bondad del ajuste y de los factores de comparación de modelos (AIC, BIC, F_c) que ayudarán a seleccionar el modelo de mejor ajuste.

3.2.2 Modelado

Debido a la compleja naturaleza del coque depositado sobre el catalizador [103,117], comúnmente se asume que la velocidad de reacción global es la suma de la velocidad de reacción de cada fracción de coque (tipos de coque), teniendo cada una de las fracciones una expresión cinética [131]. Entonces, la velocidad de degradación total del coque se puede expresar de la siguiente manera:

$$-r_{\alpha_c} = \frac{d\alpha_c}{dt} = \sum_{i=1}^z l_i k_{oi} P_{\text{gas}} \exp\left[-\frac{Ea_i}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right] f(\alpha_i) \quad \text{Ec. 3.11}$$

En donde, α_c es la conversión de coque, k_{oi} es el factor pre-exponencial de la constante cinética, Ea_i es la energía de activación, T_{ref} es la temperatura de referencia, l_i es la fracción de coque, $f(\alpha_i)$ es el modelo cinético que describe la reacción de coque, P_{gas} es la presión parcial del agente de degradación (O_2 , CO_2), el subíndice i indica las diferentes fracciones de coque ($i = 1, 2, 3 \dots z$) y R es la constante universal de los gases.

Al utilizar O_2 como agente de eliminación de coque la reacción tomará el nombre de combustión, mientras que si utilizamos CO_2 tomará el nombre de gasificación.

3.2.3 Principales modelos cinéticos de las reacciones gas – sólido

La Tabla 3.6 indica los principales modelos cinéticos que describen las reacciones gas – sólido propuestos en bibliografía [131–137].

Tabla 3.6. Principales expresiones cinéticas diferenciales de las reacciones gas – sólido

ID	Modelo de reacción	$f(\alpha)$	Ec.
R ₁	Orden (n=1)	$(1 - \alpha)$	Ec. 3.12
R ₂	Orden (n=2)	$(1 - \alpha)^2$	Ec. 3.13
R ₃	Orden (n=3)	$(1 - \alpha)^3$	Ec. 3.14
R ₄	Orden (n=1/3)	$(1 - \alpha)^{1/3}$	Ec. 3.15

R ₅	Orden (n=3/4)	$(1-\alpha)^{3/4}$	Ec. 3.16
R ₆	Orden (n=3/2)	$(1-\alpha)^{3/2}$	Ec. 3.17
N ₁	Nucleación (n=1/4)	$4\alpha^{3/4}$	Ec. 3.18
N ₂	Nucleación (n=1/3)	$3\alpha^{2/3}$	Ec. 3.19
N ₃	Nucleación (n=1/2)	$2\alpha^{1/2}$	Ec. 3.20
N ₄	Nucleación (n=3/2)	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	Ec. 3.21
LF ₁	Esfera (n=3)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	Ec. 3.22
D ₁	Difusión (esfera, n=3)	$3(1-\alpha)^{1/3} \left[1 - (1-\alpha)^{1/3} \right]^{-1}$	Ec. 3.23
D ₂	Difusión (Jander)	$1,5(1-\alpha)^{2/3} \left[1 - (1-\alpha)^{1/3} \right]^{-1}$	Ec. 3.24
D ₃	Difusión (Ginstling - Bronstein)	$1,5 \left[(1-\alpha)^{-1/3} - 1 \right]^{-1}$	Ec. 3.25
D ₄	Difusión (ZLT)	$1,5(1-\alpha)^{4/3} \left[(1-\alpha)^{-1/3} - 1 \right]^{-1}$	Ec. 3.26
D ₅	Difusión (A - Jander)	$1,5(1+\alpha)^{2/3} \left[(1+\alpha)^{-1/3} - 1 \right]^{-1}$	Ec. 3.27
S ₁	Sigmoide (A-E, n=1/4)	$4(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$	Ec. 3.28
S ₂	Sigmoide (A-E, n=1/3)	$3(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$	Ec. 3.29
S ₃	Sigmoide (A-E, n=1/2)	$2(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	Ec. 3.30
S ₄	Sigmoide (A-E, n=2/3)	$1,5(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$	Ec. 3.31
S ₅	Sigmoide (P-T, n=1)	$(1-\alpha)\alpha$	Ec. 3.32
S ₆	Sigmoide (P-T, n=1/2)	$(1-\alpha)\alpha^{1/2}$	Ec. 3.33

Los modelos R₁ – R₆ describen los mecanismos en donde la etapa controlante de velocidad es la reacción química, los modelos N₁ – N₄ describen mecanismos controlados por la nucleación (modelos de tipo potencial), los modelos D₁ – D₅ están basados en mecanismos de difusión, los modelos S₁ – S₆ son ecuaciones de velocidad sigmoidales en donde se asume una nucleación aleatoria y su posterior crecimiento, por último el modelo LF₁ es un modelo de núcleo decreciente en donde la reacción química es la etapa controlante.

3.2.4 Resultados

Los perfiles TG y DTG de la combustión y gasificación de coque se muestran en la Figura 3.7 y Figura 3.8 respectivamente. Los datos experimentales se normalizaron para trabajar con conversión de coque.

En la combustión de coque se puede observar el aumento de la velocidad de reacción con la presión parcial de O_2 . La mayor velocidad de reacción se produce entre los 400 y 500 °C.

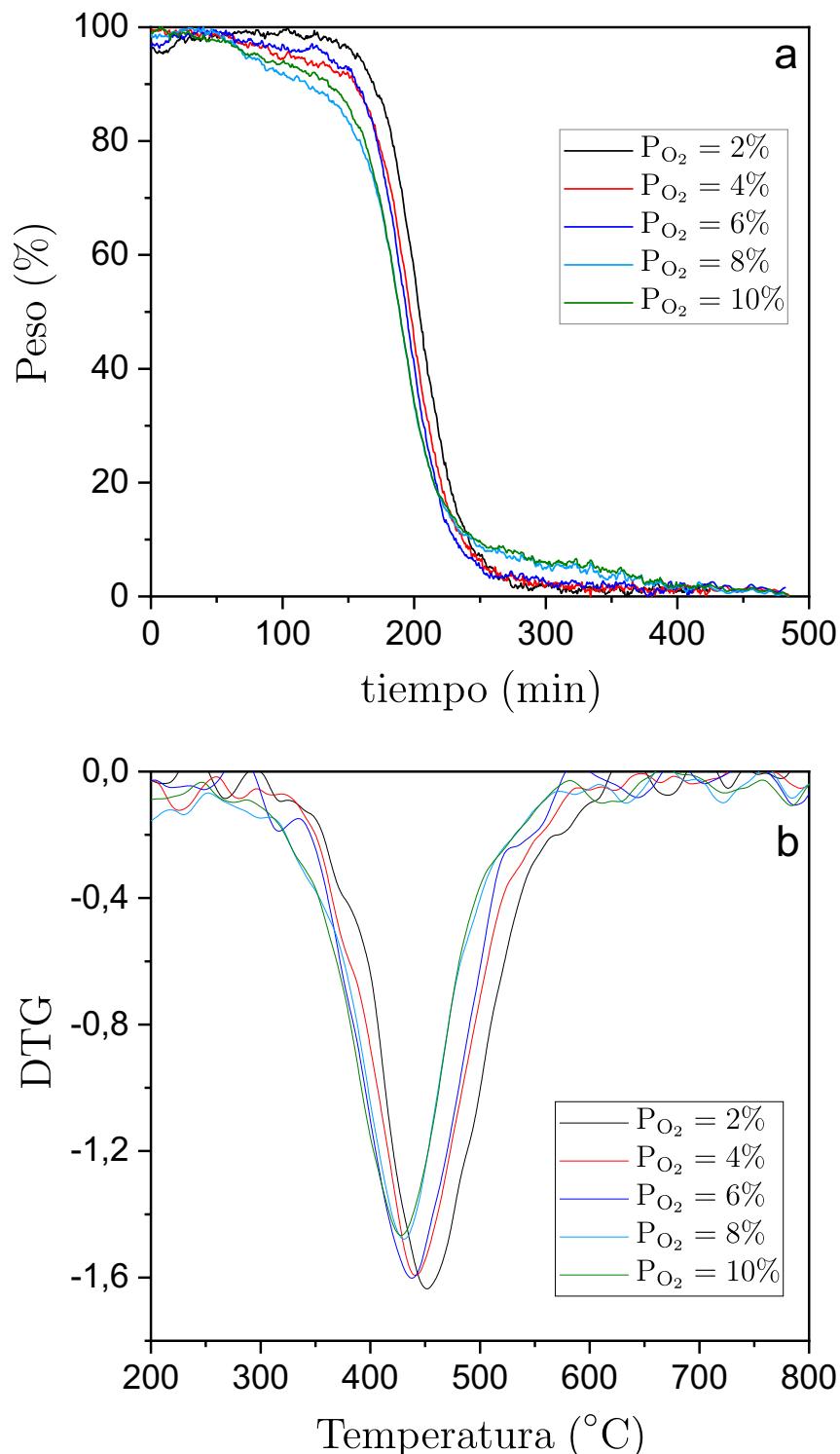


Figura 3.7. Resultados experimentales de combustión de coque a diferentes presiones parciales de O_2 . (a) TG (% Peso vs tiempo), (b) DTG (% dPeso/dt vs Temperatura)

En la gasificación de coque también se observa el aumento de la velocidad de reacción con la presión parcial de CO_2 .

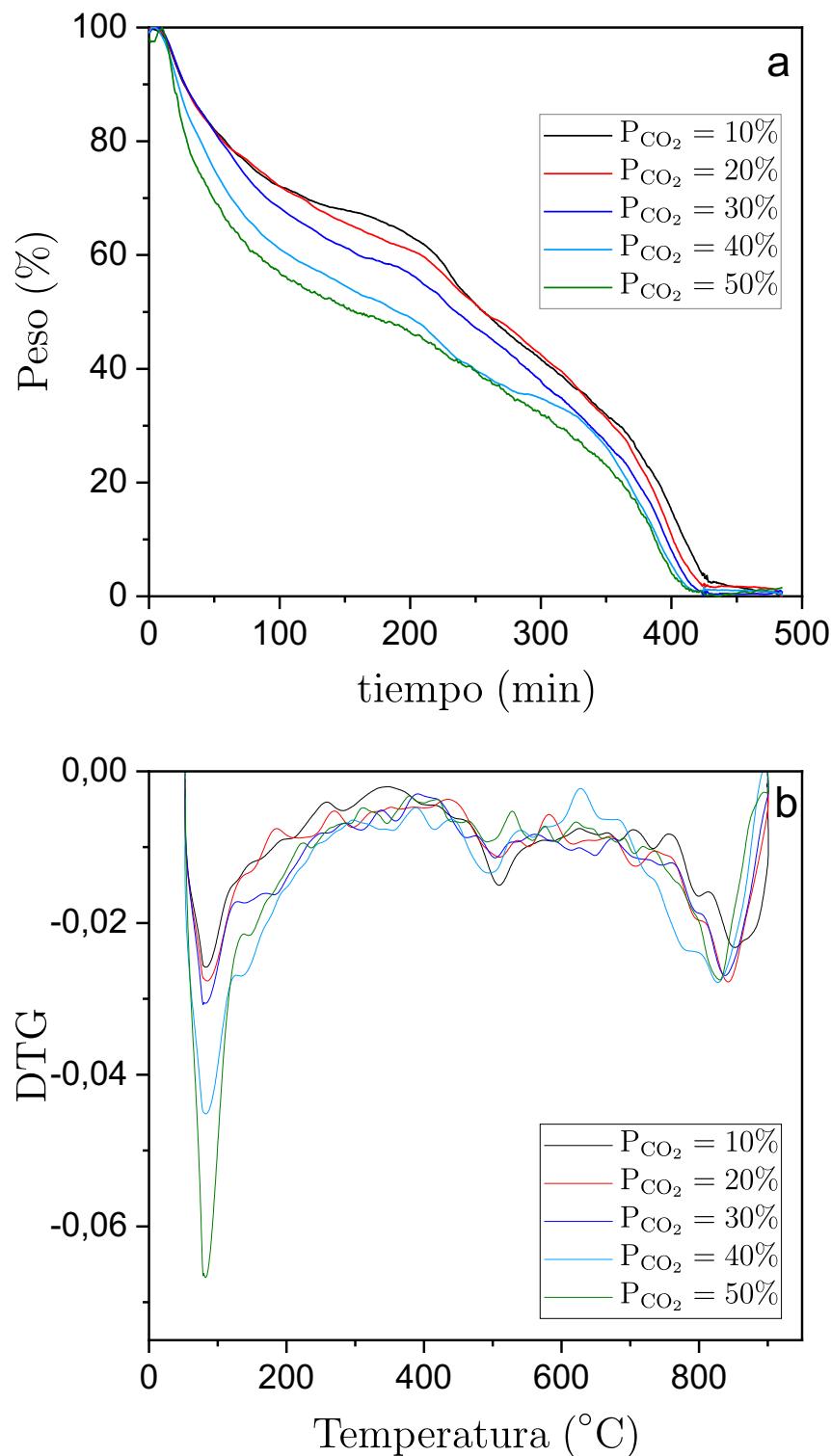


Figura 3.8. Resultados experimentales de gasificación de coque a diferentes presiones parciales de CO_2 . (a) TG (% Peso vs tiempo), (b) DTG (% dPeso/dt vs Temperatura)

En la regeneración de catalizador con CO_2 se pueden distinguir 3 zonas de reacción:

a) *Zona I*, comprendida entre los 50 y 200 °C. La pérdida de peso en esta zona se atribuye al desprendimiento de vapor de agua.

b) *Zona II*, comprendida entre los 400 y 600 °C. En esta zona se considera que se da la gasificación del coque depositado en forma de filamentos (coque amorfo, más reactivo) en los centros activos del catalizador (metales, Ni – Ce) [103].

c) *Zona III*, comprendida entre los 600 y 900 °C. En esta zona se daría la gasificación del coque depositado lejos de los centros activos del catalizador a altas temperaturas (coque grafitico, menos reactivo) [102].

En la Figura 3.9 se muestran los resultados del análisis SEM y TEM en donde se observa claramente la presencia de filamentos de carbono (Figura 3.9a) y la presencia de residuos carbonosos depositados sobre la estructura del catalizador (Figura 3.9b).

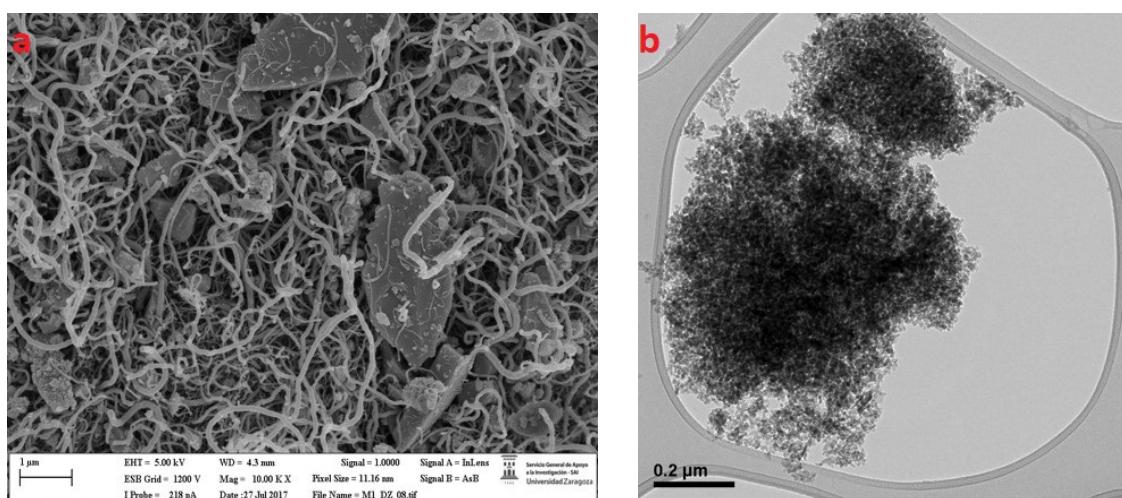


Figura 3.9. (a) Análisis SEM, (b) Análisis TEM. Muestras de catalizador coquizado bajo las siguientes condiciones de operación: $\text{CH}_4|\text{CO}_2|\text{N}_2 = 1,0|0,6|0,4$, $T = 525$ °C, $t = 4$ h, $W/\text{F}_{\text{CH}_4\text{O}} = 1,6 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ mol}^{-1} \text{ h}$.

Los resultados de gasificación con CO_2 y los análisis SEM y TEM permiten distinguir la existencia de dos fracciones o tipos de coque, como ya fue reportado en otros estudios [103,109], aunque en los perfiles de combustión no se pudo diferenciar la existencia de más de uno. Esto es un factor a tener en cuenta para realizar los ajustes de los datos experimentales.

3.2.5 Modelado cinético de la combustión de coque

En primera instancia se realizó el ajuste de los modelos presentados en la Tabla 3.6 a los datos experimentales de combustión considerando la existencia de un solo tipo de coque. Los modelos que presentaron mejor ajuste fueron los modelos de tipo R y D. Los resultados de estos ajustes se presentan en la Tabla 3.7.

Los modelos de peor ajuste fueron los modelos de tipo N, mientras que los modelos tipo S y el modelo LF₁ no presentaron buenos resultados.

Tabla 3.7. Resultados del ajuste de modelos a los datos experimentales de combustión de coque, considerando un tipo de coque.

ID	R ²	AR ²	SSE	AIC	BIC	F _c
D ₄	0,999	0,999	1,00	-3,4E+04	-8,32	3,8E+06
R ₃	0,995	0,995	3,23	-2,9E+04	-7,15	1,1E+06
R ₂	0,994	0,994	3,75	-2,9E+04	-7,00	1,0E+06
D ₂	0,993	0,993	4,74	-2,8E+04	-6,76	8,2E+05
R ₆	0,990	0,990	6,59	-2,7E+04	-6,43	5,8E+05
D ₁	0,989	0,989	7,14	-2,6E+04	-6,35	5,5E+05
D ₃	0,989	0,989	7,55	-2,6E+04	-6,30	5,3E+05

Teniendo en cuenta la presencia de dos tipos de coque se realizó el ajuste de modelos a los datos experimentales realizando combinaciones entre los modelos de tipo R y D. Los resultados con los mejores ajustes se presentan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Resultados del ajuste de modelos a los datos experimentales de combustión de coque, considerando dos tipos de coque.

ID	R ²	AR ²	SSE	AIC	BIC	F _c
D ₃ R ₃	0,9985	0,9985	0,39	-3,8E+04	-9,26	3,9E+06
D ₂ R ₃	0,9952	0,9952	0,48	-3,7E+04	-9,04	3,1E+06
R ₁ R ₃	0,9945	0,9945	0,58	-3,7E+04	-8,86	2,6E+06
R ₅ R ₃	0,9930	0,9930	0,59	-3,6E+04	-8,84	2,5E+06
R ₆ R ₃	0,9903	0,9903	0,60	-3,6E+04	-8,82	2,5E+06
R ₂ R ₃	0,9895	0,9895	0,63	-3,6E+04	-8,78	2,4E+06

De todas las combinaciones de modelos realizadas, los modelos R₁, D₂ y D₃ fueron los que mejor explicaron el proceso de combustión para el primer tipo de coque (amorfo), mientras que para el segundo tipo de coque (grafítico) el modelo R₃ siempre fue la mejor opción. Por comparación de modelos de acuerdo a los factores AIC, BIC y F_c, la combinación D₃R₃ resulta ser la más adecuada como modelo de la combustión de coque. Los resultados de los parámetros cinéticos se presentan en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Parámetros cinéticos para el modelo de combustión D₃R₃.

ID	E _a _a (kJ mol ⁻¹)	k _{oa} (Pa ⁻¹)	E _a _g (kJ mol ⁻¹)	k _{og} (Pa ⁻¹)	I _a	I _g
D ₃ R ₃	158,34	3,97E-04	218,35	2,21E-03	0,21	0,79

En donde E_a , k_o y l , representan la energía de activación, el factor pre-exponencial y la fracción de coque de cada especie respectivamente. Mientras que los subíndices a y g representan al coque amorfico y grafítico en la combustión.

Los valores de energías de activación para el coque amorfico y grafítico están dentro del amplio rango de valores encontrados en bibliografía [102,114–117,119–121].

Por lo tanto, se ha elegido un modelo que combina un mecanismo de difusión para el coque amorfico y un mecanismo controlado por la reacción química (tercer orden, $n=3$) para el coque grafítico. Podemos notar que no existe una diferencia muy marcada entre los valores de energías de activación para los dos tipos de coque, lo cual puede indicar que el proceso de combustión de los dos coques se da casi de manera simultánea, razón por la cual no pudimos distinguir la presencia de los dos tipos de coque en los perfiles de combustión.

La Ec. 3.34 presenta el modelo D_3R_3 en función de la conversión de coque (α_c), mientras que la Ec. 3.35 presenta el modelo en función de la concentración de coque (C_c).

$$\frac{d\alpha_c}{dt} = l_a k_a P_{O_2} \frac{1,5}{(1-\alpha_a)^{-\frac{1}{3}} - 1} + l_g k_g P_{O_2} (1-\alpha_g)^3$$

$$k_a = k_{oa} \exp \left[-\frac{Ea_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad \text{Ec. 3.34}$$

$$k_g = k_{og} \exp \left[-\frac{Ea_g}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$$

$$-\frac{dC_c}{dt} = l_a k_a^\dagger P_{O_2} \frac{\left(\frac{C_{ca}}{C_{coa}} \right)^{\frac{1}{3}}}{1 - \left(\frac{C_{ca}}{C_{coa}} \right)^{\frac{1}{3}}} + l_g k_g^\dagger P_{O_2} \left(\frac{C_{cg}}{C_{cog}} \right)^3 \quad \text{Ec. 3.35}$$

$$k_a^\dagger = \frac{3}{2} k_a C_{coa} \quad k_g^\dagger = k_g C_{cog}$$

En la Figura 3.10a se presenta el ajuste del modelo D_3R_3 a los datos experimentales de combustión y en la Figura 3.10b se presenta el diagrama de paridad que nos permite constatar la buena concordancia entre los datos experimentales y los datos predichos por el modelo.

3.2.6 Modelado cinético de la gasificación de coque

Para la regeneración del catalizador con CO_2 directamente se consideró la existencia de dos tipos de coque, ya que esto es apreciable en los perfiles experimentales de gasificación.

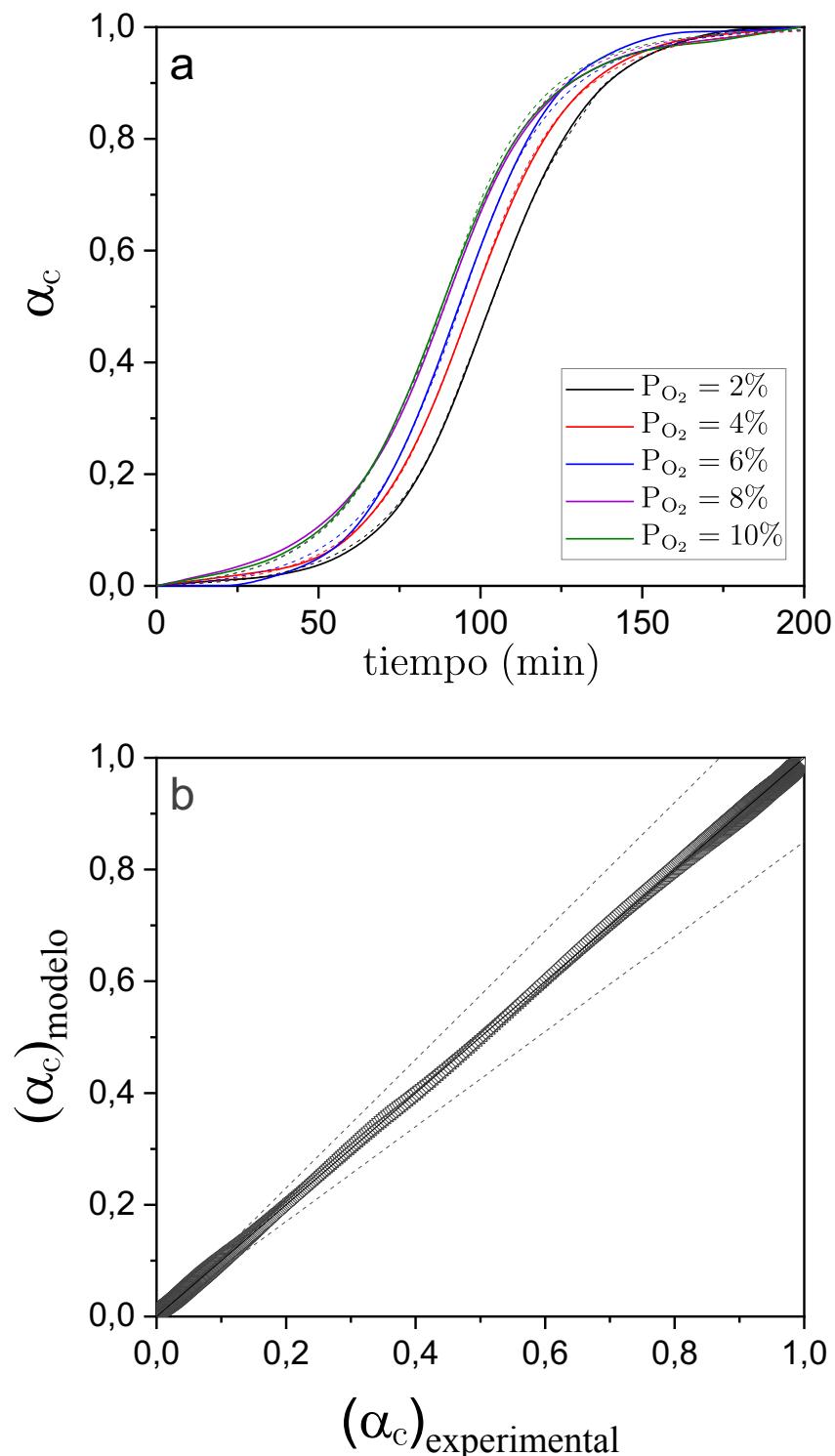


Figura 3.10. (a) Ajuste del modelo D₃R₃ a los datos experimentales de combustión de coque, experimental (línea sólida) modelo (línea cortada), (b) diagrama de paridad entre los datos experimentales y calculados.

De la misma manera que en la combustión, se realizaron combinaciones entre los modelos indicados en la Tabla 3.6 y luego se ajustaron cada uno de los modelos combinados a los datos experimentales de gasificación. Los resultados con los mejores ajustes se presentan en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Resultados del ajuste de modelos a los datos experimentales de gasificación de coque, considerando dos tipos de coque.

ID	R ²	AR ²	SSE	AIC	BIC	F _c
D ₄ D ₄	0,991	0,990	4,39	-3,7E+04	-7,08	3,3E+05
R ₃ D ₄	0,988	0,988	5,36	-3,6E+04	-6,88	2,7E+05
D ₂ D ₄	0,988	0,988	5,72	-3,6E+04	-6,82	2,6E+05
R ₂ D ₄	0,987	0,987	6,12	-3,6E+04	-6,75	7,4E+04
D ₁ D ₄	0,986	0,986	6,58	-3,5E+04	-6,68	2,2E+05
D ₃ D ₄	0,986	0,986	6,60	-3,5E+04	-6,67	2,2E+05

Al igual que en la combustión las combinaciones de modelos de tipo D y R fueron las que dieron mejores resultados en los ajustes. De acuerdo a los factores estadísticos el modelo D₄D₄ será elegido como modelo de la gasificación de coque con CO₂. Los resultados de los parámetros cinéticos de este modelo se presentan en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Parámetros cinéticos para el modelo de gasificación D₄D₄.

ID	E _{a_a} (kJ mol ⁻¹)	k _{oa} (Pa ⁻¹)	E _{a_g} (kJ mol ⁻¹)	k _{og} (Pa ⁻¹)	l _a	l _g
D ₄ D ₄	156,78	2,57E-07	327,01	2,36E-12	0,36	0,64

En donde E_a, k_o y l, representan la energía de activación, el factor pre-exponencial y la fracción de coque de cada especie respectivamente. Mientras que los subíndices *a* y *g* representan al coque amorfó y grafítico en la gasificación.

Se puede notar que los valores de energía de activación para el coque amorfó en la combustión y gasificación son similares, mientras que la energía de activación del coque grafítico en la gasificación tiene un valor bastante alto, lo cual está de acuerdo con los perfiles experimentales de gasificación en donde se observa que el coque grafítico desaparece a temperaturas altas, comprendidas entre 800 y 900 °C.

El modelo elegido (D₄D₄) para la gasificación combina un modelo basado en un mecanismo de difusión tanto para el coque amorfó como para el coque grafítico.

La Figura 3.11a presenta los resultados del ajuste del modelo D₄D₄ a los datos experimentales y la Figura 3.11b constata el buen ajuste entre datos experimentales y los datos predichos por el modelo, haciendo uso de un diagrama de paridad.

La Ec. 3.36 presenta el modelo D₄D₄ en función de la conversión (α_c), mientras que la Ec. 3.37 presenta el modelo en función de la concentración de coque (C_c).

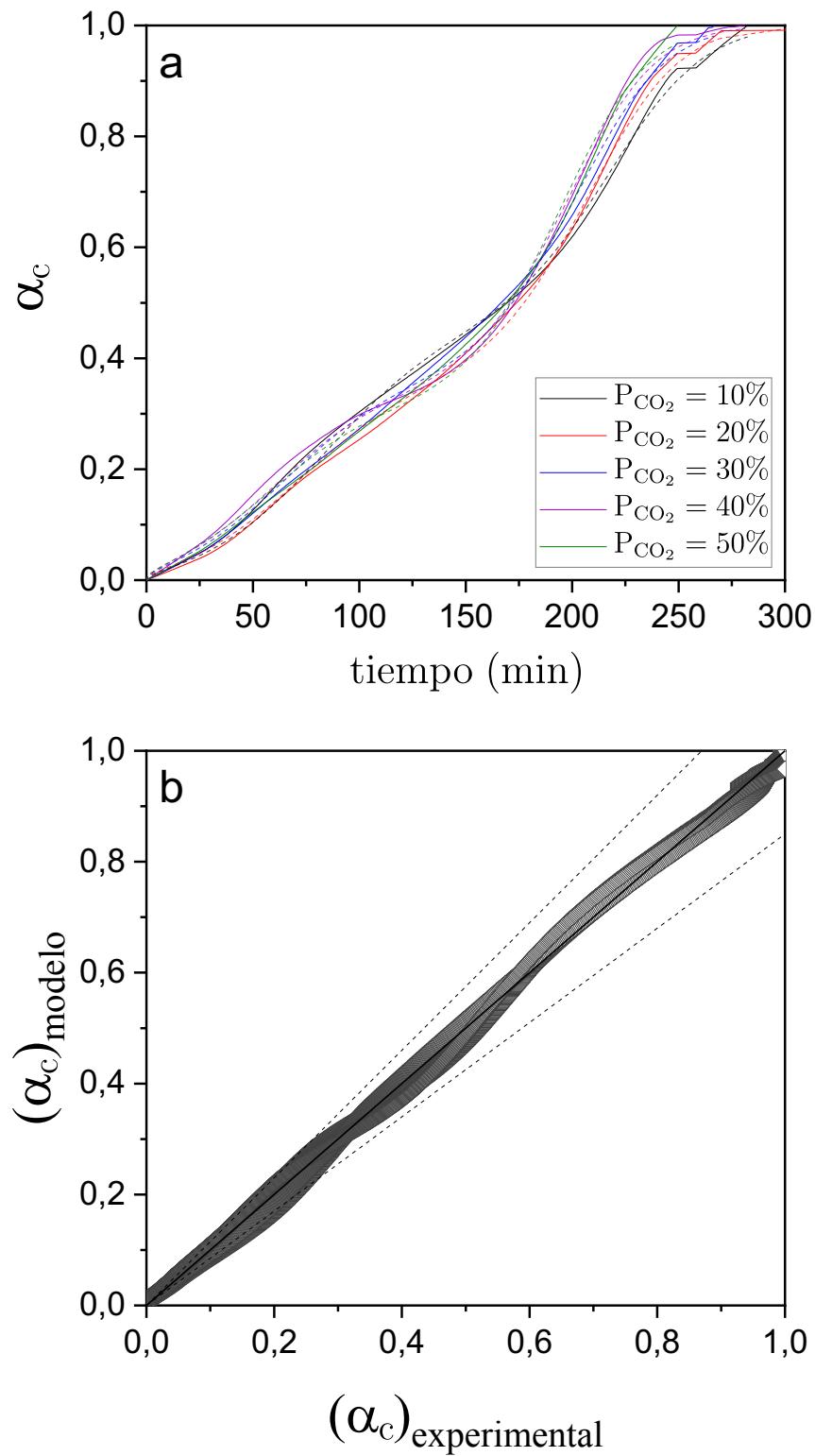


Figura 3.11. (a) Ajuste del modelo D4D4 a los datos experimentales de gasificación de coque, experimental (línea sólida) modelo (línea cortada), (b) diagrama de paridad entre los datos experimentales y calculados.

$$\frac{d\alpha_c}{dt} = l_a k_a P_{CO_2} \frac{1,5(1-\alpha_a)^{\frac{4}{3}}}{(1-\alpha_a)^{-\frac{1}{3}} - 1} + l_g k_g P_{CO_2} \frac{1,5(1-\alpha_g)^{\frac{4}{3}}}{(1-\alpha_g)^{-\frac{1}{3}} - 1}$$

$$k_a = k_{oa} \exp \left[-\frac{Ea_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad \text{Ec. 3.36}$$

$$k_g = k_{og} \exp \left[-\frac{Ea_g}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$$

$$-\frac{dC_c}{dt} = l_a k_a^\dagger P_{CO_2} \frac{\left(\frac{C_{ca}}{C_{coa}} \right)^{\frac{5}{3}}}{1 - \left(\frac{C_{ca}}{C_{coa}} \right)^{\frac{1}{3}}} + l_g k_g^\dagger P_{CO_2} \frac{\left(\frac{C_{cg}}{C_{cog}} \right)^{\frac{5}{3}}}{1 - \left(\frac{C_{cg}}{C_{cog}} \right)^{\frac{1}{3}}} \quad \text{Ec. 3.37}$$

$$k_a^\dagger = \frac{3}{2} k_a C_{coa} \quad k_g^\dagger = \frac{3}{2} k_g C_{cog}$$

3.3 Relación entre actividad del catalizador y concentración de coque

El contenido de coque depositado en el catalizador depende de las condiciones de reacción (temperatura, tiempo de reacción, tiempo espacial y la composición de la alimentación). La presencia de filamentos de carbono depositados en el catalizador se verificó mediante análisis SEM - TEM (Figura 3.9) y mediante perfiles de gasificación con CO₂ (Figura 3.8).

El efecto de la composición de la alimentación en el contenido de coque depositado en el catalizador después de un tiempo de reacción de 4 h a diferentes tiempos espaciales se presenta en la Figura 3.12. El contenido de coque se midió durante la regeneración del catalizador analizando la corriente de salida mediante cromatografía de gases.

Como puede verse en la Figura 3.12, el mayor contenido de coque se produjo en los experimentos con exceso de CH₄ en la alimentación, mientras que la alimentación con exceso de CO₂ generó menos depósitos de coque. Se observa un máximo en el contenido de coque con el tiempo espacial, que puede estar relacionado con el hecho de que la reacción principal (r.3) se aproxima al equilibrio termodinámico a tiempos espaciales elevados, las reacciones de formación de coque (r.5) y (r.7) se ven menos favorecidas y la inversa de la reacción (r.6) gana importancia.

Una relación entre la actividad y la fracción de centros activos ocupados por el coque se puede deducir a partir de modelos mecanísticos [96,99]. En el modelado cinético a tiempo cero se encontró que $m = 2$. Considerando que la fracción de centros

activos cubiertos por el coque es proporcional a la concentración de coque, se puede deducir la siguiente relación entre la actividad y la concentración de coque:

$$a = \left(1 - \frac{C_c}{C_{c\max}}\right)^2 \quad \text{Ec. 3.38}$$

En donde C_c es la concentración de coque ($\text{g}_{\text{coque}}/\text{g}_{\text{cat}}$) y $C_{c\max}$ es la concentración de coque máxima.

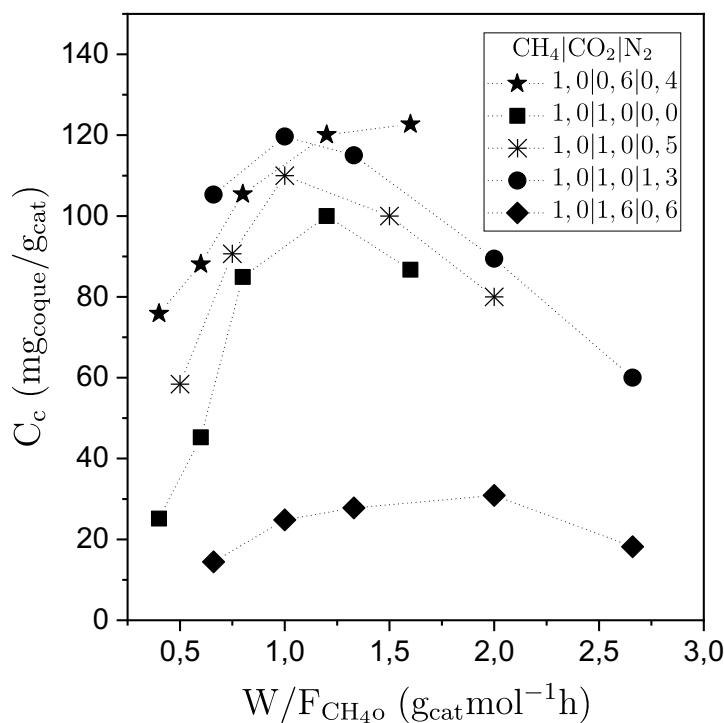


Figura 3.12. Efecto del tiempo espacial en el depósito de coque para diferentes ratios de alimentación. Tiempo de reacción = 4 h. T = 525 °C. P = 1 atm.

La actividad final del catalizador se calculó con el modelo de actividad DMRA2 obtenido previamente y considerando un tiempo de reacción de 4 horas, luego se relacionó con el contenido de coque medido experimentalmente para cada uno de los experimentos con diferentes composiciones de alimentación. Como pudimos ver en la Figura 3.12, el efecto del tiempo espacial en el contenido de coque es bastante complejo. Probablemente hay variaciones axiales del contenido de coque en el reactor, pero solo hemos podido medir el valor medio al final de cada experimento. Como enfoque simplificado, se tomó un valor promedio de concentración de coque para cada composición de alimentación y luego estos valores se ajustaron al modelo de actividad descrito por la Ec. 3.38.

La Figura 3.13 muestra la relación entre la actividad calculada a la salida del reactor y la concentración de coque en el lecho catalítico para los experimentos llevados a cabo con diferentes composiciones de alimentación. El ajuste se realizó linealizando la Ec. 3.38. El mejor ajuste se obtuvo para un valor de $C_{c\max}$ de 277,2 ($\text{mg}_{\text{coque}}/\text{g}_{\text{cat}}$), con R^2

= 0,93. Tanto el modelo de actividad – concentración de coque (Ec. 3.38) como el valor de C_{cmax} se incorporaron al modelo cinético global (Tabla 3.15).

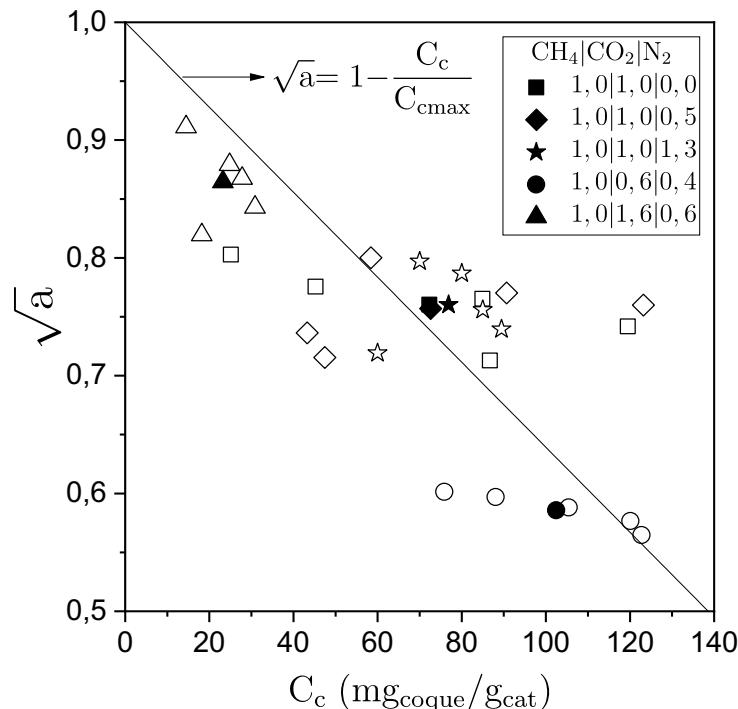


Figura 3.13. Relación entre actividad de catalizador y concentración de coque depositado para diferentes composiciones de alimentación. Datos experimentales (símbolos vacíos). Valor promedio experimental para cada composición de alimentación (símbolos llenos). $T = 525\text{ }^{\circ}\text{C}$. $P = 1\text{ atm}$. $t = 4\text{ h}$.

3.4 Estudio de la actividad del catalizador

Para analizar la actividad del catalizador después de la regeneración con CO_2 y O_2 se realizaron experimentos con ciclos de *reacción – regeneración* en un reactor de lecho fijo. Las condiciones de operación de estos experimentos se indican en la Tabla 3.12 y la Tabla 3.13.

Tabla 3.12. Condiciones de operación para el proceso DRM.

$\text{CH}_4 \text{CO}_2 \text{N}_2$ (%)	Q (mL (STP) min^{-1})	tiempo (h)	W (g)	T ($^{\circ}\text{C}$)
50 30 20	233,33	4	0,5	525

Tabla 3.13. Condiciones de operación en el proceso de regeneración por combustión y gasificación.

ID	Gas N_2 (%)	Q (mL STP min^{-1})	T ($^{\circ}\text{C}$)
R_{g1}	$3_{(\text{O}_2)} 97$	80	600
R_{g2}	$7,5_{(\text{CO}_2)} 92,5$	100	525
R_{g3}	$3_{(\text{O}_2)} 97$	80	525
R_{g4}	$10_{(\text{CO}_2)} 90$	100	525

En la Figura 3.14 se observa que tras regenerar el catalizador con O_2 o CO_2 el proceso alcanza prácticamente las mismas conversiones de CH_4 y CO_2 , lo cual indicaría que con ambos agentes regenerantes la actividad inicial del catalizador se recupera en su totalidad.

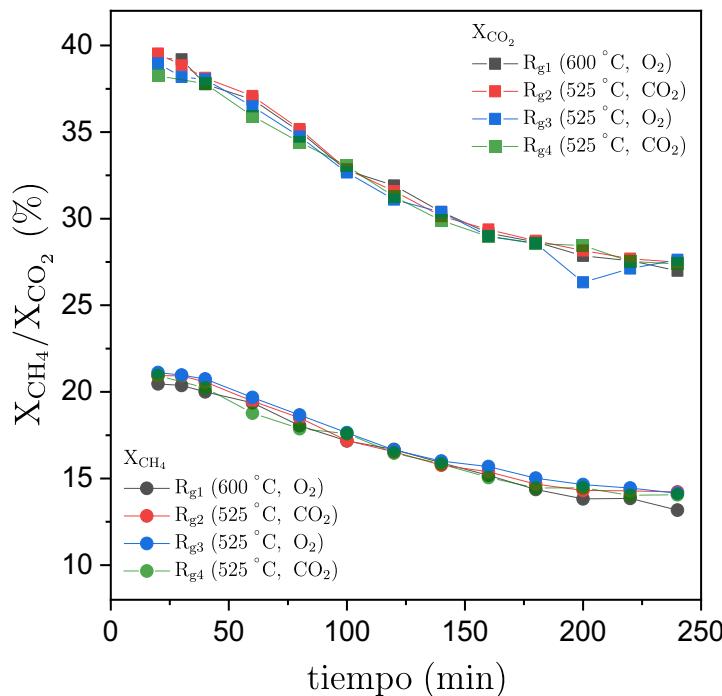


Figura 3.14. Conversiones (CH_4 y CO_2) alcanzadas en el proceso DRM luego de regenerar el catalizador.

En la Tabla 3.14 se indican las cantidades de coque eliminadas en cada regeneración, obtenidas por el análisis de los gases de escape. Los valores que se obtienen con la gasificación son menores que los obtenidos con la combustión, lo que indica que hay una cierta cantidad de coque que no se ha eliminado con CO_2 .

Tabla 3.14. Datos de coque obtenidos en la regeneración de catalizador.

ID	T (°C)	Regenerante	Coque (mg)	C_c (mg coque g _{cat} ⁻¹)
R_{g1}	600	O_2	70	140
R_{g2}	525	CO_2	43	86
R_{g3}	525	O_2	78	156
R_{g4}	525	CO_2	39	78

Este es un hecho significativo, debido a que en ambos casos el catalizador recupera su actividad completamente luego de la regeneración, pero según los resultados obtenidos en el modelado cinético, la gasificación del coque grafítico se da en el rango de temperatura de 800 a 900 °C. Todo ello indica que el coque causante de la desactivación del catalizador es el coque situado junto o sobre los centros metálicos

del catalizador, por lo tanto, el coque situado lejos de estos centros tendría poca influencia en la pérdida de actividad del catalizador.

Alenazey y cols. [106], han propuesto un proceso DRM semi-continuo con la introducción de una corriente de CO₂ que gasifica el coque depositado y recupera la actividad del catalizador, manteniendo así altos rendimientos y prolongando la duración de la reacción.

3.5 Modelo cinético global

Como ya se mencionó anteriormente, para la simulación de las diferentes configuraciones del reactor de lecho fluidizado (RLFC, RLFDZ y RLFDZ + MB) se necesita disponer del modelo cinético del proceso DRM teniendo en cuenta la desactivación del catalizador y la regeneración por combustión o gasificación del coque depositado. Además, también se necesita disponer de una relación entre la actividad y concentración de coque. La Tabla 3.15 recopila los modelos seleccionados para cada una de estas etapas (modelo cinético global).

Tabla 3.15. Modelo cinético global para el reformado seco de metano. Incluye: Cinética a tiempo cero, desactivación, relación actividad – concentración de coque, combustión y gasificación de coque.

	Id	Modelo
Tiempo Cero		$r_3 = \frac{k_3 K_{CH_4} K_{CO_2} P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO_2} P_{CO_2})^2} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq3}} \right)$ $r_4 = \frac{k_4 K_{CO_2} K_{H_2} P_{CO_2} P_{H_2}}{(1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2})^2} \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2} K_{eq4}} \right)$ $r_5 = \frac{k_5 K_{CH_4} P_{CH_4}}{\left(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{P_{H_2}^{1,5}}{K_{H_2}} \right)^2} \left(1 - \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4} K_{eq5}} \right)$
Desactivación		$-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^{3/2} - \varphi_r a^{1/2}$ $\varphi_d = \frac{k_{d1} P_{CH_4}^2 + k_{d2} P_{H_2}^2 P_{CO}}{(1 + k_{d3} P_{CO_2})^2}$ $\varphi_r = k_{rl} P_{CO_2}^2$
Actividad – Concentración de coque		$a = \left(1 - \frac{C_c}{C_{cmax}} \right)^2$ $C_{cmax} = 277,2 \left(\frac{mg_{coque}}{g_{cat}} \right)$

Combustión de coque	$-\frac{dC_c}{dt} = l_a k_a^\dagger P_{O_2} \frac{\left(\frac{C_{ca}}{C_{coa}}\right)^{\frac{1}{3}}}{1 - \left(\frac{C_{ca}}{C_{coa}}\right)^{\frac{1}{3}}} + l_g k_g^\dagger P_{O_2} \left(\frac{C_{cg}}{C_{cog}}\right)^3$
Gasificación de coque	$-\frac{dC_c}{dt} = l_a k_a^\dagger P_{CO_2} \frac{\left(\frac{C_{ca}}{C_{coa}}\right)^{\frac{5}{3}}}{1 - \left(\frac{C_{ca}}{C_{coa}}\right)^{\frac{1}{3}}} + l_g k_g^\dagger P_{CO_2} \frac{\left(\frac{C_{cg}}{C_{cog}}\right)^{\frac{5}{3}}}{1 - \left(\frac{C_{cg}}{C_{cog}}\right)^{\frac{1}{3}}}$

En la Tabla 3.16 se presentan las constantes del modelo cinético global.

Tabla 3.16. Parámetros cinéticos para el modelo cinético global.

Parámetros	Valor \pm 95% de confianza	Unidades
k_{10}	10,08	$\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$
k_{20}	171,34	$\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$
k_{30}	0,53	$\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$
K_{CH40}	3,02	bar^{-1}
K_{CO20}	0,44	bar^{-1}
K_{H20}	16,89	bar^{-1}
K_{eq10}	5,55E-03	bar^2
K_{eq20}	2,27E-01	-
K_{eq30}	2,63E-02	bar
Ea_1	120,88	kJ mol^{-1}
Ea_2	104,38	kJ mol^{-1}
Ea_3	7,37	kJ mol^{-1}
ΔH_{CH4}	187,35	kJ mol^{-1}
ΔH_{CO2}	21,56	kJ mol^{-1}
ΔH_{H2}	51,75	kJ mol^{-1}
ΔH_{eq1}	265,61	kJ mol^{-1}
ΔH_{eq2}	38,06	kJ mol^{-1}
ΔH_{eq3}	144,42	kJ mol^{-1}
k_{d10}	5,23E-02	$\text{min}^{-1} \text{bar}^{-2}$
k_{d20}	141,49	$\text{min}^{-1} \text{bar}^{-4}$

k_{d3o}	9,07E-03	$\pm 1,64E-04$	bar^{-1}
k_{r1o}	3,24E-02	$\pm 2,40E-04$	$\text{min}^{-1} \text{bar}^{-2}$
ΔH_{kd1}	191,64	$\pm 2,70$	kJ mol^{-1}
ΔH_{kd2}	398,86	$\pm 11,45$	kJ mol^{-1}
ΔH_{kd3}	792,99	$\pm 12,97$	kJ mol^{-1}
Ea_{kr1}	265,89	$\pm 1,54$	kJ mol^{-1}
k_{ao_c}	3,97E-04	$\pm 3,0E-06$	Pa^{-1}
k_{go_c}	2,21E-03	$\pm 1,6E-05$	Pa^{-1}
k_{ao_g}	2,57E-07	$\pm 4,2E-09$	Pa^{-1}
k_{go_g}	2,36E-12	$\pm 1,2E-13$	Pa^{-1}
Ea_{a_c}	158,34	$\pm 0,35$	kJ mol^{-1}
Ea_{g_c}	218,35	$\pm 0,49$	kJ mol^{-1}
Ea_{a_g}	156,78	$\pm 1,24$	kJ mol^{-1}
Ea_{g_g}	327,01	$\pm 1,48$	kJ mol^{-1}

Capítulo IV

4 Modelado matemático de reactores de lecho fluidizado

4.1 Modelo matemático

4.1.1 Modelo fluidodinámico

4.1.2 Balance de materia

4.2 Membranas Pd – Ag

4.2.1 Caracterización experimental de las membranas

4.2.2 Modelo de flujo de H₂ a través de la membrana

4.3 Resolución numérica

4.3.1 Método de las líneas

4.3.2 Integración Espacial

4.3.3 Integración temporal

4.3.4 Condiciones iniciales y condiciones de contorno

4.3.5 Programa de cálculo

4.4 Resultados de simulación

4.4.1 Resultados de simulación – RLFC

4.4.2 Resultados de simulación – RLFDZ con combustión y gasificación de coque

4.4.3 Resultados de simulación – RLFDZ+MB con combustión de coque

4 Modelado matemático de reactores de lecho fluidizado

El desarrollo de modelos matemáticos resulta fundamental para comprender en profundidad el comportamiento de los reactores y para la realización de los posteriores escalados y optimizaciones de los procesos estudiados.

En este capítulo se desarrollan los modelos matemáticos de los reactores de lecho fluidizado (RLFC, RLFDZ, RLFDZ + MB), se explica el método numérico utilizado para la resolución de dichos modelos y se presentan los resultados de simulación aplicando los modelos al proceso de reformado seco de metano (DRM).

En la simulación se han utilizado los modelos cinéticos desarrollados en el capítulo 3 y el modelo fluidodinámico que se detalla en este capítulo.

Para una mejor compresión de las ecuaciones desarrolladas a lo largo del capítulo en la Tabla 4.1 se describe la nomenclatura utilizada.

Tabla 4.1 Nomenclatura

Parámetro	Descripción	Unidades
$C_{i,b}$	Concentración del compuesto i en la fase burbuja (b) y en la fase emulsión (e)	[mol cm ⁻³]
d_b	Diámetro de la burbuja	[cm]
d_{bm}	Diámetro máximo de la burbuja	[cm]
D_i	Diámetro interno del reactor	[cm]
D_{im}	Coeficiente de difusión en una mezcla de gases	[cm ² s ⁻¹]
d_{orif}	Diámetro del orificio de la varilla de alimentación a la altura h_f	[cm]
ε_{mf}	Porosidad de mínima fluidización	[-]
f_w	Fracción de la burbuja en estela	[-]
H	Altura del lecho	[cm]
h_f	Altura de alimentación de los reactantes	[cm]
K_{be}	Coeficiente de intercambio de gas entre la burbuja y emulsión y viceversa.	[s ⁻¹]
K_{ew}	Coeficiente de intercambio de sólido entre la estela y emulsión y viceversa.	[cm ⁻¹]
r	Velocidad de reacción	[mol g _{cat} s ⁻¹]
u_b	Velocidad de ascenso de la burbuja	[cm s ⁻¹]
u_e	Velocidad del gas en la emulsión	[cm s ⁻¹]
u_{mf}	Velocidad mínima de fluidización	[cm s ⁻¹]
u_s	Velocidad de descenso del sólido en la emulsión	[cm s ⁻¹]

u_{sg}	Velocidad del gas	$[\text{cm s}^{-1}]$
$u_{sg,1}$	Velocidad del gas en la zona de regeneración	$[\text{cm s}^{-1}]$
$u_{sg,2}$	Velocidad del gas en la zona de reacción	$[\text{cm s}^{-1}]$
W	Masa del catalizador	[g]
δ	Fracción del lecho en burbujas	[-]
subíndice		
b	Burbuja	
e	Emulsión	
i	Especies gaseosas	
j	Especie sólida (coque)	
w	Estela	

4.1 Modelo matemático

El modelo matemático está basado en propuestas anteriores. Soler y cols. [138], propusieron un modelo con tamaño de burbuja constante para el estudio de la deshidrogenación oxidativa del n-butano en un RLFDZ. Rubio y cols. [139], estudiaron el mismo proceso en un Reactor Lecho Fluidizado con Circulación Interna (RLFCI) mejorando el modelo propuesto por Soler al considerar un tamaño de burbuja variable con la altura del lecho. Gascón y cols. [140], evaluaron este último modelo en la deshidrogenación del propano y la oxidación parcial del n-butano, utilizando para ello un RLFDZ y un RLFCI.

4.1.1 Modelo fluidodinámico

El modelo para el flujo de gas sigue principalmente la descripción del modelo de tres fases propuesto por Kunii y Levenspiel [141]. Dicho modelo considera que el lecho está dividido en tres fases: burbuja, emulsión y nube (Figura 4.1).

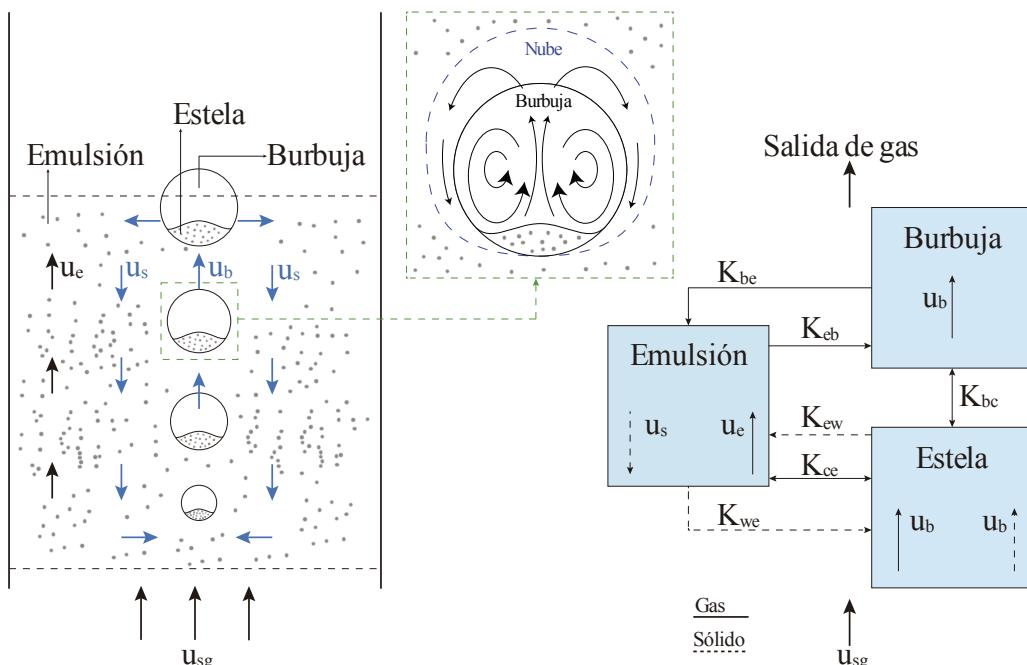


Figura 4.1 Modelo de tres fases K-L para reactores de lecho fluidizado

Se considera que el gas asciende en la emulsión a una velocidad relativa igual a la velocidad mínima de fluidización (u_{mf}), mientras que el gas restante asciende con las burbujas a una velocidad u_b . De acuerdo con el modelo de burbujas rápidas propuesto por Davidson y Harrison [142], la mayor parte de gas en su interior está continuamente siendo recirculado, penetrando solo ligeramente en la emulsión. El gas que está circulando alrededor de la burbuja forma la nube. Por otra parte, la burbuja lleva con su movimiento ascendente una cierta cantidad de sólido, llamada la estela.

Por lo tanto, se considera que las burbujas al ascender a través del lecho, arrastran sólido en la estela. Una vez que la burbuja alcanza la superficie del lecho, el sólido pasa a la emulsión y desciende.

Debido a la continua recirculación del gas en el interior de la burbuja, se considera la misma concentración de éste en la burbuja y en la estela. Además, la transferencia entre la nube y la emulsión es mucho más rápida que entre la burbuja y la nube, por lo tanto, se considera también la misma concentración de gas para la nube y la emulsión.

También, se realizaron algunas suposiciones adicionales en el desarrollo del modelo:

- Lecho isotermo, debido al alto grado de mezcla del sólido.
- La velocidad del gas en la emulsión ($u_e \approx u_{mf}$) y la porosidad (ε_{mf}) en la fase de emulsión son las medidas experimentalmente en condiciones de mínima fluidización.
- Para el RLFDZ y RLFDZ+MB, el gas reactante ($CH_4 + CO_2$) se mezcla instantáneamente en el punto de alimentación (h_f) con las corrientes inertes (N_2/Ar) y de gas regenerante (O_2/CO_2). De este modo, el reactante se distribuye proporcionalmente entre la fase burbuja y la fase emulsión. Esta suposición fue realizada previamente en modelos desarrollados por nuestro grupo [139,140], ya que proporcionó un mejor ajuste a los resultados experimentales que cuando se supone que el gas reactante solo forma nuevas burbujas.

Las ecuaciones empleadas para estimar el tamaño de la burbuja (d_b), la velocidad de ascenso de la burbuja (u_b), el coeficiente de intercambio de gases entre la burbuja y la emulsión (K_{be}), el coeficiente de intercambio de sólidos entre la estela y la emulsión (K_{we}) y otros parámetros que aparecen en el modelo fluidodinámico se muestran en la Tabla 4.2.

La velocidad mínima de fluidización (u_{mf}) y la porosidad mínima de fluidización (ε_{mf}) se han determinado experimentalmente.

Para la fracción volumétrica de la estela en las burbujas (f_w) se consideró un valor de 0,15 según lo expuesto por Gascón y cols. [140].

Para el cálculo del diámetro de la burbuja (d_b) y el diámetro de burbuja inicial (d_{bo}) en el RLFC se utilizaron las ecuaciones propuestas por Mori y Wen [143], mientras que la velocidad de ascenso de la burbuja (u_b) se calculó mediante la expresión utilizada por Kunii y Levenspiel [144].

Par el RLFDZ y el RLFDZ+MB el tamaño de la burbuja (d_b) se estimó mediante la correlación JHM [145].

En cuanto al modelo de flujo para la especie sólida, el sólido presente en la estela asciende a la misma velocidad que las burbujas, mientras que el sólido que se encuentra en la emulsión desciende a una velocidad u_s , de tal manera que ambos caudales se igualan.

Los coeficientes de intercambio de gases entre la fase burbuja y la fase de emulsión (K_{be} , K_{bc} , K_{ce}) y el coeficiente de intercambio de sólido (K_{we}) entre la fase estela y la fase emulsión se calcularon según las expresiones propuestas por Kunii y Levenspiel [146].

Para completar el modelo matemático se deben añadir los modelos cinéticos de las reacciones químicas que se producen en el interior del reactor, tanto las concernientes a la fase gas como a la fase sólida. Además, dependiendo de la configuración del reactor, serán añadidos los modelos cinéticos de combustión y gasificación de coque y el modelo de flujo de H_2 a través de la membrana.

Tabla 4.2 Ecuaciones empleadas en el modelo fluidodinámico

Diámetro de burbuja	
RLFC [143,147]	
$d_{b0} = 3,77 (u_{sg} - u_{mf})^2 g^{-1}$	Ec. 4.1
$d_{bm} = 1,49 g^{-0,2} [\pi D_i^2 (u_{sg} - u_{mf})]^{0,4}$	Ec. 4.2
$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{b0}) \exp\left(-\frac{0,3H}{D_i}\right)$	Ec. 4.3
RLFDZ/RLFDZ + MB (correlación JHM [145])	
- Zona de regeneración ($H < h_f$)	
$d_{bo,1} = 3,77 (u_{sg,1} - u_{mf})^2 g^{-1}$	Ec. 4.4
$d_{bm,1} = 1,49 g^{-0,2} [\pi D_i^2 (u_{sg,1} - u_{mf})]^{0,4}$	Ec. 4.5
$d_{b,1} = d_{bm,1} - (d_{bm,1} - d_{bo,1}) \exp\left(-\frac{0,3H}{D_i}\right)$	Ec. 4.6
- Zona de reacción ($H > h_f$)	
$d_{bo,2} = d_{b,1} (H = h_f)$	Ec. 4.7
$d_{bm,2} = 1,49 g^{-0,2} [\pi D_i^2 (u_{sg,2} - u_{mf})]^{0,4}$	Ec. 4.8
$d_{b,2} = d_{bm,2} - (d_{bm,2} - d_{bo,2}) \exp\left(-\frac{0,3H}{D_i}\right)$	Ec. 4.9
$d_{b,orif} = d_{bm,2} - (d_{bm,2} - d_{orif}) \exp\left(-\frac{0,3H}{D_i}\right)$	Ec. 4.10

$$d_b = \frac{d_{b,2}^3 + d_{b,orif}^3}{d_{b,2}^2 + d_{b,orif}^2} \quad \text{Ec. 4.11}$$

Velocidad de ascenso de la burbuja [144,147]

$$u_b = (u_{sg} - u_{mf}) + 0,711(gd_b)^{0,5} \quad \text{Ec. 4.12}$$

Coeficientes de intercambio de gas Burbuja – Emulsión [146,147]

$$K_{bc} = 4,5 \left(\frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5,85 \left(\frac{D_{jm}^{0,5} g^{0,25}}{d_b^{5/4}} \right) \quad \text{Ec. 4.13}$$

$$K_{ce} = 6,78 \left(\frac{\varepsilon_{mf} D_{jm} u_b}{d_b^3} \right)^{0,5} \quad \text{Ec. 4.14}$$

$$\frac{1}{K_{be}} \approx \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \quad \text{Ec. 4.15}$$

$$D_{jm} = \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}} \frac{y_i}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad \text{Ec. 4.16}$$

$$D_{ij} = 1,858 \times 10^{-3} T^{3/2} \frac{\left(\frac{M_i + M_j}{M_i M_j} \right)^{0,5}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}} \quad \text{Ec. 4.17}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad \text{Ec. 4.18}$$

$$\sigma_j = \frac{2,3551 - 0,087 \omega_j}{\left(\frac{P_{c,j}}{T_{c,j}} \right)^{1/3}} \quad \text{Ec. 4.19}$$

$$\Omega_{ij} = \frac{A}{(T_{ij}^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT_{ij}^*)} + \frac{E}{\exp(FT_{ij}^*)} + \frac{G}{\exp(HT_{ij}^*)} \quad \text{Ec. 4.20}$$

$$T_{ij}^* = \frac{kT}{\varepsilon_{ij}} \quad \text{Ec. 4.21}$$

$$\frac{\varepsilon_j}{kT_{c,j}} = 0,7915 + 0,1693 \omega_j \quad \text{Ec. 4.22}$$

Coeficiente de intercambio de sólido Estela – Emulsión [146,147]

$$K_{we} = \frac{0,075(u_{sg} - u_{mf})}{u_{mf} d_b} \text{ if } \frac{u_{sg}}{u_{mf}} \leq 3 \quad \text{Ec. 4.23}$$

$$K_{we} = \frac{0,15}{d_b} \text{ if } \frac{u_{sg}}{u_{mf}} > 3 \quad \text{Ec. 4.24}$$

Fracciones Volumétricas [147]

$$\delta = \frac{u_{sg} - u_{mf}}{u_b - u_{mf} - u_{mf} f_w} \quad \text{Ec. 4.25}$$

$$u_s = \frac{\delta f_w u_b}{1 - \delta - \delta f_w} \quad \text{Ec. 4.26}$$

$$u_e = \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} - u_s \quad \text{Ec. 4.27}$$

4.1.2 Balance de materia

A partir de los modelos fluidodinámicos para el gas y para el sólido descritos anteriormente se han planteado los balances de materia en estado no estacionario en un elemento diferencial de volumen de reactor. En cada elemento de volumen (Figura 4.2) se plantea el balance de materia:

$$\text{Acumulación} = \text{Entrada} - \text{Salida} \pm \text{Transferencia} \pm \text{Reacción} \quad \text{Ec. 4.28}$$

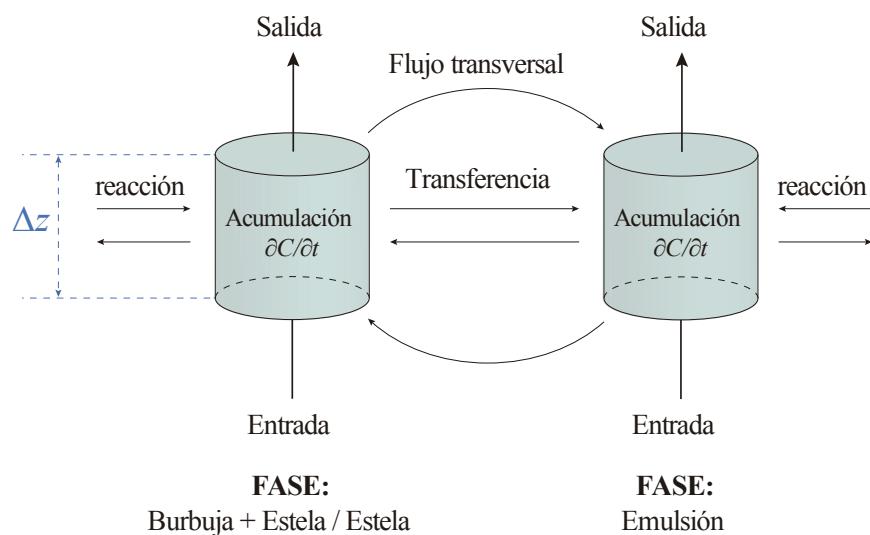


Figura 4.2 Esquema que representa los términos del balance de gases/sólido que se aplica en el modelo.

Con el balance de materia, aplicando el modelo de flujo propuesto, se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales parciales en una dimensión (z) para un RLFC:

Balance para el gas

$$\text{Fase: Burbuja (b) + Estela (w)} \quad \text{Ec. 4.29}$$

$$\begin{aligned} (\delta + \delta f_w \varepsilon_{mf}) \frac{\partial C_{i,b}}{\partial t} &= - \frac{\partial ((\delta + \delta f_w \varepsilon_{mf}) u_b C_{i,b})}{\partial z} \\ &+ (\lambda_1 C_{i,b} + \lambda_2 C_{i,e}) \frac{\partial ((\delta + \delta f_w \varepsilon_{mf}) u_b)}{\partial z} \\ &- K_{b,e} (\delta + \delta f_w \varepsilon_{mf}) (C_{i,b} - C_{i,e}) \\ &+ r_{i,b} \rho_{cat} (1 - \varepsilon_{mf}) \delta f_w \end{aligned}$$

Fase: Emulsión (e)

Ec. 4.30

$$\begin{aligned}
 (1-\delta-\delta f_w) \varepsilon_{mf} \frac{\partial C_{i,e}}{\partial t} = & - \frac{\partial ((1-\delta-\delta f_w) \varepsilon_{mf} u_e C_{i,e})}{\partial z} \\
 & - (\lambda_1 C_{i,b} + \lambda_2 C_{i,e}) \frac{\partial ((\delta + \delta f_w \varepsilon_{mf}) u_b)}{\partial z} \\
 & + K_{b,e} (\delta + \delta f_w \varepsilon_{mf}) (C_{i,b} - C_{i,e}) \\
 & + r_{i,e} \rho_{cat} (1-\delta-\delta f_w) (1-\varepsilon_{mf})
 \end{aligned}$$

Balance para el sólido

Fase: Estela (w)

Ec. 4.31

$$\begin{aligned}
 (1-\varepsilon_{mf}) \delta f_w \frac{\partial C_{j,w}}{\partial t} = & - \frac{\partial ((1-\varepsilon_{mf}) \delta f_w u_b C_{j,w})}{\partial z} \\
 & + (\lambda_1 C_{j,w} + \lambda_2 C_{j,e}) \frac{\partial ((1-\varepsilon_{mf}) \delta f_w u_b)}{\partial z} \\
 & - K_{w,e} (1-\varepsilon_{mf}) \delta f_w (C_{j,w} - C_{j,e}) \\
 & + r_{j,w} (1-\varepsilon_{mf}) \delta f_w
 \end{aligned}$$

Fase: Emulsión (e)

Ec. 4.32

$$\begin{aligned}
 (1-\varepsilon_{mf}) (1-\delta-\delta f_w) \frac{\partial C_{j,e}}{\partial t} = & - \frac{\partial ((1-\varepsilon_{mf}) (1-\delta-\delta f_w) u_s C_{j,e})}{\partial z} \\
 & - (\lambda_1 C_{j,w} + \lambda_2 C_{j,e}) \frac{\partial ((1-\varepsilon_{mf}) \delta f_w u_b)}{\partial z} \\
 & + K_{w,e} (1-\varepsilon_{mf}) \delta f_w (C_{j,w} - C_{j,e}) \\
 & + r_{j,e} (1-\varepsilon_{mf}) (1-\delta-\delta f_w)
 \end{aligned}$$

El flujo transversal es una consecuencia de la variación de las propiedades de la burbuja con la altura [148–150]. Al cambiar el tamaño y velocidad de las burbujas con la altura, cambia la fracción de volumen de lecho ocupada por las mismas y el reparto del caudal de gas entre las fases burbuja y emulsión. Un cambio en el caudal volumétrico de la burbuja se tiene que compensar con un flujo neto de gas o de sólido, bien sea de la emulsión a la burbuja – estela o viceversa.

El término que tiene en cuenta el flujo transversal es de la forma:

$$(\lambda_1 C_{x,y} + \lambda_2 C_{x,y}) \frac{\partial(f(\delta) u_b)}{\partial z}$$

$$\text{Cuando } \frac{\partial(f(\delta) u_b)}{\partial z} < 0 \quad \lambda_1 = 1; \lambda_2 = 0$$

$$\text{Cuando } \frac{\partial(f(\delta) u_b)}{\partial z} \geq 0 \quad \lambda_1 = 0; \lambda_2 = 1$$

Para el RLFDZ, al modelo descrito anteriormente se tienen que añadir los modelos cinéticos de combustión y gasificación de coque.

También se debe realizar un balance de las especies gaseosas y sólidas en el punto de mezcla o alimentación de los reactantes ($H = h_f$). Si, aparte de esto, añadimos el modelo de flujo de H_2 a través de una membrana Pd–Ag, obtenemos la configuración del RLFDZ+MB.

En la Figura 4.3 se presenta un resumen de los flujos e intercambios entre las distintas fases de gas y sólido considerados en la simulación del RLFDZ.

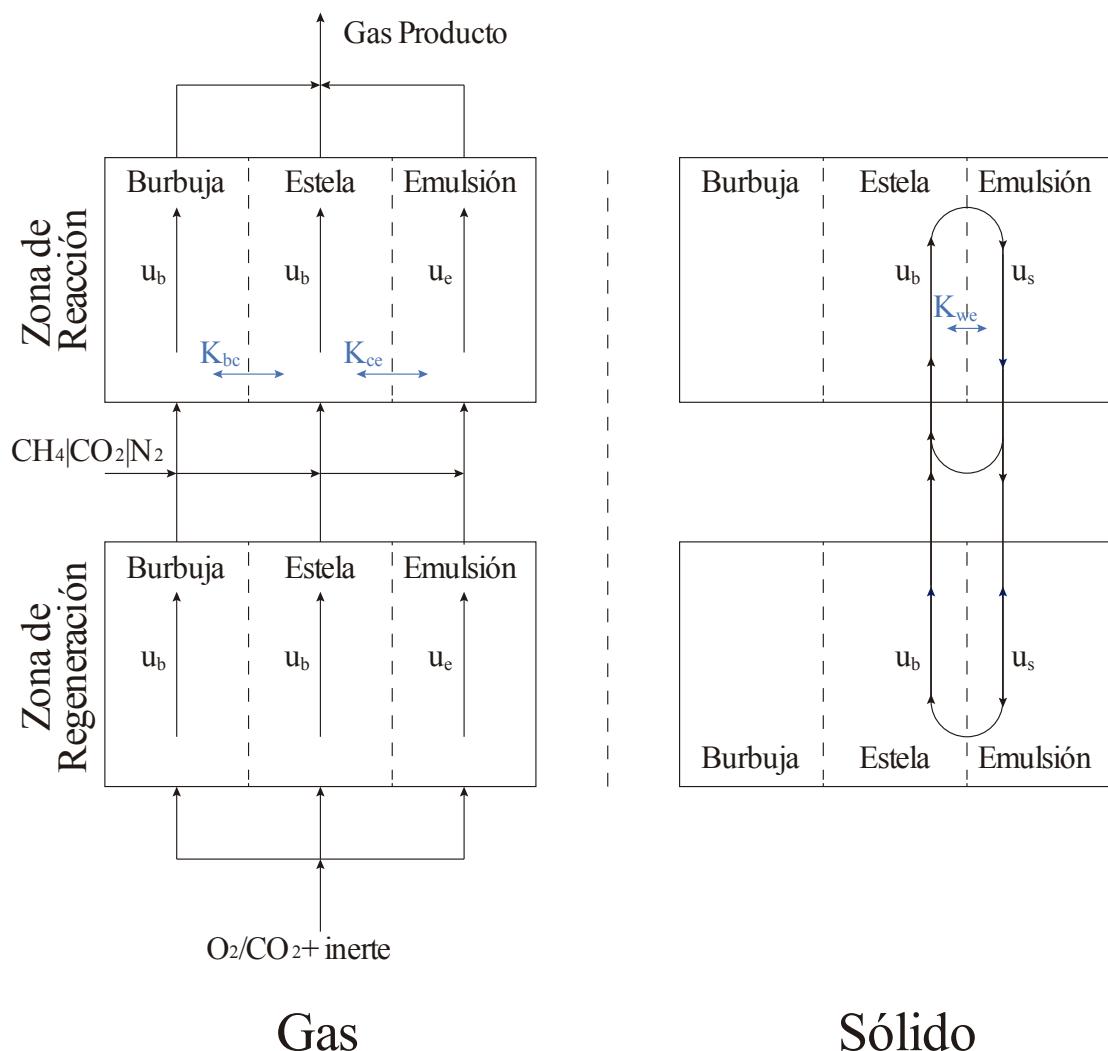


Figura 4.3 Esquema del modelo de flujo considerado para el RLFDZ/RLFDZ+MB

4.2 Membranas Pd – Ag

Como ya se mencionó anteriormente, el DRM es un proceso muy endotérmico que necesita operar a elevadas temperaturas y bajas presiones para obtener buenas conversiones de metano. Esta limitación termodinámica puede, en parte, ser superada mediante la incorporación de una membrana selectiva al hidrógeno (MB) en el lecho de reacción. Así, cuando el proceso está en equilibrio químico, la eliminación del hidrógeno provoca un cambio en la composición del medio gaseoso, lo cual genera un incremento en la conversión de los reactantes por desplazamiento del equilibrio. En general, aun cuando no se haya alcanzado el equilibrio termodinámico, separar un producto, como es el hidrógeno, del medio de reacción, causará un aumento de la velocidad de reacción.

Las membranas de aleación de Pd–Ag presentan una alta permeabilidad al H₂ y, acopladas al Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas (RLFDZ+MB), proporcionan una mejora en la conversión de los reactantes mediante la extracción selectiva de hidrógeno del lecho de reacción a través de la membrana inorgánica, además de la regeneración del catalizador in situ.

De este modo, se logra una doble intensificación del proceso en una misma unidad, en contraste con el uso de reactores tradicionales de lecho fluidizado (RLFC), donde la formación de coque y el equilibrio termodinámico representan importantes limitaciones.

La Ec. 4.33 describe el flujo de H₂ a través de la membrana.

$$J_{H_2} = \frac{Pe_{H_2}}{E} (P_{H_2,R}^n - P_{H_2,P}^n) \quad \text{Ec. 4.33}$$

En donde J_{H₂} representa el flujo de hidrógeno, Pe_{H₂} es el factor de permeabilidad de la membrana, E es el espesor de la capa de Pd, P_{H₂,R} es la presión parcial del H₂ en el retenido y P_{H₂,P} es la presión parcial del H₂ en el permeado.

El exponente n, varía en el rango de 0,5 – 1 y, nos permite reconocer el paso limitante de la permeación: si n = 0,5 (caso ideal), la Ec. 4.33 se convierte en la ley de Sieverts – Fick, siendo la difusión el paso limitante; mientras que, si n > 0,5 (desviaciones de la ley de Sieverts – Fick) las reacciones de disociación o recombinación son más lentas que la difusión o la resistencia al transporte a través del soporte poroso afecta al flujo de hidrógeno. La dependencia con la temperatura se expresa como una ley de Arrhenius para la permeabilidad (Pe_{H₂}), que puede ser sustituida dentro de la Ec. 4.33 para obtener la llamada ecuación de Richardson (Ec. 4.34).

$$J_{H_2} = J_0 \exp \left[-\frac{Ea_p}{RT} \right] (P_{H_2,ext}^n - P_{H_2,P}^n) \quad \text{Ec. 4.34}$$

En donde E está considerado dentro de la constante J_0 y la presión de H_2 en el retenido ($P_{H2,R}$) ha sido sustituida por una presión parcial media de H_2 del lado externo de la membrana ($P_{H2,ext}$) que se considera una mejor aproximación.

4.2.1 Caracterización experimental de las membranas

Para caracterizar las membranas de Pd–Ag, se realizaron pruebas de permeación utilizando diferentes mezclas de alimentación H_2/Ar a diferentes temperaturas de operación (500 – 525 – 550) °C.

Debido a la configuración del reactor y la geometría de la membrana, existe un gradiente en la presión parcial de H_2 en la pared exterior de la membrana, como se puede observar en la Figura 4.4. La presión parcial de H_2 en la parte inferior (Z_0) se aproxima a la presión parcial de H_2 en la mezcla de alimentación, mientras que en la parte superior (Z_1) se aproxima a la presión parcial de H_2 en el retenido a la salida del reactor.

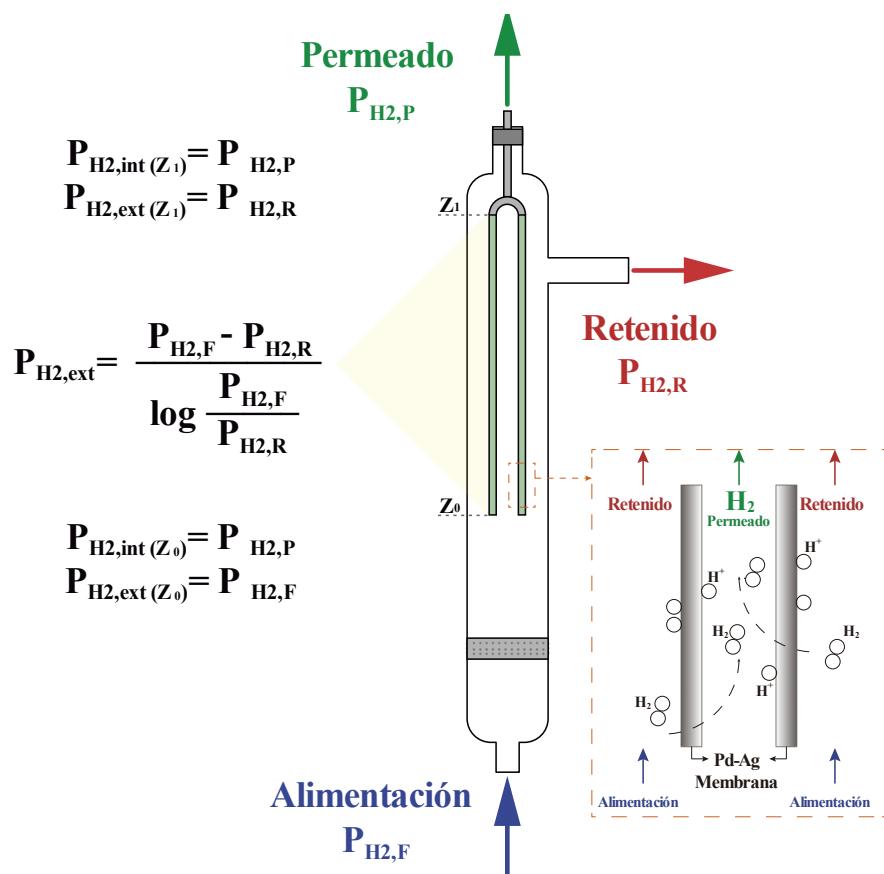


Figura 4.4 Diagrama de la presión parcial de H_2 involucrados en el sistema de reacción. Configuración RLFDZ+MB.

Por lo tanto, para la estimación de la presión parcial media de H_2 del lado externo de la membrana ($P_{H2,ext}$) se consideraron las cuatro aproximaciones detalladas por Montesinos y cols. [151] en donde:

- $P_{H2,ext} \approx P_{H2,F}$
- $P_{H2,ext} \approx P_{H2,R}$

- $P_{H2,ext} \approx (P_{H2,F} + P_{H2,R})/2$
- $P_{H2,ext} \approx (P_{H2,F} - P_{H2,R})/ \log(P_{H2,F}/P_{H2,R})$

Los parámetros J_0 y E_{ap} se obtuvieron mediante el ajuste de la ecuación de Richardson (Ec. 4.34) a los datos experimentales de permeación, en donde se evaluó el valor de n que optimice la regresión lineal entre el flujo de H_2 y la fuerza impulsora ($\Delta P_{H2} = P_{H2,ext}^n - P_{H2,P}^n$).

Los mejores ajustes se obtuvieron cuando se consideró la media logarítmica entre $P_{H2,F}$ y $P_{H2,R}$ para el cálculo de la fuerza impulsora.

La Figura 4.5a presenta el flujo de H_2 a través de la membrana en función de la fuerza impulsora para diferentes valores del coeficiente n . El mejor ajuste se obtiene cuando $n = 0,5$, lo cual nos indica que la permeación está controlada por la difusión y es cercana a ser ideal. La dependencia de la permeación con la temperatura se presenta en la Figura 4.5b, en donde se constata que a mayor temperatura existe mayor permeación.

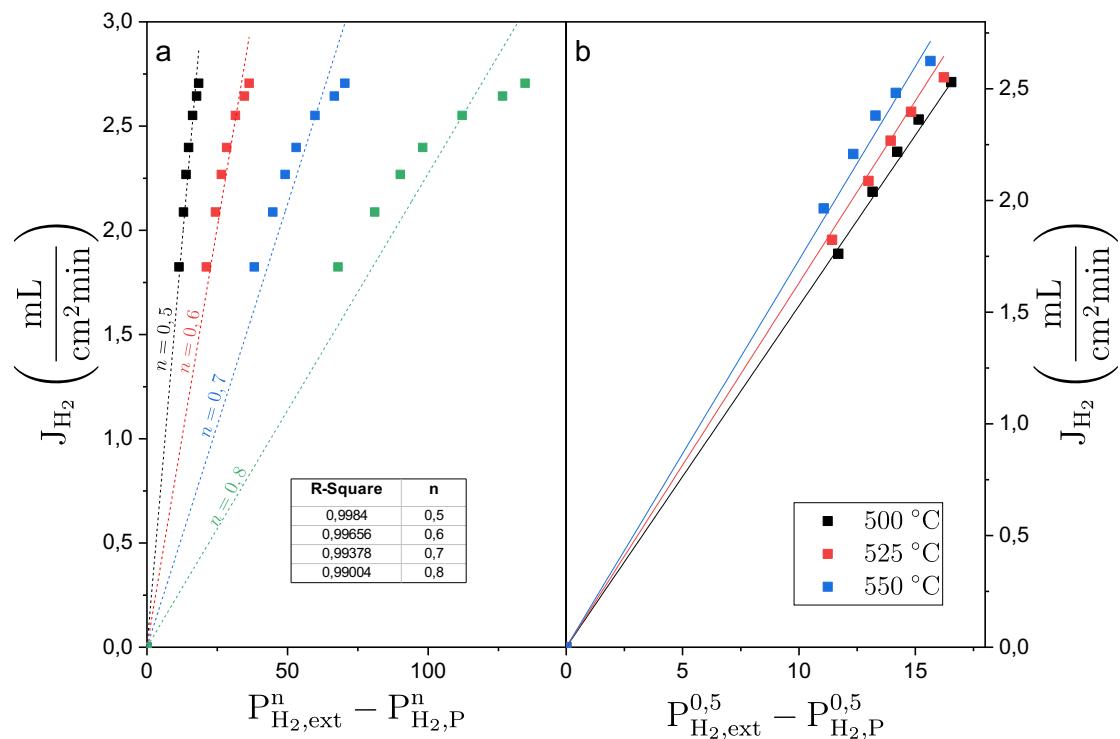


Figura 4.5 (a) Flujo de permeación de H_2 a $T = 500$ °C para diferentes valores de n . (b) Efecto de la temperatura de operación en el flujo de permeación de H_2 a través de la membrana. En ambos casos $P_{H2,ext} \approx (P_{H2,F} - P_{H2,R})/ \log(P_{H2,F}/P_{H2,R})$.

En el ajuste se obtuvieron los valores de $J_0 = 1,22$ ($\text{mL}_{H2}/\text{cm}^2 \text{ min mbar}^{0,5}$) y $E_{ap} = 13,33$ (kJ mol^{-1}).

4.2.2 Modelo de flujo de H_2 a través de la membrana

Para la simulación del RLFDZ+MB se necesita disponer del modelo de permeación de H_2 , para ello se debe expresar la variación del flujo de H_2 a través de la membrana en función de la altura del reactor, de la siguiente manera:

$$\frac{dJ_{H_2}}{dz} = \frac{2\pi r_m N_m}{r_R^2 - r_m^2} J_0 \exp\left[-\frac{Ea_p}{RT}\right] \left(\sqrt{C_{H_2} RT} - \sqrt{P_{H_2,p}} \right) \quad \text{Ec. 4.35}$$

En donde r_m , r_R y N_m representan el radio externo de la membrana, el radio interno del reactor y el número de membranas en el lecho respectivamente.

4.3 Resolución numérica

Los modelos matemáticos presentados en el apartado 4.1.2 corresponden a ecuaciones diferenciales parciales (PDE) de tipo hiperbólico.

La solución numérica de este tipo de modelos se puede realizar mediante un método bien establecido para la solución de PDE, conocido como el método de las líneas (MOL), que ha sido aplicado a las principales clases de PDE (parabólicas, hiperbólicas y elípticas) [152–155].

4.3.1 Método de las líneas

La idea básica del MOL consiste en reemplazar las derivadas espaciales de las PDE con aproximaciones algebraicas. Esto da como resultado un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE) con una variable de valor inicial que en nuestro caso es el tiempo.

En otras palabras, con una sola variable independiente restante, tenemos un sistema de ODE que se aproxima al PDE original.

Las aproximaciones en las derivadas espaciales se realizan mediante diferencias finitas, aunque existen otras aproximaciones que pueden acomodarse fácilmente dentro del formato del MOL, por ejemplo, elementos finitos, volúmenes finitos, etc.

Una vez hecho esto, podemos resolver el sistema ODE aplicando cualquier algoritmo de integración para problemas de valor inicial, calculando así una solución numérica aproximada al PDE.

Por lo tanto, una de las características más destacadas del MOL es el uso de métodos numéricos existentes y generalmente bien establecidos para la solución de ODE.

Para facilitar el estudio y la programación del método numérico (MOL), las ecuaciones resultantes del balance de materia podemos dividirlas en cinco términos que se explican a continuación (Figura 4.6).

LHS – 1. Corresponde a la acumulación de la concentración de cada una de especies por unidad temporal. Las unidades de este término son $(\text{mol cm}^{-3}) (\text{s}^{-1})$.

RHS – 1. Representa la transferencia de masa por convección. Las unidades de este término son $(\text{cm s}^{-1}) (\text{mol cm}^{-3}) (\text{cm}^{-1})$.

RHS – 2. Representa el flujo cruzado entre las fases debido a la variación con la altura (z) de las propiedades de la burbuja y la emulsión. Tiene las siguientes unidades $(\text{mol cm}^{-3}) (\text{cm s}^{-1}) (\text{cm}^{-1})$.

RHS – 3. Representa el intercambio de materia entre fases. Las unidades de este término son (s^{-1}) ($mol\ cm^{-3}$).

RHS – 4. Corresponde a la formación o consumo de especies por reacción química, tiene las siguientes unidades ($mol\ g_{cat}^{-1}\ s^{-1}$) ($g_{cat}\ cm^{-3}$).

$$\begin{aligned}
 \left(\delta + \delta f_w \varepsilon_{mf} \right) \frac{\partial C_{i,b}}{\partial t} &= - \frac{\partial \left((\delta + \delta f_w \varepsilon_{mf}) u_b C_{i,b} \right)}{\partial z} \rightarrow \text{RHS - 1} \\
 &\downarrow \\
 \text{LHS - 1} &+ \left(\lambda_1 C_{i,b} + \lambda_2 C_{i,e} \right) \frac{\partial \left((\delta + \delta f_w \varepsilon_{mf}) u_b \right)}{\partial z} \rightarrow \text{RHS - 2} \\
 &- K_{b,e} \left(\delta + \delta f_w \varepsilon_{mf} \right) (C_{i,b} - C_{i,e}) \rightarrow \text{RHS - 3} \\
 &+ r_{i,b} \rho_{cat} \left(1 - \varepsilon_{mf} \right) \delta f_w \rightarrow \text{RHS - 4}
 \end{aligned}$$

Figura 4.6 Balance de materia RLFC (fase gas – burbuja). Asignación de términos.

4.3.2 Integración espacial

En el caso de la integración espacial, podemos reemplazar los términos de derivada ($\partial C / \partial z$) en las ecuaciones de balance con aproximaciones algebraicas, tales como:

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} \approx \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta z} \quad \text{Ec. 4.36}$$

En donde i es un índice que representa la posición a lo largo del mallado en z y Δz es el espacio entre los puntos del mallado. Cuando $i = 1$, $z = 0$; $i = n$, $z = H$, donde n es el número de puntos del mallado y H es la altura del lecho del reactor.

En este trabajo se consideró los algoritmos *dss004* (diferencias finitas de cuarto orden) y *dss012* (upwind primer orden) propuestos por Schiesser [155] para las aproximaciones algebraicas de las derivadas espaciales. El algoritmo *dss004* fue utilizado en la integración de los modelos del RLFC, mientras que, debido a las discontinuidades en el flujo de las especies en el RLFDZ y RLFDZ+MB el algoritmo *dss012* dio mejores resultados. En la bibliografía [155] se dispone del código en MatLab® de los dos algoritmos.

4.3.3 Integración temporal

Para la integración de la derivada temporal ($\partial C / \partial t$) podemos utilizar los métodos explícitos de Euler o Runge Kutta. Sin embargo, para modelos de tipo *stiff* estos métodos presentan problemas de estabilidad de cálculo relacionados con el paso del tiempo (Δt).

Por lo tanto, se hace necesario utilizar métodos de tipo implícito para el cálculo de la derivada temporal. Las ventajas de utilizar estos métodos radican en tener mejor estabilidad de cálculo y una disminución en el tiempo de simulación. Los métodos que utilizan la fórmula de diferencias hacia atrás (BDF) son una alternativa para la resolución de problemas de tipo *stiff*, aunque no entraremos en detalle con dichos métodos.

La librería de MatLab® cuenta con el algoritmo de integración *ode15s* que está basado en los métodos BDF. Este algoritmo será utilizado para la integración de la derivada temporal en este trabajo.

Para optimizar el tiempo de computo se calculó el patrón de dispersión de la matriz Jacobiana (S), el cual se puede ingresar como argumento de entrada en la función *ode15s*, este patrón (S) permite optimizar el número de llamadas a la función de integración y por ende el tiempo de cálculo [152,155].

4.3.4 Condiciones iniciales y condiciones de contorno

Las ecuaciones del balance de materia están sujetas a las siguientes condiciones iniciales y de contorno presentadas en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Condiciones iniciales y de contorno

Condiciones iniciales		
		$b =$ burbuja
	$C_{N2,b} = C_{N2,e} = C_{N2,in}$	$w =$ estela
$t = 0$	$C_{i,b} = C_{i,e} = 0$	$e =$ emulsión
	$C_{j,w} = C_{j,e} = 0$	$i = CH_4, CO_2, CO, H_2, H_2O$
		$j =$ Coque
Condiciones de contorno		
$z = 0$	$C_{CH_4,b} = C_{CH_4,e} = C_{CH_4,in}$	$b =$ burbuja
	$C_{CO_2,b} = C_{CO_2,e} = C_{CO_2,in}$	$w =$ estela
	$C_{i,b} = C_{i,e} = 0$	$e =$ emulsión
	$C_{j,w} = C_{j,e}$	$i = CO, H_2, H_2O$
$z = H$	$C_{j,e} = C_{j,w}$	$j =$ Coque $H =$ altura del lecho

4.3.5 Programa de cálculo

Para las tres configuraciones de reacción estudiadas (RLFC, RLFDZ, RLFDZ+MB) en la optimización del proceso de reformado seco de metano, se desarrolló un programa de cálculo escrito en MatLab®, el cual utilizando el MOL resuelve los modelos matemáticos de dichas configuraciones.

El detalle del programa y las funciones desarrolladas en código m se detallan a continuación. El listado del código se presenta en el Anexo 2.

- **Programa principal (*RLF.m*).** Ejecuta la resolución numérica de los modelos mediante el llamado de la función *ode15s*.
- **Inicial.m** Es una función creada para introducir al programa principal las condiciones iniciales del modelo.
- **Constantes.m** Esta función permite introducir al programa principal todas las constantes (cinéticas, fluidodinámicas, etc.) necesarias para la resolución de los modelos.
- **PDE.m** Es la función que contiene el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. Dentro de esta función también se definen las condiciones de contorno para las diferentes fases y especies participantes en la reacción.
- **dss004.m** Esta función realiza diferencias finitas (centradas) de cuarto orden.
- **dss012.m** Esta función realiza diferencias finitas (upwind) de primer orden.
- **ubFcn.m** Esta función realiza el cálculo de las velocidades del gas en la burbuja (u_b) y emulsión (u_e) y la velocidad del sólido (u_e) en la emulsión, según las ecuaciones propuestas en la Tabla 4.2.
- **cineticaFcn.m** En esta función se describen los modelos cinéticos derivados en el capítulo 3.
- **RH1.m** Esta función resuelve el término RHS-1, realiza el llamado a las funciones *dss004.m/dss012.m* y *ubFcn.m*.
- **RH2.m** Esta función resuelve el término RHS-2, también realiza el llamado a las funciones *dss004.m/dss012.m* y *ubFcn.m*.
- **RH3.m** Esta función resuelve el término RHS-3, contiene sub funciones que realizan el cálculo de los coeficientes de intercambio K_{BE} y K_{WE} , también realiza el llamado a la función *ubFcn.m*.
- **RH4.m** Esta función resuelve el término RHS-4, realiza el llamado a la función *cineticaFcn.m*.
- **outFcn.m** Esta función permite obtener los datos y las representaciones gráficas de las conversiones, rendimientos, selectividades y flujos.

Un esquema gráfico de la estructura del programa de cálculo se presenta en la Figura 4.7.

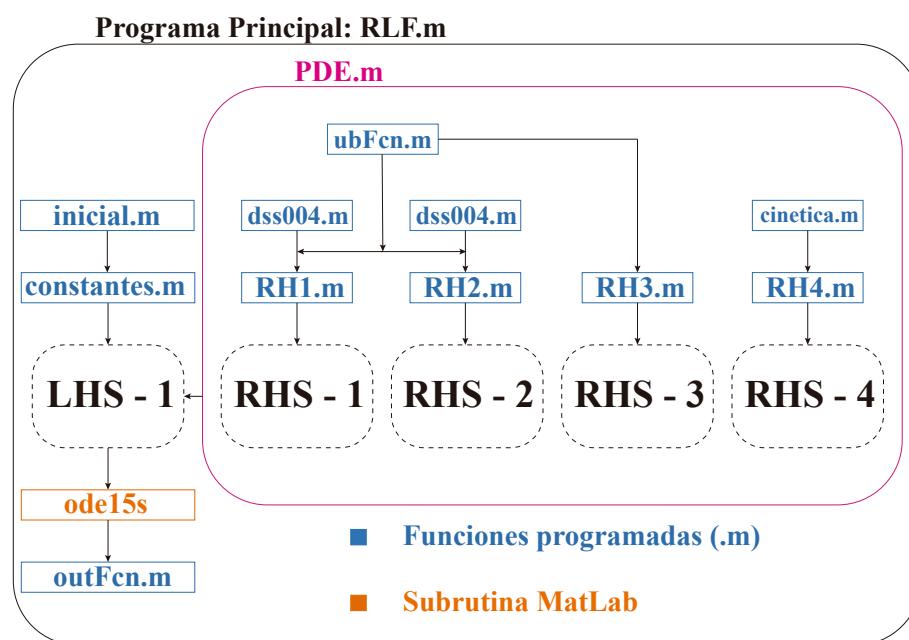


Figura 4.7 Estructura del programa de cálculo desarrollado en código (.m)

4.4 Resultados de simulación

Se resolvieron los modelos para las tres configuraciones de reacción estudiadas (RLFC, RLFDZ y RLFDZ+MB) teniendo en cuenta las condiciones de operación presentadas en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Condiciones de operación en la simulación de las configuraciones de reacción en reactores de lecho fluidizado para el proceso DRM.

Parámetro	Configuración		
	RLFC	RLFDZ	RLFDZ + MB
T (°C)	525	525	525
Q (mL _(STP) min ⁻¹)	235,5	235,5	235,5
W (g)	30	30	30
Inerte (g)	60	60	60
H (cm)	16	16	16
h _f (cm)	–	5	5
CH ₄ CO ₂ N ₂ O _x (%)	30 30 40 0	30 30 30 10 (O _x = O ₂) 30 30 10 30 (O _x = CO ₂)	
t (min)	240	240	240

4.4.1 Resultados de simulación – RLFC

En la Figura 4.8 y Figura 4.9 se presentan los resultados obtenidos en la simulación para la configuración RLFC. A lo largo del lecho catalítico, podemos apreciar un incremento en la conversión del CH₄, una notable disminución en la selectividad a CO y también un aumento en el flujo molar de H₂. Esto nos indica que conforme se avanza en la altura del reactor van tomando más protagonismo las reacciones de formación de coque (descomposición de metano – r.5 y la hidrogenación de CO – r7), las cuales generan H₂ y consumen CO. La relación molar H₂/CO ratifica lo anterior, mostrando valores entre 0,5 y superiores a 1,0 a lo largo del reactor. En cuanto al coque, podemos observar que a los 240 min de reacción alcanza un valor de concentración cercano a 0,06 g_{coque}/g_{cat}, que se mantiene constante a lo largo del lecho catalítico para el tiempo final de reacción (t = 240 min).

Por otro lado, en la variación temporal podemos observar que existe una disminución en la conversión del CH₄ y un aumento en la selectividad al CO. Esto nos indicaría que, pasado un cierto tiempo de reacción se reduce la velocidad de formación de coque por las reacciones de descomposición de metano y la hidrogenación de CO (r.5 y r.7). Conforme avanza el tiempo de reacción, la relación molar H₂/CO experimenta una disminución desde valores cercanos a 1,2 hasta, aproximadamente, 1,0. Esto supone una gran actividad catalítica en los inicios de la reacción que va disminuyendo conforme va creciendo la cantidad de coque en la superficie del catalizador. La concentración de coque al final de la reacción está muy por debajo de la concentración de coque máximo.

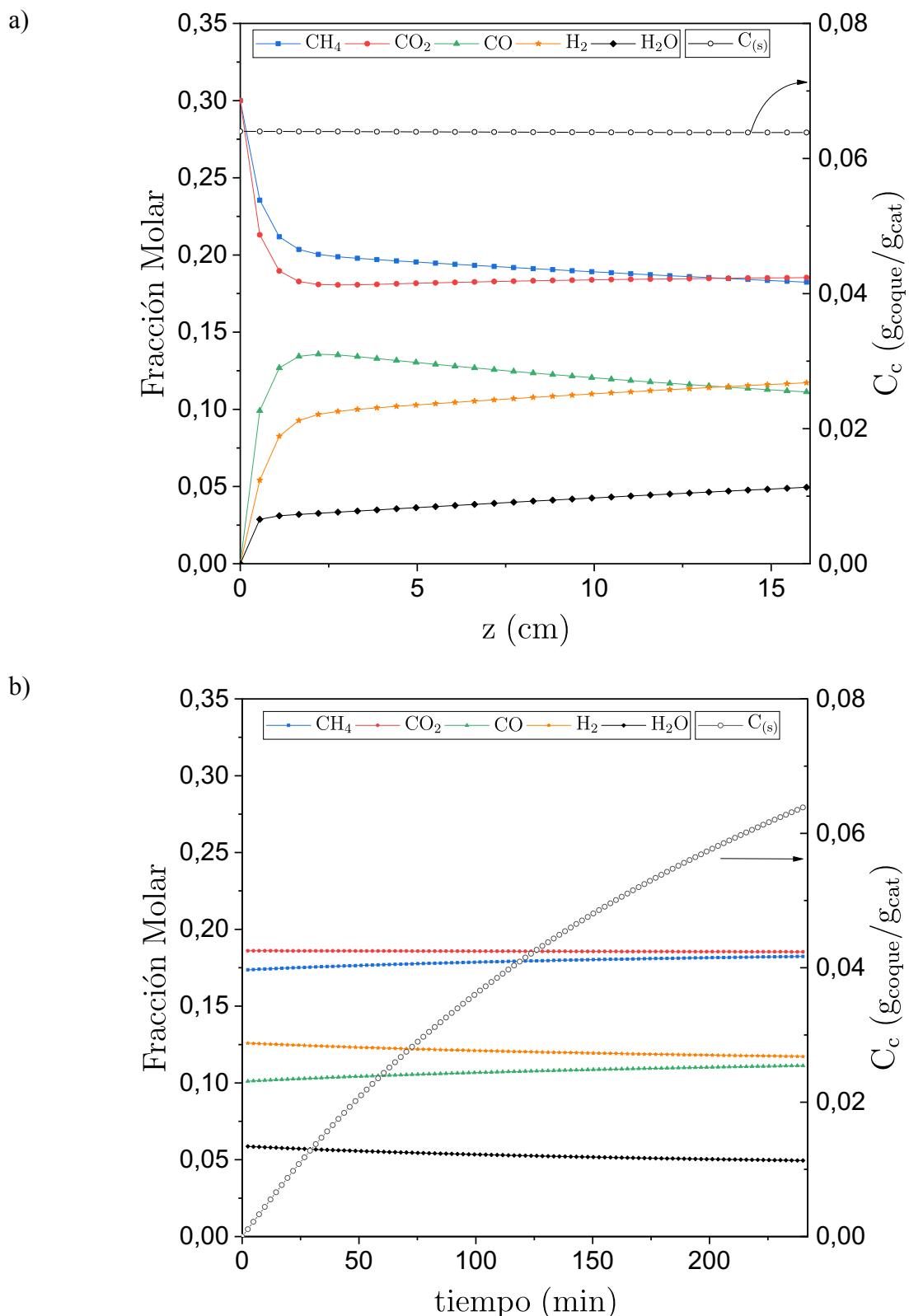


Figura 4.8 Fracción molar de las diferentes especies gaseosas y concentración de coque (C_c). (a) Evolución a lo largo del lecho catalítico ($t = t_{final}$) (b) Evolución temporal ($z = H$).

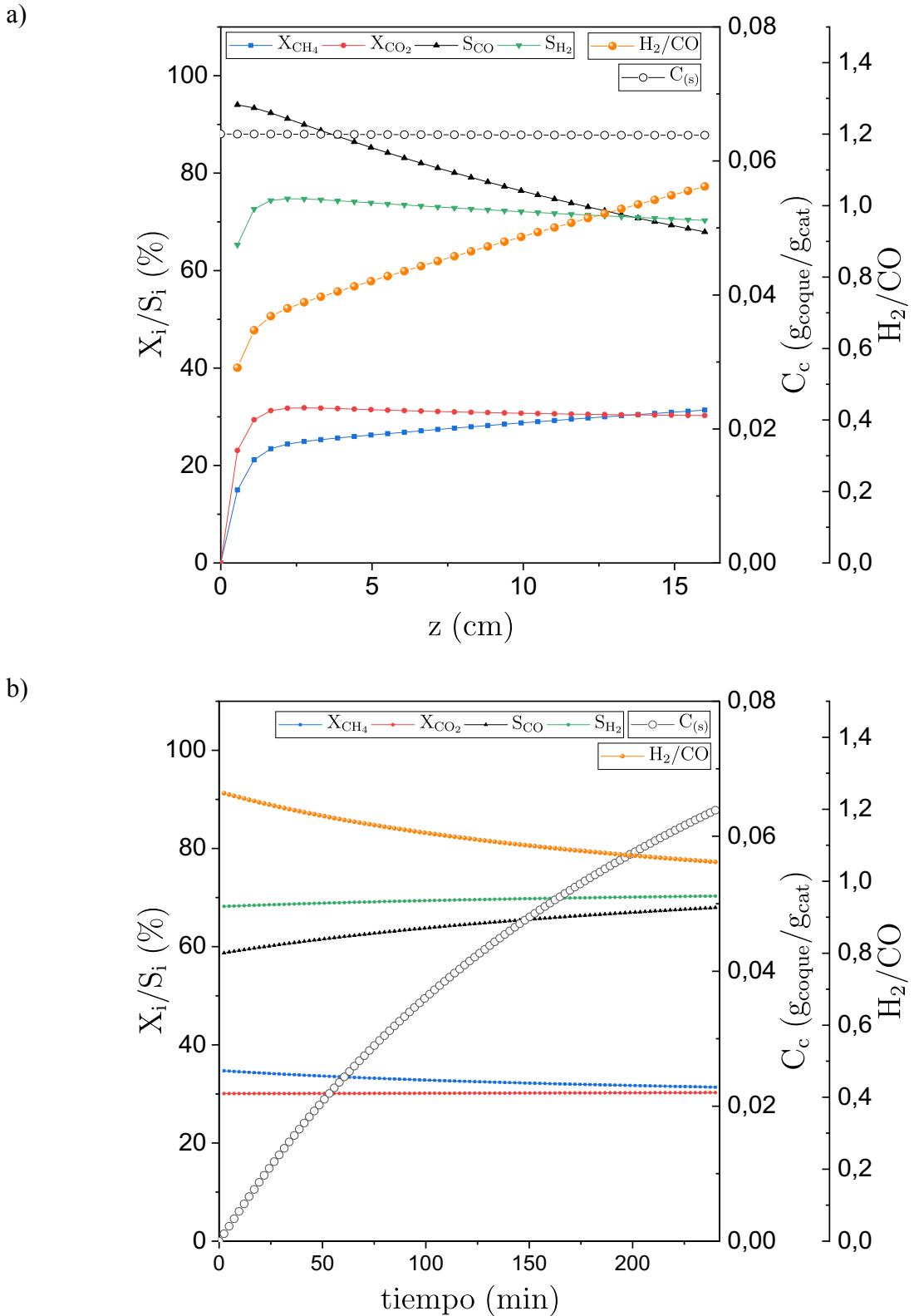


Figura 4.9 Conversiones de CH_4 y CO_2 , selectividades a CO y H_2 , concentración de coque (C_c) y relación molar H_2/CO . (a) Evolución a lo largo del lecho catalítico ($t = t_{\text{final}}$) (b) Evolución temporal ($z = H$).

4.4.2 Resultados de simulación – RFLDZ con combustión y gasificación de coque

Para las tres configuraciones de reacción se consideró una altura del lecho catalítico (H) de 16 cm. Para poder alcanzar esta altura de lecho en la fase experimental se debe mezclar el catalizador con alúmina inerte con la misma distribución de tamaño. La adición de material inerte es obligada en la configuración RFLDZ+MB debido al tamaño de las membranas, ya que con lechos más cortos parte de las membranas queda fuera del lecho catalítico. Por ello, para efectos de comparación, en la simulación se tomó una misma altura de lecho catalítico para las tres configuraciones.

La Figura 4.10 y Figura 4.11 muestran los resultados obtenidos en la simulación del RFLDZ con combustión de coque en la zona de regeneración. Se observa el consumo completo del O_2 en la combustión de coque. La concentración de coque en el reactor alcanza un valor cercano a $0,02 \text{ g}_{\text{coque}}/\text{g}_{\text{cat}}$ que está muy por debajo del valor alcanzado en el RLFC. La combustión de coque regenera el catalizador. Así, se puede observar que los flujos molares alcanzan estabilidad a lo largo del tiempo con muy poca pérdida de actividad del catalizador.

Las selectividades y la relación molar H_2/CO a lo largo del lecho catalítico tienen comportamientos similares a las del RLFC. Mientras que debido a reducción de tamaño de la zona de reacción en comparación con el RLFC la conversión de CH_4 y CO_2 experimentan una disminución en sus valores.

En los resultados de la simulación del RFLDZ con gasificación de coque en la zona de regeneración (Figura 4.12 y Figura 4.13) se puede observar una concentración de coque cercana a $0,035 \text{ g}_{\text{coque}}/\text{g}_{\text{cat}}$ lo cual nos indica que la gasificación elimina menos coque que la combustión. Esto es lógico debido a que la velocidad de reacción en la gasificación es mucho más lenta que en la combustión.

Además, a diferencia de la combustión en donde se eliminan los dos tipos de coque, en la gasificación solo se elimina el coque amorfo mientras que el coque grafítico se gasifica a temperaturas más elevadas. Como consecuencia de esto, el coque presente ocasiona la desactivación del catalizador y, por ende, una pequeña disminución en la conversión del CH_4 y CO_2 .

También se puede observar que al final de la reacción la relación molar H_2/CO termina con un valor inferior a 0,6, lo cual se debe al CO proveniente de la zona de regeneración. La inversa de las reacciones de descomposición de metano y de hidrogenación de CO (r.5 y r.7) también toman protagonismo conforme avanza el tiempo de reacción debido al coque presente, como ya se comentó anteriormente.

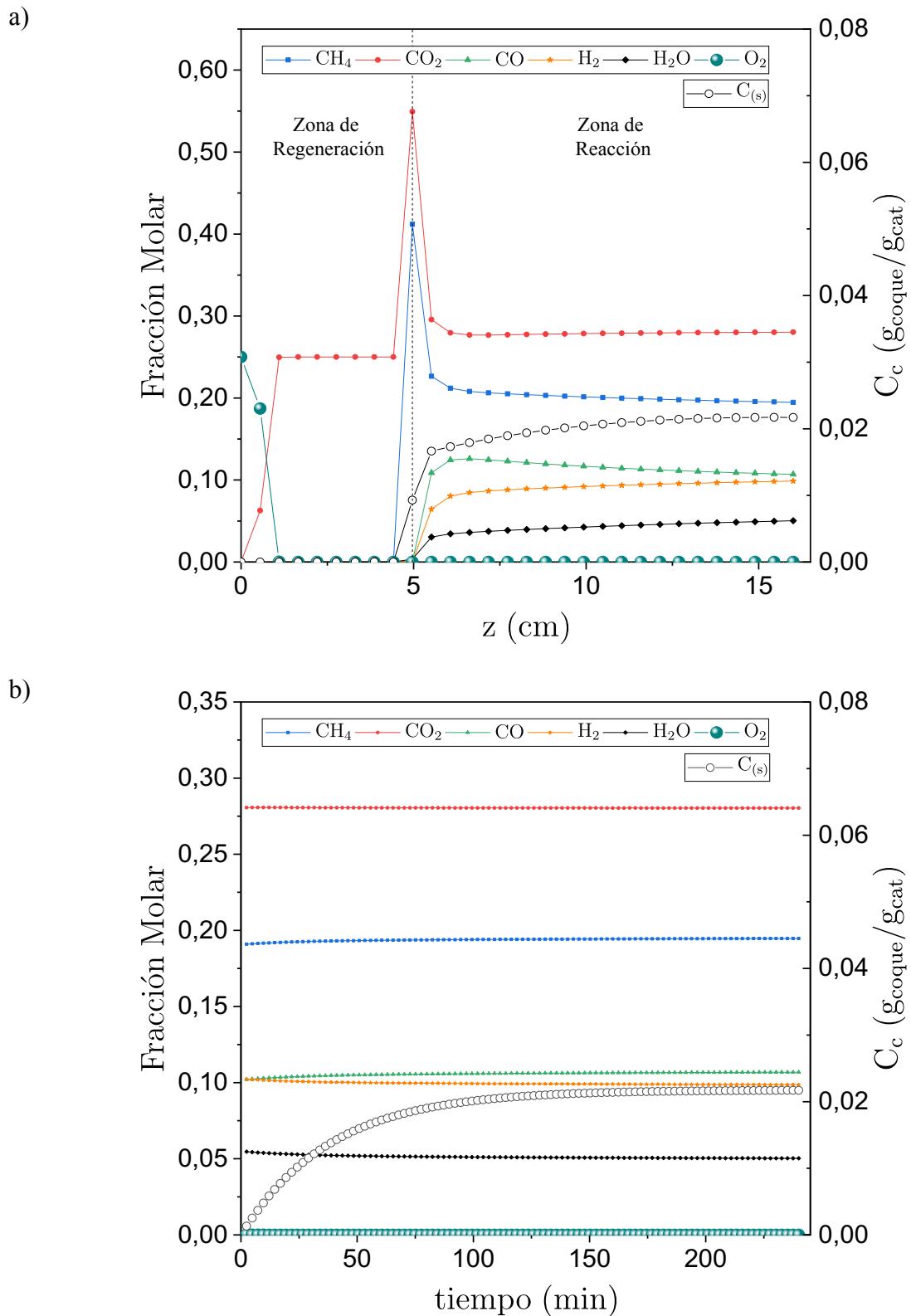
RFLDZ + combustión de coque

Figura 4.10 Fracción molar para las diferentes especies gaseosas y concentración de coque (C_c). (a) Evolución a lo largo del lecho catalítico ($t = t_{\text{final}}$) (b) Evolución temporal ($z = H$).

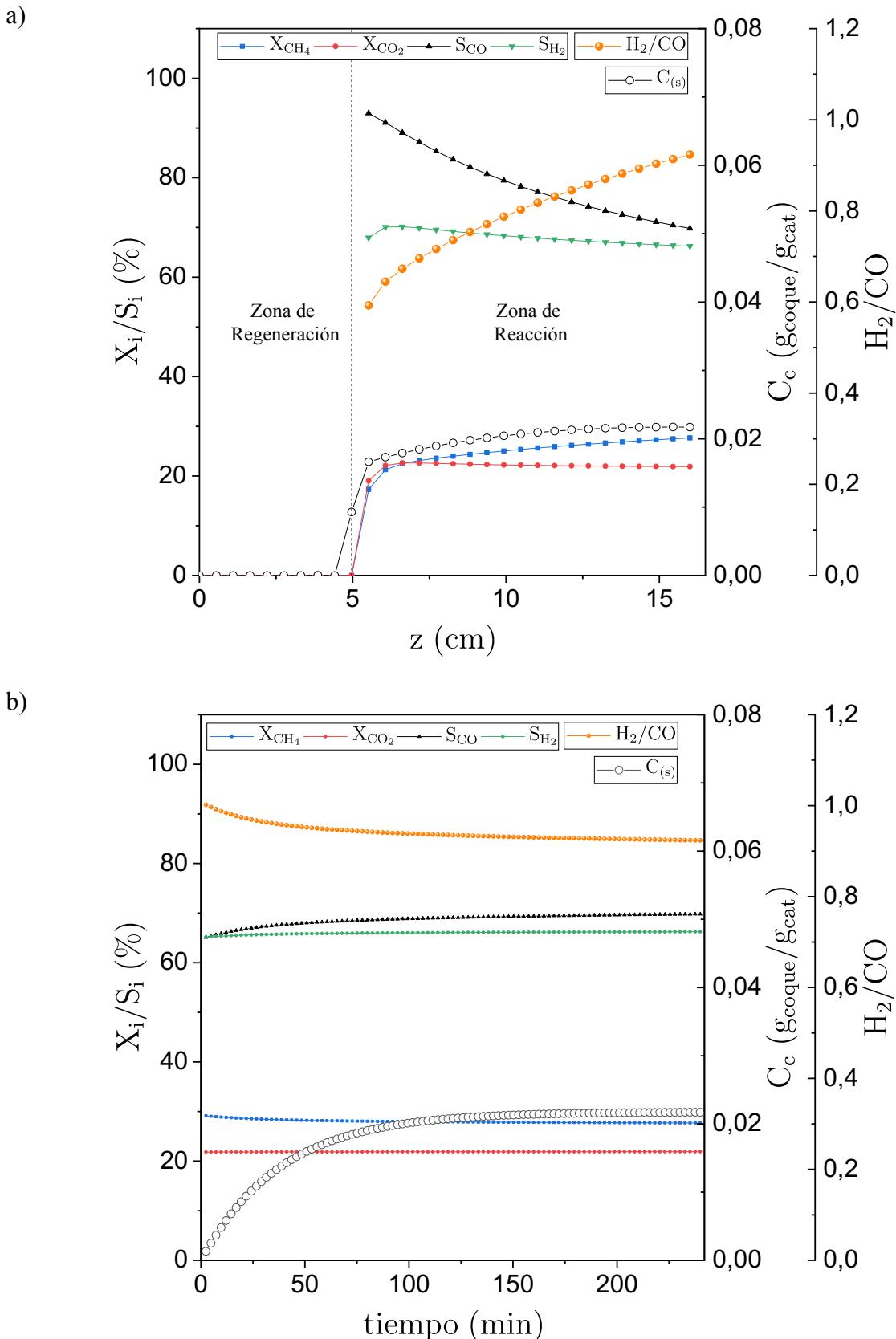


Figura 4.11 Conversiones de CH_4 y CO_2 , selectividades a CO y H_2 , concentración de coque (C_c) y relación molar H_2/CO . (a) Evolución a lo largo del lecho catalítico ($t = t_{\text{final}}$) (b) Evolución temporal ($z = t$).

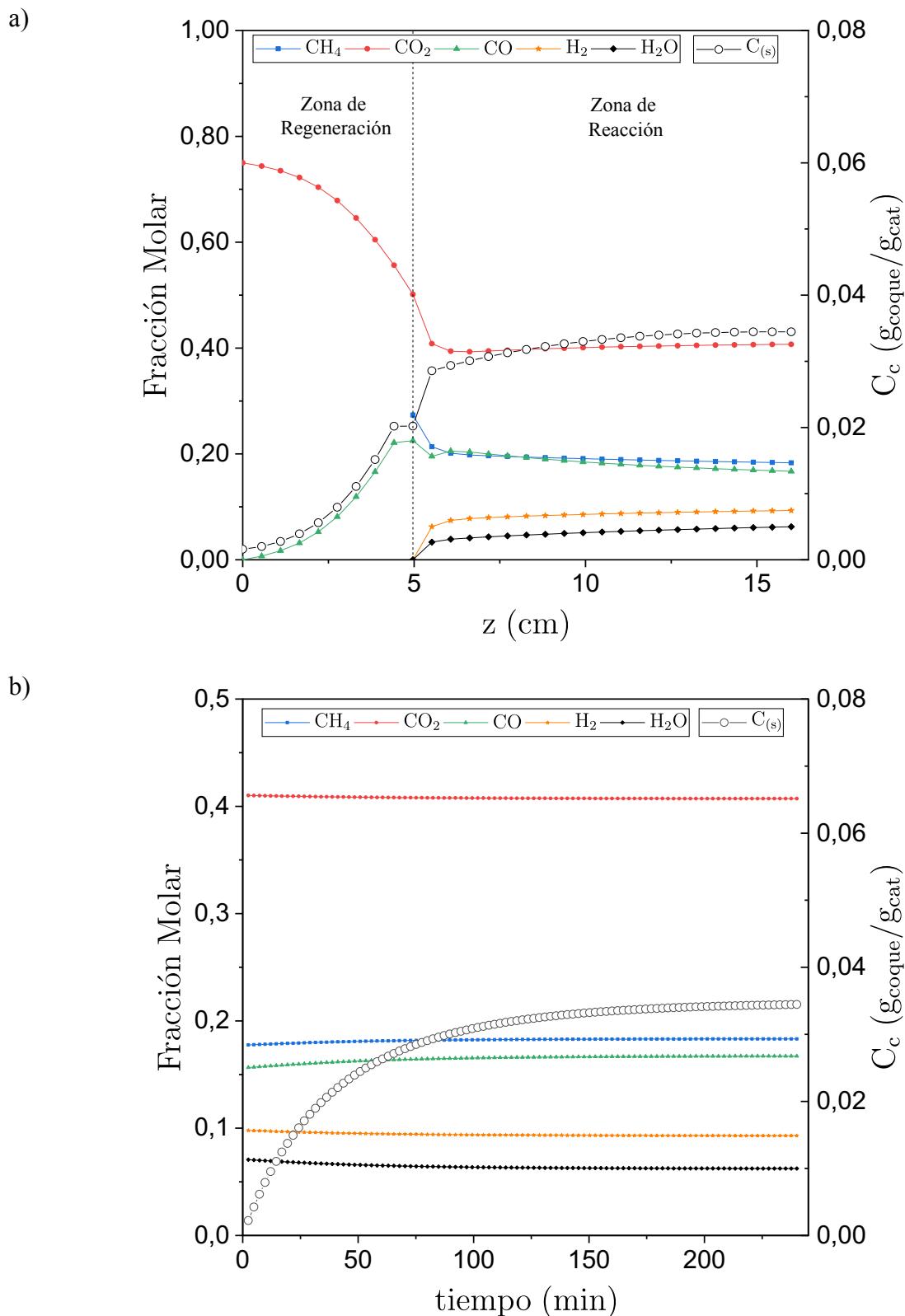
RFLDZ + gasificación de coque

Figura 4.12 Fracción molar para las diferentes especies gaseosas y concentración de coque (C_c). (a) Evolución a lo largo del lecho catalítico ($t = t_{\text{final}}$) (b) Evolución temporal ($z = H$).

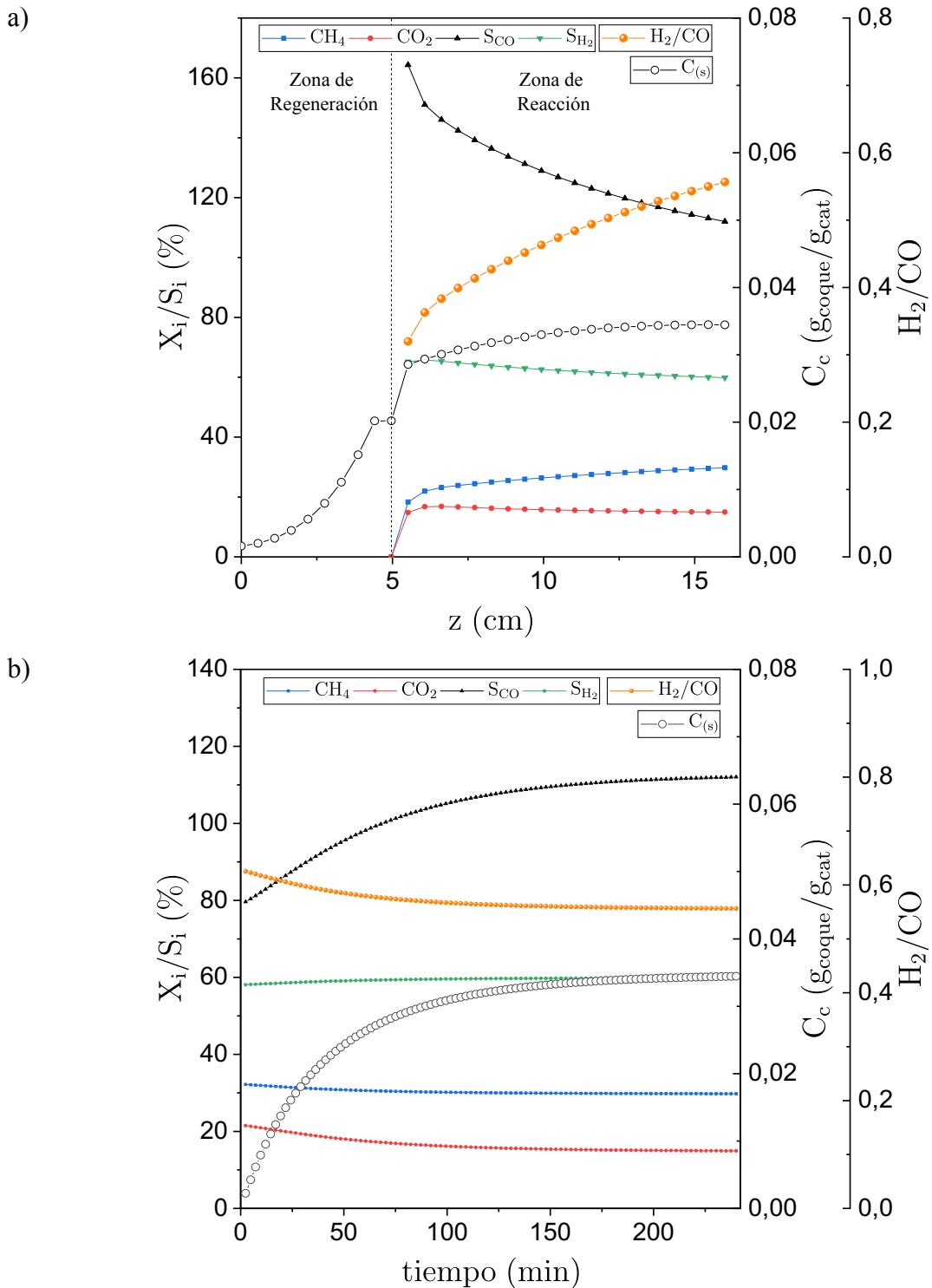


Figura 4.13 Conversiones de CH_4 y CO_2 , selectividades a CO y H_2 , concentración de coque (C_c) y relación molar H_2/CO . (a) Evolución a lo largo del lecho catalítico ($t = t_{\text{final}}$) (b) Evolución temporal ($z = H$).

4.4.3 Resultados de simulación – RFLDZ + MB con combustión de coque

Finalmente, en la Figura 4.14 y Figura 4.15 se presentan los resultados de la simulación del RFLDZ+MB con combustión de coque en la zona de regeneración.

Tomando como referencia el RLFDZ, se puede apreciar un aumento en la conversión del CH_4 mientras que la conversión del CO_2 se mantiene similar. Esto nos indica que al extraer H_2 con la membrana, la reacción de descomposición de metano (r.5) es la más favorecida. La selectividad a H_2 y la relación molar H_2/CO también presentan disminuciones notables, lo cual tiene sentido debido a la extracción de H_2 del lecho catalítico.

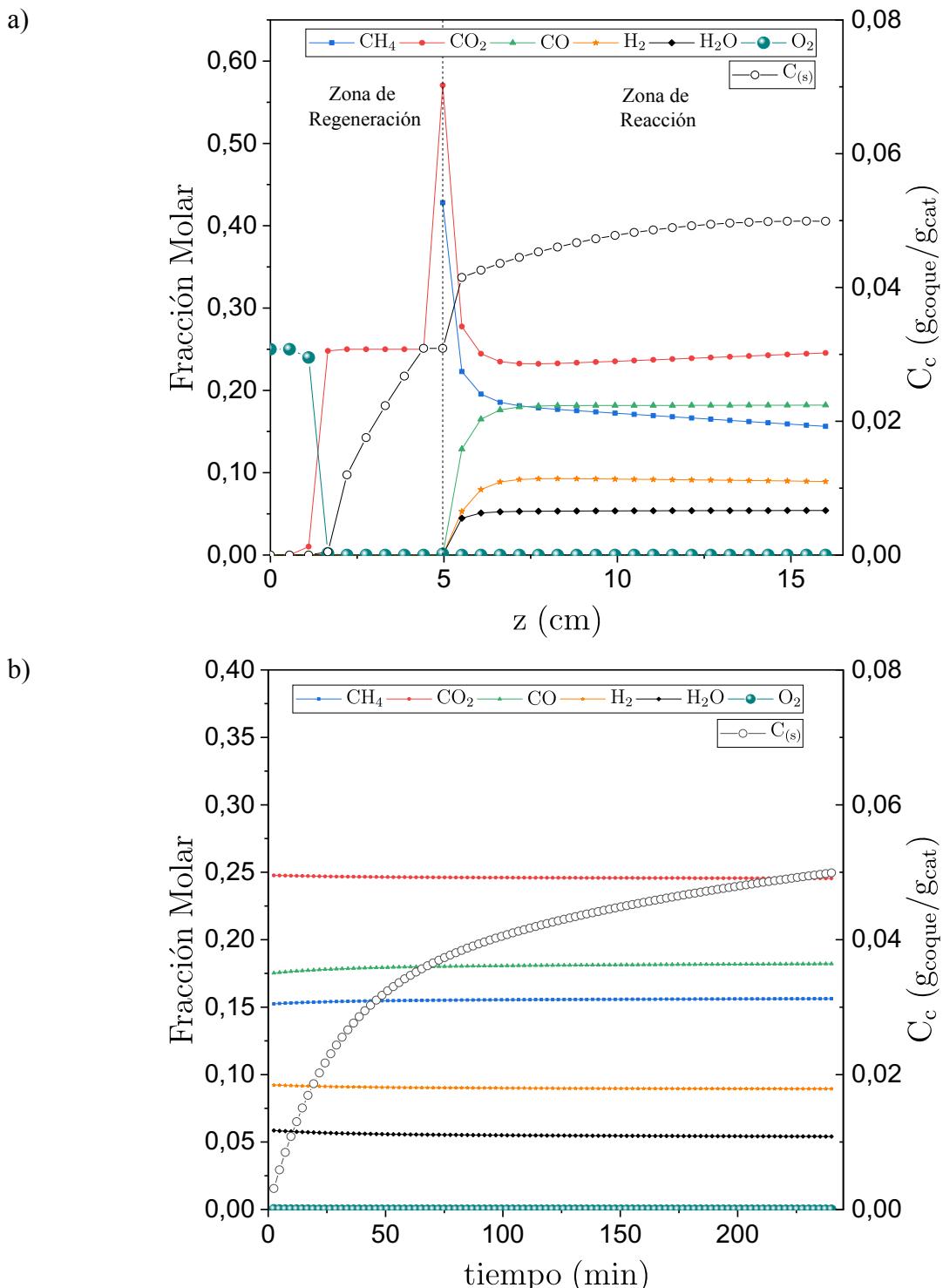


Figura 4.14 Fracción molar para las diferentes especies gaseosas y concentración de coque (C_c). (a) Evolución a lo largo del lecho catalítico ($t = t_{\text{final}}$) (b) Evolución temporal ($z = H$).

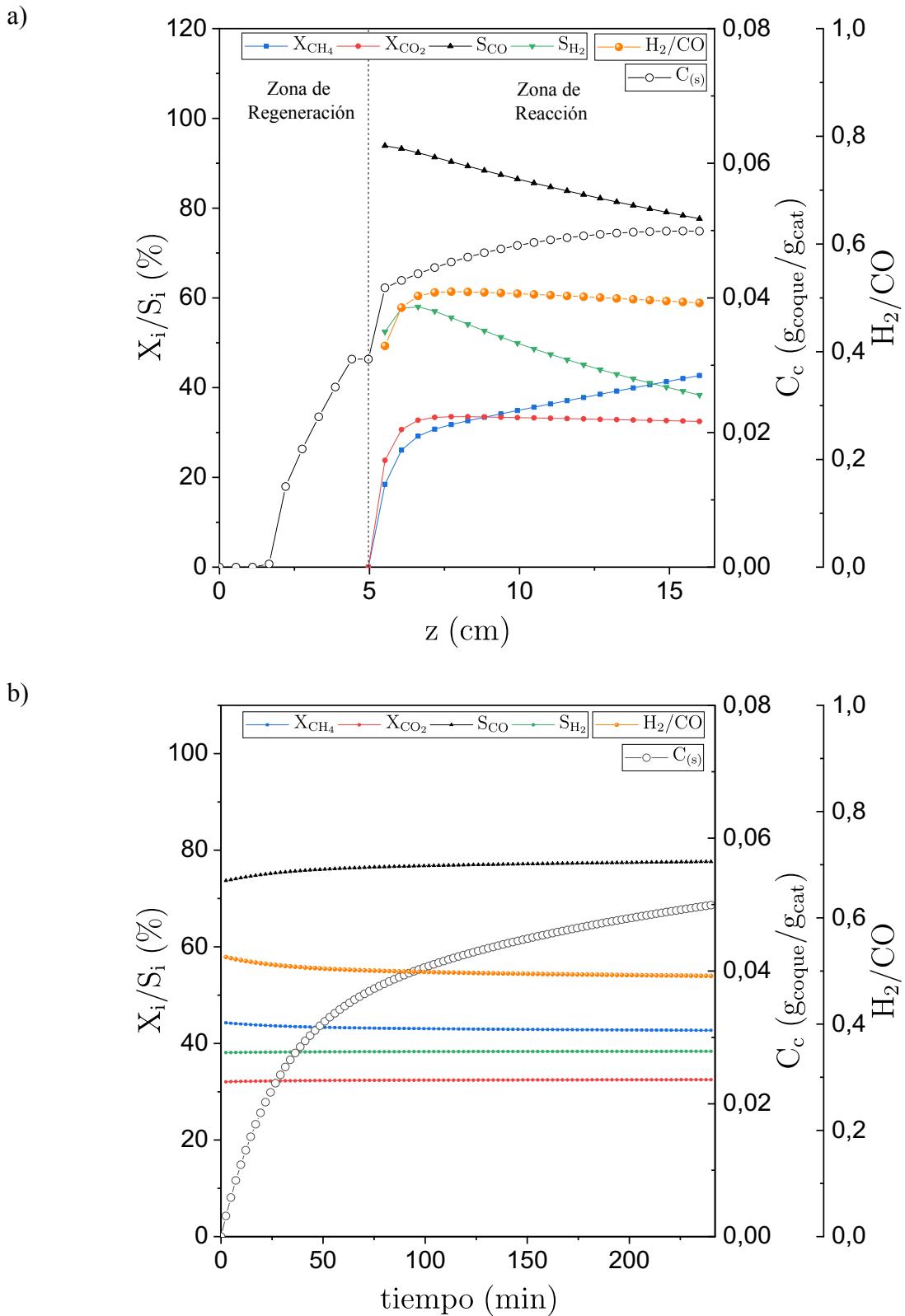


Figura 4.15 Conversiones de CH_4 y CO_2 , selectividades a CO y H_2 , concentración de coque (C_c) y relación molar H_2/CO . (a) Evolución a lo largo del lecho catalítico ($t = t_{\text{final}}$) (b) Evolución temporal ($z = H$).

Capítulo V

5 Validación de Modelos

- 5.1 Reactor de lecho fluidizado convencional (RLFC)
 - 5.1.1 Estabilidad del sistema y efecto de la velocidad relativa del gas (u_r)
 - 5.1.2 Efecto de las condiciones de operación
 - 5.1.3 Formación de coque
 - 5.1.4 Comparación con resultados de la bibliografía
- 5.2 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ)
 - 5.2.1 Efecto de la temperatura
 - 5.2.2 Efecto del porcentaje y naturaleza del gas regenerante
 - 5.2.3 Formación de coque
 - 5.2.4 Comparación de resultados
- 5.3 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas + membrana (RLFDZ+MB)
 - 5.3.1 Efecto de la temperatura y altura de la zona de regeneración (h_f)
 - 5.3.2 Efecto del porcentaje y naturaleza del gas regenerante
 - 5.3.3 Efecto de la etapa de activación de las membranas
 - 5.3.4 Formación de coque
 - 5.3.5 Comparación de resultados
- 5.4 Optimización del proceso

5 Validación de Modelos

En este capítulo se presentan los resultados experimentales del proceso DRM para las tres configuraciones de reacción expuestas en el capítulo 1, comparándose con las predicciones de los modelos. En la simulación se han aplicado los modelos cinéticos desarrollados en el capítulo 3 y los modelos matemáticos para cada configuración de reactor desarrollados en el capítulo 4. Las comparaciones de los resultados de simulación con los datos experimentales del RLFC (datos obtenidos en este proyecto) y RLFDZ/RLFDZ+MB (datos obtenidos previamente en el grupo CREG [33,34]) permiten validar los modelos matemáticos de los distintos reactores propuestos en los capítulos anteriores. Se termina el capítulo realizando una comparación entre los datos de simulación de las tres configuraciones de reacción y determinando las condiciones óptimas de operación para el proceso DRM.

5.1 Reactor de lecho fluidizado convencional (RLFC)

Los experimentos se realizaron con la configuración experimental RLFC descrita en el apartado 2.1, en la cual se alimentaron mezclas equimolares de CH₄ y CO₂ [33,156], representando un biogás sintético.

Se analizó la influencia de las siguientes variables de operación: la velocidad relativa superficial del gas ($u_r = u_{sg}/u_{mf}$), la temperatura de reacción (T); la composición de alimentación al reactor (CH₄|CO₂|N₂) y el tiempo espacial W/F_{CH4o} (g_{cat}mol⁻¹h). En la Tabla 5.1 se presenta el detalle de las condiciones de operación para la configuración de reacción RLFC.

Tabla 5.1 Condiciones de operación experimental para el proceso DRM en RLFC.

Variable	Intervalo	u _r	T (°C)	CH ₄ CO ₂ N ₂ (%)	W (g)
u _r	1,5 – 5		525	40 40 20	30
T	475 – 550	3		40 40 20	30
		40 40 20			
CH ₄ CO ₂ N ₂	50 30 20	3	525		30
	30 50 20				
W/F _{CH4o}	3,4 – 17 – 101	3	525	40 40 20	1 – 5 – 30

El tamaño de partícula utilizado para el catalizador fue de 106 – 180 µm con una velocidad de mínima fluidización de 0,27 cm³(STP)/cm²s (medida en N₂ a 525 °C).

A continuación, se presentan los resultados en función de los indicadores con mayor relevancia dentro del proceso DRM tales como: la conversión de metano (X_{CH4}), el rendimiento (Y_{H2}) y selectividad (S_{H2}) a H₂, la relación molar H₂/CO y la concentración de coque (C_c).

5.1.1 Estabilidad del sistema y efecto de la velocidad relativa del gas (u_r)

La pérdida de actividad del catalizador por formación de coque impide que el proceso DRM se pueda operar en estado estacionario en un RLFC. Se realizó una prueba de estabilidad del proceso operando con diferentes velocidades relativas de gas a una misma temperatura y composición de alimentación.

La Figura 5.1 presenta los resultados de conversión de CH_4 , rendimiento y selectividad a H_2 y concentración final de coque para diferentes velocidades superficiales relativas de gas (u_r).

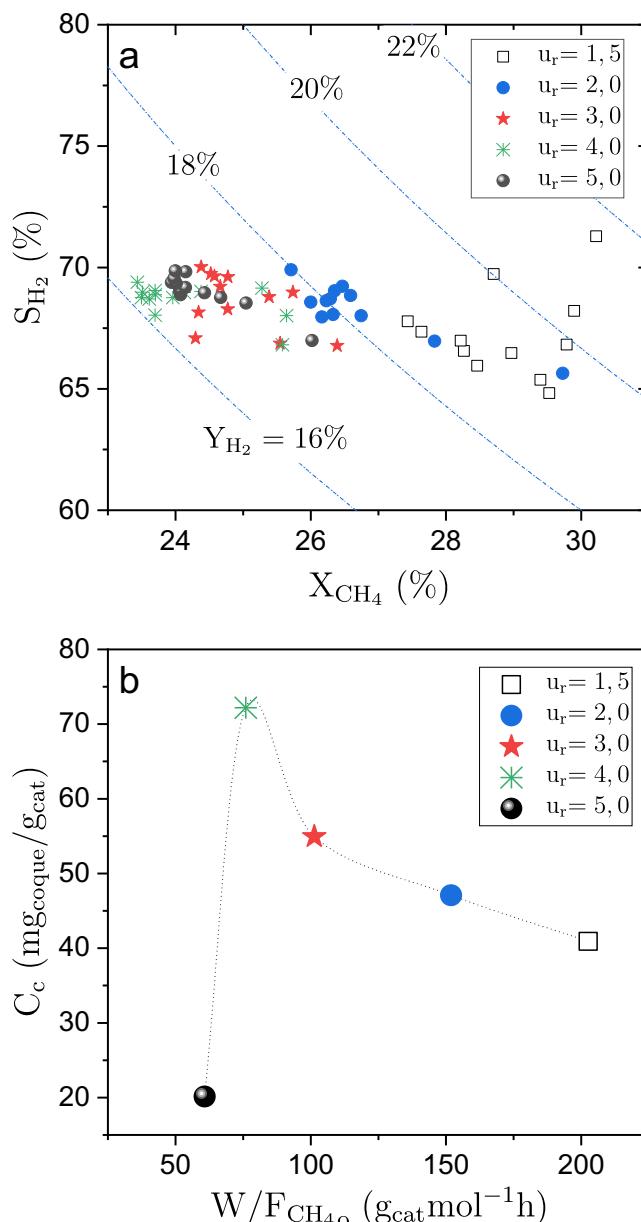


Figura 5.1 Experimentos a distintas velocidades superficiales relativas del gas (u_r) en RLFC. (a) Selectividad a H_2 vs Conversión CH_4 , con isolíneas de rendimiento a H_2 . (b) Concentración final de coque para cada experimento. $T = 525^\circ\text{C}$, $W = 30\text{ g}$, $\text{CH}_4|\text{CO}_2|\text{N}_2 = 40|40|20$, tiempo de reacción = 240 min.

La Figura 5.2 presenta los resultados de conversión de CH_4 y relación molar H_2/CO en función del tiempo de reacción para diferentes velocidades relativas de gas (u_r).

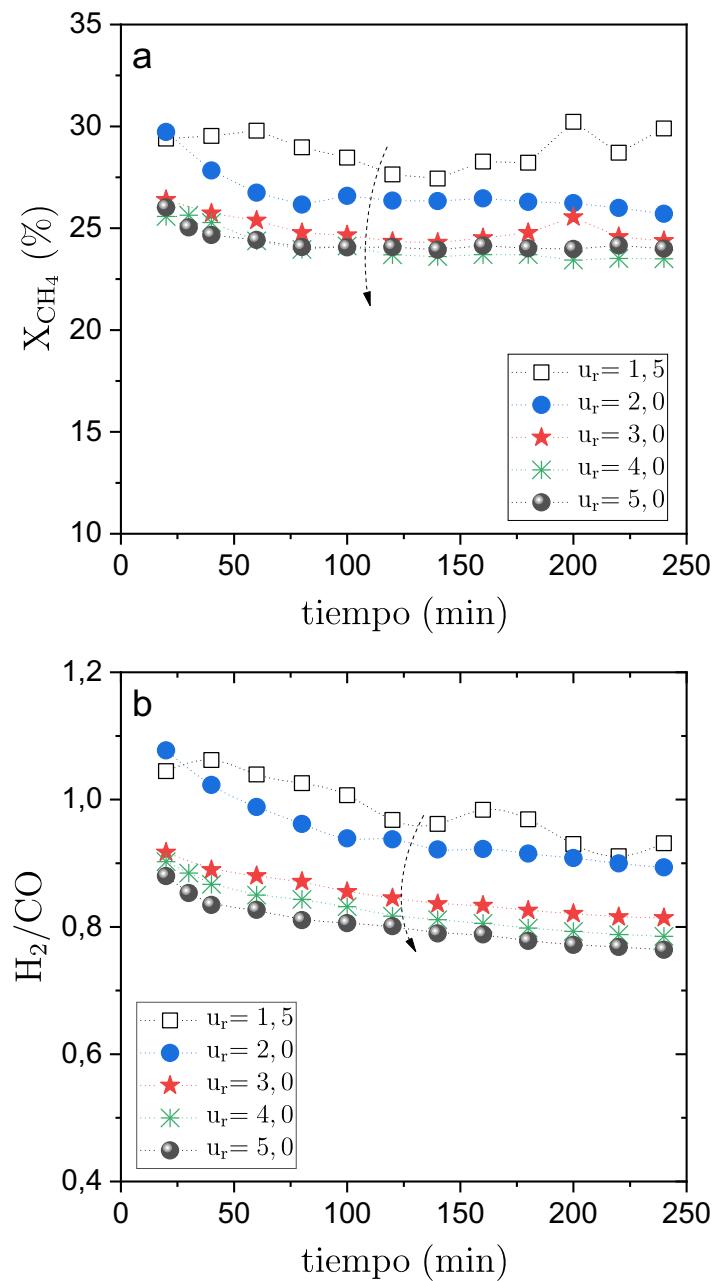


Figura 5.2 Experimentos a distintas velocidades superficiales relativas del gas (u_r) en RLFC. (a) Conversión CH_4 vs tiempo de reacción. (b) Relación molar H_2/CO vs tiempo de reacción. $T = 525^\circ\text{C}$, $W = 30\text{ g}$, $\text{CH}_4|\text{CO}_2|\text{N}_2 = 40|40|20$, tiempo de reacción = 240 min.

Se puede apreciar que con valores de u_r de 1,5 y 2 se obtienen conversiones iniciales de CH_4 mayores del 30%, rendimientos a H_2 cerca del 22% y valores de selectividad a H_2 superiores al 70 %. No obstante, conforme avanza el tiempo de reacción, se nota una rápida pérdida en la actividad del catalizador, disminuyendo los valores de conversión alrededor del 26%, mientras que el rendimiento cae en torno al 18% y la selectividad hasta un 65 %. Para velocidades relativas de 3 en adelante se

observa una menor variación de la conversión con el tiempo, con conversiones entre el 24 y 26 %, rendimientos del 17 % y selectividades cerca del 70 %.

En cuanto a la concentración de coque (C_c) al final de cada experimento se observa un valor máximo en el contenido de coque con el tiempo espacial (Figura 5.1b), algo que ya fue discutido en el apartado 3.3 en donde se observó un comportamiento similar en los experimentos realizados en un reactor de lecho fijo.

Por otro lado, la relación molar H_2/CO alcanza una cierta estabilidad (valores cercanos a 0,8) a partir de $u_r = 3$. Además, se puede notar claramente en todos los experimentos el efecto de la pérdida de actividad del catalizador con el tiempo de reacción debido a la formación de coque.

También cabe mencionar que experimentalmente se observó la dificultad para fluidizar el lecho de forma homogénea cuando se operó con valores de u_r menores a 2,5, mientras que con valores de u_r superiores a 3,5 se empezó a notar el arrastre de partículas. Por lo tanto, para asegurar la correcta fluidización de las partículas del lecho y evitar su arrastre se trabajó con una velocidad relativa u_r de 3.

5.1.2 Efecto de las condiciones de operación

Para determinar la influencia de las condiciones de operación sobre el proceso DRM se realizaron experimentos (Tabla 5.1) variando la temperatura de reacción, el tiempo espacial y la composición de alimentación, mientras que la velocidad superficial relativa del gas (u_r) se mantuvo constante en un valor de 3 para todos los experimentos.

A continuación, se presentan estos resultados conjuntamente con las predicciones del modelo obtenidas mediante simulación.

- *Efecto de la temperatura*

En la Figura 5.3 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos realizados a diferentes temperaturas de reacción. Debido al carácter endotérmico del proceso DRM, al aumentar la temperatura de reacción se aprecia un incremento en la conversión inicial de CH_4 y en el rendimiento y selectividad a H_2 . También aumenta la relación molar H_2/CO , ya que al ser la reacción DRM (r.3) más endotérmica que la reacción RWGS (r.4), está más favorecida al aumentar la temperatura.

El aumento de la conversión de CH_4 con la temperatura se debe tanto a la cinética de reacción, ya que las constantes cinéticas varían según la ecuación de Arrhenius, como al equilibrio termodinámico, al ser una reacción endotérmica. A 475 °C se obtiene un valor de conversión inicial cerca del 20% mientras que a 550 °C se obtienen conversiones por encima del 35%.

Claramente podemos observar (Figura 5.3a) que existe una pérdida de actividad del catalizador debido a la formación de coque, sobre todo en los primeros 20 minutos de reacción, donde se nota una rápida caída en los valores de conversión. Pasados los 100 minutos de reacción se observa que la desactivación del catalizador es más lenta, lo cual indicaría que la velocidad de formación de coque es más lenta. Como se ha visto en

el estudio cinético, la formación de coque tiende a equilibrarse con su gasificación, reduciendo paulatinamente la velocidad de pérdida de la actividad del catalizador.

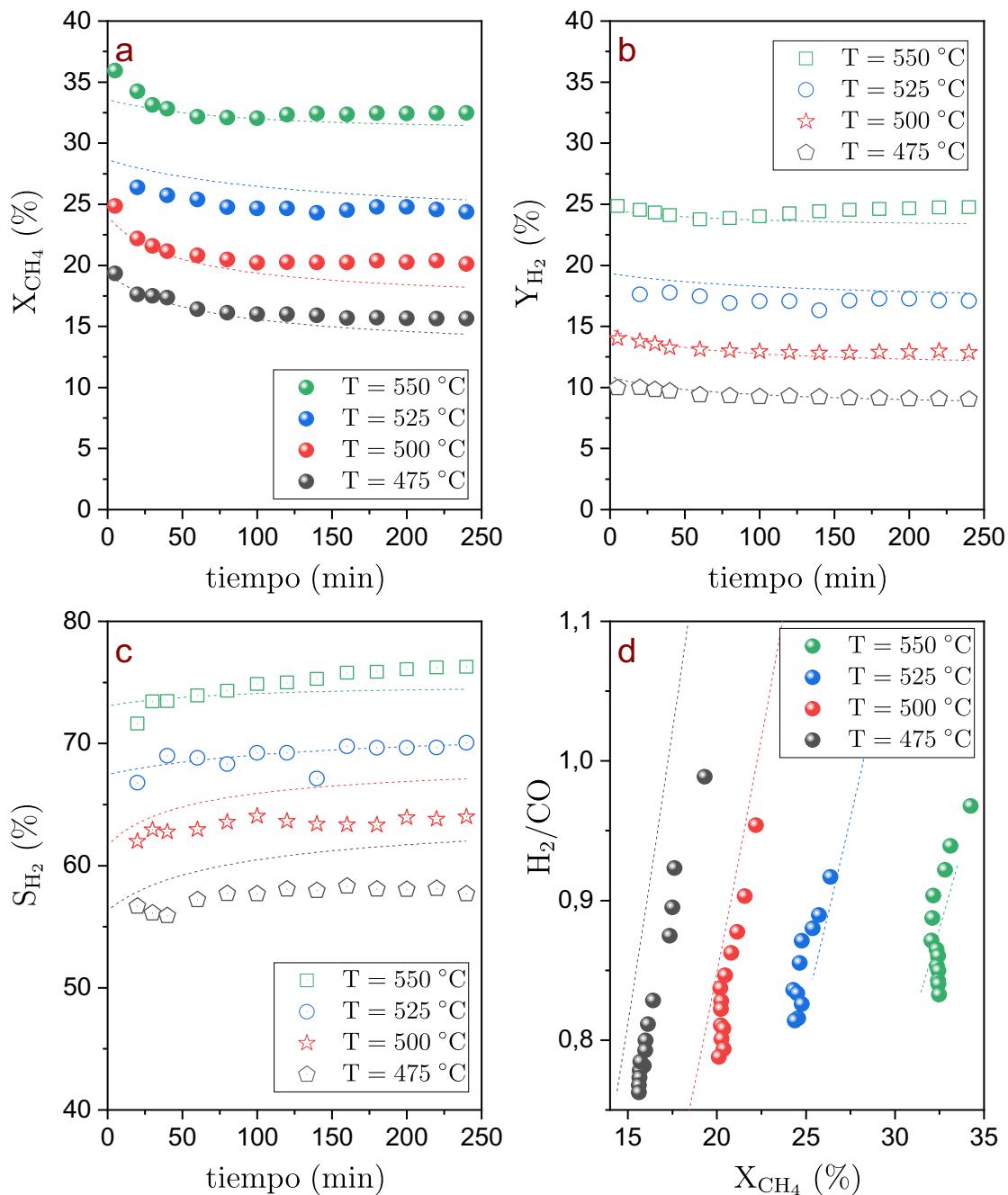


Figura 5.3 Efecto de la temperatura de reacción. (a) Conversión de CH_4 . (b) Rendimiento a H_2 . (c) Selectividad a H_2 . (d) Relación molar H_2/CO . $W = 30$ g, $u_r = 3$, $CH_4|CO_2|N_2 = 40|40|20$, tiempo de reacción = 240 min. Datos experimentales (símbolos), predicción del modelo (líneas).

Al igual que la conversión, el rendimiento (Figura 5.3b) y la selectividad a H_2 (Figura 5.3c) se incrementan con la temperatura. Para el rango de temperatura estudiado se obtienen rendimientos que van desde el 10% hasta el 25% y selectividades que van desde el 55% hasta el 70%. Los valores de rendimiento disminuyen ligeramente

conforme avanza el tiempo de reacción, debido a la desactivación del catalizador, mientras que la selectividad actúa de forma contraria, incrementándose ligeramente.

En la Figura 5.3d se presenta la variación de la relación molar H_2/CO en función de la conversión de CH_4 para diferentes temperaturas de reacción. Para todas las temperaturas estudiadas se obtienen valores de H_2/CO iniciales cercanos a 1, mientras que, para el tiempo de reacción final (240 min), se observa la dependencia de este parámetro con la temperatura, teniendo valores entre 0,75 y 0,82 para el rango de temperatura estudiado.

En la Figura 5.3 también se pueden apreciar las predicciones del modelo, las cuales resultaron muy satisfactorias, ya que siguen las mismas tendencias que los datos experimentales.

- *Efecto del tiempo espacial*

Se realizaron pruebas experimentales con diferentes tiempos espaciales (W/F_{CH_4}). Para ello se trabajó con diferentes pesos de catalizador (1, 5 y 30 g) y se mantuvo constante el caudal de alimentación. Para mantener constante la altura de lecho catalítico y por lo tanto la fluidodinámica del lecho, se mezcló el catalizador con alúmina inerte con la misma distribución de tamaño de partícula que éste (106 – 180 μm).

La Figura 5.4 muestra los resultados obtenidos en los experimentos realizados a diferentes tiempos espaciales. Para valores pequeños se obtiene una conversión inicial de CH_4 (Figura 5.4a) cerca del 20% y rendimientos iniciales a H_2 (Figura 5.4b) alrededor del 15%. Sin embargo, estos valores decaen drásticamente conforme avanza el tiempo espacial debido a la perdida de actividad del catalizador por formación de coque. Para valores un poco más altos el proceso alcanza una cierta estabilidad, en donde no es muy notoria la desactivación del catalizador. Se obtienen conversiones y rendimientos alrededor del 25% y 18% respectivamente, mientras que la selectividad a H_2 alcanza valores sobre el 70% (Figura 5.4c).

En cuanto a la relación molar H_2/CO (Figura 5.4d) su valor se incrementa conforme crece el tiempo espacial. Se tiene valores de 0,6 para tiempos espaciales pequeños mientras que para tiempos espaciales más grandes se obtienen relaciones molares H_2/CO superiores a 0,8.

Las predicciones del modelo siguen de manera satisfactoria las tendencias de los datos experimentales.

- *Efecto de la composición de alimentación*

La Figura 5.5 presenta los resultados obtenidos en los experimentos realizados con diferentes composiciones de alimentación.

La alimentación con exceso de CO_2 presenta una conversión inicial de CH_4 (Figura 5.5a) cerca del 35 % y un rendimiento inicial a H_2 (Figura 5.5b) del 20 %, mientras que para la alimentación con exceso de CH_4 se tiene una conversión inicial de CH_4 del 25% y un rendimiento inicial a H_2 cercano al 18 %. Según los valores de

conversión y rendimiento, se tendrían condiciones favorables cuando se trabaja con exceso de CO₂ en la alimentación. No obstante, la relación molar H₂/CO (Figura 5.5d) es un parámetro que se ve afectado directamente con la composición de alimentación, teniendo valores de 0,7 para la alimentación con exceso de CO₂ y valores superiores a 1 para la alimentación con exceso de CH₄. También es cierto que un exceso de CO₂ en la alimentación respecto al estequiométrico implica una menor concentración de H₂ en la corriente obtenida, aunque la conversión de metano sea mayor.

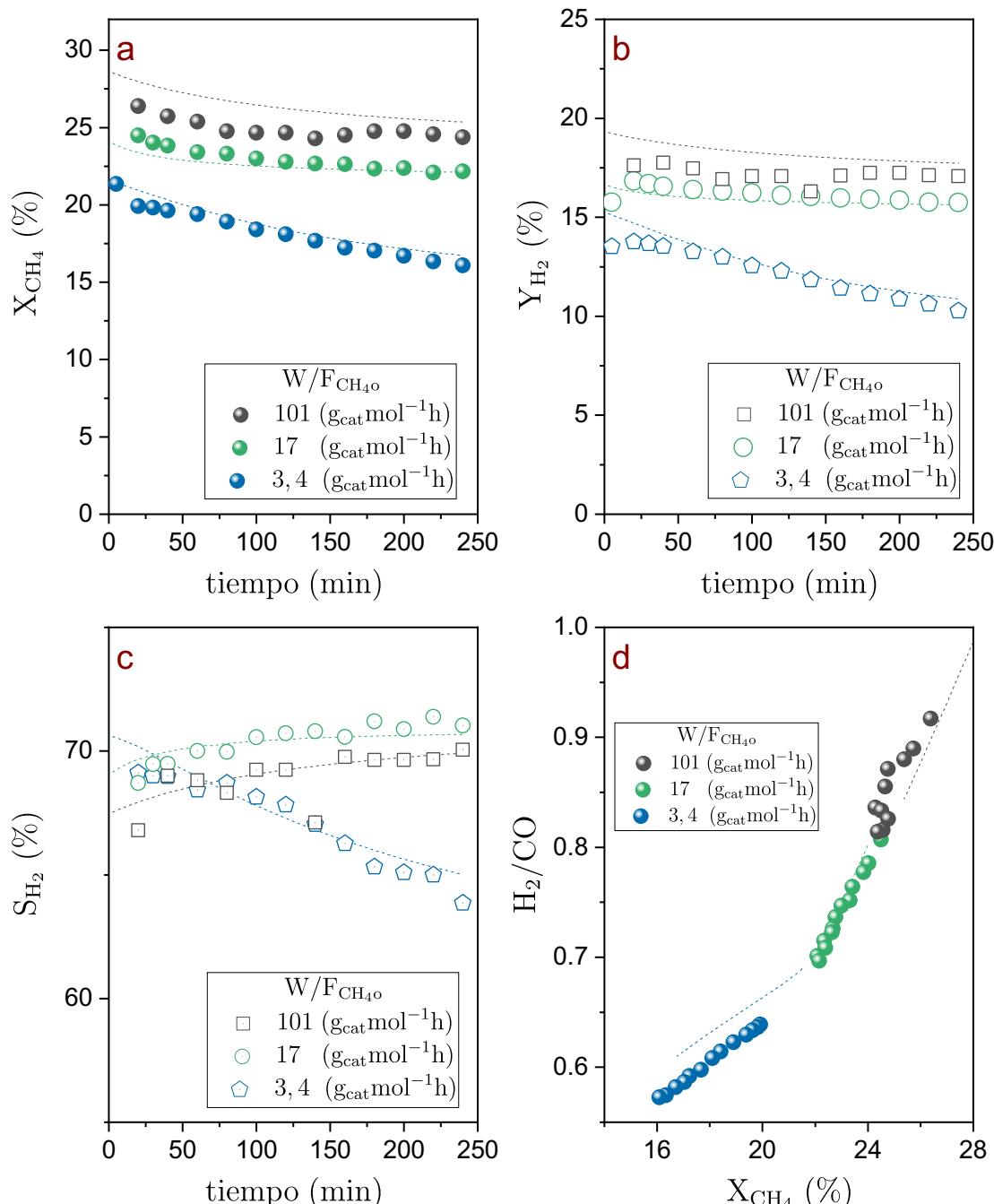


Figura 5.4 Efecto del tiempo espacial. (a) Conversión de CH₄. (b) Rendimiento a H₂. (c) Selectividad a H₂. (d) Relación molar H₂/CO. T = 525 °C, u_r = 3, CH₄|CO₂|N₂ = 40|40|20, tiempo de reacción = 240 min. Datos experimentales (símbolos), predicción del modelo (líneas).

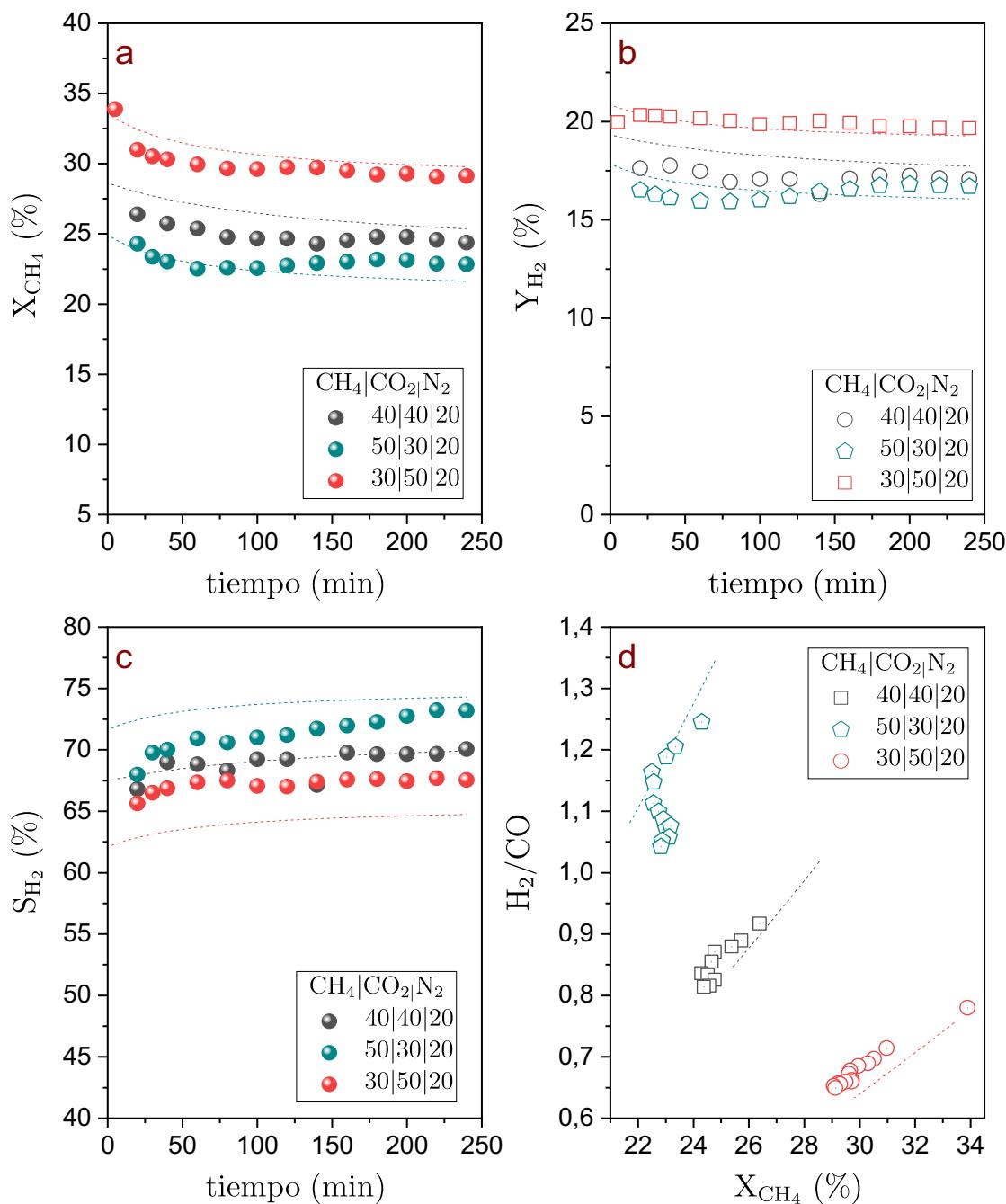


Figura 5.5 Efecto de la composición de alimentación. (a) Conversión de CH_4 . (b) Rendimiento a H_2 . (c) Selectividad a H_2 . (d) Relación molar H_2/CO . $T = 525\text{ }^{\circ}\text{C}$, $u_r = 3$, $W = 30\text{ g}$, tiempo de reacción = 240 min. Datos experimentales (símbolos), predicción del modelo (líneas).

Por lo tanto, si se requiere de un proceso con alta conversión y rendimiento, se tendría que operar con alimentaciones con exceso de CO_2 , de igual manera si se requiere de un proceso con alta selectividad a H_2 y un valor de la relación molar H_2/CO superior a 1, se tendría que operar con alimentaciones con exceso de CH_4 . Se pueden variar los porcentajes de alimentación de los gases reactantes de tal manera que se pueda obtener un valor deseado de la relación molar H_2/CO .

En estos experimentos también se nota la pérdida de la actividad del catalizador por formación de coque, sobre todo en los minutos iniciales de la reacción.

En cuanto a la simulación, los datos predichos por los modelos siguen las tendencias de los datos experimentales, comprobando que los modelos propuestos tienen capacidad de respuesta a las diferentes condiciones de operación a las cuales han sido sometidos.

5.1.3 Formación de coque

En los experimentos a diferentes condiciones de operación fue notoria la pérdida de actividad del catalizador, lo cual afecta directamente a los valores de conversión y rendimiento conforme avanza el tiempo de reacción.

Durante la reacción no fue posible medir la concentración experimental de coque, así que el coque depositado sobre el catalizador fue cuantificado tras la reacción mediante experimentos de regeneración, en los cuales se utilizaron corrientes diluidas de O₂.

La Figura 5.6 presenta la comparación entre los datos de concentración de coque obtenidos al final de cada experimento (240 min) y los datos de concentración predichos por los modelos para las diferentes condiciones de operación.

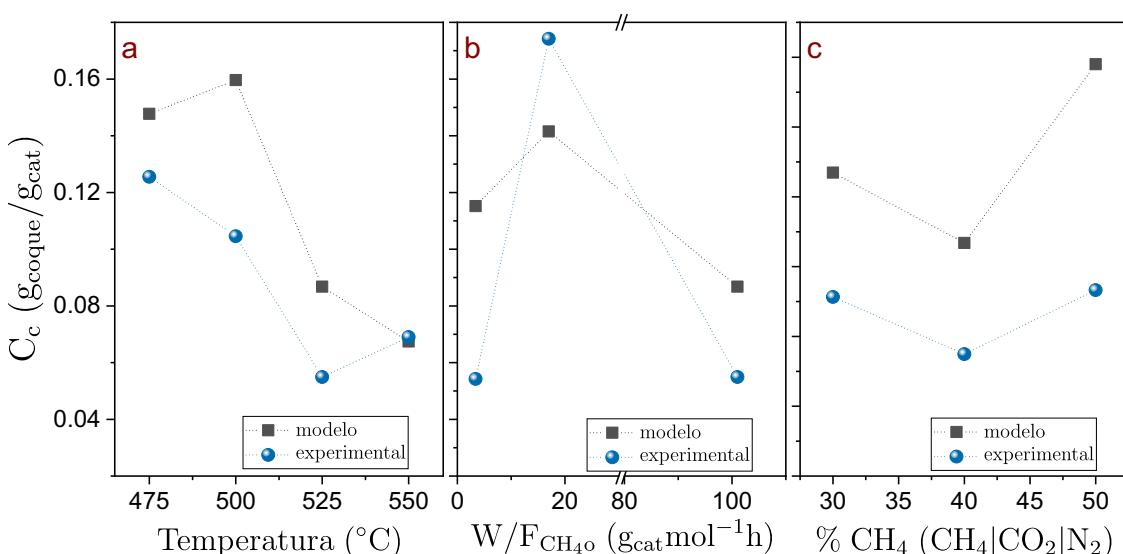


Figura 5.6 Concentración de coque final para las diferentes condiciones de operación. (a) Diferentes temperaturas. (b) Diferentes tiempos espaciales. (c) Diferentes composiciones de alimentación. Tiempo de reacción = 240 min.

Al disponer solo de datos puntuales no se puede realizar una evaluación de tendencias en función del tiempo de reacción entre los datos experimentales y teóricos. Para temperaturas bajas el modelo predice una concentración final de coque mayor que la experimental, mientras que para temperaturas más altas los datos experimentales y de simulación coinciden bastante bien. Para los experimentos con diferentes tiempos espaciales y diferentes composiciones de alimentación existe una tendencia similar entre los datos experimentales y los datos de simulación, pero muy separados en sus valores.

5.1.4 Comparación con resultados de la bibliografía

La Figura 5.7 presenta una comparación que incluye los resultados bibliográficos obtenidos con diferentes sistemas experimentales (reactores de lecho fijo en su mayoría), así como los resultados obtenidos en este trabajo en la configuración RFLC a diferentes condiciones de operación. A continuación, se mencionan los trabajos que han sido considerados tras una revisión de las publicaciones de los últimos años en el proceso DRM.

Aghamohammadi y cols.[157], desarrollaron su investigación con un catalizador de Ni/Al₂O₃, donde la adición del CeO₂ como modificador del soporte mejoraba la actividad catalítica y estabilidad del catalizador. De igual manera, Damyanova y cols. [158], estudiaron el efecto de diferentes contenidos de CeO₂ en catalizadores de Ni soportados en alúmina (Ni_xCeO₂ – Al₂O₃). Gálvez y cols. [159], trabajaron con un catalizador Ni/SBA-15 en donde demostraron mejoras en actividad, selectividad, estabilidad y resistencia a la formación de coque. Steinhauer y cols. [160], trabajaron a temperaturas bajas con catalizadores bimétálicos de Ni – Pd y evaluaron el efecto de diferentes soportes. Yao y cols. [161], alcanzaron una alta actividad catalítica y estabilidad con un catalizador ZrO_x/Ni–MnO_x/SiO₂. Serrano – Lotina y cols. [162], estudiaron la influencia de las condiciones de operación utilizando catalizadores a base de níquel obtenidos por calcinación de una hidrotalcita. Karemire y cols. [163], estudiaron el efecto de las condiciones de operación utilizando para ello un catalizador comercial Ni/Al₂O₃. Chen y cols. [164], estudiaron el efecto de varias concentraciones de O₂ en el biogás de alimentación sobre un catalizador Ni/SiO₂. Tang y cols.[165], estudiaron el efecto promotor del Ce sobre el catalizador Ni/ZSM-5.

Todos los resultados de la bibliografía citada utilizan catalizadores basados en Ni y en todos se apreció perdida de la actividad del catalizador por formación de coque. Además, están dentro del rango de temperatura estudiado (450 – 550 °C), realizados a presión atmosférica y con una relación de alimentación CH₄/CO₂ = 1. Por lo tanto, es factible realizar comparaciones con los datos experimentales obtenidos en este trabajo.

En la Figura 5.7a los datos obtenidos en bibliografía con altas temperaturas (550 °C) presentan conversiones de CH₄ elevadas alrededor del 50%, pero una selectividad a H₂ bastante pobre, cerca del 45%, mientras que para temperaturas menores (500 °C) presentan bajas conversiones de CH₄, pero una alta selectividad a H₂. En cambio, los datos obtenidos en nuestro laboratorio presentan mejor selectividad a H₂ para la temperatura de 550 °C, aunque disminuye la conversión del CH₄ a cerca del 35%. Para una temperatura de 500 °C se obtiene menor selectividad a H₂ que los datos bibliográficos pero una mayor conversión de CH₄ y rendimiento a H₂.

En cuanto a la relación molar H₂/CO (Figura 5.7b) los resultados de bibliografía presentan valores por debajo de 0,7 mientras que para los datos de este trabajo se alcanzan valores entre 0,8 y 0,9.

Teniendo en cuenta la conversión de CH₄, el rendimiento a H₂, la selectividad a H₂ y la relación molar H₂/CO, los mejores resultados para el proceso DRM en la configuración RFLC se obtienen cuando se opera en un rango de temperatura entre 500

– 550 °C, con una relación de alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ y con tiempos espaciales ($\text{W/F}_{\text{CH}_40}$) superiores a $20 \text{ g}_{\text{cat}}\text{mol}^{-1}\text{h}$.

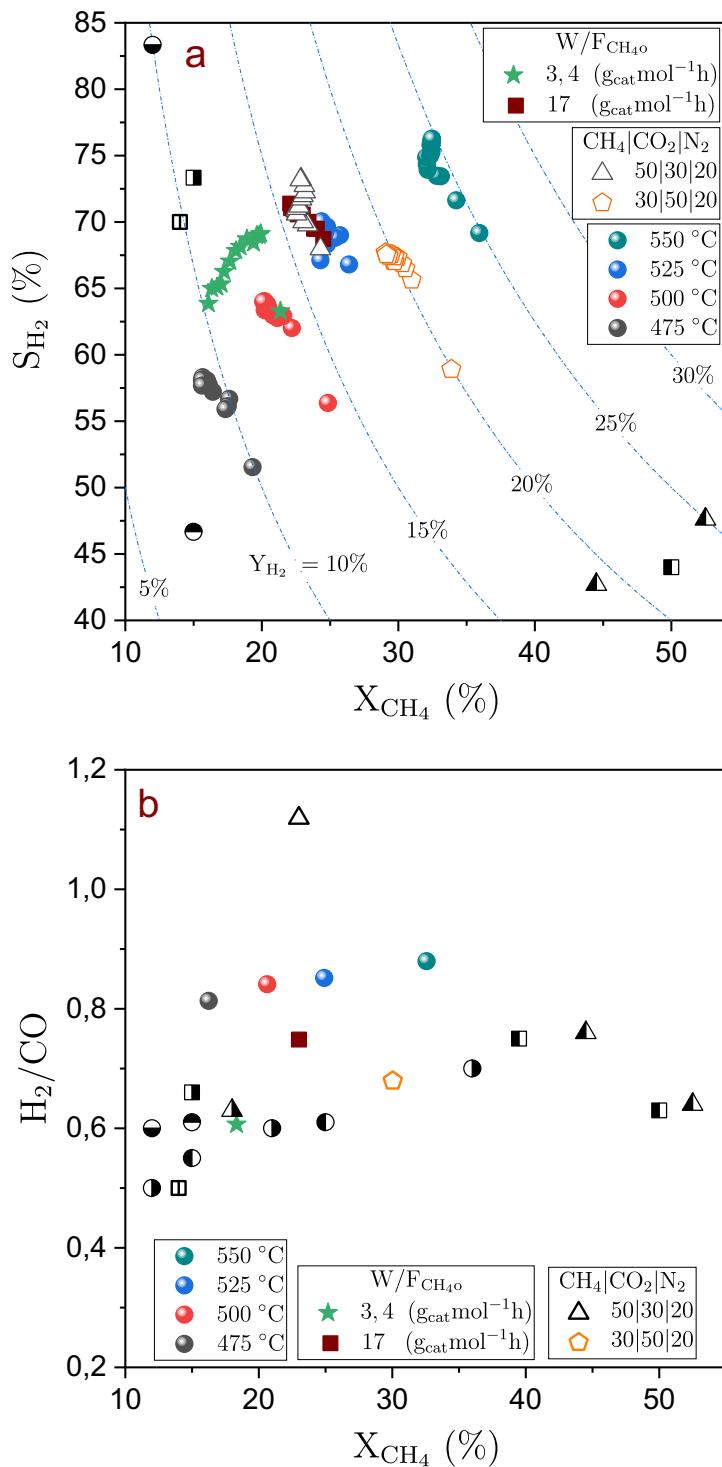


Figura 5.7 Comparación de los resultados experimentales a diferentes condiciones de operación con resultados bibliográficos. (a) Selectividad a H₂ vs conversión de CH₄ con isolíneas de rendimiento a H₂. (b) Relación molar H₂/CO vs conversión de CH₄. □[156] ▲[157] △[158] ▨[159] ◉[160] ◉[161] ◉[162] ◉[163] ▨[164]

5.2 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ)

Los datos experimentales del proceso DRM realizados en la configuración RLFDZ se han obtenido en trabajos previos realizados en el grupo CREG [33,34], y fueron obtenidos en el sistema experimental descrito en el apartado 2.1. Las condiciones de operación de estos experimentos se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Condiciones de operación experimental para el proceso DRM en la configuración RLFDZ

Exp	T (°C)	O _x	CH ₄ CO ₂ N ₂ O _x (%)	RLFC <i>etapa 1</i>	RLFDZ <i>etapa 2</i>	h _f (cm)
				(min)	(min)	
1	500	CO ₂	30 30 32 8,0	10	187	2,0
2	525	CO ₂	30 30 32 8,0	120	150	2,0
3	525	O ₂	30 30 36,5 3,5	10	150	2,0
4	525	CO ₂	30 30 32,0 8,0	10	150	2,0

Se evaluaron los efectos de la temperatura de reacción y del porcentaje y naturaleza del gas regenerante (O_x), bien O₂ o CO₂. Todos los experimentos presentados en la Tabla 5.2 se realizaron con un caudal de alimentación total de 235,5 mL·min⁻¹, una velocidad relativa de gas (u_r) de 3 y un peso de catalizador (W) de 30 g. Además, cada experimento se realizó en dos etapas: la *etapa 1*, que corresponde al tiempo en el cual se opera bajo las condiciones RLFC, siendo esto necesario para que el proceso alcance estabilidad de reacción y la *etapa 2*, cuando se introduce gas regenerante (O_x) por la parte inferior del reactor, formando así las condiciones de la configuración RLFDZ.

5.2.1 Efecto de la temperatura

En la Figura 5.8 se presentan los resultados obtenidos para los experimentos 1 y 2, cada uno realizado a una temperatura diferente. Al igual que en RLFC con el aumento de la temperatura se puede apreciar un incremento en la conversión de CH₄, rendimiento a H₂, selectividad a H₂ y la relación molar H₂/CO.

En ambos experimentos se aprecia la pérdida de actividad del catalizador por formación de coque, siendo esta más notoria en el experimento 1 realizado a 500 °C. La diferencia entre los dos experimentos radica en la etapa inicial de reacción (*etapa 1*), en donde se operó bajo las condiciones RLFC, en un caso 10 minutos (experimento 1) y en el otro caso 120 minutos (experimento 2). Como ya se mencionó anteriormente, la mayor desactivación del catalizador se da en los primeros minutos de reacción, por lo tanto, en el experimento 2 en donde la *etapa 1* tiene una duración de 120 minutos, en la *etapa 2* (RLFDZ) es menos perceptible la desactivación del catalizador, debido a que existe regeneración del catalizador en la zona baja del reactor, lo cual hace que la pérdida de actividad catalítica sea más lenta. En ambos casos el porcentaje de gas regenerante (8% CO₂) alimentado al reactor es insuficiente para alcanzar estabilidad en el proceso.

Los datos de simulación se obtuvieron, de igual manera, por etapas, donde los datos obtenidos al final de una etapa sirven de condiciones iniciales de la siguiente

etapa. Se puede observar (Figura 5.8) que los datos predichos por los modelos siguen la misma tendencia que los datos experimentales. Esto es importante, ya que valida los modelos cinéticos propuestos tanto para la reacción principal, así como para las reacciones de combustión/gasificación de coque, los cuales se utilizan dentro del modelo matemático del RLFDZ.

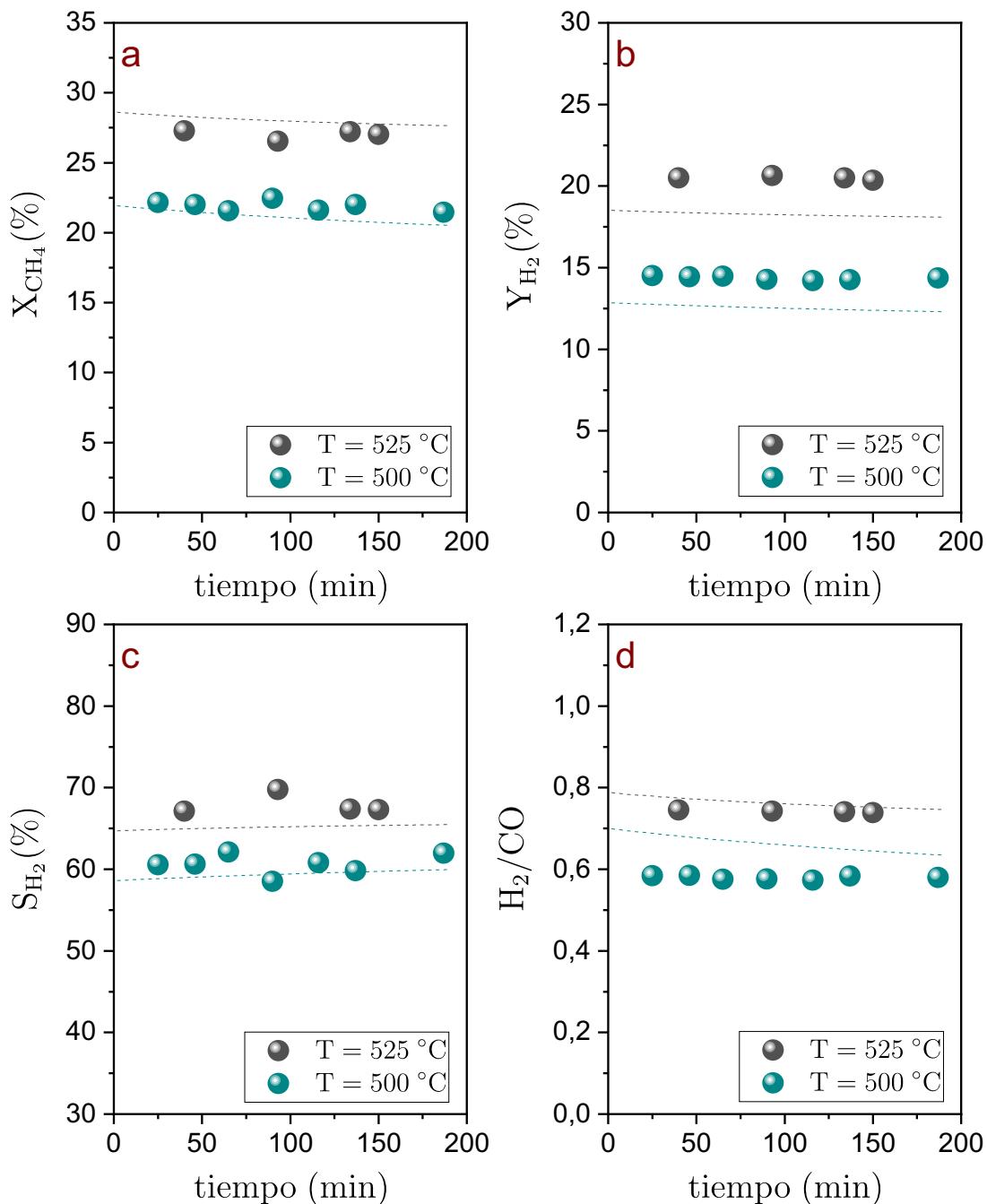


Figura 5.8 Efecto de la temperatura de reacción operando bajo las condiciones RLFDZ. (a) Conversión de CH₄. (b) Rendimiento a H₂. (c) Selectividad a H₂. (d) Relación molar H₂/CO. W = 30 g, u_r = 3. Ox = 8% CO₂. Datos experimentales (símbolos), predicción del modelo (líneas).

5.2.2 Efecto del porcentaje y naturaleza del gas regenerante

La Figura 5.9 presenta los resultados obtenidos en los experimentos realizados con diferentes gases regenerantes. Si bien el O₂ es el gas más comúnmente utilizado para regenerar catalizadores desactivados en reacción, también se puede utilizar CO₂ como alternativa de agente regenerante para gasificar el coque formado.

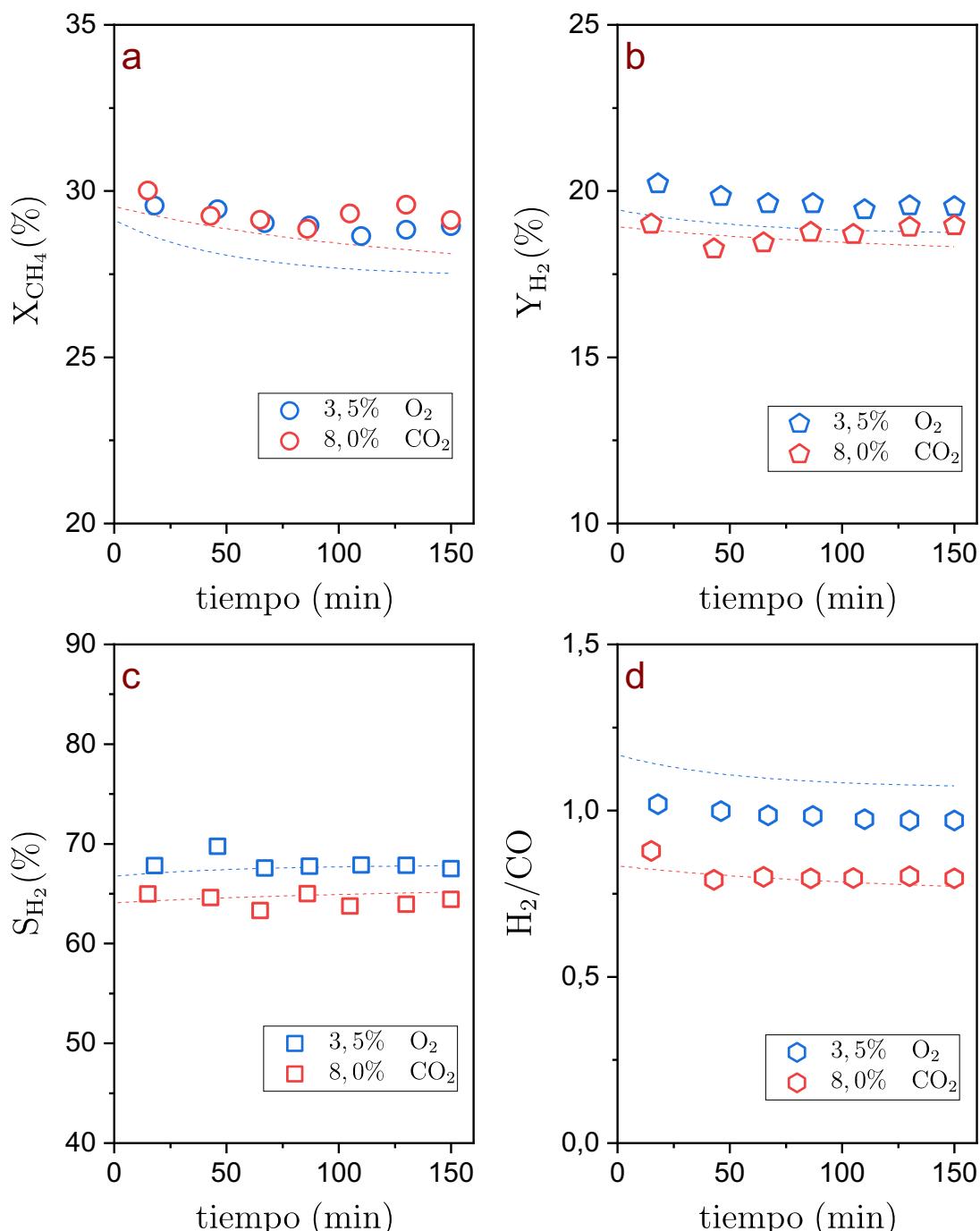


Figura 5.9 Efecto del gas regenerante, operando bajo condiciones de un RLFDZ. (a) Conversión de CH₄. (b) Rendimiento a H₂. (c) Selectividad a H₂. (d) Relación molar H₂/CO. T = 525 °C. W = 30 g, u_r = 3. Datos experimentales (símbolos), predicción del modelo (líneas).

En la configuración RLFZ se estudió la regeneración del catalizador mediante la combustión (con O_2) y gasificación (con CO_2) del coque. Para la combustión se utilizó una corriente diluida de O_2 con un 3,5% del caudal total de alimentación mientras que, para la gasificación, se utilizó una corriente diluida de CO_2 con un 8% del caudal total. Los experimentos se realizaron en dos etapas: la *etapa 1* operando bajo condiciones RLFC, con un tiempo de duración de 10 min y la *etapa 2* en donde se operó bajo condiciones RLFZ. Los gráficos presentados corresponden solamente a los datos obtenidos en la *etapa 2*.

Los valores iniciales de conversión, rendimiento y selectividad son similares a los valores obtenidos en la configuración RLFC a la temperatura de 525 °C, sin embargo, conforme avanza el tiempo de reacción esta configuración experimenta menos pérdida de actividad debido a la regeneración del catalizador en la zona baja del reactor.

En cuanto a la relación molar H_2/CO (Figura 5.9d), para el caso en el cual se utiliza O_2 como gas regenerante, la combustión del coque en la zona baja del reactor genera CO_2 , el cual pasa a la zona de reacción provocándose una desproporción en los reactantes a favor del CO_2 . Como ya se analizó anteriormente (Figura 5.5) el exceso de CO_2 genera mayor conversión de CH_4 y mayor rendimiento a H_2 y, por lo tanto, el incremento del O_2 en la corriente del gas regenerante incrementa también la relación molar H_2/CO . Por el contrario, cuando se utiliza CO_2 como gas regenerante, en la zona baja del reactor se genera CO , el cual pasa a la zona de reacción generándose una desproporción entre los productos H_2 y CO a favor del CO , lo que conlleva una disminución en la relación molar H_2/CO .

Los datos predichos por los modelos presentan las mismas tendencias que los datos experimentales para los dos casos de regeneración (O_2/CO_2). La configuración RLFZ también presentó pérdida de actividad del catalizador por formación de coque.

Por lo tanto, para alcanzar un proceso más estable en comparación con la configuración RLFC, será necesario incrementar el porcentaje de gas regenerante alimentado al reactor.

5.2.3 Formación de coque

Dado que no se dispone de datos experimentales de concentración de coque frente al tiempo, en la Figura 5.10 se presentan únicamente los datos de concentración de coque predichos por los modelos.

En la configuración RLFZ se puede observar que la evolución de la concentración de coque con el tiempo de reacción depende de factores como: la temperatura de reacción y el porcentaje y naturaleza del gas regenerante. A menor temperatura de reacción se ven favorecidas las reacciones secundarias de formación de coque, por ende, el experimento realizado a 500 °C presenta mayor concentración de coque. En cuanto al gas regenerante, tanto el O_2 como el CO_2 han demostrado ser agentes eficaces a la hora de recuperar la actividad del catalizador. Sin embargo, los porcentajes utilizados en la alimentación no son suficientes para alcanzar un comportamiento estable y, por lo tanto, será necesario un mayor porcentaje de agente

regenerante para alcanzar un equilibrio entre la formación y consumo de coque. Hay que tener en cuenta que en la gasificación de coque se necesitará de un mayor porcentaje de CO₂ en la alimentación para igualar los resultados obtenidos con O₂.

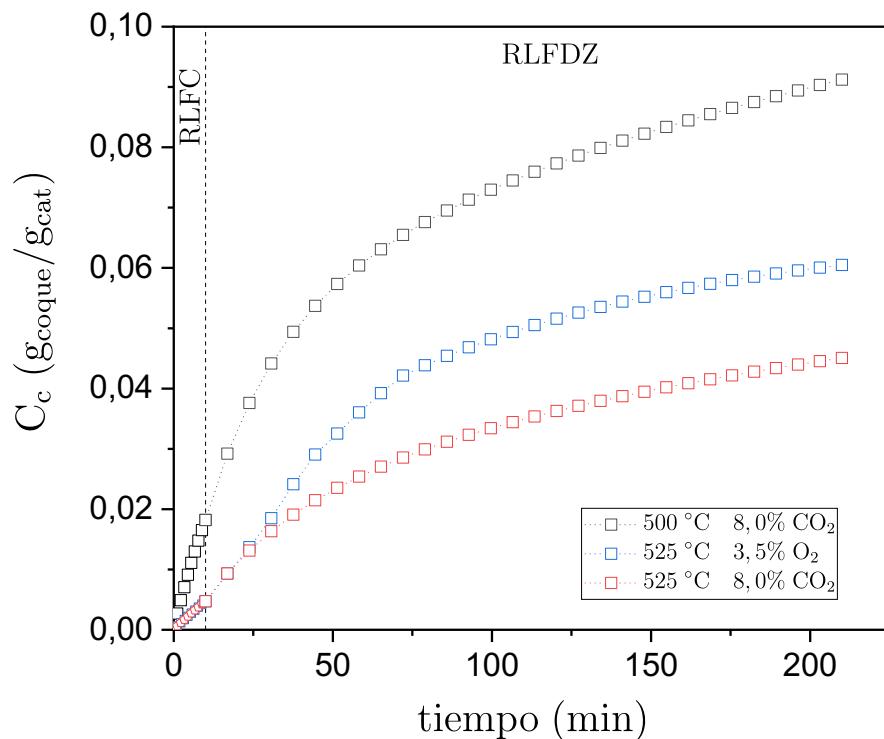


Figura 5.10 Concentración de coque en función del tiempo de reacción, RLFC (etapa 1 = 10 min) RLFDZ (etapa 2 = 200 min).

5.2.4 Comparación de resultados

En la Figura 5.11 se presenta una comparación entre todos los experimentos realizados en la configuración RLFDZ para el proceso DRM.

Los mejores resultados en cuanto a conversión y rendimiento se obtienen a la mayor temperatura de reacción (525 °C). Sin embargo, también influyen el porcentaje y naturaleza del gas regenerante (O₂/CO₂) y la primera etapa del experimento, en donde se opera un determinado tiempo bajo condiciones RLFC. Los experimentos constaban, inicialmente, de una *etapa 1* de 10 min con un 3.5% de O₂ y 8% de CO₂ en las corrientes de gas regenerante, presentando conversiones cercanas al 30% y rendimientos del 19% a 525 °C. Con la misma temperatura de reacción el experimento que tuvo la *etapa 1* con una duración de 120 minutos con un 8% de CO₂ en la corriente de gas regenerante presentó conversiones similares pero una mayor selectividad y rendimiento a H₂.

También cabe mencionar que, en la *etapa 2* de cada experimento, es decir, la etapa que opera bajo condiciones RLFDZ, el proceso no alcanzó condiciones estables de operación, presentando valores de conversión y rendimiento que disminuyen con el tiempo de reacción. Esto indica que no se llega a dar un equilibrio entre la formación y consumo de coque y, por lo tanto, el catalizador no logra alcanzar una actividad estable.

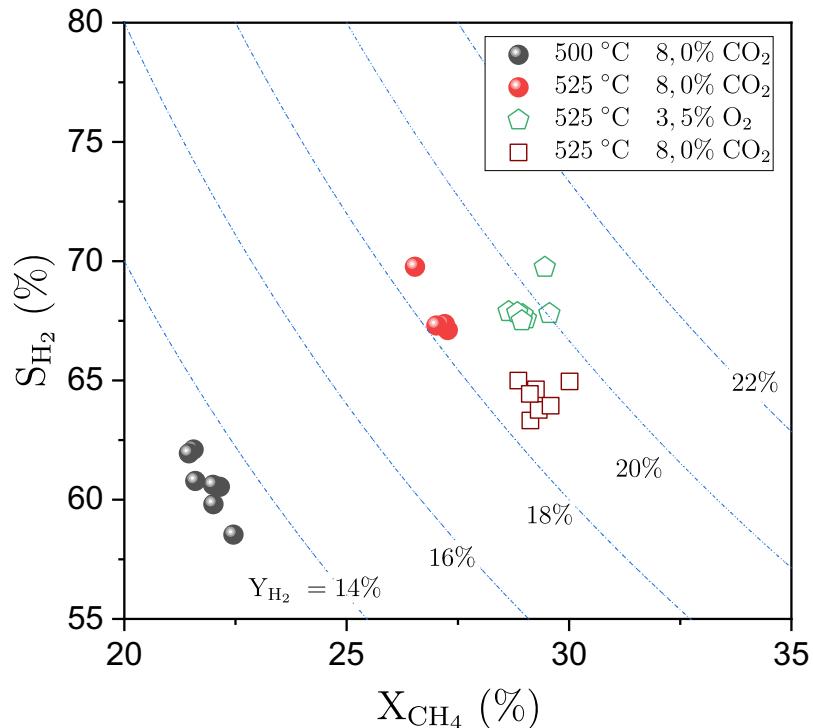


Figura 5.11 Comparación de los resultados experimentales a diferentes condiciones de operación en RLFDZ. Selectividad a H₂ vs conversión de CH₄ con isolíneas de rendimiento a H₂.

5.3 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas + membrana (RLFDZ + MB)

Al igual que la configuración anterior (RLFDZ) los datos experimentales del proceso DRM en la configuración RLFDZ+MB fueron obtenidos previamente en otros trabajos realizados en el grupo CREG [33,34], en el sistema experimental descrito en el apartado 2.1. Las condiciones de operación de estos experimentos se presentan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Condiciones de operación experimental para el proceso DRM en la configuración RLFDZ+MB.

Exp	T (°C)	O _x	CH ₄ CO ₂ N ₂ O _x (%)	RLFC		h _f (cm)
				etapa 1 (min)	etapa 2 (min)	
1 2	475	O ₂	30 30 30 10	120	360	2 4,5
3 4	500	O ₂	30 30 30 10	120	360	2 4,5
5 6	525	O ₂	30 30 30 10	120	360	2 4,5
7 8	550	O ₂	30 30 30 10	120	360	2 4,5
9 10	575	O ₂	30 30 30 10	120	360	2 4,5
11 12	550	O ₂	30 30 35 5,0	120	360	2 4,5
13 14	550	O ₂	30 30 32,5 7,5	120	360	2 4,5
15 16	550	CO ₂	30 30 10 30	120	360	2 4,5
17	550	O ₂	30 30 35 5,0	0	480	4,5
18	550	O ₂	30 30 32,5 7,5	0	480	4,5
19	550	O ₂	30 30 30 10	0	480	4,5

En dichos experimentos se evaluó el efecto de la temperatura, el porcentaje y naturaleza del gas regenerante, la altura de la zona de regeneración y el tiempo o período de activación de las membranas. Todos los experimentos presentados en la Tabla 5.3 fueron realizados con un caudal de alimentación total de $235,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, una velocidad relativa de gas (u_r) de 3 y un peso de catalizador de 30 g. Se realizaron mezclas de catalizador con alúmina inerte (con una misma distribución de tamaño) para alcanzar una altura de lecho catalítico de 30 cm. Esto permitió que las membranas estuvieran sumergidas por completo dentro de la zona de reacción, mientras que la altura de la zona de regeneración se pudo variar ($h_f = 2 \text{ cm}$, $h_f = 4 \text{ cm}$) cambiando la posición de la varilla de alimentación de los gases reactantes.

Los experimentos 1 al 16 se realizaron en dos etapas: la *etapa 1* corresponde al tiempo en que se opera bajo las condiciones RLFC, siendo esto necesario para que el proceso alcance estabilidad de reacción y también las membranas cumplan con un período de activación, el cual evita una rápida pérdida de actividad del catalizador al inicio de la reacción según lo expuesto por Ugarte y cols. [33], y la *etapa 2*, en que se introduce gas regenerante por la parte inferior del reactor y se activa el funcionamiento de las membranas que extraen hidrógeno de forma selectiva, formando así las condiciones RLFDZ+MB. Los experimentos 17 al 19 operan bajo las condiciones RLFDZ+MB sin el período de activación de la membrana.

5.3.1 Efecto de la temperatura y altura de la zona de regeneración (h_f)

La Figura 5.12 presenta los resultados obtenidos a diferentes temperaturas de operación. Tanto la conversión del CH_4 como el rendimiento a H_2 alcanzan sus mejores resultados conforme se incrementa la temperatura. Por otro lado, la selectividad a H_2 varía muy poco con la temperatura y, por último, la relación molar H_2/CO disminuye con el incremento de la temperatura.

A menor temperatura de reacción ($475 \text{ }^\circ\text{C}$) se puede observar un incremento de la conversión de CH_4 con el tiempo de reacción y una relación molar H_2/CO superior a 2, que de igual manera se incrementa con el tiempo de reacción. Esto se debe al efecto causado por el funcionamiento de las membranas, las cuales extraen H_2 de forma selectiva, promoviendo las reacciones que forman H_2 (r3, r5, r7). Es decir, a bajas temperaturas aparte de la reacción principal (DRM – r3) también se promueven las reacciones secundarias de formación (Descomposición de metano – r5) y consumo (Gasificación con H_2O – r7) de coque. Por lo tanto, el coque proveniente de la *etapa 1* se consume en la zona de regeneración por el gas regenerante y también en la zona de reacción por gasificación con vapor de agua, recuperándose así gran parte de la actividad del catalizador. A temperaturas un poco mayores ($525 \text{ }^\circ\text{C}$) el uso de las membranas promueve la reacción de descomposición de metano (r5), pero ya no la reacción de gasificación de coque con vapor de agua (r.7), razón por la cual se observa pérdida de la actividad del catalizador por una mayor formación de coque. Para temperaturas de operación altas ($550 – 575 \text{ }^\circ\text{C}$) el proceso está cerca del equilibrio entre la formación y consumo de coque, notándose muy poco la desactivación del catalizador.

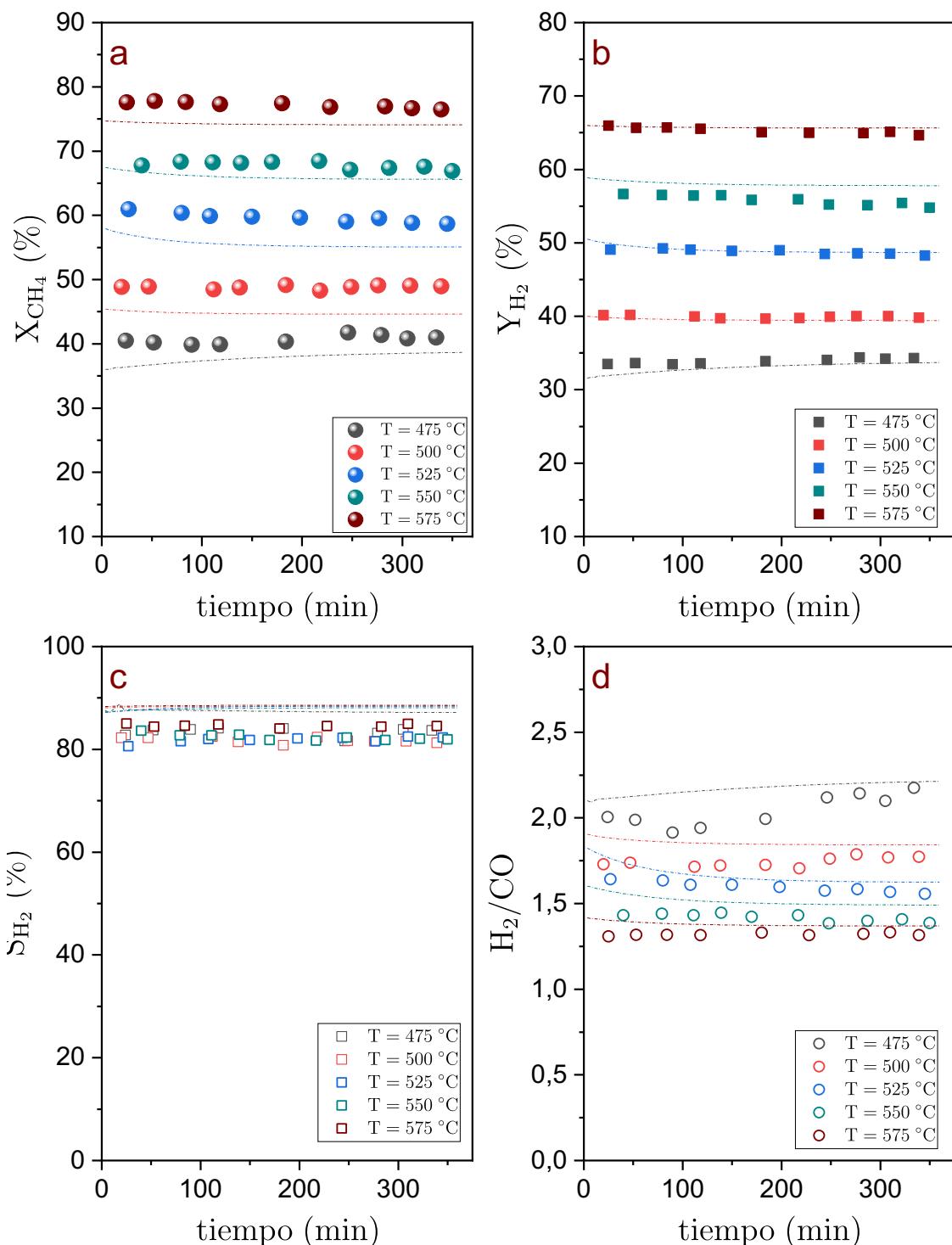


Figura 5.12 Efecto de la temperatura de reacción operando bajo las condiciones RLFdz+MB. (a) Conversión de CH_4 . (b) Rendimiento a H_2 . (c) Selectividad a H_2 . (d) Relación H_2/CO . $W = 30 \text{ g}$, $u_r = 3$. $h_f = 2 \text{ cm}$. Datos experimentales (símbolos), predicción del modelo (líneas).

Los datos obtenidos en la simulación predicen bastante bien las tendencias de los datos experimentales, mostrando la misma variación con la temperatura y la misma estabilidad con el tiempo de reacción.

Un efecto similar se observó con los experimentos realizados con $h_f = 4 \text{ cm}$. Además de ganar estabilidad en el proceso, se obtuvieron valores ligeramente más bajos

de conversión de CH₄ y rendimiento a H₂. Esto se debe a la dilución ligeramente mayor de las partículas de catalizador en el lecho con partículas de alúmina inerte. Por lo tanto, aunque la altura de la zona de reacción fue la misma, su contenido en catalizador fue ligeramente inferior, lo que conllevó una pequeña caída en la conversión.

5.3.2 Efecto del porcentaje y naturaleza del gas regenerante

Con el fin de reducir la perdida de actividad del catalizador por formación de coque, se actuó sobre la zona de regeneración cambiando el porcentaje y la naturaleza del gas regenerante. Por lo tanto, se realizaron experimentos utilizando O₂ (5%, 7,5% y 10%) y también CO₂ (30%) como agentes regenerantes del catalizador. Las condiciones de estos experimentos (11 al 16) se muestran en la Tabla 5.3. El porcentaje de alimentación del gas regenerante se calcula con referencia al caudal de alimentación total.

La Figura 5.13 presenta los resultados obtenidos (X_{CH₄}, Y_{H₂}, S_{H₂} y H₂/CO) para esta serie de experimentos, con una altura de la zona de regeneración de 4,5 cm (h_f). En términos generales, la mejora en el rendimiento a H₂ con la configuración RLFDZ+MB es similar, independientemente de la cantidad y la naturaleza del gas regenerante utilizado. Por lo tanto, se obtuvo un rendimiento promedio a H₂ del 55% frente al 25% obtenido en la configuración RLFC a la misma temperatura de reacción (550 °C).

En cuanto a la estabilidad del proceso, cuando se utilizó O₂ como gas regenerante y una altura de la zona de regeneración (h_f) de 4,5 cm, cuanto mayor fue el porcentaje de O₂ alimentado, más estable fue el proceso. Se alcanzó una mayor estabilidad en el proceso cuando se trabajó con 10% de O₂.

En cuanto al uso del CO₂ como gas regenerante, se hizo necesario trabajar con un alto porcentaje (30% de CO₂) en la alimentación y una zona de regeneración grande (h_f = 4,5 cm) para alcanzar resultados cercanos a los obtenidos con O₂. Debido a la cinética de reacción más lenta con CO₂ como oxidante, se requeriría una mayor altura de la zona de regeneración y/o un porcentaje más alto del CO₂ en la alimentación para alcanzar condiciones de estado estacionario.

Por lo tanto, se determina que el CO₂ se puede utilizar como un agente regenerante del catalizador para el proceso DRM y que una cantidad adecuada de CO₂ proporciona una estabilidad similar a cuando se usa O₂ como regenerante. Además, en algunas ocasiones, el CO₂ podría ser preferible desde el punto de vista de la seguridad del proceso. Se debe tener en cuenta una consideración adicional cuando se trabaja con la configuración RLFDZ+MB utilizando O₂ como agente regenerante del catalizador. Por un lado, un alto porcentaje de O₂ en la corriente alimentada a la zona de regeneración favorece la eliminación del coque y, en consecuencia, la estabilidad del proceso. Por otro lado, si hay un exceso de O₂, podría alcanzar la zona de reacción. Luego, además de producir la oxidación no deseada de alguna parte de CH₄, CO o H₂, este O₂ podría oxidar la fase activa metálica del catalizador (Ni y Ce) y desactivarlo gradualmente[166,167].

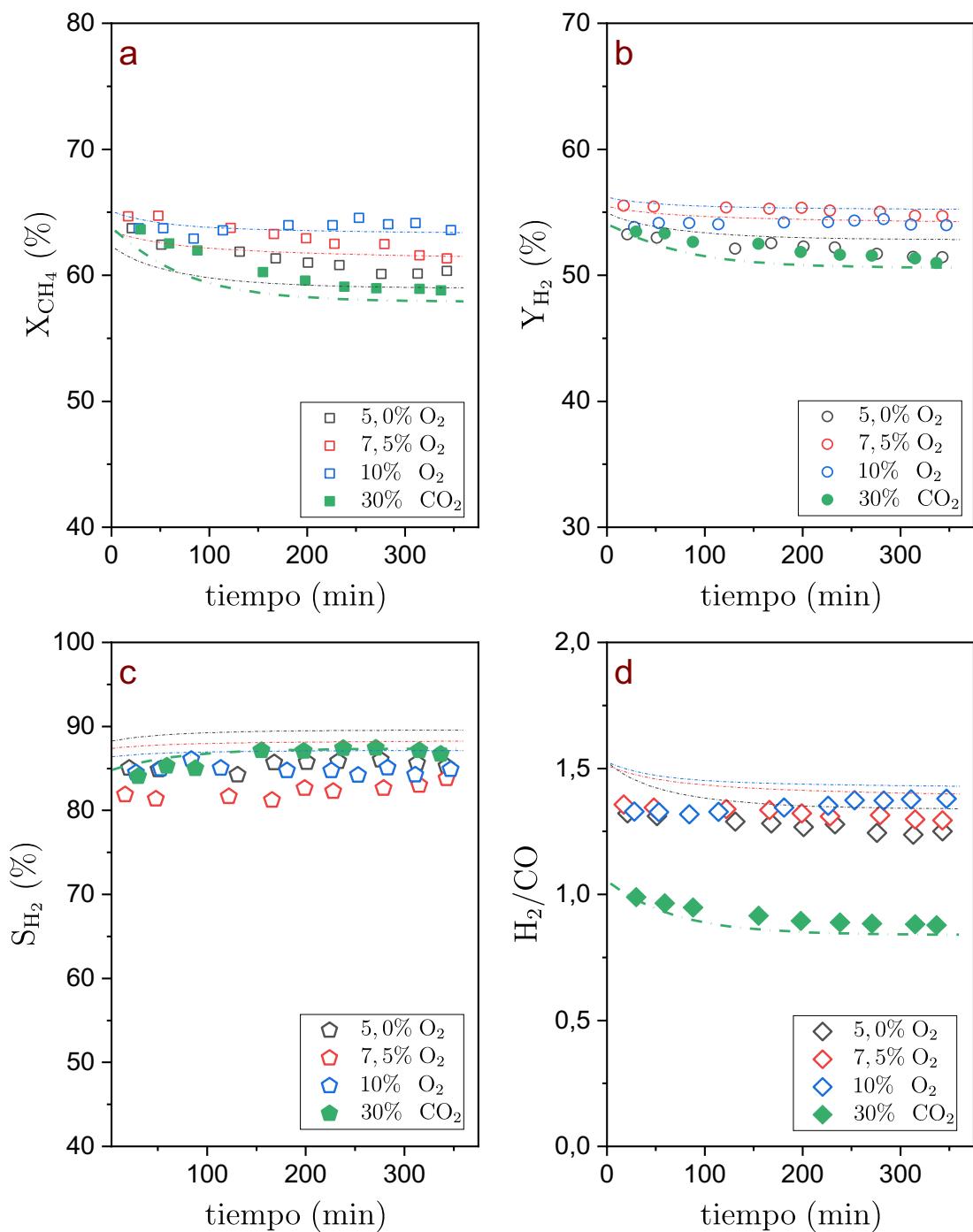


Figura 5.13 Efecto del porcentaje y naturaleza del gas regenerante operando bajo las condiciones RLFZ+MB. (a) Conversión de CH₄. (b) Rendimiento a H₂. (c) Selectividad a H₂. (d) Relación molar H₂/CO. T = 550 °C. W = 30 g, u_r = 3. h_f = 4,5 cm. Datos experimentales (símbolos), predicción del modelo (líneas).

5.3.3 Efecto de la etapa de activación de las membranas

Para evitar una atmósfera oxidante en la que el metal se oxida y, por consiguiente, disminuye su actividad [156], se consideró necesario iniciar el proceso sin extracción de hidrógeno durante un período de tiempo antes de activar el funcionamiento de las membranas. De esta manera, se implementó una etapa de

activación (*etapa 1*) en la que el sistema trabajó bajo las condiciones RLFC sin la extracción de hidrógeno [33]. El efecto de eliminar esta etapa preliminar se analizó con una serie de experimentos (17 al 19) realizados con diferentes porcentajes de O₂ como gas regenerante y una altura de la zona de regeneración (h_f) de 4,5 cm (Tabla 5.3). La Figura 5.14 presenta los resultados de experimentos realizados sin la etapa de activación de las membranas.

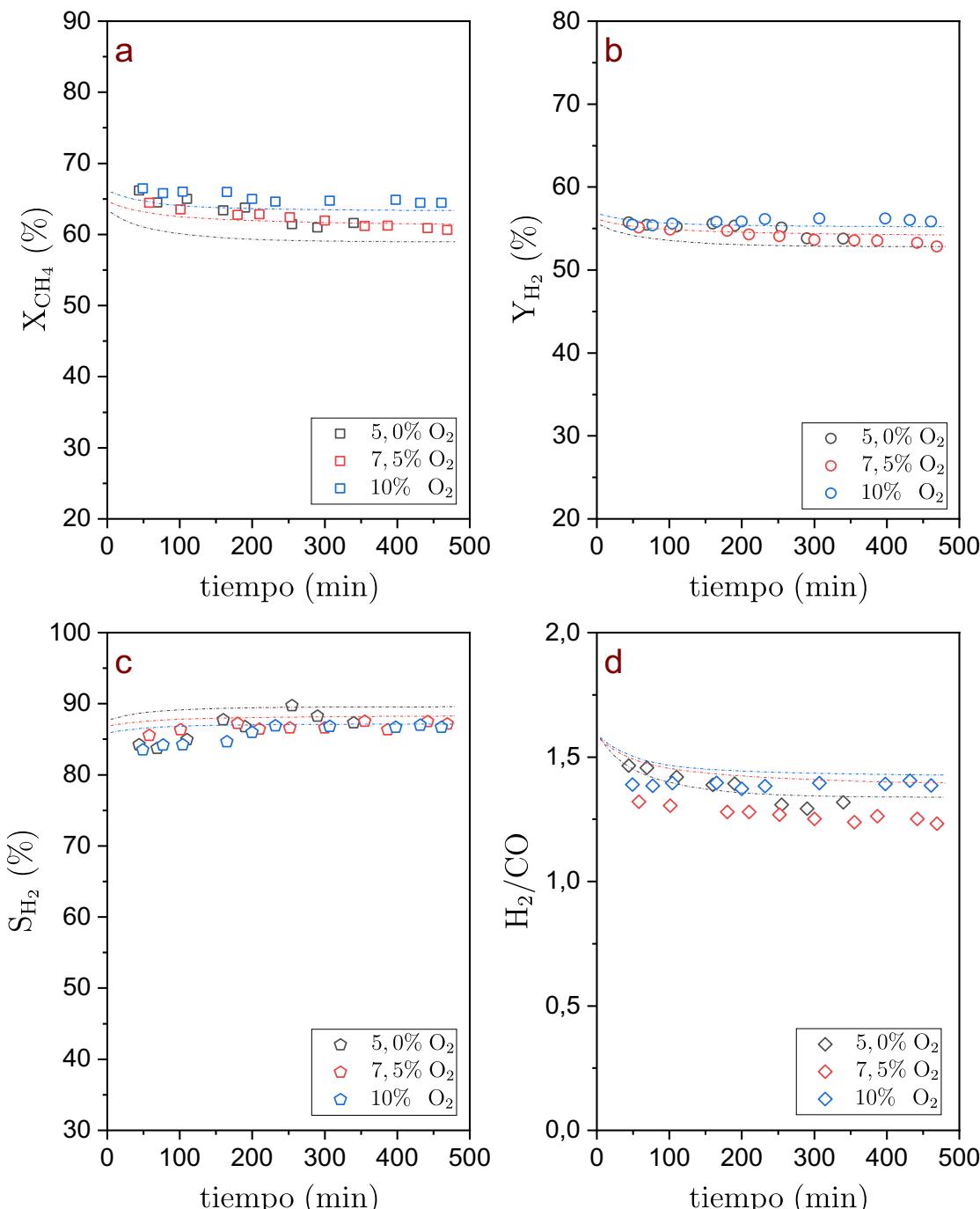


Figura 5.14 Efecto de la etapa de activación de las membranas bajo condiciones RLFDZ+MB. (a) Conversión de CH₄. (b) Rendimiento a H₂. (c) Selectividad a H₂. (d) Relación molar H₂/CO. T = 550 °C. W = 30 g, u_r = 3. h_f = 4,5 cm. Datos experimentales (símbolos), predicción del modelo (líneas).

Como puede verse, no se obtuvieron diferencias al eliminar dicha etapa de activación, ya que presenta valores de conversión, rendimiento, selectividad y relación molar H_2/CO del mismo orden de magnitud que aquellos que fueron realizados con la etapa de activación. Eso implica que el proceso puede iniciarse bajo condiciones de la configuración TZFBR+MB, sin que se le penalice en términos de actividad o estabilidad.

5.3.4 Formación de coque

La Figura 5.15 presenta los datos de concentración de coque en función del tiempo obtenidos mediante simulación a diferentes condiciones de operación para la etapa 1 y 2.

En la *etapa 1* se observa que las concentraciones de coque disminuyen conforme aumenta la temperatura de reacción, tal cual se observó en los resultados obtenidos en la configuración RLFC, además estos resultados concuerdan con la tendencia indicada por el equilibrio termodinámico (Anexo 3).

En la *etapa 2* se observa el efecto de las membranas. Como ya se discutió anteriormente, a 475 °C en el RLFDZ con la presencia de las membranas se promueve la gasificación de coque. A partir de 500 °C se observa que la formación de coque disminuye conforme se incrementa la temperatura de reacción, teniendo la menor concentración de coque a 575 °C.

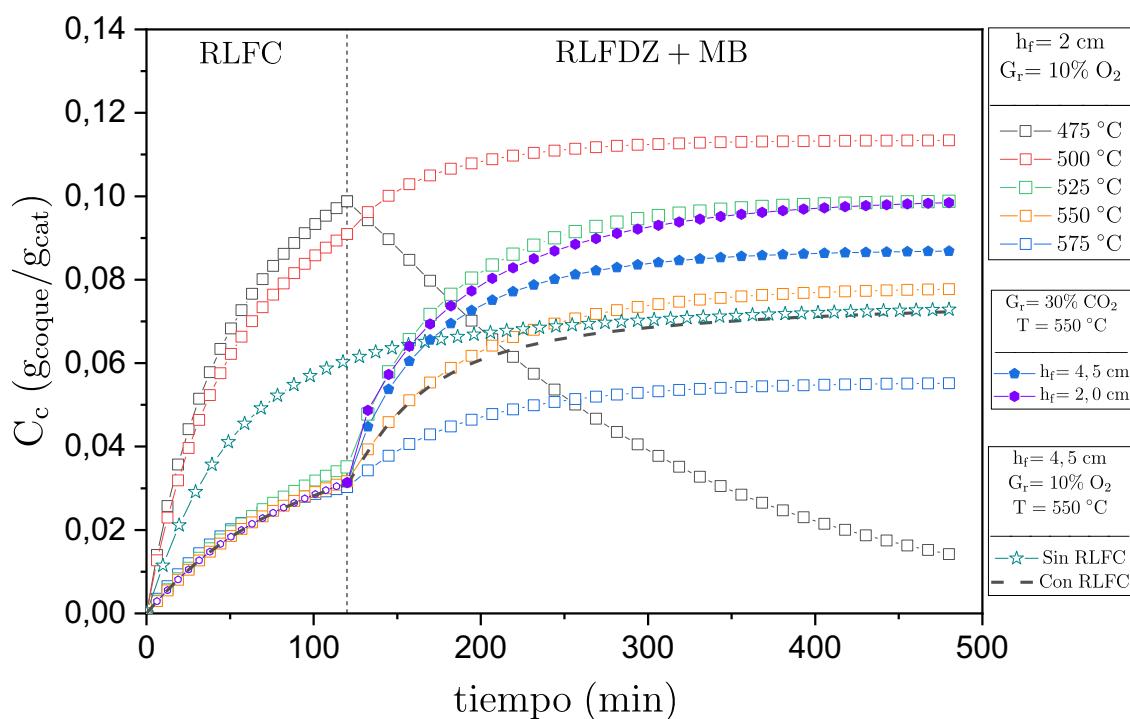


Figura 5.15 Predicciones del modelo para la concentración de coque en función del tiempo de reacción a diferentes condiciones de operación.

El porcentaje y naturaleza del gas regenerante también determina la cantidad de coque presente al final de la reacción. Así pues, los experimentos realizados con un 10% de O₂ en la corriente de regeneración presentaron concentraciones de coque

alrededor de 0,07 ($\text{g}_{\text{coque}}/\text{g}_{\text{cat}}$) tras 8 horas de reacción y a 550 °C, mientras que los experimentos realizados con un 30% de CO₂ presentaron concentraciones de coque cerca de 0,1 ($\text{g}_{\text{coque}}/\text{g}_{\text{cat}}$).

La etapa de activación de las membranas no tiene mayor influencia en la formación de coque, ya que los escenarios de simulación propuestos con y sin esta etapa, presentan concentraciones de coque similares al final de la reacción. En el experimento realizado sin la etapa de activación (*etapa 1*) se puede observar que las membranas promueven la formación de coque, es decir presenta una mayor concentración de coque en comparación con la concentración obtenida sin membranas a una misma temperatura de reacción. Esto se puede explicar por aumento de la descomposición de CH₄ (r.5) al retirar H₂.

También cabe mencionar que al aumentar la altura de la zona de regeneración se presenta una disminución en la concentración final de coque, siendo esta disminución más relevante en la regeneración con CO₂ que con O₂. Esto se debe a que la reacción de regeneración por combustión se da casi en su totalidad en los primeros centímetros de la zona de regeneración, por lo tanto, llegará un punto en el cual al aumentar la altura de la zona de regeneración ya no tendría efecto alguno.

5.3.5 Comparación de resultados

En la Figura 5.16 se presenta una comparación entre los datos promedio obtenidos en todos los experimentos realizados en RLFDZ+MB para el proceso DRM.

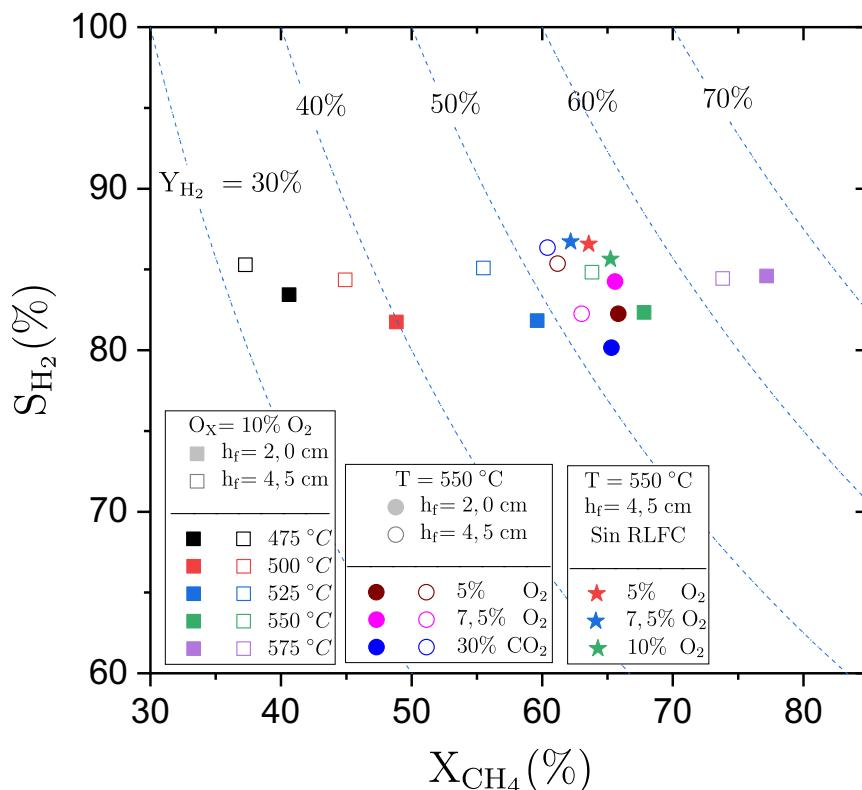


Figura 5.16 Comparación de los resultados experimentales a diferentes condiciones de operación en RLFDZ+MB. Selectividad a H₂ vs conversión de CH₄ con isolíneas de rendimiento a H₂.

Los mejores resultados en conversión y rendimiento se obtuvieron a la mayor temperatura (575 °C). Los factores que también influyen en los resultados del proceso están relacionados con el porcentaje y naturaleza del gas regenerante (O_2/CO_2), la altura de la zona de regeneración (h_f) y también la operación del proceso con o sin la etapa de activación de las membranas (*etapa I*).

En cuanto al gas regenerante, los mejores resultados de conversión y rendimiento se obtienen cuando se trabaja con corrientes diluidas (10% de la alimentación) de O_2 . El CO_2 también demostró ser un buen agente regenerante presentando valores de conversión y rendimiento similares a los obtenidos con O_2 , sin embargo, se necesita de un mayor porcentaje de CO_2 (30% de la alimentación) en la corriente de regeneración para alcanzar los niveles de regeneración que proporciona el uso de O_2 .

Otro factor importante es la altura de la zona de regeneración (h_f); el incremento de este valor conlleva la disminución de catalizador en la zona de reacción y, por ende, menor conversión y rendimiento. Los mejores resultados de conversión se obtuvieron con un valor h_f de 2 cm, mientras que, cuando se trabajó con un valor h_f de 4,5 cm el proceso presentó mejor estabilidad.

Por último, se puede considerar que la etapa de activación de las membranas tiene poca influencia sobre el proceso, ya que los experimentos realizados sin esta etapa, comparados con los experimentos que se realizaron con dicha etapa, presentan valores de conversión de CH_4 cercanos, valores de rendimiento a H_2 similares y una mejora en la selectividad a H_2 .

5.4 Optimización del proceso

A lo largo de este capítulo se ha realizado un análisis de los datos experimentales del proceso DRM obtenidos a diferentes condiciones de operación en las tres configuraciones de reacción estudiadas (RLFC, RLFDZ y RLFDZ+MB). Además, los datos experimentales se utilizaron para comprobar la fiabilidad de las simulaciones. Se pudo observar que para las tres configuraciones de reacción el modelo fluidodinámico de tres fases junto con los modelos cinéticos y el modelo de flujo de H_2 a través de la membrana describen de manera favorable las tendencias experimentales encontradas en el proceso DRM. Por lo tanto, los datos obtenidos mediante estos modelos se pueden considerar una representación aceptable del proceso DRM en reactores de lecho fluidizado.

Mediante la simulación del proceso se puede determinar las mejores condiciones de operación y la mejor configuración de reacción, sin embargo, será necesario tener en cuenta los siguientes aspectos.

La configuración RLFDZ+MB no solo es capaz de mantener la estabilidad del proceso, sino que, además, por efecto de la retirada del hidrógeno a través de las membranas permeoselectivas, el equilibrio de reacción se desplaza hacia la formación de hidrógeno aumentando el rendimiento del proceso. Si bien es conocido que la presencia de hidrógeno inhibe parcialmente la formación de coque [168], la retirada

selectiva de H_2 no representa un problema para el funcionamiento de RLFDZ+MB debido a su capacidad para regenerar el catalizador in-situ ajustando el porcentaje de gas oxidante a introducir (O_2/CO_2). El desplazamiento del equilibrio provocado en RLFDZ+MB se puede traducir en un incremento del rendimiento a H_2 con respecto a RLFC de hasta un 200% o superior dependiendo de la temperatura de reacción.

Los mejores datos de conversión de CH_4 , así como de rendimiento y selectividad a H_2 se obtienen con la configuración RLFDZ+MB, además en esta configuración, conforme se incrementa el valor de la temperatura de reacción presenta mejores valores de conversión y rendimiento mientras que la selectividad tiene valores similares para todas las temperaturas. Los valores de conversión de CH_4 , rendimiento y selectividad a H_2 en la configuración RLFDZ son ligeramente superiores a los obtenidos con la configuración RLFC, además, la configuración RLFDZ presenta mejores resultados en cuanto a estabilidad del proceso debido a la eliminación del coque en la zona de regeneración.

Si bien el proceso DRM presenta mejores resultados de conversión y rendimiento conforme se incrementa la temperatura, la configuración RLFDZ+MB no puede operar más allá de los 600 °C debido al deterioro que pueden sufrir las membranas de Pd – Ag a altas temperaturas. Por lo tanto, para estar del lado de la seguridad en cuanto a la integridad de las membranas, el mejor rango de temperatura de operación es entre 500 y 550 °C, siendo este un factor importante a tomar en cuenta a la hora de diseñar el proceso.

Como se mencionó en el capítulo de introducción, la importancia del proceso DRM radica en el uso de biogás como materia prima para la obtención de gas de síntesis o H_2 de alta pureza, dependiendo de la configuración de reacción con la cual se trabaje.

El gas de síntesis producido a partir del biogás (proveniente de la biomasa) se caracteriza principalmente por una relación molar H_2/CO en el rango de 0,8 – 1,5 [169], diferente de los valores tradicionales (~2) obtenidos a partir de otras fuentes de carbono (hulla, carbón, nafta, etc.) y otros procesos de reacción (SRM). Si se tiene como objetivo la obtención de gas de síntesis ($H_2 + CO$) el cual para ser utilizado de forma directa en el proceso Fischer–Tropsch necesita disponer de una relación molar H_2/CO alrededor de uno (~1), las configuraciones RLFC y RLFDZ son las más adecuadas debido a que presentan valores alrededor de 0,8. Además, la configuración RLFDZ presenta las ventajas de alcanzar un proceso estable con el tiempo debido a la regeneración del catalizador in-situ y la oportunidad de modificar el porcentaje y naturaleza de gas regenerante, con lo cual se puede modificar el valor de la relación molar H_2/CO a un valor deseado. Por otro lado, la configuración RLFDZ+MB incrementa notablemente la relación molar H_2/CO , obteniéndose valores que están muy por encima de los alcanzados con las otras dos configuraciones, además, está la particularidad de obtener una corriente de H_2 permeado de alta pureza.

La Figura 5.17 presenta la optimización del proceso DRM mediante simulación para las tres configuraciones de reacción estudiadas (RLFC, RLFDZ y RLFDZ+MB).

Con el fin de obtener los mejores valores en cuanto a conversión y rendimiento se propone una temperatura de operación de 550 °C, una altura de la zona de regeneración (h_f) de 4,5 cm y O₂ como agente regenerante. Para el caso de la configuración RLFDZ con el 10% de O₂ en la corriente de regeneración se alcanzó condiciones estables de operación con una concentración de coque final alrededor del 0.02 (g_{coque}/g_{cat}).

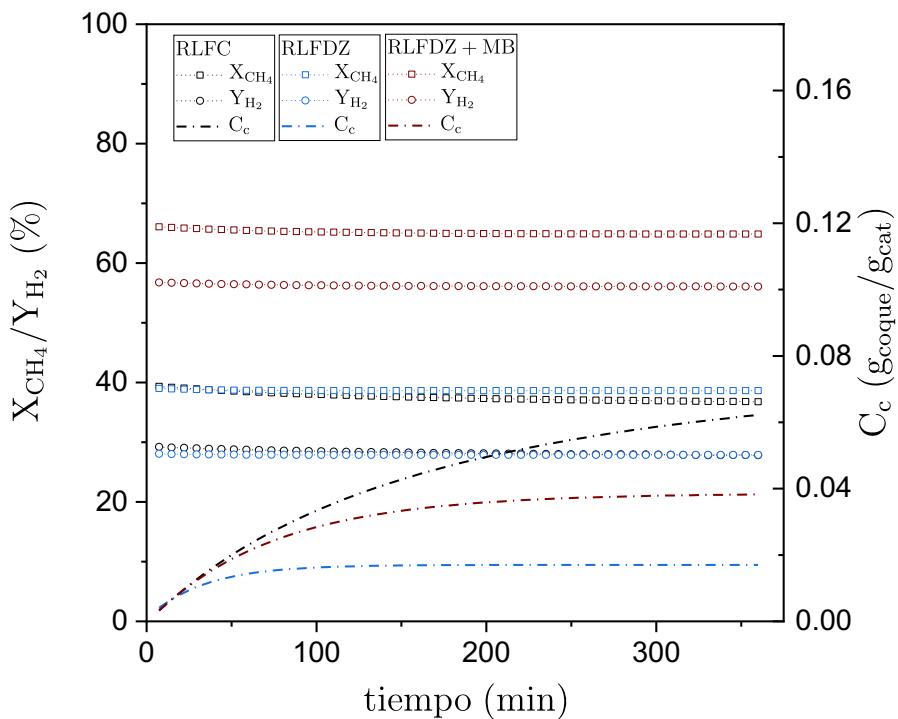


Figura 5.17 Optimización del proceso DRM mediante simulación en las 3 configuraciones de reacción (RLFC) (RLFDZ) (RLFDZ+MB). T = 550 °C, W = 30 g, u_r = 3 Q = 235.5 mL min⁻¹, h_f = 4,5 cm, O_x = O₂ 10% (RLFDZ) 15% (RLFDZ+MB), CH₄:CO₂=1:1.

Para la configuración RLFDZ+MB, al existir mayor formación de coque se proponer trabajar con un 15% de O₂ en la corriente de regeneración, obteniendo así condiciones estables de operación con muy poca desactivación de catalizador y una concentración final de coque alrededor de 0,04 (g_{coque}/g_{cat}).

Capítulo VI

6 Resumen y Conclusiones

6.1 Resumen

6.2 Conclusiones

6 Resumen y conclusiones

6.1 Resumen

El concepto de reactor fluidizado de dos zonas (oxidación/regeneración y reducción/desactivación) surgió hace más de dos décadas en el Grupo CREG del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) y se viene desarrollando por parte de los miembros del mismo en la línea de investigación de Ingeniería de Reactores. Dentro de esta línea, se estudia la viabilidad de la aplicación de los reactores de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) y de los reactores de lecho fluidizado de dos zonas + membrana (RLFDZ+MB) para distintas reacciones de catálisis heterogénea.

En el presente trabajo se ha estudiado el proceso de producción de gas de síntesis y la obtención de hidrógeno de alta pureza, mediante reformado seco de metano (DRM), para su aplicación como vector energético alternativo a los combustibles fósiles tradicionales, utilizando, para ello, reactores avanzados de lecho fluidizado. Asimismo, se han comparado tres configuraciones de reacción: RLFC, RLFDZ y RLFDZ+MB.

El principal problema que presenta el proceso DRM es la desactivación del catalizador por formación de coque. Además del tradicional reactor de lecho fijo, la reacción puede llevarse también a cabo en un reactor de lecho fluidizado con varias alternativas: 1) la configuración RLFC que consiste en un reactor de lecho fluidizado convencional, en la cual no se alcanza un proceso continuo debido a la pérdida de actividad del catalizador; 2) la configuración RLFDZ que consiste en un reactor de lecho fluidizado en donde se introduce gas regenerante en la parte inferior del reactor, mientras que el hidrocarburo se alimenta en un punto intermedio del lecho. De esta manera se obtienen dos zonas de reacción, una de las cuales se emplea para la reacción deseada y la otra para regenerar el catalizador y, 3) la configuración RLFDZ+MB que consiste de igual manera en un reactor de lecho fluidizado con dos zonas de reacción, además de la incorporación de una membrana de Pd – Ag que extrae de forma selectiva hidrógeno del lecho de reacción.

Para el proceso DRM, la configuración RLFDZ permite trabajar con un proceso continuo debido a la regeneración del catalizador en la zona baja del reactor, para lo cual debe existir un equilibrio entre la formación y consumo de coque. Por otro lado, la configuración RLFDZ+MB además de un proceso continuo presenta un incremento en el rendimiento a los productos, debido a la extracción selectiva del hidrógeno mediante las membranas.

Para llevar a cabo las reacciones del proceso estudiado en esta memoria se sintetizó el catalizador 5%Ni – 10%Ce/ Al_2O_3 , mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Además, el catalizador sintetizado se caracterizó empleando diversas técnicas: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), determinación de la superficie específica (BET), análisis por fluorescencia y análisis termogravimétrico (TGA).

Para lograr una mejor comprensión de las reacciones del proceso DRM, se realizó un estudio cinético detallado. Se determinaron los modelos cinéticos correspondientes a la reacción principal, las reacciones secundarias, la desactivación del catalizador por formación de coque, la combustión (con O_2) y gasificación (con CO_2) del coque. Asimismo, se determinó la relación existente entre la actividad del catalizador y la concentración de coque. El estudio cinético se llevó a cabo sometiendo al catalizador a distintas atmósferas de reacción en un reactor convencional de lecho fijo. Además, para la configuración RLFDZ+MB también se determinó el modelo de flujo de hidrógeno a través de la membrana.

En cada configuración de reacción se estudió el efecto que las distintas variables de operación (temperatura, tiempo espacial, altura de la zona de regeneración, porcentaje y naturaleza del agente regenerante, ...) tienen sobre el rendimiento del proceso.

Finalmente, se aplicó un modelo fluidodinámico de tres fases que, junto con los modelos cinéticos y el modelo de flujo de hidrógeno a través de la membrana, conforman un modelo global que ha sido capaz de simular los resultados experimentales y que puede ser aplicado en posteriores escalados y optimizaciones.

6.2 Conclusiones

Los resultados obtenidos a lo largo del presente trabajo han dado lugar a una serie conclusiones que se han expuesto con detalle en cada uno de los capítulos, de manera que a continuación se presentan solamente las de carácter más general:

a) En cuanto al modelado cinético

- Los modelos mecanísticos de tipo Langmuir-Hinshelwood – Hougen-Watson que consideran la participación de dos centros activos en la etapa controlante de la velocidad de reacción, son los que mejor describen la reacción principal y las reacciones secundarias del proceso de reformado seco de metano.
- La desactivación del catalizador por formación de coque corresponde con un modelo de desactivación con actividad residual.
- Experimentalmente, se determinó la existencia de dos tipos de coque (amorfo y grafítico) y se obtuvo una relación de tipo potencial entre la actividad del catalizador y la concentración total de coque.
- Para la combustión del coque se obtuvo un modelo que combina el mecanismo de reacción controlada por la difusión para el coque amorfo y un mecanismo controlado por la reacción química ($n=3$) para el coque grafítico.
- Para la gasificación del coque con CO_2 se obtuvo un modelo de reacción controlada por la difusión tanto para el coque amorfo como para el coque grafítico.

b) Sobre el catalizador utilizado

- El catalizador empleado posee propiedades adecuadas para la fluidización y la circulación del sólido, así como una buena resistencia mecánica a la atrición, en el rango de tamaño estudiado (106 – 180 μm).
- Tras un periodo de envejecimiento (ciclos de reacción – regeneración) el catalizador presentó repetitividad de resultados y no presentó sinterización.
- Se observó mediante análisis SEM y TEM la formación neta de coque sobre el catalizador al trabajar en la configuración RLFC.

c) Sobre el método numérico

- La solución de las ecuaciones de los modelos matemáticos propuestos para las tres configuraciones de reacción, implicaron la integración de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias y parciales (ODE / PDE). Para los modelos PDE, se ha utilizado el método de líneas (MOL), el cual es un procedimiento numérico bien establecido en el que las derivadas parciales espaciales se aproximan algebraicamente por diferencias finitas. Las ecuaciones diferenciales resultantes sólo tienen una variable independiente restante, el tiempo. Por lo tanto, la aproximación MOL reemplaza un sistema PDE con un sistema ODE de valor inicial. Este sistema ODE se integró utilizando una rutina estándar de MatLab® (ode15s).

d) Sobre los modelos propuestos

- El modelo fluidodinámico de tres fases, junto con el modelo de reacción descrito por las cinéticas obtenidas y el modelo de flujo de hidrógeno a través de las membranas, describen convenientemente las tendencias experimentales encontradas para el proceso de reformado seco de metano en las tres configuraciones de reacción (RLFC, RLFDZ y RLFDZ+MB). Por lo tanto, se considera que los modelos propuestos son una representación aceptable del sistema físico estudiado.

e) Sobre la configuración de reacción

- La configuración RLFC presentó valores de conversión y rendimiento superiores a los encontrados en bibliografía para el proceso DRM con catalizadores a base de níquel. Sin embargo, no es posible operar el proceso en continuo debido a la pérdida de actividad del catalizador por formación de coque.
- La configuración RLFDZ presentó valores de conversión y rendimiento similares a la configuración anterior, pero con la particularidad de que el proceso se puede operar en continuo debido a la regeneración del catalizador *in situ*. La regeneración del catalizador tanto con O_2 como con CO_2 es viable, siendo más efectiva la regeneración con O_2 , mientras que la regeneración con CO_2 necesita de altos porcentajes de alimentación para alcanzar la misma efectividad de regeneración que el O_2 .
- La configuración RLFDZ+MB presentó valores de conversión y rendimiento muy por encima de las dos configuraciones anteriores. En este caso, la extracción selectiva del hidrógeno mediante las membranas promueve la

formación de coque, teniendo un cierto grado de desactivación del catalizador, sin embargo, los datos de simulación indican que operando con un 10% de O₂ en la corriente de gas regenerante se puede alcanzar un proceso estable y por lo tanto operar en continuo.

- La configuración RLFDZ es la más adecuada para la obtención del gas de síntesis con baja relación H₂/CO, debido a que presentan valores de relación molar H₂/CO de alrededor de 0,8 y permite alcanzar un proceso estable con el tiempo debido a la regeneración del catalizador *in situ*.
- En la configuración RLFDZ+MB se obtiene una corriente de H₂ permeado de alta pureza y de igual manera un proceso estable debido a la regeneración del catalizador en la zona baja del reactor.
- Las condiciones de operación (temperatura, velocidad relativa del gas, agente regenerante, altura de la zona de regeneración, ...) juegan un papel fundamental en la optimización del proceso DRM. Por ello, se han investigado las condiciones óptimas para un reactor del tipo usado en los experimentos de laboratorio, deduciendo que los mejores resultados en conversión y rendimiento se obtienen cuando se opera con una temperatura de 550 °C, una velocidad relativa de gas (u_r) de 3, relaciones equimolares de alimentación (CH₄:CO₂ = 1:1), una altura de la zona de regeneración (h_r) de 4,5 cm y O₂ como agente regenerante con porcentajes no menores del 10% del caudal total.

Capítulo VII

7 Referencias

7 Referencias

- [1] W.J. Jang, J.O. Shim, H.M. Kim, S.Y. Yoo, H.S. Roh, A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties, *Catal. Today.* 324 (2019) 15–26. doi:10.1016/j.cattod.2018.07.032.
- [2] Y. Gao, J. Jiang, Y. Meng, F. Yan, A. Aihemaiti, A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming, *Energy Convers. Manag.* 171 (2018) 133–155. doi:10.1016/j.enconman.2018.05.083.
- [3] B. Abdullah, N.A. Abd Ghani, D.V.N. Vo, Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts, *J. Clean. Prod.* 162 (2017) 170–185. doi:10.1016/j.jclepro.2017.05.176.
- [4] Y. Wang, L. Yao, S. Wang, D. Mao, C. Hu, Low-temperature catalytic CO₂ dry reforming of methane on Ni-based catalysts: A review, *Fuel Process. Technol.* 169 (2018) 199–206. doi:10.1016/j.fuproc.2017.10.007.
- [5] O. Muraza, A. Galadima, A review on coke management during dry reforming of methane, *Int. J. Energy Res.* 39 (2015) 1196–1216. doi:10.1002/er.3295.
- [6] G. Zhang, J. Liu, Y. Xu, Y. Sun, A review of CH₄–CO₂ reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010–2017), *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 15030–15054. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.06.091.
- [7] N. Kumar, M. Shojaee, J.J. Spivey, Catalytic bi-reforming of methane: From greenhouse gases to syngas, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 9 (2015) 8–15. doi:10.1016/j.coche.2015.07.003.
- [8] D. Pakhare, J. Spivey, A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014). doi:10.1039/c3cs60395d.
- [9] R.G. Cong, D. Caro, M. Thomsen, Is it beneficial to use biogas in the Danish transport sector? – An environmental-economic analysis, *J. Clean. Prod.* 165 (2017) 1025–1035. doi:10.1016/j.jclepro.2017.07.183.
- [10] M.F. Othman, A. Adam, G. Najafi, R. Mamat, Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80 (2017) 694–709. doi:10.1016/j.rser.2017.05.140.
- [11] Q. Sun, H. Li, J. Yan, L. Liu, Z. Yu, X. Yu, Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51 (2015) 521–532. doi:10.1016/j.rser.2015.06.029.
- [12] R. Hakawati, B.M. Smyth, G. McCullough, F. De Rosa, D. Rooney, What is the most energy efficient route for biogas utilization: Heat, electricity or transport?, *Appl. Energy.* 206 (2017) 1076–1087. doi:10.1016/j.apenergy.2017.08.068.
- [13] J. Li, H. Huang, Huhetaoli, Y. Osaka, Y. Bai, N. Kobayashi, Y. Chen, Combustion and heat release characteristics of biogas under hydrogen-And oxygen-enriched condition, *Energies.* 10 (2017) 1–11. doi:10.3390/en10081200.
- [14] V.R. Surisetty, A.K. Dalai, J. Kozinski, Alcohols as alternative fuels: An overview, *Appl. Catal. A Gen.* 404 (2011) 1–11. doi:10.1016/j.apcata.2011.07.021.

- [15] W.M. Budzianowski, A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 54 (2016) 1148–1171. doi:10.1016/j.rser.2015.10.054.
- [16] V.L. Sushkevich, D. Palagin, M. Ranocchiari, J.A. Van Bokhoven, Synthesis of Methanol, 527 (2017) 523–527.
- [17] J. Shan, M. Li, L.F. Allard, S. Lee, M. Flytzani-Stephanopoulos, Mild oxidation of methane to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts, *Nature*. 551 (2017) 605–608. doi:10.1038/nature24640.
- [18] V.R. Choudhary, B.S. Uphade, A.S. Mamman, Simultaneous steam and CO₂reforming of methane to syngas over NiO/MgO/SA-5205 in presence and absence of oxygen, *Appl. Catal. A Gen.* 168 (1998) 33–46. doi:10.1016/S0926-860X(97)00331-1.
- [19] L. Yang, X. Ge, C. Wan, F. Yu, Y. Li, Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 40 (2014) 1133–1152. doi:10.1016/j.rser.2014.08.008.
- [20] Y.J.O. Asencios, E.M. Assaf, Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO-MgO-ZrO₂ catalyst: Effect of nickel content, *Fuel Process. Technol.* 106 (2013) 247–252. doi:10.1016/j.fuproc.2012.08.004.
- [21] V. Palma, A. Ricca, E. Meloni, M. Martino, M. Miccio, P. Ciambelli, Experimental and numerical investigations on structured catalysts for methane steam reforming intensification, *J. Clean. Prod.* 111 (2016) 217–230. doi:10.1016/j.jclepro.2015.09.004.
- [22] J. Fan, L. Zhu, P. Jiang, L. Li, H. Liu, Comparative exergy analysis of chemical looping combustion thermally coupled and conventional steam methane reforming for hydrogen production, *J. Clean. Prod.* 131 (2016) 247–258. doi:10.1016/j.jclepro.2016.05.040.
- [23] P. Gangadharan, K.C. Kanchi, H.H. Lou, Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane, *Chem. Eng. Res. Des.* (2012). doi:10.1016/j.cherd.2012.04.008.
- [24] S.T. Oyama, P. Hacarlioglu, Y. Gu, D. Lee, Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2012). doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.149.
- [25] M.A. Nieve, M.M. Villaverde, A. Monzón, T.F. Garetto, A.J. Marchi, Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts, *Chem. Eng. J.* 235 (2014) 158–166. doi:10.1016/j.cej.2013.09.030.
- [26] L.S. Carvalho, A.R. Martins, P. Reyes, M. Oportus, A. Albonoz, V. Vicentini, M. do C. Rangel, Preparation and characterization of Ru/MgO-Al₂O₃ catalysts for methane steam reforming, *Catal. Today.* 142 (2009) 52–60. doi:10.1016/j.cattod.2009.01.010.
- [27] A.S. Larimi, S.M. Alavi, Ceria-Zirconia supported Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas, *Fuel.* 102 (2012) 366–371. doi:10.1016/j.fuel.2012.06.050.
- [28] E. Ruckenstein, Y.H. Hu, Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 183 (1999) 85–92. doi:10.1016/S0926-

860X(99)00047-2.

- [29] K. Selvarajah, N.H.H. Phuc, B. Abdullah, F. Alenazey, D.V.N. Vo, Syngas production from methane dry reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst, *Res. Chem. Intermed.* 42 (2016) 269–288. doi:10.1007/s11164-015-2395-5.
- [30] D. San-José-Alonso, J. Juan-Juan, M.J. Illán-Gómez, M.C. Román-Martínez, Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane, *Appl. Catal. A Gen.* 371 (2009) 54–59. doi:10.1016/j.apcata.2009.09.026.
- [31] T. Wurzel, S. Malcus, L. Mleczko, Reaction engineering investigations of CO₂ reforming in a fluidized-bed reactor, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 3955–3966. doi:10.1016/S0009-2509(99)00444-3.
- [32] J. Xu, W. Zhou, Z. Li, J. Wang, J. Ma, Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 6646–6654. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.06.038.
- [33] P. Ugarte, P. Durán, J. Lasobras, J. Soler, M. Menéndez, J. Herguido, Dry reforming of biogas in fluidized bed: Process intensification, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2017) 1–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.12.124.
- [34] P. Durán, A. Sanz-Martínez, J. Soler, M. Menéndez, J. Herguido, Pure hydrogen from biogas: Intensified methane dry reforming in a two-zone fluidized bed reactor using permselective membranes, *Chem. Eng. J.* 370 (2019) 772–781. doi:10.1016/J.CEJ.2019.03.199.
- [35] L. Paturzo, F. Gallucci, A. Basile, G. Vitulli, P. Pertici, An Ru-based catalytic membrane reactor for dry reforming of methane—its catalytic performance compared with tubular packed bed reactors, *Catal. Today.* (2003). doi:10.1016/S0920-5861(03)00202-5.
- [36] Y. Kathiraser, U. Oemar, E.T. Saw, Z. Li, S. Kawi, Kinetic and mechanistic aspects for CO₂ reforming of methane over Ni based catalysts, *Chem. Eng. J.* 278 (2015) 62–78. doi:10.1016/j.cej.2014.11.143.
- [37] J.R. Rostrup-Nielsen, Industrial relevance of coking, *Catal. Today.* 37 (1997) 225–232. doi:10.1016/S0920-5861(97)00016-3.
- [38] S. Wang, G.Q. Lu, G.J. Millar, Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art, *Energy and Fuels.* 10 (1996) 896–904. doi:10.1021/ef950227t.
- [39] M. Usman, W.M.A. Wan Daud, H.F. Abbas, Dry reforming of methane: Influence of process parameters - A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 45 (2015) 710–744. doi:10.1016/j.rser.2015.02.026.
- [40] J. Niu, X. Du, J. Ran, R. Wang, Dry (CO₂) reforming of methane over Pt catalysts studied by DFT and kinetic modeling, *Appl. Surf. Sci.* 376 (2016) 79–90. doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.212.
- [41] J. Kehres, J.G. Jakobsen, J.W. Andreasen, J.B. Wagner, H. Liu, A. Molenbroek, J. Sehested, I. Chorkendorff, T. Vegge, Dynamical properties of a Ru/MgAl₂O₄ catalyst during reduction and dry methane reforming, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 21407–21415. doi:10.1021/jp3069656.
- [42] M. Muraleedharan Nair, S. Kaliaguine, Structured catalysts for dry reforming of methane, *New J. Chem.* 40 (2016) 4049–4060. doi:10.1039/c5nj03268g.

[43] F. Pompeo, N.N. Nichio, M.M.V.M. Souza, D. V. Cesar, O. a. Ferretti, M. Schmal, Study of Ni and Pt catalysts supported on α -Al₂O₃ and ZrO₂ applied in methane reforming with CO₂, *Appl. Catal. A Gen.* 316 (2007) 175–183. doi:10.1016/j.apcata.2006.09.007.

[44] X. Zhao, H. Li, J. Zhang, L. Shi, D. Zhang, Design and synthesis of NiCe@m-SiO₂ yolk-shell framework catalysts with improved coke- and sintering-resistance in dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 2447–2456. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.10.111.

[45] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, CO₂ reforming of CH₄, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 41 (1999) 1–42. doi:10.1081/CR-100101948.

[46] M.-S. Fan, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, Catalytic Technology for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas, *ChemCatChem.* 1 (2009) 192–208. doi:10.1002/cctc.200900025.

[47] N. Gokon, Y. Yamawaki, D. Nakazawa, T. Kodama, Kinetics of methane reforming over Ru/ γ -Al₂O₃ 3-catalyzed metallic foam at 650–900 °C for solar receiver-absorbers, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 203–215. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.09.042.

[48] T. El Solh, K. Jarosch, H. de Lasa, Catalytic dry reforming of methane in a CREC riser simulator kinetic modeling and model discrimination, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2507–2515. doi:10.1021/ie020749d.

[49] M.F. Mark, W.F. Maier, F. Mark, Reaction kinetics of the CO₂ reforming of methane, *Chem. Eng. Technol.* 20 (1997) 361–370. doi:10.1002/ceat.270200602.

[50] Ş. Özkara-Aydinoğlu, A. Erhan Aksoylu, A comparative study on the kinetics of carbon dioxide reforming of methane over Pt–Ni/Al₂O₃ catalyst: Effect of Pt/Ni Ratio, *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 542–549. doi:10.1016/j.cej.2012.11.034.

[51] S. Wang, G.Q. (Max) Lu, A Comprehensive Study on Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2615–2625. doi:10.1021/ie980489t.

[52] † Jason M. Ginsburg, ‡ Juliana Piña, § and Tarek El Solh, † Hugo I. de Lasa*, Coke Formation over a Nickel Catalyst under Methane Dry Reforming Conditions: Thermodynamic and Kinetic Models, (2005) 4846–4854. doi:10.1021/IE0496333.

[53] B. V. Ayodele, M.R. Khan, S.S. Lam, C.K. Cheng, Production of CO-rich hydrogen from methane dry reforming over lanthania-supported cobalt catalyst: Kinetic and mechanistic studies, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 4603–4615. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.01.091.

[54] Y. Benguerba, L. Dehimi, M. Virginie, C. Dumas, B. Ernst, Modelling of methane dry reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst in a fixed-bed catalytic reactor, *React. Kinet. Mech. Catal.* 114 (2015) 109–119. doi:10.1007/s11144-014-0772-5.

[55] J.T. Richardson, S.A. Paripatyadar, Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium, *Appl. Catal.* 61 (1990) 293–309. doi:10.1016/S0166-9834(00)82152-1.

[56] S. Wang, G.Q.M. Lu, Reaction kinetics and deactivation of Ni-based catalysts in CO₂ reforming of methane, *React. Eng. Pollut. Prev.* (2000) 75–84.

[57] T. Osaki, T. Horiuchi, K. Suzuki, T. Mori, Catalyst performance of MoS₂ and WS₂ for the CO₂-reforming of CH₄ Suppression of carbon deposition, *Appl. Catal. A Gen.* 155 (1997) 229–238. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00391-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00391-2).

[58] S.Y. Foo, K. Cheng, T.-H. Nguyen, A.A. Adesina, Kinetic study of methane CO₂ reforming on Co–Ni/Al₂O₃ and Ce–Co–Ni/Al₂O₃ catalysts & Catal. Today. 164 (2010) 221–226. doi:[10.1016/j.cattod.2010.10.092](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.092).

[59] M.M. Barroso Quiroga, A.E. Castro Luna, Kinetic Analysis of Rate Data for Dry Reforming of Methane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 5265–5270. doi:[10.1021/ie061645w](https://doi.org/10.1021/ie061645w).

[60] J. Herguido, M. Menéndez, J. Santamaría, On the use of fluidized bed catalytic reactors where reduction and oxidation zones are present simultaneously, *Catal. Today.* 100 (2005) 181–189. doi:[10.1016/j.cattod.2004.11.004](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.11.004).

[61] J. Herguido, M. Menéndez, Advances and trends in two-zone fluidized-bed reactors, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 17 (2017) 15–21. doi:[10.1016/j.coche.2017.05.002](https://doi.org/10.1016/j.coche.2017.05.002).

[62] R. Ramos, J. Herguido, M. Menéndez, J. Santamaría, Oxidation of hydrocarbons in an in situ redox fluidized bed reactor, *J. Catal.* 163 (1996) 218–221. doi:[10.1006/jcat.1996.0322](https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0322).

[63] J. Soler, J.M. López Nieto, J. Herguido, M. Menéndez, J. Santamaría, Oxidative Dehydrogenation of n-Butane in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 90–97. doi:[10.1021/ie980486g](https://doi.org/10.1021/ie980486g).

[64] O. Rubio, R. Mallada, J. Herguido, M. Menéndez, Experimental study on the oxidation of butane to maleic anhydride in a two-zone fluidized bed reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5181–5186. doi:[10.1021/ie020097t](https://doi.org/10.1021/ie020097t).

[65] S.H. Sookraj, D. Engelbrecht, Selective oxidation of light hydrocarbons over promoted vanadyl pyrophosphate, *Catal. Today.* 49 (1999) 161–169. doi:[10.1016/S0920-5861\(98\)00420-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00420-9).

[66] R. Mallada, M. Pedernera, M. Menéndez, J. Santamaría, Synthesis of maleic anhydride in an inert membrane reactor. Effect of reactor configuration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 620–625. doi:[10.1021/ie9905310](https://doi.org/10.1021/ie9905310).

[67] C. Callejas, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, J. Santamaría, Catalytic dehydrogenation of n-butane in a fluidized bed reactor with separate coking and regeneration zones, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2000) 2717–2722. doi:[10.1016/s0167-2991\(00\)80881-2](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(00)80881-2).

[68] J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez, A two-zone fluidized bed reactor for catalytic propane dehydrogenation, *Chem. Eng. J.* 106 (2005) 91–96. doi:[10.1016/j.cej.2004.11.005](https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.11.005).

[69] L. Pérez-Moreno, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, Stable hydrogen production by methane steam reforming in a two zone fluidized bed reactor: Experimental assessment, *J. Power Sources.* 243 (2013) 233–241. doi:[10.1016/j.jpowsour.2013.05.197](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.197).

[70] L. Pérez-Moreno, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, Stable hydrogen production by methane steam reforming in a two-zone fluidized-bed reactor:

Effect of the operating variables, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 7830–7838. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.04.122.

[71] L. Pérez-Moreno, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, Stable steam reforming of ethanol in a two-zone fluidized-bed reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 8840–8848. doi:10.1021/ie201968u.

[72] M.P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez, Catalytic purification of H₂-rich streams by CO-PROX over Pt-Co-Ce/γ-Al₂O₃ in fluidized bed reactors, *Catal. Today.* 157 (2010) 404–409. doi:10.1016/j.cattod.2010.01.051.

[73] M.P. Gimeno, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, Counteracting catalyst deactivation in methane aromatization with a two zone fluidized bed reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 996–1000. doi:10.1021/ie900682y.

[74] J.A. Medrano, I. Julián, F.R. García-García, K. Li, J. Herguido, M. Menéndez, Two-zone fluidized bed reactor (TZFBR) with palladium membrane for catalytic propane dehydrogenation: Experimental performance assessment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 3723–3731. doi:10.1021/ie303185p.

[75] M.P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez, Pt–Sn/MgAl₂O₄ as n - Butane Dehydrogenation Catalyst in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 6573–6578. doi:10.1021/ie900381p.

[76] M. Yus, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, Glycerol steam reforming with low steam/glycerol ratio in a two-zone fluidized bed reactor, *Catal. Today.* 299 (2018) 317–327. doi:10.1016/j.cattod.2017.08.040.

[77] A. Talebizadeh, Y. Mortazavi, A.A. Khodadadi, Comparative study of the two-zone fluidized-bed reactor and the fluidized-bed reactor for oxidative coupling of methane over Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 1319–1325. doi:10.1016/j.fuproc.2009.06.021.

[78] J. Rischard, C. Antinori, L. Maier, O. Deutschmann, Oxidative dehydrogenation of n-butane to butadiene with Mo-V-MgO catalysts in a two-zone fluidized bed reactor, *Appl. Catal. A Gen.* 511 (2016) 23–30. doi:10.1016/j.apcata.2015.11.026.

[79] J. Rischard, R. Franz, C. Antinori, O. Deutschmann, Oxidative dehydrogenation of butenes over Bi-Mo and Mo-V based catalysts in a two-zone fluidized bed reactor, *AIChE J.* 63 (2017) 43–50. doi:10.1002/aic.15368.

[80] S. Pariente, V. Belliere-Baca, S. Paul, N. Fatah, Process for obtaining acrolein by catalytic dehydration of glycerol or glycerin, 2016. <https://patents.google.com/patent/US9315440>.

[81] A. Roshanaei, S.M. Alavi, Using two-zone fluidized bed reactor in propane aromatization over Zn/HZSM-5 catalyst, *Fuel Process. Technol.* 176 (2018) 197–204. doi:10.1016/j.fuproc.2018.03.020.

[82] A.N. Hayhurst, R.F. Tucker, The combustion of carbon monoxide in a two-zone fluidized bed, *Combust. Flame.* 79 (1990) 175–189. doi:10.1016/0010-2180(90)90042-P.

[83] A.I. Stankiewicz, J.A. Moulijn, Process intensification: Transforming chemical engineering, *Chem. Eng. Prog.* 96 (2000) 22–33.

[84] A. Basile, Handbook of membrane reactors: Reactor types and industrial

applications, 2013. doi:10.1016/B978-1-84569-385-5.50021-0.

[85] A. Stankiewicz, Reactive separations for process intensification: An industrial perspective, *Chem. Eng. Process.* 42 (2003) 137–144. doi:10.1016/S0255-2701(02)00084-3.

[86] J.P. Collins, R.W. Schwartz, R. Sehgal, T.L. Ward, C.J. Brinker, G.P. Hagen, C.A. Udovich, Catalytic Dehydrogenation of Propane in Hydrogen Permselective Membrane Reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 4398–4405. doi:10.1021/ie960133m.

[87] C.S. Patil, M. van Sint Annaland, J.A.M. Kuipers, Fluidised bed membrane reactor for ultrapure hydrogen production via methane steam reforming: Experimental demonstration and model validation, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 2989–3007. doi:10.1016/j.ces.2007.02.022.

[88] M.P. Gimeno, Z.T. Wu, J. Soler, J. Herguido, K. Li, M. Menéndez, Combination of a Two-Zone Fluidized Bed Reactor with a Pd hollow fibre membrane for catalytic alkane dehydrogenation, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 298–303. doi:10.1016/j.cej.2009.06.037.

[89] J. Medrano, I. Julián, J. Herguido, M. Menéndez, Pd-Ag Membrane Coupled to a Two-Zone Fluidized Bed Reactor (TZFBR) for Propane Dehydrogenation on a Pt-Sn/MgAl₂O₄ Catalyst, (2013) 69–86. doi:10.3390/membranes3020069.

[90] A. Fouskas, M. Kollia, A. Kambolis, C. Papadopoulou, H. Matralis, Boron-modified Ni/Al₂O₃ catalysts for reduced carbon deposition during dry reforming of methane, *Appl. Catal. A Gen.* 474 (2014) 125–134. doi:10.1016/j.apcata.2013.08.016.

[91] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat, Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO₂ doped Ni/Al₂O₃: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation, *Chem. Eng. J.* 112 (2005) 13–22. doi:10.1016/j.cej.2005.06.003.

[92] Y. Benguerba, L. Dehimi, M. Virginie, C. Dumas, B. Ernst, Modelling of methane dry reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst in a fixed-bed catalytic reactor, *React. Kinet. Mech. Catal.* 114 (2015) 109–119. doi:10.1007/s11144-014-0772-5.

[93] J.W. Snoeck, G.F. Froment, M. Fowles, Steam/CO₂ reforming of methane. Carbon filament formation by the Boudouard reaction and gasification by CO₂, by H₂, and by steam: Kinetic study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4252–4265. doi:10.1021/ie010666h.

[94] R.Y. Chein, W.H. Hsu, C.T. Yu, Parametric study of catalytic dry reforming of methane for syngas production at elevated pressures, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 14485–14500. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.04.110.

[95] A. Monzón, E. Romeo, A. Borgna, Relationship between the kinetic parameters of different catalyst deactivation models, *Chem. Eng. J.* 94 (2003) 19–28. doi:10.1016/S1385-8947(03)00002-0.

[96] J. Corella, J. Adanez, A. Monzón, Some Intrinsic Kinetic Equations and Deactivation Mechanisms Leading to Deactivation Curves with a Residual Activity, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 375–381. doi:10.1021/ie00075a002.

[97] J.-W. Snoeck, G.F. Froment, M. Fowles, Kinetic Study of the Carbon Filament

Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst, *J. Catal.* 169 (1997) 250–262. doi:10.1006/jcat.1997.1635.

[98] K. Świrk, M.E. Gálvez, M. Motak, T. Grzybek, M. Rønning, P. Da Costa, Syngas production from dry methane reforming over yttrium-promoted nickel-KIT-6 catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2018) 1–13. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.164.

[99] J. Corella, J.M. Asúa, Kinetic Equations of Mechanistic Type with Nonseparable Variables for Catalyst Deactivation by Coke. Models and Data Analysis Methods, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21 (1982) 55–61. doi:10.1021/i200016a011.

[100] M. Yus, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, Glycerol steam reforming with low steam/glycerol ratio in a two-zone fluidized bed reactor, *Catal. Today.* 299 (2018) 317–327. doi:10.1016/j.cattod.2017.08.040.

[101] D. Chen, R. L??deng, A. Anundsk??s, O. Olsvik, A. Holmen, Deactivation during carbon dioxide reforming of methane over Ni catalyst: Microkinetic analysis, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1371–1379. doi:10.1016/S0009-2509(00)00360-2.

[102] M.D.P. Sørensen, The establishment of a coke-burn kinetic model for zeolite catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 168 (2017) 465–479. doi:10.1016/j.ces.2017.05.014.

[103] S.A. Theofanidis, R. Batchu, V. V. Galvita, H. Poelman, G.B. Marin, Carbon gasification from Fe-Ni catalysts after methane dry reforming, *Appl. Catal. B Environ.* 185 (2016) 42–55. doi:10.1016/j.apcatab.2015.12.006.

[104] J.L. Figueiredo, Figueiredo1986 - Gasification of carbon deposits on catalysts and metal surfaces.pdf, *Fuel.* 65 (1986) 1377–1382. doi:10.1016/0016-2361(86)90108-0.

[105] F.S. Alenazey, C. Dave, S.S.E.H. El-Nashaie, A. Susu, A.A. Adesina, Simultaneous coke reduction with improved syngas production during propane steam reforming using forced co2 cycling, *Chem. Prod. Process Model.* 4 (2009). doi:10.2202/1934-2659.1382.

[106] F.S. Alenazey, Utilizing carbon dioxide as a regenerative agent in methane dry reforming to improve hydrogen production and catalyst activity and longevity, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 18632–18641. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.02.148.

[107] B. Rego de Vasconcelos, D. Pham Minh, P. Sharrock, A. Nzihou, Regeneration study of Ni/hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming, *Catal. Today.* 310 (2018) 107–115. doi:10.1016/j.cattod.2017.05.092.

[108] M. Argyle, C. Bartholomew, Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review, *Catalysts.* 5 (2015) 145–269. doi:10.3390/catal5010145.

[109] S.Y. Foo, C.K. Cheng, T.H. Nguyen, E.M. Kennedy, B.Z. Dlugogorski, A.A. Adesina, Carbon deposition and gasification kinetics of used lanthanide-promoted Co-Ni/Al₂O₃catalysts from CH4dry reforming, *Catal. Commun.* 26 (2012) 183–188. doi:10.1016/j.catcom.2012.06.003.

[110] L. Bednarczuk, P. Ram??rez de la Piscina, N. Homs, H₂-production from CO₂-assisted ethanol steam reforming: The regeneration of Ni-based catalysts, *Int. J.*

Hydrogen Energy. 0 (2014) 2–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.01.061.

[111] C. Wang, N. Sun, W. Wei, Y. Zhao, Carbon intermediates during CO₂reforming of methane over Ni[sbnd]CaO[sbnd]ZrO₂catalysts: A temperature-programmed surface reaction study, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 19014–19024. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.128.

[112] J. van Doorn, R.C.S. Verheul, L. Singoredjo, J.A. Moulijn, Characterization of carbon deposits on alumina supported cobalt and nickel by temperature programmed gasification with O₂, CO₂ and H₂, *Fuel.* 65 (1986) 1383–1387. doi:10.1016/0016-2361(86)90109-2.

[113] F. Alenazey, C.G. Cooper, C.B. Dave, S.S.E.H. Elnashaie, A.A. Susu, A.A. Adesina, Coke removal from deactivated Co-Ni steam reforming catalyst using different gasifying agents: An analysis of the gas-solid reaction kinetics, *Catal. Commun.* 10 (2009) 406–411. doi:10.1016/j.catcom.2008.10.010.

[114] S. Luo, S. He, X. Li, J. Li, W. Bi, C. Sun, Combustion kinetics of the coke on deactivated dehydrogenation catalysts, *Fuel Process. Technol.* 129 (2015) 156–161. doi:10.1016/j.fuproc.2014.09.002.

[115] N. Zhu, Y.Y. Liu, Y. Wang, F.Q. Chen, X.L. Zhan, Kinetic models for the coke combustion on deactivated ZSM-5/MOR derived from n-heptane cracking, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 89–93. doi:10.1021/ie900855y.

[116] C. Le Minh, C. Li, T.C. Brown, Kinetics of coke combustion during temperature-programmed oxidation of deactivated cracking catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 111 (1997) 383–390. doi:10.1016/S0167-2991(97)80178-4.

[117] R. Ahmed, C.M. Sinnathamb, D. Subbarao, Kinetics of De-coking of Spent Reforming Catalyst, *J. Appl. Sci.* 11 (2011) 1225–1230. doi:10.3923/jas.2011.1225.1230.

[118] B. Sánchez, M.S. Gross, B.O. Dalla Costa, C.A. Querini, Coke analysis by temperature-programmed oxidation: Morphology characterization, *Appl. Catal. A Gen.* 364 (2009) 35–41. doi:10.1016/j.apcata.2009.05.018.

[119] A.G. Gayubo, J.M. Arandes, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, Calculation of the kinetics of catalyst regeneration by burning coke following a temperature ramp, *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 54 (1994) 35–40. doi:10.1016/0923-0467(93)02802-4.

[120] G. Tian, G. Wang, C. Xu, J. Gao, Gasification of the coke on spent-residue-pretreating catalysts with steam and steam-O₂ mixtures, *Energy and Fuels.* 28 (2014) 1372–1379. doi:10.1021/ef402045d.

[121] C. Li, C. Le Minh, T.C. Brown, Kinetics of CO and CO₂ Evolution During the Temperature-Programmed Oxidation of Coke Deposited on Cracking Catalysts, *J. Catal.* 178 (1998) 275–283. doi:10.1006/jcat.1998.2135.

[122] C.A. Querini, S.C. Fung, Coke characterization by temperature programmed techniques, *Catal. Today.* 37 (1997) 277–283. doi:10.1016/S0920-5861(97)00020-5.

[123] D.L. Trimm, J.L. Figueiredo, Gasification of Carbon Deposits on Nickel Catalysts, *J. Catal.* 40 (1975) 154–159.

[124] L.T. dos Santos, F.M. Santos, R.S. Silva, T.S. Gomes, P.M. Esteves, R.D.M.

Pimenta, S.M.C. Menezes, O.R. Chamberlain, Y.L. Lam, M.M. Pereira, Mechanistic insights of CO₂-coke reaction during the regeneration step of the fluid cracking catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 336 (2008) 40–47. doi:10.1016/j.apcata.2007.10.005.

[125] S. Takenaka, K. Otsuka, Specific reactivity of the carbon filaments formed by decomposition of methane over Ni/SiO₂ catalyst: Gasification with CO₂, *Chem. Lett.* (2001) 218–219. doi:10.1246/cl.2001.218.

[126] F. Alenazey, C. Dave, C. Cooper, S.S.E.H. El-Nashaie, A.A. Susu, A.A. Adesina, Forced composition cycling of propane steam reforming using CO₂ as carbon gasifying agent, 18th Annu. Saudi-Japanese Symp. Catal. Pet. Refin. Petrochemicals - Proc. (2008).

[127] M.A. Vicerich, M. Oportus, V.M. Benitez, P. Reyes, C.L. Pieck, Influence of time and temperature on the regeneration of PtReIn/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts, *Catal. Letters.* 144 (2014) 1178–1187. doi:10.1007/s10562-014-1282-9.

[128] J.C.S. Wu, H.C. Chou, Bimetallic Rh-Ni/BN catalyst for methane reforming with CO₂, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 539–545. doi:10.1016/j.cej.2009.01.011.

[129] E.A. Sanchez, R.A. Comelli, Hydrogen by glycerol steam reforming on a nickel-alumina catalyst: Deactivation processes and regeneration, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 14740–14746. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.088.

[130] J. Guo, H. Lou, L. Mo, X. Zheng, The reactivity of surface active carbonaceous species with CO₂ and its role on hydrocarbon conversion reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 316 (2009) 1–7. doi:10.1016/j.molcata.2009.09.023.

[131] A. Ochoa, Á. Ibarra, J. Bilbao, J.M. Arandes, P. Castaño, Assessment of thermogravimetric methods for calculating coke combustion-regeneration kinetics of deactivated catalyst, *Chem. Eng. Sci.* 171 (2017) 459–470. doi:10.1016/j.ces.2017.05.039.

[132] A. Ortega, A simple and precise linear integral method for isoconversional data, *Thermochim. Acta.* 474 (2008) 81–86. doi:10.1016/j.tca.2008.05.003.

[133] A.K. Galwey, M.E. Brown, Isothermal kinetic analysis of solid-state reactions using plots of rate against derivative function of the rate equation, *Thermochim. Acta.* 269–270 (1995) 1–25. doi:10.1016/0040-6031(95)02360-7.

[134] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta.* 520 (2011) 1–19. doi:10.1016/j.tca.2011.03.034.

[135] X. Yao, Q. Yu, Z. Han, H. Xie, W. Duan, Q. Qin, Kinetics of CO₂gasification of biomass char in granulated blast furnace slag, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 12002–12012. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.04.102.

[136] D. Mallick, P. Mahanta, V.S. Moholkar, Co-gasification of coal and biomass blends: Chemistry and engineering, *Fuel.* 204 (2017) 106–128. doi:10.1016/j.fuel.2017.05.006.

[137] H. Liu, M. Lu, P. Xu, Q. Wang, Combustion characteristics of activated carbon particles, *J. Therm. Anal. Calorim.* 130 (2017) 1191–1200. doi:10.1007/s10973-017-6730-5.

[138] J. Soler, C. Tellez, J. Herguido, M. Menendez, J. Santamaría, Modelling of a two-zone fluidised bed reactor for the oxidative dehydrogenation of n -butane, *Powder Technol.* 120 (2001) 88–96. doi:10.1016/S0032-5910(01)00352-7.

[139] O. Rubio, J. Herguido, M. Menéndez, G. Grasa, J.C. Abanades, Oxidative Dehydrogenation of Butane in an Interconnected Fluidized-Bed Reactor, *AIChE J.* 50 (2004). doi:10.1002/aic.10134.

[140] J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido, H.A. Jakobsen, M. Menéndez, Modeling of fluidized bed reactors with two reaction zones, *AIChE J.* 52 (2006) 3911–3923. doi:10.1002/aic.11002.

[141] D. Kunii, O. Levenspiel, *Fluidization engineering*, Butterworth-Heinemann, 1991.

[142] J.F. Davidson, D. Harrison, The behavior of a continuously bubbling fluidized bed, *Chem. Eng. Sci.* 21 (1966) 731–738.

[143] S. Mori, C.Y. Wen, Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds, *AIChE J.* 21 (1975) 109–115. doi:10.1002/aic.690210114.

[144] D. Kunii, O. Levenspiel, Bubbling bed model: Model for the Flow of Gas through a Fluidized Bed, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 7 (1968) 446–452. doi:10.1021/i160027a016.

[145] I. Julián, J. Herguido, M. Menéndez, A non-parametric bubble size correlation for a Two-Section Two-Zone Fluidized Bed Reactor (TS-TZFBR), *Powder Technol.* 256 (2014) 146–157. doi:10.1016/j.powtec.2014.02.004.

[146] D. Kunii, O. Levenspiel, Bubbling bed model for kinetic processes in fluidized beds: Gas-Solid Mass and Heat Transfer and Catalytic Reactions, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 7 (1968) 481–492. doi:10.1021/i260028a001.

[147] Z. Zhou, L. Han, G.M. Bollas, Model-assisted analysis of fluidized bed chemical-looping reactors, *Chem. Eng. Sci.* 134 (2015) 619–631. doi:10.1016/j.ces.2015.05.037.

[148] S. Sane, H. Haynes, P.K. Agarwal, An experimental and modelling investigation of gas mixing in bubbling fluidized beds, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1995) 1133–1147. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250996800121>.

[149] S. Sriramulu, S. Sane, P. Agarwal, T. Mathews, Mathematical modelling of fluidized bed combustion: 1. Combustion of carbon in bubbling beds, *Fuel.* 75 (1996) 1351–1362. doi:10.1016/0016-2361(96)00122-6.

[150] R.A. Srinivasan, S. Sriramulu, S. Kulasekaran, P.K. Agarwal, Mathematical modeling of fluidized bed combustion — 2: combustion of gases, *Fuel.* 77 (1998) 1033–1049. doi:10.1016/S0016-2361(97)00269-X.

[151] H. Montesinos, I. Julián, J. Herguido, M. Menéndez, Effect of the presence of light hydrocarbon mixtures on hydrogen permeance through Pd - Ag alloyed membranes, (2014). doi:10.1016/j.ijhydene.2014.11.054.

[152] W.E. Schiesser, G.W. Griffiths, *A Compendium of Partial Differential Equation Models : Method of Lines Analysis with Matlab*, 2009. doi:10.1017/CBO9780511576270.

[153] William E. Schiesser, *DIFFERENTIAL EQUATION ANALYSIS IN BIOMEDICAL SCIENCE AND ENGINEERING: PARTIAL DIFFERENTIAL*

EQUATION APPLICATIONS WITH R, 2014.

[154] William E. Schiesser, METHOD OF LINES PDE ANALYSIS IN BIOMEDICAL SCIENCE AND ENGINEERING, 2016.

[155] W.E. Schiesser, Partial Differential Equation Analysis in Biomedical Engineering case studies with Matlab, 2013.

[156] P. Djinović, I.G.O. Črnivec, A. Pintar, Biogas to syngas conversion without carbonaceous deposits via the dry reforming reaction using transition metal catalysts, *Catal. Today.* 253 (2015) 155–162. doi:10.1016/j.cattod.2015.01.039.

[157] S. Aghamohammadi, M. Haghghi, M. Maleki, N. Rahemi, Sequential impregnation vs. sol-gel synthesized Ni/Al₂O₃-CeO₂ nanocatalyst for dry reforming of methane: Effect of synthesis method and support promotion, *Mol. Catal.* 431 (2017) 39–48. doi:10.1016/j.mcat.2017.01.012.

[158] S. Damyanova, B. Pawelec, R. Palcheva, Y. Karakirova, M.C. Capel-Sanchez, G. Tyuliev, E. Gaigneaux, J.L.G. Fierro, Structure and surface properties of ceria-modified Ni-based catalysts for hydrogen production, *Appl. Catal. B Environ.* 225 (2018) 340–353. doi:10.1016/j.apcatb.2017.12.002.

[159] M.E. Gálvez, A. Albarazi, P. Da Costa, Enhanced catalytic stability through non-conventional synthesis of Ni/SBA-15 for methane dry reforming at low temperatures, *Appl. Catal. A Gen.* 504 (2015) 143–150. doi:10.1016/j.apcata.2014.10.026.

[160] B. Steinhauer, M.R. Kasireddy, J. Radnik, A. Martin, Development of Ni-Pd bimetallic catalysts for the utilization of carbon dioxide and methane by dry reforming, *Appl. Catal. A Gen.* 366 (2009) 333–341. doi:10.1016/j.apcata.2009.07.021.

[161] L. Yao, Y. Wang, J. Shi, H. Xu, W. Shen, C. Hu, The influence of reduction temperature on the performance of ZrO_x/Ni-MnO_x/SiO₂ catalyst for low-temperature CO₂ reforming of methane, *Catal. Today.* 281 (2017) 259–267. doi:10.1016/j.cattod.2016.05.031.

[162] A. Serrano-Lotina, L. Daza, Influence of the operating parameters over dry reforming of methane to syngas, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 4089–4094. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.05.135.

[163] A.L. Karemire, P.D. Vaidya, R. Sinha, P. Chugh, On the dry and mixed reforming of methane over Ni/Al₂O₃ – Influence of reaction variables on syngas production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 22963–22975. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.09.038.

[164] X. Chen, J. Jiang, K. Li, S. Tian, F. Yan, Energy-efficient biogas reforming process to produce syngas: The enhanced methane conversion by O₂, *Appl. Energy.* 185 (2017) 687–697. doi:10.1016/j.apenergy.2016.10.114.

[165] M. Tang, L. Xu, M. Fan, Effect of Ce on 5 wt% Ni/ZSM-5 catalysts in the CO₂ reforming of CH₄ reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 15482–15496. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.07.172.

[166] C. Wang, N. Sun, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, C. Sun, H. Liu, C.E. Snape, Coking and deactivation of a mesoporous Ni-CaO-ZrO₂ catalyst in dry reforming of methane: A study under different feeding compositions, *Fuel.* 143 (2015) 527–535. doi:10.1016/j.fuel.2014.11.097.

- [167] Z. Hou, J. Gao, J. Guo, D. Liang, H. Lou, X. Zheng, Deactivation of Ni catalysts during methane autothermal reforming with CO₂ and O₂ in a fluidized-bed reactor, *J. Catal.* 250 (2007) 331–341. doi:10.1016/j.jcat.2007.06.023.
- [168] D.S. Thakur, M.G. Thomas, Catalyst deactivation in heavy petroleum and synthetic crude processing: a review, *Appl. Catal.* 15 (1985) 197–225. doi:10.1016/S0166-9834(00)81837-0.
- [169] C. Pirola, A. Di Fronzo, F. Galli, C.L. Bianchi, A. Comazzi, F. Manenti, Biosyngas conversion by Fischer-Tropsch synthesis: Experimental results and multi-scale simulation of a pbr with high Fe loaded supported catalysts, *Chem. Eng. Trans.* 37 (2014) 595–600. doi:10.3303/CET1437100.

Anexos

8 Anexos

- 8.1 Anexo 1: Información adicional para el modelado cinético
- 8.2 Anexo 2: Programa de resolución numérica
- 8.3 Anexo 3: Equilibrio termodinámico del proceso DRM

8 Anexos

8.1 Anexo 1: Información adicional para el modelado cinético

Criterios de comparación de modelos

1. Criterio de información de Akaike (AIC)

$$AIC = N \cdot \ln\left(\frac{SQR}{N}\right) + 2 \cdot P$$

2. Criterio de información Bayesian (BIC)

$$BIC = \ln\left(\frac{SQR}{N}\right) + \frac{P}{N} \ln(N)$$

3. Test F de Fisher

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{(y_c)_i^2}{P} \right]}{\sum_{i=1}^N \left[\frac{(y_e - y_c)_i^2}{(N - P)} \right]}$$

Bondad del ajuste

1. R^2

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST}$$

$$SSR = \sum_{i=1}^n w_i \left(\hat{y}_i - \bar{y} \right)^2$$

$$SST = \sum_{i=1}^n w_i \left(y_i - \bar{y} \right)^2$$

2. $R^2 A$

$$R^2 A = 1 - \frac{SSE(n-1)}{SST(n-m)}$$

3. SSE

$$SSE = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - \bar{y}_i)^2$$

4. Límites de confianza

$$C = b \pm t \sqrt{(J^T J)^{-1} S^2}$$

donde,

- S^2 es la media del error cuadrático
- J es la matriz jacobiana de los valores ajustados con respecto a los coeficientes
- t depende del nivel de confianza y se calcula utilizando el inverso de la función de distribución acumulativa de t-Student.

Modelos cinéticos de reacciones secundarias en el proceso DRM

Modelos cinéticos para la reacción inversa Water Gas Shift – WGSR (r.4)

ID	Modelo básico	Referencia
M1	$r_4 = k_4 P_{CO_2} P_{H_2} \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2} K_{eq4}} \right)$	[55]
ID	Modelo Langmuir Hinshelwood – Hougen Watson (LHHW)	Referencia
M2	$r_4 = \frac{k_4 K_{CO_2} K_{H_2} P_{CO_2} P_{H_2}}{(1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2})^2} \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2} K_{eq4}} \right)$	[55,92]

Modelo cinético para la reacción de descomposición de metano (r.5)

ID	Modelo Langmuir Hinshelwood – Hougen Watson (LHHW)	Referencia
M1	$r_5 = \frac{k_5 K_{CH_4} P_{CH_4}}{\left(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{P_{H_2}^{1.5}}{K_{H_2}}\right)^2} \left(1 - \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4} K_{eq5}}\right)$	[92,97]

Modelos cinéticos para la reacción de Boudouard (r.6)

ID	Modelo Langmuir Hinshelwood – Hougen Watson (LHHW)	Referencia
M1	$r_6 = \frac{k_6 K_{CO} P_{CO}}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + \frac{P_{CO_2}}{K_{CO} K_{CO_2} P_{CO}}\right)^2} \left(1 - \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 K_{eq6}}\right)$	[92]
ID	Modelo Langmuir Hinshelwood – Hougen Watson (LHHW), para la reacción de Boudouard inversa	Referencia
M2	$r_6 = \frac{\frac{k_6 P_{CO_2}}{K_{CO} K_{CO_2} P_{CO}}}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + \frac{P_{CO_2}}{K_{CO} K_{CO_2} P_{CO}}\right)^2} \left(1 - \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}^2 K_{eq6}}\right)$	[92,93]

Modelos cinéticos para la desactivación de catalizador por formación de coque

Modelo cinético de desactivación de catalizador del tipo LDKM

LDKM	Centros activos	Modelo integrado
	$m=1 \ h=1$ $m=2 \ h=1$	$a = e^{-\varphi_d t}$
$-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^d$	$m=1 \ h=2$	$a = \frac{1}{1 + \varphi_d t}$
	$m=2 \ h=2$	$a = \left[\frac{2}{t \varphi_d + 2} \right]^2$

Modelo cinético de desactivación de catalizador del tipo DMRA

DMRA1	Centros activos	Modelo integrado
	$m=1 \ h=1$	$a = \frac{\varphi_r - (\varphi_r - \varphi_d)}{\varphi_d} e^{-\varphi_d t}$
	$m=2 \ h=1$	$a = \frac{\sqrt{\varphi_r}}{\sqrt{\varphi_d}} \tanh \left[t \sqrt{\varphi_d} \sqrt{\varphi_r} + \operatorname{arctanh} \left[\frac{\sqrt{\varphi_d}}{\sqrt{\varphi_r}} \right] \right]$
$-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^d - \varphi_r$	$m=1 \ h=2$	$-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^{\frac{1}{2}} - \varphi_r$
	$m=2 \ h=2$	Se integró numéricamente
DMRA2	Centros activos	Modelo integrado
	$m=1 \ h=1$	$a = \frac{\varphi_r - (\varphi_r - \varphi_d)}{\varphi_d} e^{-\varphi_d t}$
	$m=1 \ h=2$	$a = \frac{\sqrt{\varphi_r}}{\sqrt{\varphi_d}} \tanh \left[t \sqrt{\varphi_d} \sqrt{\varphi_r} + \operatorname{arctanh} \left[\frac{\sqrt{\varphi_d}}{\sqrt{\varphi_r}} \right] \right]$
$-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^d - \varphi_r a^{dm}$	$m=2 \ h=1$	$a = \left[\frac{\varphi_r + (\varphi_d - \varphi_r)}{\varphi_d} e^{-\frac{\varphi_d t}{2}} \right]^2$
	$m=2 \ h=2$	$a = \left[\frac{\sqrt{\varphi_r}}{\sqrt{\varphi_d}} \tanh \left[\frac{\sqrt{\varphi_d} \sqrt{\varphi_r}}{2} t + \operatorname{arctanh} \left[\frac{\sqrt{\varphi_d}}{\sqrt{\varphi_r}} \right] \right] \right]^2$
DMRA3	Centros activos	Modelo integrado
	$m=1 \ h=1$	$a = a_s + (1 - a_s) e^{-\varphi_d t}$
	$m=1 \ h=2$	$a = a_s + \frac{1 - a_s}{1 + \varphi_d (1 - a_s) t}$
$-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^{m/m} (a^{m/m} - a_s^{m/m})^h$	$m=2 \ h=1$	$a = \left[\sqrt{a_s} + (1 - \sqrt{a_s}) e^{-\frac{\varphi_d t}{2}} \right]^2$
	$m=2 \ h=2$	$a = \left[\sqrt{a_s} - \frac{2(\sqrt{a_s} - 1)}{2 - \varphi_d (\sqrt{a_s} - 1) t} \right]^2$
DMRA4	Centros activos	Modelo integrado

$m=1 \quad h=1$ $-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^d - \varphi_r a^{dm} + \varphi_r a$	$a = \left(\frac{\varphi_d}{\varphi_d + \varphi_r} \right) e^{-(\varphi_d + \varphi_r)t} + \left(\frac{\varphi_r}{\varphi_d + \varphi_r} \right)$
$m=1 \quad h=2$ $-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^d - \varphi_r a^{dm} + \varphi_r a$	$a = \frac{J}{2\varphi_d} \tanh \left[\frac{J}{2} t + \operatorname{arctanh} \left[\frac{2\varphi_d + \varphi_r}{J} \right] \right] - \frac{\varphi_r}{2\varphi_d}$
$J = \sqrt{\varphi_r} \sqrt{4\varphi_d + \varphi_r}$	
$m=2 \quad h=1$ $-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^d - \varphi_r a^{dm} + \varphi_r a$	$a = \left[\left(\frac{\varphi_d}{\varphi_d + \varphi_r} \right) e^{-\frac{(\varphi_d + \varphi_r)t}{2}} + \left(\frac{\varphi_r}{\varphi_d + \varphi_r} \right) \right]^2$
$m=2 \quad h=2$ $-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^d - \varphi_r a^{dm} + \varphi_r a$	$a = \left[\frac{J}{2\varphi_d} \tanh \left[\frac{J}{4} t + \operatorname{arctanh} \left[\frac{2\varphi_d + \varphi_r}{J} \right] \right] - \frac{\varphi_r}{2\varphi_d} \right]^2$
$J = \sqrt{\varphi_r} \sqrt{4\varphi_d + \varphi_r}$	

Donde φ_d es la función de desactivación, φ_r es la función de regeneración, a es la actividad, m y h son el número de centros activos involucrados en la etapa controlante de la reacción principal y la reacción de formación de coque y a_s es la actividad residual.

$$d = \frac{m+h-1}{m}, \quad d_m = \frac{m-1}{m}$$

8.2 Anexo 2: Programa de resolución numérica

Programa principal RLF.m

```
% ----- SIMULACIÓN - REACTOR LECHO FLUIDIZADO -----
%           REFORMADO SECO DE METANO (DRM)
% Proyecto BioRefinEr - Laboratorio de Reactores Químicos - CREG - I3A
%   Daniel Z. Juca - Estudiante de Doctorado
%   Miguel Menéndez - Director
%   Jaime Soler - Co-director
% ----- | INICIO RLF.m | -----
close all
clear all
clc
% ----- Constantes de tipo global -----
global ncall n Num_esp
    constantesFBR
    NoN = (1:n*Num_esp);
% ----- Inicio de constantes iniciales -----
u0 = inicial;
% ----- tiempo de simulación (s) -----
t0 = 0.0;
tf = 3600*4;
tout = linspace(t0,tf,100)';
% ----- Integración Ecuaciones Diferenciales Ordinarias (ODEs) -----
reldtol = 1.0e-6; abstol = 1.0e-6;
options = odeset('RelTol',reldtol,'AbsTol',abstol,'NonNegative',NoN);
% ----- Implicit (sparse stiff) integration -----
S = JPatterndRM;
options = odeset(options,'JPatternd',S);
[t,u] = ode15s(@pdeDRM,tout,u0,options);
% ----- Salidas -----
[Resultados] = outFcn(t,u);
% ----- | FIN RLF.m | -----
```

Función pdeDRM.m

```
function ut = pdeDRM(t,u)
% Función pdeDRM.m define las EDOs en la solución numérica del modelo
% mediante el método de las líneas (M.O.L).
% -----| ENTRADAS |-----
%       t = vector con las salidas de tiempo a evaluar
%       u = vector con los valores iniciales de cada variable dependiente
% -----| SALIDAS |-----
%       ut = vector con la variación temporal de cada variable dependiente
% -----
global ncall zg fw Emf CH4in CO2in N2in Num_esp Dcat CcMax
% ----- Configuración inicial de las variables -----
index1 = length(zg);
% ----- Eliminación de concentraciones negativas -----
for i = 1:index1*Num_esp
    if u(i) < 0, u(i) = 0; end
```

```

% ----- Fase Gas - Burbuja & Estela -----
u1b = zeros(index1,1); u2b = zeros(index1,1);
u3b = zeros(index1,1); u4b = zeros(index1,1);
u5b = zeros(index1,1); u6b = zeros(index1,1);
% ----- Fase Gas - Emulsión -----
u1e = zeros(index1,1); u2e = zeros(index1,1);
u3e = zeros(index1,1); u4e = zeros(index1,1);
u5e = zeros(index1,1); u6e = zeros(index1,1);
% ----- Fase Sólido - Estela -----
u7w = zeros(index1,1);
% ----- Fase Sólido - Emulsión -----
u7e = zeros(index1,1);
% ----- | FASE GAS |
for i = 1:(index1), u1b(i) = u(i+0*(index1));end % u1b = CH4 burbuja
for i = 1:(index1), u2b(i) = u(i+1*(index1));end % u2b = CO2 burbuja
for i = 1:(index1), u3b(i) = u(i+2*(index1));end % u3b = CO burbuja
for i = 1:(index1), u4b(i) = u(i+3*(index1));end % u4b = H2 burbuja
for i = 1:(index1), u5b(i) = u(i+4*(index1));end % u5b = H2O burbuja
for i = 1:(index1), u6b(i) = u(i+5*(index1));end % u6b = N2 burbuja
for i = 1:(index1), u1e(i) = u(i+6*(index1));end % u1e = CH4 emulsión
for i = 1:(index1), u2e(i) = u(i+7*(index1));end % u2e = CO2 emulsión
for i = 1:(index1), u3e(i) = u(i+8*(index1));end % u3e = CO emulsión
for i = 1:(index1), u4e(i) = u(i+9*(index1));end % u4e = H2 emulsión
for i = 1:(index1), u5e(i) = u(i+10*(index1));end % u5e = H2O emulsión
for i = 1:(index1), u6e(i) = u(i+11*(index1));end % u6e = N2 emulsión
for i = 1:(index1), u7w(i) = u(i+12*(index1));end % u7w = Cc estela
for i = 1:(index1), u7e(i) = u(i+13*(index1));end % u7e = Cc emulsión
% ----- | CONDICIONES DE CONTORNO 1 |
% ----- z = 0 -----
% ----- Fase Gas - Burbuja & Estela -----
u1b(1) = CH4in; u2b(1) = CO2in; u3b(1) = 0.000;
u4b(1) = 0.000; u5b(1) = 0.000; u6b(1) = N2in;
% ----- Fase Gas - Emulsión -----
u1e(1) = CH4in; u2e(1) = CO2in; u3e(1) = 0.000;
u4e(1) = 0.000; u5e(1) = 0.000; u6e(1) = N2in;
% ----- Fase Sólido - Estela & Emulsión -----
u7w(1) = u7e(1);
% ----- z = Zg -----
% ----- Fase Gas - Burbuja & Estela -----
u7e(index1) = u7w(index1);
% ----- Llamado a la función ubFcn.m -----
[ub,db,us,ue,alpha] = ubFcn;
% ----- Concentraciones Totales -----
CTBW = [u1b,u2b,u3b,u4b,u5b,u6b,u7w];
CTE = [u1e,u2e,u3e,u4e,u5e,u6e,u7e];
% ----- | FASE GAS - BURBUJA | -----
% ----- Factor constante -----
FC1 = 1. / (alpha + fw * alpha * Emf);
% ----- Compuesto CH4 -----
u1bt = -(RH1FcN(alpha,ub,u1b,'FGBurbuja')).*FC1 ...
+ (RH2FcN(alpha,ub,u1b,u1e,'FGas')).*FC1 ...
- (RH3FcN(alpha,db,ub,u1b,u1e,CTBW,'FGas','CH4')).*FC1 ...
+ (RH4FcN(alpha,CTBW,'FGBurbuja','CH4')).*FC1;
% ----- Compuesto CO2 -----
u2bt = -(RH1FcN(alpha,ub,u2b,'FGBurbuja')).*FC1 ...
+ (RH2FcN(alpha,ub,u2b,u2e,'FGas')).*FC1 ...

```

```

-(RH3Fcн(alpha,db,ub,u2b,u2e,CTBW,'FGas','CO2')).*FC1 ...
+(RH4Fcн(alpha,CTBW,'FGBurbuja','CO2')).*FC1;
% ----- Compuesto CO -----
u3bt = -(RH1Fcн(alpha,ub,u3b,'FGBurbuja')).*FC1 ...
+(RH2Fcн(alpha,ub,u3b,u3e,'FGas')).*FC1 ...
-(RH3Fcн(alpha,db,ub,u3b,u3e,CTBW,'FGas','CO')).*FC1 ...
+(RH4Fcн(alpha,CTBW,'FGBurbuja','CO')).*FC1;
% ----- Compuesto H2 -----
u4bt = -(RH1Fcн(alpha,ub,u4b,'FGBurbuja')).*FC1 ...
+(RH2Fcн(alpha,ub,u4b,u4e,'FGas')).*FC1 ...
-(RH3Fcн(alpha,db,ub,u4b,u4e,CTBW,'FGas','H2')).*FC1 ...
+(RH4Fcн(alpha,CTBW,'FGBurbuja','H2')).*FC1;
% ----- Compuesto H2O -----
u5bt = -(RH1Fcн(alpha,ub,u5b,'FGBurbuja')).*FC1 ...
+(RH2Fcн(alpha,ub,u5b,u5e,'FGas')).*FC1 ...
-(RH3Fcн(alpha,db,ub,u5b,u5e,CTBW,'FGas','H2O')).*FC1 ...
+(RH4Fcн(alpha,CTBW,'FGBurbuja','H2O')).*FC1;
% ----- Compuesto N2 -----
u6bt = -(RH1Fcн(alpha,ub,u6b,'FGBurbuja')).*FC1 ...
+(RH2Fcн(alpha,ub,u6b,u6e,'FGas')).*FC1 ...
-(RH3Fcн(alpha,db,ub,u6b,u6e,CTBW,'FGas','N2')).*FC1 ...
+(RH4Fcн(alpha,CTBW,'FGBurbuja','N2')).*FC1;
% ----- | FASE GAS - EMULSIÓN | -----
% ----- Factor constante -----
FC2 = 1./((1-alpha-alpha*fw)*Emf);
% ----- Compuesto CH4 -----
u1et = -(RH1Fcн(alpha,ue,u1e,'FGEmulsion')).*FC2 ...
-(RH2Fcн(alpha,ub,u1b,u1e,'FGas')).*FC2 ...
+(RH3Fcн(alpha,db,ub,u1b,u1e,CTBW,'FGas','CH4')).*FC2 ...
+(RH4Fcн(alpha,CTE,'FGEmulsion','CH4')).*FC2;
% ----- Compuesto CO2 -----
u2et = -(RH1Fcн(alpha,ue,u2e,'FGEmulsion')).*FC2 ...
-(RH2Fcн(alpha,ub,u2b,u2e,'FGas')).*FC2 ...
+(RH3Fcн(alpha,db,ub,u2b,u2e,CTBW,'FGas','CO2')).*FC2 ...
+(RH4Fcн(alpha,CTE,'FGEmulsion','CO2')).*FC2;
% ----- Compuesto CO -----
u3et = -(RH1Fcн(alpha,ue,u3e,'FGEmulsion')).*FC2 ...
-(RH2Fcн(alpha,ub,u3b,u3e,'FGas')).*FC2 ...
+(RH3Fcн(alpha,db,ub,u3b,u3e,CTBW,'FGas','CO')).*FC2 ...
+(RH4Fcн(alpha,CTE,'FGEmulsion','CO')).*FC2;
% ----- Compuesto H2 -----
u4et = -(RH1Fcн(alpha,ue,u4e,'FGEmulsion')).*FC2 ...
-(RH2Fcн(alpha,ub,u4b,u4e,'FGas')).*FC2 ...
+(RH3Fcн(alpha,db,ub,u4b,u4e,CTBW,'FGas','H2')).*FC2 ...
+(RH4Fcн(alpha,CTE,'FGEmulsion','H2')).*FC2;
% ----- Compuesto H2O -----
u5et = -(RH1Fcн(alpha,ue,u5e,'FGEmulsion')).*FC2 ...
-(RH2Fcн(alpha,ub,u5b,u5e,'FGas')).*FC2 ...
+(RH3Fcн(alpha,db,ub,u5b,u5e,CTBW,'FGas','H2O')).*FC2 ...
+(RH4Fcн(alpha,CTE,'FGEmulsion','H2O')).*FC2;
% ----- Compuesto N2 -----
u6et = -(RH1Fcн(alpha,ue,u6e,'FGEmulsion')).*FC2 ...
-(RH2Fcн(alpha,ub,u6b,u6e,'FGas')).*FC2 ...
+(RH3Fcн(alpha,db,ub,u6b,u6e,CTBW,'FGas','N2')).*FC2 ...
+(RH4Fcн(alpha,CTE,'FGEmulsion','N2')).*FC2;
% ----- | FASE SÓLIDO - ESTELA | -----
% ----- Factor constante -----

```

```

FC3 = 1./((alpha*fw)*(1-Emf)*Dcat);
% ----- Compuesto Coque -----
u7wt = -RH1Fcн(alpha,ub,u7w,'FSEstela').*FC3 ...
+RH2Fcн(alpha,ub,u7w,u7e,'FSolido').*FC3 ...
-RH3Fcн(alpha,db,[],u7w,u7e,[],'FSolido',[]).*FC3 ...
+RH4Fcн(alpha,CTBW,'FSEstela','Cc').*FC3;
% ----- | FASE SÓLIDO - EMULSIÓN | -----
% ----- Factor constante -----
FC4 = 1./((1-alpha-alpha*fw)*(1-Emf)*Dcat);
% ----- Compuesto Coque -----
u7et = -RH1Fcн(alpha,us,u7e,'FSEmulsion').*FC4 ...
-RH2Fcн(alpha,ub,u7w,u7e,'FSolido').*FC4 ...
+RH3Fcн(alpha,db,[],u7w,u7e,[],'FSolido',[]).*FC4 ...
+RH4Fcн(alpha,CTE,'FSEmulsion','Cc').*FC4;
% ----- | CONDICIONES DE CONTORNO 2 | -----
% ----- z = 0 -----
% ----- Fase Gas - Burbuja & Estela -----
u1bt(1) = 0; u2bt(1) = 0; u3bt(1) = 0;
u4bt(1) = 0; u5bt(1) = 0; u6bt(1) = 0;
% ----- Fase Gas - Emulsión -----
u1et(1) = 0; u2et(1) = 0; u3et(1) = 0;
u4et(1) = 0; u5et(1) = 0; u6et(1) = 0;
% ----- Fase Sólido Estela & Emulsión -----
u7wt(1) = u7et(1);
% ----- z = Zg -----
% ----- Fase Gas - Burbuja & Estela -----
u7et(index1) = u7wt(index1);
% ----- Num_esp - vectores a 1 vector -----
ut = zeros((Num_esp*index1),1);
for i = 1:index1, ut(i+(0*index1)) = u1bt(i); end
for i = 1:index1, ut(i+(1*index1)) = u2bt(i); end
for i = 1:index1, ut(i+(2*index1)) = u3bt(i); end
for i = 1:index1, ut(i+(3*index1)) = u4bt(i); end
for i = 1:index1, ut(i+(4*index1)) = u5bt(i); end
for i = 1:index1, ut(i+(5*index1)) = u6bt(i); end
for i = 1:index1, ut(i+(6*index1)) = u1et(i); end
for i = 1:index1, ut(i+(7*index1)) = u2et(i); end
for i = 1:index1, ut(i+(8*index1)) = u3et(i); end
for i = 1:index1, ut(i+(9*index1)) = u4et(i); end
for i = 1:index1, ut(i+(10*index1)) = u5et(i); end
for i = 1:index1, ut(i+(11*index1)) = u6et(i); end
for i = 1:index1, ut(i+(12*index1)) = u7wt(i); end
for i = 1:index1, ut(i+(13*index1)) = u7et(i); end
% ----- Incremento de llamadas a pdeDRM.m -----
ncall = ncall+1;
disp([ncall,t])
end % -----| FIN - pdeDRM.m |-----

```

Función RH1Fcн.m

```

function RH1 = RH1Fcн(alpha,ubes,Ci,caracter)
% Función RH1Fcн.M permite obtener un término auxiliar RH1 que es parte de
% la ecuación principal de diseño del reactor TZFBR.
% -----| ENTRADAS |-----

```

```

%     alpha = fracción del lecho ocupado por las burbujas          f(z)
%     ubes = velocidad del gas (burbuja/emulsión) velocidad del sólido f(z)
%     Ci = Concentraciones del gas o sólido                      f(z)
%     caracter = Identificador de la Fase (Gas,Sólido,Burbuja,Emulsión)
% -----| SALIDAS |-----
%     RH1 = vector con el valor parcial de la ecuación de diseño
% -----
global fw Emf zg Dcat
x1 = zg(1);
xu = zg(end);
n = length(zg);
if      strcmp(caracter,'FGBurbuja')
    temporal = (alpha+alpha*fw*Emf).*ubes.*Ci;
    RH1 = dss004(x1,xu,n,temporal)';
elseif strcmp(caracter,'FGEmulSION')
    temporal = (1-alpha-alpha*fw)*Emf.*ubes.*Ci;
    RH1 = dss004(x1,xu,n,temporal)';
elseif strcmp(caracter,'FSEstela')
    temporal = Dcat*(1-Emf)*alpha*fw.*ubes.*Ci;
    RH1 = dss004(x1,xu,n,temporal)';
elseif strcmp(caracter,'FSEmulSION')
    temporal = (1-alpha-alpha*fw)*(1-Emf)*Dcat.*ubes.*Ci;
    RH1 = dss004(x1,xu,n,temporal)';
else
    disp('Error - Ingresar un caracter correcto RH1FcN.m')
end
end

```

Función RH2FcN.m

```

function RH2 = RH2FcN(alpha,ub,CiBW,CiE,caracter)
% Función RH2FcN.M permite obtener un término auxiliar RH2 que es parte de
% la ecuación principal de diseño del reactor TZFBR.
% -----| ENTRADAS |-----
%     alpha = fracción del lecho ocupado por las burbujas      f(z)
%     ub = velocidad de ascenso de las burbujas                f(z)
%     CiBW = Concentracione gas en la Burbuja o Estela         f(z)
%     CiE = Concentracione gas en la Emulsión                  f(z)
%     caracter = Identificador de la Fase (Gas,Sólido)
% -----| SALIDAS |-----
%     RH2 = vector con el valor parcial de la ecuación de diseño
% -----
global fw Emf zg Dcat
x1 = zg(1);
xu = zg(end);
n = length(zg);
lambda1 = zeros(n,1);
lambda2 = zeros(n,1);
if      strcmp(caracter,'FGas')
    temporal1 = (alpha+alpha*fw*Emf).*ub;
    temporal2 = dss004(x1,xu,n,temporal1)';
    for i = 1:n
        if      temporal2(i) < 0
            lambda1(i) = 1;

```

```

        lambda2(i) = 0;
    elseif temporal2(i) >= 0
        lambda1(i) = 0;
        lambda2(i) = 1;
    else
        disp('Error - Inconsistencia en RH2Fcn.m FGas')
    end
end
RH2 = (lambda1.*CiBW + lambda2.*CiE).*temporal2;
elseif strcmp(caracter,'FSolido')
    temporal11 = (1-Emf)*alpha*fw.*ub*Dcat;
    temporal12 = dss004(x1,xu,n,temporal1)';
    for i = 1:n
        if      temporal2(i) < 0
            lambda1(i) = 1;
            lambda2(i) = 0;
        elseif temporal2(i) >= 0
            lambda1(i) = 0;
            lambda2(i) = 1;
        else
            disp('Error - Inconsistencia en RH2Fcn.m FSolido')
        end
    end
    RH2 = (lambda1.*CiBW + lambda2.*CiE).*temporal2;
else
    disp('Error - Ingresar un caracter correcto RH2Fcn.m')
end
end

```

Función RH3Fcn.m

```

function RH3 = RH3Fcn(alpha,db,ub,CiBW,CiE,CTBW,caracter1,caracter2)
% Función RH3Fcn.M permite obtener un término auxiliar RH3 que es parte de
% la ecuación principal de diseño del reactor TZFBR.
% -----| ENTRADAS |-----
%     alpha = fracción del lecho ocupado por las burbujas      f(z)
%     db = diámetro de burbujas                                f(z)
%     ub = vector - velocidad de ascenso de la burbuja      f(z) [cm/s]
%     CiBW = Concentraciones en la Burbuja o Estela          f(z)
%     CiE = Concentraciones en la Emulsión                    f(z)
% caracter1 = Identificador de la Fase (Gas,Sólido)
% caracter2 = Identificador del compuesto
%     CTBW = Concentraciones de todos los gases (Burbuja o Estela)(vector)
%     CTE = Concentraciones de todos los gases (Emulsión)      (vector)
% -----| SALIDAS |-----
%     RH3 = vector con el valor parcial de la ecuación de diseño
%
global fw Emf zg Dcat
n = length(zg);
if      strcmp(caracter1,'FGas')
    temporal = (alpha+alpha*fw*Emf).*(CiBW-CiE);
    KBE = KBEFcns(db,ub,CTBW,caracter2);
    RH3 = KBE.*temporal;
elseif strcmp(caracter1,'FSolido')

```

```

        temporal = Dcat*alpha*fw*(1-Emf).* (CiBW-CiE);
        KWE = KWEFcN(db,n);
        RH3 = KWE.*temporal;
    else
        disp('Error - Ingresar un carácter correcto RH2FcN.m')
    end
end
% -----| SUB-FUNCIÓN |-----
function KBE = KBEFcN(db,ub,CTBW,caracter2)
global zg SIGMA EK T P MMASS g umf Emf
% -----| ENTRADAS |-----
%      db = diámetro de burbujas          f(z)      [cm]
%      ub = velocidad de ascenso de la burbuja  f(z)      [cm/s]
%      CTBW = Concentración - gases (Burbuja o Estela)  f(z)  [mol/cm3]
% caracter2 = Identificador del compuesto
%      zg = altura para cada punto del mallado      f(z)      [cm]
%      SIGMA = Potenciales para cada compuesto - LENNARD-JONES  [A]
%      EK =  [K]
%      T = Temperatura de reacción  [K]
%      P = Presión  [bar]
%      MMASS = Masa molar de los compuestos  [g/mol]
%      g = Aceleración de la gravedad  [cm/s2]
%      umf = Velocidad de fluidización mínima  [cm/s]
%      Emf = Porosidad del lecho a umf  [ ]
% -----| SALIDAS |-----
%      KBE = coeficiente de intercambio entre burbuja & emulsión
%
% -----
MASS = MMASS(1:end-1);
index1 = length(EK); % número de compuestos
index2 = length(zg); % número de puntos del mallado en z
kbc = zeros(index2,1);
kce = zeros(index2,1);
KBE = zeros(index2,1);
for k = 1:index2
    CTij = CTBW(k,1:index1);
    for nn = 1:index1
        if CTij(nn) < 0, CTij(nn) = 0; end
    end
    CT = sum(CTij);
    if CT == 0
        kbc(k) = 0;
        kce(k) = 0;
    elseif isnan(CT)
        kbc(k) = 0;
        kce(k) = 0;
        disp('KBE (NaN) en RH3FcN.m')
    elseif CT > 0
% ----- Constantes - Relación de Neufield, et al. (1972) -----
        A = 1.06036; B = 0.15610;
        C = 0.19300; D = 0.47635;
        E = 1.03587; F = 1.52996;
        G = 1.76474; H = 3.89411;
% ----- Cálculo del Coeficiente de Difusión [cm2/s] -----
        Eij = [];
        SIGMAij = [];
        MASSij = [];
        xij = [];
    end
end

```

```

        for i = 1:index1
            for j = 1:index1
                if i~=j
                    Eij_temp = (EK(i)*EK(j))^(0.5);
                    Eij = [Eij;Eij_temp];
                    SIGMAij_temp = ((SIGMA(i)+SIGMA(j))/2);
                    SIGMAij = [SIGMAij;SIGMAij_temp];
                    MASSij_temp = 2*((1/MASS(i))+(1/MASS(j)))^(-1);
                    MASSij = [MASSij;MASSij_temp];
                    xij_temp = CTij(j)/CT;
                    xij = [xij;xij_temp];
                end
            end
        Eij = reshape(Eij,index1-1,index1);
        SIGMAij = reshape(SIGMAij,index1-1,index1);
        MASSij = reshape(MASSij,index1-1,index1);
        xij = reshape(xij,index1-1,index1);
        TAST = T./Eij;
        OMEGA = (A./((TAST).^(B)))+(C./exp(D*TAST))+(E./exp(F*TAST))+...
        (G./exp(H*TAST));
        Dij = (0.00266*(T)^(3/2))./(P*MASSij.^(1/2).*SIGMAij.^2.*OMEGA);
        [id1,id2] = size(xij);
        Yij = zeros(id1,id2);
        for l = 1:id2
            for m = 1:id1
                tem_sum = sum(xij(:,l));
                if tem_sum == 0
                    Yij(m,l) = 0;
                else
                    Yij(m,l) = (xij(m,l))/tem_sum;
                end
            end
        end
        suma = (sum(Yij./Dij));
        Dif_ij = zeros(1,index1);% Coeficiente de difusión [cm2/s]
        for nn = 1:index1
            if suma(nn) == 0
                Dif_ij(nn) = 0;
            else
                Dif_ij(nn) = (suma(nn))^-1;
            end
        end
    end
    % ----- Cálculo de KBE -----
        if      strcmp(caracter2,'CH4')
            Dif = Dif_ij(1);
        elseif strcmp(caracter2,'CO2')
            Dif = Dif_ij(2);
        elseif strcmp(caracter2,'CO')
            Dif = Dif_ij(3);
        elseif strcmp(caracter2,'H2')
            Dif = Dif_ij(4);
        elseif strcmp(caracter2,'H2O')
            Dif = Dif_ij(5);
        elseif strcmp(caracter2,'N2')
            Dif = Dif_ij(6);
        else
    
```

```

        disp('Error - Inconsistencia en KBEFcн.m')
    end
    kbc(k) = 4.5*(umf/db(k))+5.85*((Dif^(0.5)*g^(0.25))/(db(k)^(5/4)));
    kce(k) = 6.78*(Emf*Dif*ub(k)/db(k)^(3))^(1/2);
    factor = (1/kbc(k))+(1/kce(k));
    KBE(k) = (factor)^-1;
    else
        disp('Error KBE en RH3Fcн.m')
    end % final del condicional
end % final del bucle
end % final de la función
% -----| SUB-FУCИÓN |-----
function [KWE] = KWEFcн(db,n)
% -----| ENTRADAS |-----
% db = diámetro de la burbuja f(z) [cm]
% n = número de puntos del malla [#]
% umf = velocidad de fluidización mínima [cm/s]
% usg0 = velocidad de flujo inicial [cm/s]
% -----| SALIDAS |-----
% KWE = coeficiente de intercambio sólido [s-1]
% -----
global usg0 umf
    factor = usg0/umf;
    KWE = zeros(n,1);
    if factor <= 3
        for j = 1:n
            KWE(j) = 100*0.075*(usg0-umf)/(umf*db(j));
            if db(j) == 0, KWE(j) = 0; end
        end
    elseif factor > 3
        for j = 1:n
            KWE(j) = (100*0.15/db(j));
            if db(j) == 0, KWE(j) = 0; end
        end
    else
        disp('Error - Inconsistencia en KWEFcн.m')
    end
end

```

Función RH4Fcн.m

```

function RH4 = RH4Fcн(alpha,CT,caracter1,caracter2)
% Función RH4Fcн.m permite obtener un término auxiliar RH4 que es parte de
% la ecuación principal de diseño del reactor TZFBR.
% -----| ENTRADAS |-----
% alpha = Fracción del lecho ocupado por las burbujas f(z)
% fw = Fracción de la burbuja ocupada por la estela
% Emf = Porosidad de mínima fluidización
% Dcat = Densidad del catalizador [g/cm3]
% CT = Concentraciones de todos los compuestos en:
% Burbuja - Estela - Emulsión f(z)
% caracter1 = Identificador de la Fase (Gas,Sólido)
% caracter2 = Identificador del compuesto
% -----| SALIDAS |-----

```

```
%      RH4 = vector con el valor parcial de la ecuación de diseño
% -----
global fw Emf Dcat
if      strcmp(caracter1,'FGBurbuja')
    temporal = Dcat*(1-Emf)*fw*alpha;
    cinetica = CineticaFcn(CT,caracter2);
    RH4 = temporal.*cinetica;
elseif strcmp(caracter1,'FGEulsion')
    temporal = Dcat*(1-alpha-alpha*fw)*(1-Emf);
    cinetica = CineticaFcn(CT,caracter2);
    RH4 = temporal.*cinetica;
elseif strcmp(caracter1,'FSEstela')
    temporal = Dcat*(1-Emf)*fw*alpha;
    cinetica = CineticaFcn(CT,caracter2);
    RH4 = temporal.*cinetica;
elseif strcmp(caracter1,'FSEulsion')
    temporal = Dcat*(1-Emf)*(1-alpha-alpha*fw);
    cinetica = CineticaFcn(CT,caracter2);
    RH4 = temporal.*cinetica;
else
    disp('Error - Ingresar un caracter correcto RH4Fcn.m')
end
end
```

Función ubFcn.m

```
function [ub,db,us,ue,alpha]= ubFcn
% Función ubFcn.m permite el cálculo del diámetro y velocidad de burbuja en
% función de la altura del reactor(z).
% -----| ENTRADAS |-----
% usg0 = velocidad del gas reactante [cm/s]
% umf = velocidad mínima de fluidización [cm/s]
% g = aceleración de la gravedad [cm/s2]
% Di = Diámetro interno del reactor [cm]
% zg = Valores del mallado del reactor [cm]
% fw = Fracción de la burbuja ocupada por la estela [ ]
% Emf = Porosidad mínima de fluidización [ ]
% -----| SALIDAS |-----
% ub = vector - velocidad de ascenso de la burbuja [cm/s]
% db = vector - diámetro de la burbuja [cm]
% us = vector - velocidad de descenso del sólido (emulsión) [cm/s]
% ue = vector - velocidad del gas en la emulsión [cm/s]
% alpha = vector - fracción de burbujas en la fase densa [ ]
% -----
global usg0 umf g Di zg fw Emf
db = zeros(length(zg),1);
ub = zeros(length(zg),1);
us = zeros(length(zg),1);
ue = zeros(length(zg),1);
alpha = zeros(length(zg),1);
index = length(zg);
% ----- Diámetro de burbuja -----
dbo = (3.77*(usg0 - umf)^2)/g;
dbm = 0.652*((pi/4)*(Di^2)*(usg0-umf))^(0.4);
```

```

for i = 1:index
    db(i) = dbm-(dbm-dbo)*exp(-0.3*zg(i)/di);
    ub(i) = (usg0-umf)+0.711*(g*db(i))^(0.5);
    alpha(i) = (usg0-umf)/(ub(i)-umf-umf*fw);
    us(i) = ((fw*alpha(i)*ub(i))/(1-alpha(i)-alpha(i)*fw));
    ue(i) = (umf/Emf)-us(i);
end
end

```

Función CineticaFcn.m

```

function cinetica = CineticaFcn(CTglobal,caracter2)
global zg
% -----| CONFIGURACIÓN DE PARÁMETROS |-----
index1 = length(zg);
r1 = zeros(index1,1);
r2 = zeros(index1,1);
r3 = zeros(index1,1);
rCoke = zeros(index1,1);
for i = 1:index1 %               inicio - bucle espacial f(z)
    CT = CTglobal(i,:);
% ----- CONCENTRACIONES DE COQUE -----
Cc = CT(7);
% ----- PRESIONES PARCIALES [bar]-----
PPT = PPTFcn(CT(1:6));
PCH4 = PPT(1); PCO2 = PPT(2); PCO = PPT(3); PH2 = PPT(4); PH2O = PPT(5);
% ----- MODELO DE ACTIVIDAD -----
a = actFun(Cc);
% -----| VELOCIDADES DE REACCIÓN |-----
% ----- VELOCIDAD [r1] DRM -----
r1(i) = R1Fcn(PCH4,PCO2,PCO,PH2)*a;
% ----- VELOCIDAD [r2] RWGS -----
r2(i) = R2Fcn(PCO2,PCO,PH2,PH2O)*a;
% ----- VELOCIDAD [r3] CRACKING -----
r3(i) = R3Fcn(PCH4,PH2)*a;
% ----- VELOCIDAD [rCoke] FORMACIÓN COQUE -----
rCoke(i) = RCokeFcn2(Cc,PCH4,PCO2,PCO,PH2)*a;
% -----
end
% -----| VELOCIDAD DE REACCIÓN DE CADA ELEMENTO |-----
if strcmp(caracter2,'CH4')
    cinetica = -r1 - r3;
elseif strcmp(caracter2,'CO2')
    cinetica = -r1 - r2;
elseif strcmp(caracter2, 'CO')
    cinetica = 2*r1 + r2;
elseif strcmp(caracter2, 'H2')
    cinetica = 2*r1 - r2 + 2*r3;
elseif strcmp(caracter2, 'H2O')
    cinetica = r2;
elseif strcmp(caracter2, 'N2')
    cinetica = 0;
elseif strcmp(caracter2, 'CC')
    cinetica = rCoke;

```

```

    else
        disp('ERROR Inconsistencia en la entrada de : CineticaFcn.m')
    end
end % -----| END - CineticaFcn.m |-----
% -----
% -----| MODELOS CINÉTICOS - DRY REFORMING OF METHANE |-----
% ----- MODELO DRM -----
function r1 = R1Fcn(PCH4,PCO2,PCO,PH2)
global k1 KCH4 KCO2 KP1
    factor1 = PCH4*PCO2*KP1;
    factor2 = PCO^2*PH2^2/factor1;
    if factor1 == 0, factor2 = 0; end
    factor3 = (1 + KCH4*PCH4 + KCO2*PCO2)^2;
    r1 = (k1*KCH4*KCO2*PCH4*PCO2/factor3)*(1-factor2);
end
% ----- MODELO WGSR -----
function r2 = R2Fcn(PCO2,PCO,PH2,PH2O)
global k2 KP2 KCO2 KH2
    factor1 = KP2*PCO2*PH2;
    factor2 = PCO*PH2O/factor1;
    if factor1 == 0, factor2 = 0; end
    factor3 = (1 + KCO2*PCO2 + KH2*PH2)^2;
    r2 = (k2*KCO2*KH2*PCO2*PH2/factor3)*(1-factor2);
end
% ----- MODELO CRACKING METANO -----
function r3 = R3Fcn(PCH4,PH2)
global k3 KH2 KCH4 KP3
    factor1 = KP3*PCH4;
    factor2 = PH2^2/factor1;
    if factor1 == 0, factor2 = 0; end
    factor3 = KH2^(-1.5);
    factor4 = (PH2^(1.5))/factor3;
    if factor3 == 0, factor4 = 0; end
    if ~isreal(factor4), factor4 = 0; end
    r3 = ((k3*KCH4*PCH4)/(1+KCH4*PCH4+factor4)^2)*(1-factor2);
end
% ----- MODELO DE FORMACIÓN DE COQUE 1 -----
function rCoke = RCokeFcn(Cc,PCH4,PCO2,PCO,PH2)
global KD1 KD2 KD3 KR1 CcMax ncall ncall_THER
    FId = (KD1*PCH4^2 + KD2*PCO2^2*PH2^2)/((1 + KD3*PCO2)^2);
    FIR = KR1*PCO2^2;
    Factor1 = (Cc/CcMax);
    if Factor1 > 1, Factor1 = 1; end
    Factor2 = 2*(CcMax-Cc);
    Factor3 = CcMax^2/Factor2;
    if Factor2 == 0, Factor3 = 0; end
    rCoke = Factor3*(FId*(1-Factor1)^3 - FIR*(1-Factor1));
    if ncall > ncall_THER
    if Cc > CcMax, rCoke = 0; end
    end
end
% ----- MODELO DE FORMACIÓN DE COQUE 2 -----
function rCoke = RCokeFcn2(Cc,PCH4,PCO2,PCO,PH2)
global KD1 KD2 KD3 KR1 CcMax ncall ncall_THER
    FId = (KD1*PCH4^2 + KD2*PCO2^2*PH2^2)/((1 + KD3*PCO2)^2);
    FIR = KR1*PCO2^2;
    Factor1 = (Cc/CcMax);

```

```

if Factor1 > 1, Factor1 = 1; end
Factor2 = 2*(CcMax-Cc);
Factor3 = CcMax^2/Factor2;
if Factor2 == 0, Factor3 = 0; end
rCoke = Factor3*(FId*(1-Factor1)^3-FIr*(1-Factor1)+FIr*(1-Factor1)^2);
if ncall > ncall_THER
if Cc > CcMax, rCoke = 0; end
end
end
% ----- MODELO DE ACTIVIDAD -----
function a = actFun(Cc)
global CcMax ncall ncall_THER
a = (1-(Cc/CcMax))^2;
if ncall > ncall_THER
if Cc >= CcMax, a = 0; end
if Cc < 0, a = 1; end
end
end
% ----- PRESIONES PARCIALES -----
function PPT = PPTFcn(CT)
CCH4 = CT(1); CO2 = CT(2); CCO = CT(3);
CH2 = CT(4); CH2O = CT(5); CN2 = CT(6);
CTsuma = sum(CT(1:6));

if sum(CT(1:6)) == 0
PCH4 = 0.0; PCO2 = 0.0; PCO = 0.0;
PH2 = 0.0; PH2O = 0.0; PN2 = 0.0;
PPT = [PCH4,PCO2,PCO,PH2,PH2O,PN2];
elseif isnan(CT)
PCH4 = CCH4/CTsuma; PCO2 = CO2/CTsuma; PCO = CCO/CTsuma;
PH2 = CH2/CTsuma; PH2O = CH2O/CTsuma; PN2 = CN2/CTsuma;
PPT = [PCH4,PCO2,PCO,PH2,PH2O,PN2];
disp('CT = NaN CineticaFcn.m')
else
PCH4 = CCH4/CTsuma; PCO2 = CO2/CTsuma; PCO = CCO/CTsuma;
PH2 = CH2/CTsuma; PH2O = CH2O/CTsuma; PN2 = CN2/CTsuma;
PPT = [PCH4,PCO2,PCO,PH2,PH2O,PN2];
end
end

```

Función inicial.m

```

function u = inicial()
% Función que permite determinar las condiciones iniciales para cada
% variable dependiente del modelo.
% -----| ENTRADAS |-----
% C(i)in = Concentración de entrada de las especies i
% zg = altura para cada punto del malla [cm]
% Num_esp = número de especies [#]
% -----| SALIDAS |-----
% u = vector con los valores iniciales de cada variable dependiente
% ncall = valor inicial de llamadas a la función pdeDRM
% -----
global ncall zg Num_esp CH4in CO2in N2in

```

```

n = length(zg);
u = zeros((Num_esp*n),1);
% ----- Inicio - Especies - Fase Gas - Burbuja & Estela -----
u1b = zeros(n,1); u2b = zeros(n,1);
u3b = zeros(n,1); u4b = zeros(n,1);
u5b = zeros(n,1); u6b = zeros(n,1);
% ----- Inicio - Especies - Fase Gas - Emulsión -----
u1e = zeros(n,1); u2e = zeros(n,1);
u3e = zeros(n,1); u4e = zeros(n,1);
u5e = zeros(n,1); u6e = zeros(n,1);
% ----- Inicio - Especies - Fase Sólido - Estela -----
u7w = zeros(n,1);
% ----- Inicio - Especies - Fase Sólido - Emulsión -----
u7e = zeros(n,1);
% ----- | FASE GAS | -----
% ----- u1b = CH4 burbuja -----
for i = 1:n, u1b(i) = 0.000; u(i+0*n) = u1b(i); end
% ----- u2b = CO2 burbuja -----
for i = 1:n, u2b(i) = 0.000; u(i+1*n) = u2b(i); end
% ----- u3b = CO burbuja -----
for i = 1:n, u3b(i) = 0.000; u(i+2*n) = u3b(i); end
% ----- u4b = H2 burbuja -----
for i = 1:n, u4b(i) = 0.000; u(i+3*n) = u4b(i); end
% ----- u5b = H2O burbuja -----
for i = 1:n, u5b(i) = 0.000; u(i+4*n) = u5b(i); end
% ----- u6b = N2 burbuja -----
for i = 1:n, u6b(i) = 1e-7; u(i+5*n) = u6b(i); end
% ----- u1e = CH4 emulsión -----
for i = 1:n, u1e(i) = 0.000; u(i+6*n) = u1e(i); end
% ----- u2e = CO2 emulsión -----
for i = 1:n, u2e(i) = 0.000; u(i+7*n) = u2e(i); end
% ----- u3e = CO emulsión -----
for i = 1:n, u3e(i) = 0.000; u(i+8*n) = u3e(i); end
% ----- u4e = H2 emulsión -----
for i = 1:n, u4e(i) = 0.000; u(i+9*n) = u4e(i); end
% ----- u5e = H2O emulsión -----
for i = 1:n, u5e(i) = 0.000; u(i+10*n) = u5e(i); end
% ----- u6e = N2 emulsión -----
for i = 1:n, u6e(i) = 1e-7; u(i+11*n) = u6e(i); end
% ----- u7w = Coque Estela -----
for i = 1:n, u7w(i) = 1e-10; u(i+12*n) = u7w(i); end
% ----- u6e = Coque Emulsión -----
for i = 1:n, u7e(i) = 1e-10; u(i+13*n) = u7e(i); end
% ----- Número de llamadas a la función pdeDRM -----
ncall = 0;
end

```

Fichero ConstantesFBR.m

```

global T P g Tref Tc Num_esp QT_in ...
CH4in CO2in COin H2in H2Oin N2in O2in ...
FCH4in FCO2in FN2in ...
Di zl zg A n ...
W WIN Dcat DIN ...

```

```

umf fw Emf          ...
usg0               ...
MMASS SIGMA EK CcMax ...
k1 k2 k3           ...
KCH4 KCO2 KH2        ...
KP1 KP2 KP3          ...
KD1 KD2 KD3 KR1        ...

% ----- Datos constantes de operación -----
R = 8.314472e-3;      % Constante Universal [kJ/molK]
P = 1.01325;           % Presión [bar]
T = 525.0 + 273.15;    % Temperatura [K]
g = 981.0;              % gravedad [cm/s2]
Tref = (475.0 + 273.15); % Temperatura de referencia [K]
Tc = (512.5 + 273.15); % Temperatura de referencia [K]
Num_esp = 14;           % FBR [#]

% ----- Cálculo de caudales y concentraciones -----
% CAUDAL TOTAL DE ALIMENTACIÓN - PARTE INFERIOR DEL REACTOR (in)
QT_in = 276.4;          % [STP ml/min]

% RATIOS DE ALIMENTACIÓN DE CADA ESPECIE - in (ENTRADA)
CH4in_rat = 40.0;        % CH4 [%]
CO2in_rat = 40.0;        % CO2 [%]
N2in_rat = 20.0;         % N2 [%]
COin_rat = 0.00;          % CO [%]
H2in_rat = 0.00;          % H2 [%]
H2Oin_rat = 0.00;         % H2O [%]
O2in_rat = 0.00;          % O2 [%]

% FLUJOS DE ALIMENTACIÓN DE CADA ESPECIE - (in)
FCH4in = (CH4in_rat/100)*QT_in/(22.4*1000*60); % [mol/s]
FCO2in = (CO2in_rat/100)*QT_in/(22.4*1000*60); % [mol/s]
FN2in = (N2in_rat/100)*QT_in/(22.4*1000*60); % [mol/s]
FCOin = (COin_rat/100)*QT_in/(22.4*1000*60); % [mol/s]
FH2in = (H2in_rat/100)*QT_in/(22.4*1000*60); % [mol/s]
FH2Oin = (H2Oin_rat/100)*QT_in/(22.4*1000*60); % [mol/s]
FO2in = (O2in_rat/100)*QT_in/(22.4*1000*60); % [mol/s]

% CONCENTRACIÓN DE ALIMENTACIÓN DE CADA ESPECIE - (in)
CH4in = (FCH4in*60/QT_in); % [mol/cm3]
CO2in = (FCO2in*60/QT_in); % [mol/cm3]
COin = (FCOin*60/QT_in); % [mol/cm3]
H2in = (FH2in*60/QT_in); % [mol/cm3]
H2Oin = (FH2Oin*60/QT_in); % [mol/cm3]
N2in = (FN2in*60/QT_in); % [mol/cm3]
O2in = (FO2in*60/QT_in); % [mol/cm3]

if QT_in == 0, CH4in = 0; CO2in = 0; COin = 0; H2in = 0;
H2Oin = 0; N2in = 0; O2in = 0; end

% ----- Datos constantes del mallado espacial (z) -----
n = 30;                % número de puntos del mallado [#]

% ----- Datos constantes del Reactor -----
Di = 2.70;              % Diámetro interno del reactor [cm]
z1 = 6;                  % altura de la zona de reacción [cm]
zg = linspace(0,z1,n)'; % altura para cada punto del mallado [cm]
A = pi*(Di/2)^2;        % Sección transversal del reactor [cm2]

% ----- Datos constantes del catalizador -----
W = 30.000;              % Peso del catalizador [g]
WIn = 00.000;             % Peso del inerte (alúmina 67.500;) [g]
Dcat = (W + WIn)/(A*z1); % Densidad del sólido (catalizador) [g.cat/cm3]
DIn = 0.7300;             % Densidad del soporte alpha-alúmina [g/cm3]
CcMax = 0.2772;            % Concentración de coque máximo [g.coque/g.cat]

```

```

% ----- Datos constantes del lecho fluidizado -----
umf = (16.093/60.0); % Velocidad mínima de fluidización [cm/s]
fw = 0.15; % Fracción de la burbuja ocupada por la estela [ ]
Emf = 0.45; % Porosidad del lecho a umf [ ]
% ----- Datos fluidodinámicos -----
usg0 = QT_in./(A*60.0); % Velocidad de flujo inicial [cm/s]
% ----- Lectura de constantes provenientes del ajuste -----
ckinec = xlsread('CONSTANTES','CONSTANTES','AN2:AN27');
% ----- Constantes cinéticas - Factor Pre - exponencial -----
k1o = ckinec(1); % - DRM [mol/gcat.s]
k2o = ckinec(2); % - WGSR [mol/gcat.s]
k3o = ckinec(3); % - Cracking [mol/gcat.s]
% ----- Constantes cinéticas - Energía de activación -----
Ea1 = ckinec(4); % - DRM [kJ/mol]
Ea2 = ckinec(5); % - WGSR [kJ/mol]
Ea3 = ckinec(6); % - Cracking [kJ/mol]
% ----- Constantes de adsorción - Factor Pre - exponencial -----
KCH4o = ckinec(7); % [bar-1]
KCO2o = ckinec(8); % [bar-1]
KH2o = ckinec(9); % [bar-1]
% ----- Constantes de adsorción - Entalpía de adsorción -----
EaKCH4 = ckinec(10); % [kJ/mol]
EaKCO2 = ckinec(11); % [kJ/mol]
EaKH2 = ckinec(12); % [kJ/mol]
% -- Constantes Equilibrio termodinámico - Factor Pre - exponencial -----
KP1o = ckinec(13); % - DRM [bar^2]
KP2o = ckinec(14); % - WGSR [ ]
KP3o = ckinec(15); % - Cracking [bar]
% -- Constantes Equilibrio termodinámico - Energía de activación -----
EaKP1 = ckinec(16); % - DRM [kJ/mol]
EaKP2 = ckinec(17); % - WGSR [kJ/mol]
EaKP3 = ckinec(18); % - Cracking [kJ/mol]
% ----- Constantes de desactivación - Factor Pre Exponencial -----
KD1o = ckinec(19); % [s-1 bar-2]
KD2o = ckinec(20); % [s-1 bar-4]
KD3o = ckinec(21); % [bar-1]
KR1o = ckinec(22); % [s-1 bar-2]
% ----- Constantes de desactivacion - Entalpía de adsorción -----
EaKD1 = ckinec(23); % [kJ/mol]
EaKD2 = ckinec(24); % [kJ/mol]
EaKD3 = ckinec(25); % [kJ/mol]
EaKR1 = ckinec(26); % [kJ/mol]
% ----- Cálculo de las constantes cinéticas -----
k1 = k1o*exp((-Ea1/R) *((1/T)-(1/Tc)));
k2 = k2o*exp((-Ea2/R) *((1/T)-(1/Tc)));
k3 = k3o*exp((-Ea3/R) *((1/T)-(1/Tc)));
KCH4 = KCH4o*exp((EaKCH4/R)*((1/T)-(1/Tc)));
KCO2 = KCO2o*exp((EaKCO2/R)*((1/T)-(1/Tc)));
KH2 = KH2o*exp((EaKH2/R) *((1/T)-(1/Tc)));
KP1 = KP1o*exp((-EaKP1/R)*((1/T)-(1/Tc)));
KP2 = KP2o*exp((-EaKP2/R)*((1/T)-(1/Tc)));
KP3 = KP3o*exp((-EaKP3/R)*((1/T)-(1/Tc)));
% ----- Cálculo de las constantes de desactivación -----
KD1 = KD1o*exp((-EaKD1/R) *((1/T)-(1/Tc)));
KD2 = KD2o*exp((-EaKD2/R) *((1/T)-(1/Tc)));
KD3 = KD3o*exp((EaKD3/R)*((1/T)-(1/Tc)));
KR1 = KR1o*exp((-EaKR1/R) *((1/T)-(1/Tc)));

```

```
% ----- Masa molar de los compuestos -----
MMASS(1) = 16.0426;      % - CH4                               [g/mol]
MMASS(2) = 44.0090;      % - CO2                               [g/mol]
MMASS(3) = 28.0100;      % - CO                                [g/mol]
MMASS(4) = 2.01580;      % - H2                                [g/mol]
MMASS(5) = 18.0148;      % - H2O                               [g/mol]
MMASS(6) = 28.0140;      % - N2                                [g/mol]
MMASS(7) = 12.0110;      % - C(s)                               [g/mol]
% ----- Potenciales para cada compuesto - LENNARD-JONES -----
SIGMA(1) = 3.758;        % - CH4                               [A]
SIGMA(2) = 3.941;        % - CO2                               [A]
SIGMA(3) = 3.690;        % - CO                                [A]
SIGMA(4) = 2.827;        % - H2                                [A]
SIGMA(5) = 2.641;        % - H2O                               [A]
SIGMA(6) = 3.798;        % - N2                                [A]
EK(1) = 148.6;          % - CH4                               [K]
EK(2) = 195.2;          % - CO2                               [K]
EK(3) = 91.70;          % - CO                                [K]
EK(4) = 59.70;          % - H2                                [K]
EK(5) = 809.1;          % - H2O                               [K]
EK(6) = 71.40;          % - N2                                [K]
% ----- FIN constantesFBR.m -----
```


8.3 Anexo 3: Equilibrio termodinámico del proceso DRM

En la Figura 8.1, se muestra la composición de equilibrio para la reacción de reformado seco de metano a distintas temperaturas. Se puede observar la evolución de las distintas especies así como el carbono depositado en forma de coque (reacción de descomposición de metano – r.5 y la reacción de hidrogenación de CO – r.7 fundamentalmente).

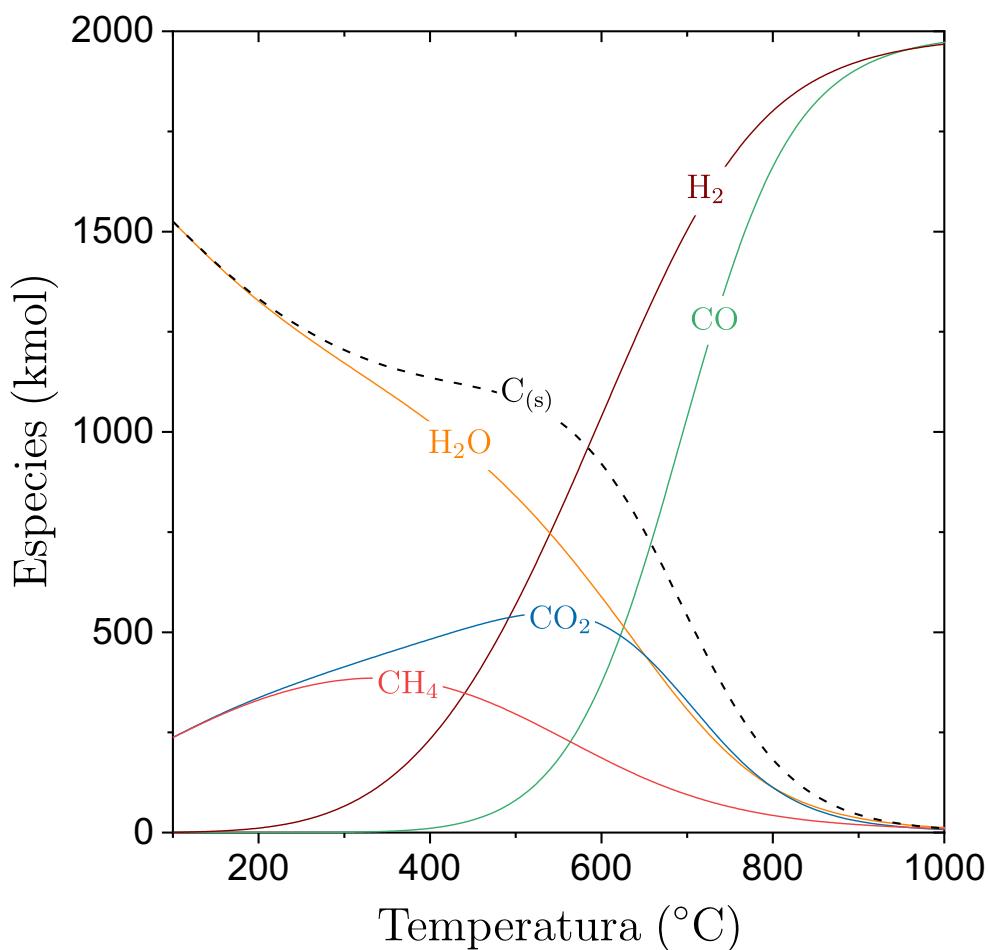


Figura 8.1 Composición teórica de equilibrio del reformado seco de metano en función de la temperatura (alimentación: $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$).

La reacción de reformado seco (r.3) es la que tiene una entalpía de reacción mayor, por lo que estará favorecida a altas temperaturas.

