



Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
**Universidad** Zaragoza



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

# Producción de hidrógeno a partir de biogás en reactor de lecho fluidizado de dos zonas (TZFBR)

Proyecto Fin de Carrera  
Ingeniería Química

Autor: Eduardo Segura Hernández

Director: Jorge Plou Gómez

Ponente: Dr. D. José Ángel Peña Llorente



Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente  
Escuela de Ingeniería y Arquitectura (Universidad de Zaragoza)

Curso 2011/2012

Septiembre de 2012

*Me gustaría dar las gracias a José Ángel Peña Llorente y Jorge Plou Gómez, por haberme ayudado y enseñado tanto y por la confianza que depositaron en mí. Agradecerles el tiempo y la disponibilidad que me han dedicado, y que siempre me atendieran con su mejor sonrisa.*

*También me gustaría agradecer la ayuda recibida a los profesores Javier Herguido y Enrique Romero, y transmitir lo contento que estoy de haber formado parte del grupo de investigación de tecnologías del hidrógeno.*

*Gracias también a Paúl Durán por atenderme siempre que me han surgido dudas, y en general a todos mis compañeros de laboratorio por sus ánimos, y por alegrar los largos días de experimentos.*

*Especialmente dar las gracias a mis padres por su apoyo en todo momento y por haber hecho que esto sea posible.*

*Finalmente a mi familia y amigos, que siempre han estado allí para apoyarme y pasar un buen rato.*

## **RESUMEN**

---

El ámbito del proyecto se inscribe en la búsqueda de alternativas energéticas debido a la progresiva disminución de combustibles fósiles. En tales circunstancias, el hidrógeno se presenta como una alternativa limpia que puede ser obtenida a partir de fuentes de energía renovables, entre ellas, el biogás.

El objetivo es determinar la viabilidad técnica de la producción de hidrógeno en continuo, a partir de biogás en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (TZFBR) mediante la combinación de los procesos “steam iron” y reformado seco de metano (MDR).

El reformado seco de metano produce monóxido de carbono e hidrógeno a partir de corrientes de metano y dióxido de carbono (biogás desulfurado), gracias a un catalizador de níquel que es desactivado por la formación de coque. El proceso “steam-iron” consta de dos pasos: en un primer paso se produce la reducción de un óxido metálico (basado en óxido de hierro) con una corriente de gas reductora (en este trabajo, el hidrógeno producido en el MDR). En un segundo paso se obtiene hidrógeno al oxidar el hierro con vapor de agua.

El reactor consta de dos zonas: en la zona de reducción del reactor se lleva a cabo el reformado seco de metano (MDR) que produce hidrógeno, el cual reacciona con el óxido de hierro para desplazar la reacción hacia los productos. En la zona de oxidación se produce la gasificación del coque y por tanto la regeneración del catalizador utilizado en la zona de reducción. En esta zona el hierro produce el hidrógeno que había consumido cerrando el ciclo del proceso “steam iron”.

Se ha determinado el efecto de diversos factores sobre la fluidización y se han conseguido las condiciones óptimas para fluidizar el lecho a través de pruebas de fluidización. Se ha determinado que, para conseguir una mezcla perfecta como se espera de un reactor fluidizado, el mejor tamaño de partícula de sólido es entre 100 y 200  $\mu\text{m}$  y que necesita al menos un 15% en peso del lecho total de sílice 160-250  $\mu\text{m}$  como agente disgregante. También se han calculado las velocidades mínimas de fluidización para determinar la velocidad óptima de operación.

Como gas oxidante se ha utilizado vapor de agua en distintas proporciones y se ha observado una linealidad entre esta cantidad y la ratio entre caudales de  $H_2$  /  $CO$  debido al equilibrio “*Water Gas Shift*”, que representa la transición de reformado seco a reformado con vapor.

Se ha comprobado que este reactor supone una gran mejora con respecto a un reactor de lecho fijo en las mismas condiciones y se ha determinado que su configuración óptima es aquella que opera con la etapa de reducción en la zona inferior y la oxidación en la zona superior. Sin embargo, se puede prescindir del proceso “steam iron” ya que gracias a la constante regeneración del catalizador se consigue consumir todo el metano sin necesidad del óxido de hierro, que además complica la fluidización.

# Tabla de contenidos

---

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
1.1 Crisis energética, el pico del petróleo	1
1.2 Crisis medioambiental, el efecto invernadero	1
1.3 Fuentes de energía alternativas	2
1.3.1 Biogás como fuente de energía	2
1.4 Hidrógeno, el vector energético del futuro	3
1.5 Producción de hidrógeno	4
1.5.1 Reformado seco de metano (MDR)	4
1.5.2 Reformado con vapor de metano (MSR)	5
1.5.3 Proceso “steam iron”	5
1.6 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas (TZFBR)	6
1.7 Objetivos	6
<b>2. SISTEMA EXPERIMENTAL</b>	7
2.1 Descripción de la instalación experimental	7
2.2 Sólidos	10
2.2.1 Métodos de síntesis	11
2.2.2 Caracterización de los sólidos	12
<b>3. ESTUDIO FLUIDODINÁMICO DEL SÓLIDO</b>	14
3.1 Efecto del tamaño de partícula sobre la fluidización	14
3.2 Efecto de la temperatura sobre la fluidización	17
3.3 Efecto del vapor de agua sobre la fluidización	17
3.4 Efecto de la adición de agente disgregante sobre la fluidización	18
3.5 Parámetros de operación obtenidos en las pruebas de fluidización	19
<b>4. ESTUDIO PREVIO A LA EXPERIMENTACIÓN</b>	20
4.1 Explicación del proceso	20
4.2 Análisis del blanco	22
4.2 Análisis termogravimétrico avanzado en STA del óxido triple	23
4.3 Estudio de la desactivación del catalizador de níquel	24
4.4 Estudio de la desactivación – regeneración del catalizador de níquel	25
<b>5. RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	26
5.1 Estudio de la configuración del TZFBR original	26
5.1.1 Configuración estándar	27

5.1.1.1	Análisis XRD del lecho en estado estacionario .....	29
5.1.2	Configuración inversa .....	29
5.1.3	Configuración zona única redox .....	31
5.2	Estudio de la configuración del TZFBR modificado .....	32
5.2.1	Configuración estándar .....	33
5.2.1.1	Análisis XRD del ciclón en estado estacionario .....	34
5.2.2	Configuración inversa .....	35
5.2.2.1	Análisis XRD del lecho en estado estacionario .....	37
5.3	Estudio del efecto de la cantidad de vapor en la alimentación .....	38
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>41</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>43</b>
ANEXO A	Calibración de los medidores de flujo .....	48
ANEXO B	Calibración del cromatógrafo de gases .....	49
ANEXO C	Clasificación Geldart de partículas .....	50
ANEXO D	Fundamentos teóricos de fluidización .....	52
ANEXO E	Cálculo gráfico de la velocidad mínima de fluidización .....	54
ANEXO F	Resultados de las pruebas de fluidización .....	55
F.1	Óxido triple .....	55
F.1.1	Pruebas de fluidización del óxido triple a temperatura ambiente .....	55
F.1.2	Pruebas de fluidización del óxido triple a 500 °C .....	57
F.1.3	Pruebas de fluidización del óxido triple a 500 °C con He 80% / vapor 20% .....	59
F.1.4	Pruebas de fluidización del óxido triple a 500 °C con He 50% / vapor 50% .....	60
F.2	Catalizador de níquel .....	62
F.2.1	Pruebas de fluidización del catalizador de níquel a 200 °C .....	62
F.3	Sílice .....	63
F.3.1	Pruebas de fluidización de sílice a 500 °C con He 50% / vapor 50% .....	63
F.4	Óxido triple 95% / Sílice 5% .....	65
F.4.1	Prueba de fluidización de triple con 5% de sílice a 500 °C con helio .....	65
F.4.2	Prueba de fluidización de triple con 5% de sílice a 500 °C con He / vapor 50% .....	65
ANEXO G	Definición de condiciones estándar .....	66
ANEXO H	Definición de conversión, selectividad y rendimiento .....	68
ANEXO I	Resultados del estudio de la desactivación del catalizador .....	69
ANEXO J	Resultados del estudio del efecto del catalizador .....	74
ANEXO K	Resultados del estudio de la configuración del TZFBR original .....	80

ANEXO L	Comprobación adicional de retromezcla .....	87
ANEXO M	Resultados del estudio de la configuración del TZFBR modificado.....	88
ANEXO N	Balances de materia y energía .....	94
N.1	Balances de materia .....	94
N.2	Balances de energía .....	95

# Índice de figuras

<b>Figura 1.1.</b> Evolución de la producción mundial de barriles de crudo (pico del petróleo) y extrapolación hasta 2030 (adaptado de Schlinder y Zittel, 2008).....	1
<b>Figura 1.2.</b> Producción anual potencial de biogás en España por comunidades autónomas (PSE Probiogás, 2009).....	3
<b>Figura 1.3.</b> Principales usos del gas de síntesis .....	4
<b>Figura 1.4.</b> Esquema de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (TZFBR) .....	6
<b>Figura 2.1.</b> Esquema de la instalación experimental.....	7
<b>Figura 2.2.</b> Fotografía de la instalación experimental.....	7
<b>Figura 2.3.</b> Simulación de la velocidad de los gases (m/s) dentro del reactor con placa distribuidora para la alimentación de la zona superior. Calculada con <i>COMSOL Multiphysics</i> ®. ....	9
<b>Figura 2.4.</b> Composición del sólido utilizado en el lecho (% en peso). ....	10
<b>Figura 2.5.</b> Difractograma XRD del óxido triple: 98% $Fe_2O_3$ / 1.75% $Al_2O_3$ / 0.25% $CeO_2$ ...	12
<b>Figura 2.6.</b> Difractograma XRD del catalizador de níquel: 10% $NiO$ / 90% $NiAl_2O_4$ .....	13
<b>Figura 3.1.</b> Velocidad mínima de fluidización del óxido triple con helio según el diámetro de partícula a temperatura y presión ambiente. Comparación entre medida experimental y predicción teórica según diversos modelos. ....	15
<b>Figura 3.2.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 100-160 $\mu m$ con helio a temperatura y presión ambiente.....	16
<b>Figura 3.3.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 160-200 $\mu m$ con helio a temperatura y presión ambiente.....	16
<b>Figura 3.4.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 200-250 $\mu m$ con helio a temperatura y presión ambiente.....	16
<b>Figura 3.5.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 250-315 $\mu m$ con helio a temperatura y presión ambiente.....	16
<b>Figura 3.6.</b> Efecto de la temperatura sobre la velocidad mínima de fluidización del óxido triple 160-200 $\mu m$ con helio. ....	17
<b>Figura 3.7.</b> Efecto del vapor de agua sobre la fluidización del óxido triple 160-200 $\mu m$ a 500 °C .....	18
<b>Figura 3.8.</b> Efecto del agente disgregante sobre la fluidización del óxido triple 100-200 $\mu m$ a 500 °C con helio.....	19
<b>Figura 4.1.</b> Conversiones de los reactivos en el experimento en blanco .....	23
<b>Figura 4.2.</b> Reducción de óxido triple en rampa de temperatura con 12% $CH_4$ / 12% $CO_2$ (adaptada de Plou 2011).....	23
<b>Figura 4.3.</b> Caudales normales de salida del estudio de la desactivación del catalizador <b>sin</b> óxido triple .....	24

<b>Figura 4.4.</b> Caudales normales de salida del estudio de la desactivación del catalizador <b>con</b> óxido triple .....	24
<b>Figura 4.5.</b> Conversiones de los reactivos sin óxido triple .....	25
<b>Figura 5.1.</b> Caudales de salida con el TZFBR original y configuración <i>estándar</i> .....	27
<b>Figura 5.2.</b> Conversiones, selectividad y rendimiento con el TZFBR original y configuración <i>estándar</i> .....	28
<b>Figura 5.3.</b> Difractograma XRD del sólido del lecho tras los experimentos de configuración <i>estándar</i> con el TZFBR original .....	29
<b>Figura 5.4.</b> Caudales de salida con el TZFBR original y configuración <i>inversa</i> .....	30
<b>Figura 5.5.</b> Conversiones, selectividad y rendimiento con el TZFBR original y configuración <i>inversa</i> .....	30
<b>Figura 5.6.</b> Caudales de salida con el TZFBR original y configuración <i>zona única redox</i> .....	31
<b>Figura 5.7.</b> Conversiones, selectividad y rendimiento con el TZFBR original y configuración <i>zona única redox</i> .....	32
<b>Figura 5.8.</b> Caudales de salida con el TZFBR modificado y configuración <i>estándar</i> .....	33
<b>Figura 5.9.</b> Conversiones, selectividad y rendimiento con el TZFBR original y configuración <i>estándar</i> .....	33
<b>Figura 5.10.</b> Caudales de salida de $H_2$ y $CO$ para ambos TZFBR y configuración <i>estándar</i> .....	34
<b>Figura 5.11.</b> Difractograma XRD del sólido acumulado en el ciclón tras los experimentos de configuración <i>estándar</i> con el TZFBR modificado .....	34
<b>Figura 5.12.</b> Caudales de salida con el TZFBR modificado y configuración <i>inversa</i> .....	35
<b>Figura 5.13.</b> Conversiones con el TZFBR modificado y configuración <i>inversa</i> .....	36
<b>Figura 5.14.</b> Caudales de salida de $H_2$ y $CO$ para ambos TZFBR y configuración <i>inversa</i> .....	37
<b>Figura 5.15.</b> Difractograma XRD del lecho tras los experimentos de configuración <i>inversa</i> con el TZFBR modificado .....	37
<b>Figura 5.16.</b> Relación entre el ratio $H_2 / CO$ y la cantidad de agua alimentada referida al metano alimentado (ratio $H_2O / CH_4$ ) .....	39
<b>Figura 5.17.</b> Relación entre el ratio $H_2 / CO$ y la cantidad de agua alimentada referida al metano alimentado (ratio $H_2O / CH_4$ ), experimental y bibliografía .....	40



<b>Figura B.1.</b> Cromatograma del gas producto con ampliación de los reactivos.....	49
<b>Figura C.1.</b> Clasificación Geldart de partículas (Geldart, 1973) .....	51
<b>Figura D.1.</b> Curva de fluidización teórica (Pérdida de carga vs. Velocidad) .....	52
<b>Figura E.1.</b> Cálculo gráfico de la velocidad mínima de fluidización.....	54
<b>Figura F.1.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 100-160 $\mu\text{m}$ con helio a temperatura ambiente .....	55
<b>Figura F.2.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 160-200 $\mu\text{m}$ con helio a temperatura ambiente .....	55
<b>Figura F.3.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 200-250 $\mu\text{m}$ con helio a temperatura ambiente .....	56
<b>Figura F.4.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 250-315 $\mu\text{m}$ con helio a temperatura ambiente .....	56
<b>Figura F.5.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 100-160 $\mu\text{m}$ con helio a 500 $^{\circ}\text{C}$ .....	57
<b>Figura F.6.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 160-200 $\mu\text{m}$ con helio a 500 $^{\circ}\text{C}$ .....	57
<b>Figura F.7.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 100-200 $\mu\text{m}$ con helio a 500 $^{\circ}\text{C}$ .....	57
<b>Figura F.8.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 200-250 $\mu\text{m}$ con helio a 500 $^{\circ}\text{C}$ .....	58
<b>Figura F.9.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 250-315 $\mu\text{m}$ con helio a 500 $^{\circ}\text{C}$ .....	58
<b>Figura F.10.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 100-160 $\mu\text{m}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$ con He 80% / vapor 20% .....	59
<b>Figura F.11.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 160-200 $\mu\text{m}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$ con He 80% / vapor 20% .....	59
<b>Figura F.12.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 200-250 $\mu\text{m}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$ con He 80% / vapor 20% .....	59
<b>Figura F.13.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 100-160 $\mu\text{m}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$ con He 50% / vapor 50% .....	60
<b>Figura F.14.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 160-200 $\mu\text{m}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$ con He 50% / vapor 50% .....	60
<b>Figura F.15.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 100-200 $\mu\text{m}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$ con He 50% / vapor 50% .....	60
<b>Figura F.16.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 200-250 $\mu\text{m}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$ con He 50% / vapor 50% .....	61
<b>Figura F.17.</b> Prueba de fluidización del óxido triple 250-315 $\mu\text{m}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$ con He 50% / vapor 50% .....	61
<b>Figura F.18.</b> Prueba de fluidización del catalizador 100-160 $\mu\text{m}$ con helio a 200 $^{\circ}\text{C}$ .....	62
<b>Figura F.19.</b> Prueba de fluidización del catalizador 160-200 $\mu\text{m}$ con helio a 200 $^{\circ}\text{C}$ .....	62
<b>Figura F.20.</b> Prueba de fluidización del catalizador 200-250 $\mu\text{m}$ con helio a 200 $^{\circ}\text{C}$ .....	62
<b>Figura F.21.</b> Prueba de fluidización del catalizador 250-315 $\mu\text{m}$ con helio a 200 $^{\circ}\text{C}$ .....	63
<b>Figura F.22.</b> Prueba de fluidización de sílice 100-160 $\mu\text{m}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$ con He 50% / vapor 50%.63	
<b>Figura F.23.</b> Prueba de fluidización de sílice 160-200 $\mu\text{m}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$ con He 50% / vapor 50%.64	

<b>Figura F.24.</b> Prueba de fluidización de sílice 200-250 $\mu\text{m}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$ con He 50% / vapor 50%.	64
<b>Figura F.25.</b> Prueba de fluidización de sílice 250-315 $\mu\text{m}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$ con He 50% / vapor 50%.	64
<b>Figura F.27.</b> Prueba de fluidización de óxido triple 100-200 $\mu\text{m}$ 95% / sílice 160-250 $\mu\text{m}$ 5% a 500 $^{\circ}\text{C}$ con helio.	65
<b>Figura F.27.</b> Prueba de fluidización de óxido triple 100-200 $\mu\text{m}$ 95% / sílice 160-250 $\mu\text{m}$ 5% a 500 $^{\circ}\text{C}$ con He 50% / vapor 50%.	65
<b>Figura G.1.</b> Variación de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para las reacciones principales	66
Finalmente, las proporciones de reactivos y diluyente han sido las utilizadas en las últimas investigaciones del grupo.	67
<b>Tabla G.1.</b> Composiciones y caudales normales de cada alimentación y en cada configuración	67
<b>Figura I.1.</b> Caudales de salida, lecho <b>sin</b> óxido triple y configuración estándar sin vapor	69
<b>Figura I.2.</b> Caudales de salida, lecho <b>con</b> óxido triple y configuración estándar sin vapor	69
<b>Figura I.3.</b> Composición de salida, lecho <b>sin</b> óxido triple y configuración estándar sin vapor	70
<b>Figura I.4.</b> Composición de salida, lecho <b>con</b> óxido triple y configuración estándar sin vapor	70
<b>Figura I.5.</b> Conversiones, lecho <b>sin</b> óxido triple y configuración estándar sin vapor	71
<b>Figura I.6.</b> Conversiones, lecho <b>con</b> óxido triple y configuración estándar sin vapor	71
<b>Figura I.7.</b> Selectividades y rendimientos, lecho <b>sin</b> óxido triple y configuración estándar sin vapor	72
<b>Figura I.8.</b> Selectividades y rendimientos, lecho <b>con</b> óxido triple y configuración estándar sin vapor	72
<b>Figura I.9.</b> Balances atómicos, lecho <b>sin</b> óxido triple y configuración estándar sin vapor	73
<b>Figura I.10.</b> Balances atómicos, lecho <b>con</b> óxido triple y configuración estándar sin vapor	73
<b>Figura J.1.</b> Caudales de salida, lecho de <b>sílice</b> (experimento en blanco) y configuración estándar	75
<b>Figura J.2.</b> Caudales de salida, lecho de <b>sílice y catalizador</b> y configuración estándar	75
<b>Figura J.3.</b> Caudales de salida, lecho <b>experimental</b> y configuración estándar	75
<b>Figura J.4.</b> Composición de salida, lecho de <b>sílice</b> (experimento en blanco) y configuración estándar	76
<b>Figura J.5.</b> Composición de salida, lecho de <b>sílice y catalizador</b> y configuración estándar	76
<b>Figura J.6.</b> Composición de salida, lecho <b>experimental</b> y configuración estándar	76
<b>Figura J.7.</b> Conversiones, lecho de <b>sílice</b> (experimento en blanco) y configuración estándar	77
<b>Figura J.8.</b> Conversiones, lecho de <b>sílice y catalizador</b> y configuración estándar	77
<b>Figura J.9.</b> Conversiones, lecho <b>experimental</b> y configuración estándar	77
<b>Figura J.10.</b> Selectividades y rendimientos de salida, lecho de <b>sílice y catalizador</b> y configuración estándar	78
<b>Figura J.11.</b> Selectividades y rendimientos, lecho <b>experimental</b> y configuración estándar	78

<b>Figura J.12.</b> Balances atómicos, lecho de <b>sílice</b> (experimento en blanco) y configuración estándar .....	79
<b>Figura J.13.</b> Balances atómicos, lecho de <b>sílice y catalizador</b> y configuración estándar .....	79
<b>Figura J.14.</b> Balances atómicos, lecho <b>experimental</b> y configuración estándar .....	79
<b>Figura K.1.</b> Caudales de salida con el TZFBR original y configuración <b>estándar</b> .....	81
<b>Figura K.2.</b> Caudales de salida con el TZFBR original y configuración <b>inversa</b> .....	81
<b>Figura K.3.</b> Caudales de salida con el TZFBR original y configuración <b>zona única redox</b> .....	81
<b>Figura K.4.</b> Composición de salida con el TZFBR original y configuración <b>estándar</b> .....	82
<b>Figura K.5.</b> Composición de salida con el TZFBR original y configuración <b>inversa</b> .....	82
<b>Figura K.6.</b> Composición de salida con el TZFBR original y configuración <b>zona única redox</b> .....	82
<b>Figura K.7.</b> Conversiones con el TZFBR original y configuración <b>estándar</b> .....	83
<b>Figura K.8.</b> Conversiones con el TZFBR original y configuración <b>inversa</b> .....	83
<b>Figura K.9.</b> Conversiones con el TZFBR original y configuración <b>zona única redox</b> .....	83
<b>Figura K.10.</b> Selectividades y rendimientos con el TZFBR original y configuración <b>estándar</b> .....	84
<b>Figura K.11.</b> Selectividades y rendimientos con el TZFBR original y configuración <b>inversa</b> .....	84
<b>Figura K.12.</b> Selectividades y rendimientos con el TZFBR original y configuración <b>zona única redox</b> .....	84
<b>Figura K.13.</b> Balances atómicos con el TZFBR original y configuración <b>estándar</b> .....	85
<b>Figura K.14.</b> Balances atómicos con el TZFBR original y configuración <b>inversa</b> .....	85
<b>Figura K.15.</b> Balances atómicos con el TZFBR original y configuración <b>zona única redox</b> .....	85
<b>Figura K.16.</b> Balance de energía con el TZFBR original y configuración <b>estándar</b> .....	86
<b>Figura K.17.</b> Balance de energía con el TZFBR original y configuración <b>inversa</b> .....	86
<b>Figura K.18.</b> Balance de energía con el TZFBR original y configuración <b>zona única redox</b> .....	86
<b>Figura L.1.</b> Comprobación de la existencia de retromezcla, lecho sin óxido triple y sin vapor en la alimentación .....	87
<b>Figura M.1.</b> Caudales de salida con el TZFBR modificado y configuración <b>estándar</b> .....	88
<b>Figura M.2.</b> Caudales de salida con el TZFBR modificado y configuración <b>inversa</b> .....	88
<b>Figura M.3.</b> Composición de salida con el TZFBR modificado y configuración <b>estándar</b> .....	89
<b>Figura M.4.</b> Composición de salida con el TZFBR modificado y configuración <b>inversa</b> .....	89
<b>Figura M.5.</b> Conversiones con el TZFBR modificado y configuración <b>estándar</b> .....	90
<b>Figura M.6.</b> Conversiones con el TZFBR modificado y configuración <b>inversa</b> .....	90
<b>Figura M.7.</b> Selectividades y rendimientos con el TZFBR modificado y configuración <b>estándar</b> .....	91
<b>Figura M.8.</b> Selectividades y rendimientos con el TZFBR modificado y configuración <b>inversa</b> .....	91
<b>Figura M.9.</b> Balances atómicos con el TZFBR modificado y configuración <b>estándar</b> .....	92

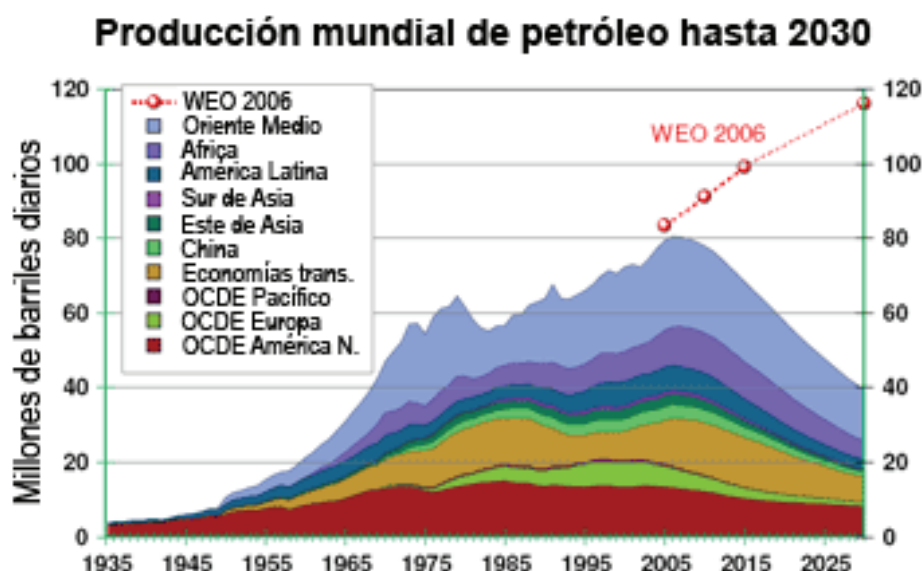
<b>Figura M.10.</b>	Balances atómicos con el TZFBR modificado y configuración <i>inversa</i> .....	92
<b>Figura M.11.</b>	Balance de energía con el TZFBR modificado y configuración <i>estándar</i> .....	93
<b>Figura M.12.</b>	Balance de energía con el TZFBR modificado y configuración <i>inversa</i> .....	93
<b>Figura N.2.</b>	Balance de energía al TZFBR modificado con la configuración <i>estándar</i> .....	95

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Crisis energética, el pico del petróleo

Las reservas conocidas de petróleo son cada día más escasas. Según un informe del Energy Watch Group (Schindler y Zittel, 2008), la producción mundial de petróleo pasó su cenit de producción o pico del petróleo en 2006, entrando en una fase de declive de un 7% anual (Figura 1.1). Para resolver esta crisis energética, es necesario un cambio en el escenario energético mundial. El hidrógeno es un buen candidato para liderar este cambio energético, ya que se puede obtener a partir de fuentes de energía renovable y se puede almacenar, al contrario que la electricidad.

Como es lógico, hablando en términos de necesidades energéticas cuanto mayor sea el crecimiento mundial, más rápido se agotarán las existencias de petróleo.



**Figura 1.1.** Evolución de la producción mundial de barriles de crudo (pico del petróleo) y extrapolación hasta 2030 (adaptado de Schlinder y Zittel, 2008)

## 1.2 Crisis medioambiental, el efecto invernadero

A la crisis energética se le suma la crisis medioambiental como consecuencia del modelo energético seguido hasta la fecha. Al emplear combustibles fósiles se rompe el ciclo natural del dióxido de carbono. Esto provoca un aumento de la concentración de  $CO_2$  en la atmósfera, que ha pasado de 280 a 394 ppm desde la era preindustrial a nuestros días (Halmann y Steinberg, 1999; US NOAA, 2012).

Este aumento provoca el efecto invernadero, que consiste en que cuando la tierra refleja la radiación solar para liberar parte de la que recibe al espacio, el  $CO_2$  actúa como un espejo devolviendo esta radiación solar a la tierra. De este modo se aumenta la temperatura global del planeta (calentamiento global), que empieza a afectar seriamente a casi todos los ecosistemas y a derretir el hielo de los casquetes polares.

Como solución para el problema energético y medioambiental, el hidrógeno es una alternativa viable a la actual coyuntura. Es un vector energético capaz de almacenar energía y al ser utilizado, emitir únicamente vapor de agua como residuo.

### 1.3 Fuentes de energía alternativas

---

Existen fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles, como por ejemplo las centrales nucleares, las térmicas, las de ciclo combinado,... pero las más interesantes por su bajo impacto en el medio ambiente son las fuentes de energía renovables.

En el grupo de renovables se encuentran la energía eólica, la fotovoltaica, la solar térmica, algunas tan exóticas como la energía mareomotriz o la geotérmica, y finalmente las fuentes “*bio*”. Las fuentes “*bio*” son las que proceden directamente de los seres vivos, tales como la biomasa, las algas, los cultivos energéticos, los bioalcoholes, los biocombustibles... Dentro de este tipo de fuentes se encuentra el biogás, que es la fuente de energía que inspira este proyecto.

#### 1.3.1 Biogás como fuente de energía

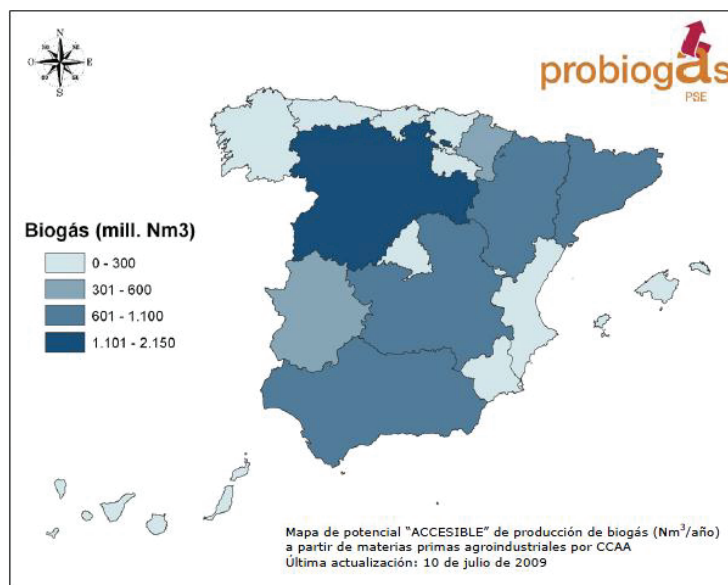
---

El biogás procede de la fermentación anaerobia de los residuos producidos por los seres vivos como los residuos sólidos urbanos (RSU) o agroalimentarios, tales como purines y estiércoles, residuos cárnicos, lácteos o del pescado o residuos hortofrutícolas. Adicionalmente, también se consideran como materia prima para la producción del biogás las provenientes de algunos residuos industriales, como los lodos de las estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR).

En España se generan de media en torno a 1,32 kg de basura por día y ciudadano, alcanzando una cuantía anual y estatal de RSU hasta las 24.049.862 Tm. (Anuario de Estadística, 2009). Por ello se hace crucial poder dar un uso energético a todos esos desperdicios produciendo biogás.

Los RSU son la principal apuesta de producción renovable de hidrógeno a gran escala, ya que se encuentran al lado de las ciudades y se ahorra en su transporte. Respecto a otros orígenes del biogás, como los agroganaderos o industriales, la única diferencia se encuentra en la composición del biogás resultante. Principalmente está compuesto por metano (50-70%), dióxido de carbono (30-50%) y trazas de otros componentes como  $H_2S$ ,  $NH_3$  u otros compuestos orgánicos (porcentajes en volumen).

Según se muestra en la figura 1.2, la producción de biogás en España depende en gran medida de la comunidad autónoma a la que se haga referencia, siendo Castilla y León la que mayor cantidad de biogás podría llegar a producir por dos motivos: la extensión de terreno y la alta actividad ganadera y agricultura que presenta.



**Figura 1.2.** Producción anual potencial de biogás en España por comunidades autónomas (PSE Probiogás, 2009)

Actualmente, los principales usos que se le da al biogás son la inyección a la red de gas natural, en biocombustibles y combustiones en motores de cogeneración (Anuario de estadística, 2009), aunque para este último uso da muchos problemas. Quemarlo no es posiblemente la solución óptima. Si se pretende convertir en una fuente de energía real, viable y sostenible, una posible alternativa es su transformación en hidrógeno.

#### 1.4 Hidrógeno, el vector energético del futuro

Hasta ahora, la producción de hidrógeno se ha dirigido en su mayor parte hacia la industria petroquímica en procesos tales como hidrotratamientos e hidrocrackeos, o a la industria química básica en procesos tales como la producción de amoníaco, metanol u otros productos.

Las ventajas del hidrógeno como fuente energética, no residen únicamente en el hecho de ser una materia prima prácticamente inagotable, cuyo calor de combustión con oxígeno ( $14.19 \cdot 10^4 \text{ KJ/k}$ ) es bastante superior al de los combustibles fósiles clásicos como la gasolina ( $\sim 4.5 \cdot 10^4 \text{ KJ/kg}$ ) (Ocsachoque, 2012). Además, su combustión no produce  $\text{CO}_2$ , sino exclusivamente vapor de agua, lo que le convierte en un candidato ideal para la reducción del llamado “efecto invernadero”.

En los últimos años se ha incrementado la investigación enfocándola al desarrollo de tecnologías económicamente viables para la producción de hidrógeno, impulsado por la posibilidad de incorporar el hidrógeno como combustible en vehículos eléctricos. Las llamadas “pilas de combustible”, han experimentado una fuerte evolución tecnológica en el pasado reciente y su eficiencia ha dejado de ser el obstáculo principal para el desarrollo en el futuro próximo de vehículos comerciales impulsados por hidrógeno.



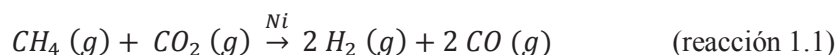
## 1.5 Producción de hidrógeno

Existen varios métodos de producción de hidrógeno como la electrólisis que puede ser renovable si se emplea la electricidad sobrante (p.ej. de parques eólicos), el hidrógeno solar (concentrando haces de luz solar), el proceso “*Chemical Looping Hydrogen Generation*” (CLHG) (Adánez *et al.*, 2012), la oxidación parcial de metano, el reformado seco de metano (MDR), el reformado con vapor de hidrocarburos (SR) y varios procesos más.

Este Proyecto Fin de Carrera se centra en el reformado seco (MDR) y el reformado con vapor de metano (MSR), ya que son los procesos que ocurrirán en el reactor, además del proceso de purificación “*steam iron*”.

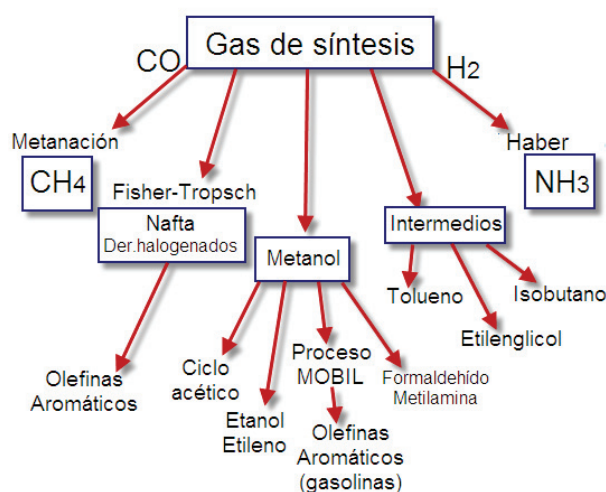
### 1.5.1 Reformado seco de metano (MDR)

El reformado seco difiere del reformado de metano con vapor en que se produce en ausencia de agua. La reacción es la siguiente:



Los reactivos son metano y  $\text{CO}_2$ , componentes mayoritarios del biogás, y el producto es un gas de síntesis con una relación equimolar entre  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ . No obstante, el reformado seco del metano es un proceso lento que necesita de catalizador (generalmente basados en níquel) para acelerar la reacción. Las investigaciones se centran en encontrar soportes o aditivos que mejoren la actividad catalítica del níquel y que eviten la deposición de coque (Joo y Jung, 2002; Pinheiro *et al.*, 2009).

El gas obtenido es el gas de síntesis, que puede ser utilizado como materia prima para diversos procesos como muestra la figura 1.3. Si se purifica, puede ser una fuente de hidrógeno, aunque también se puede utilizar para la producción de metanol o para la producción de hidrocarburos ligeros mediante el proceso de *Fischer-Tropsch*. Dicho proceso es muy interesante a la hora de generar un combustible en zonas remotas, donde la energía convencional es de difícil suministro, o lugares que cuentan con gran cantidad de gas natural o carbón.



**Figura 1.3.** Principales usos del gas de síntesis

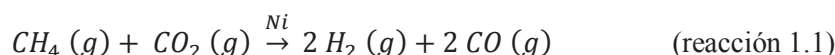


### 1.5.2 Reformado con vapor de metano (MSR)

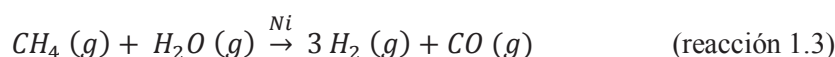
Este proceso es el mayoritariamente utilizado en la actualidad para la obtención de hidrógeno. Sin embargo emplea gas natural, por lo que no es una fuente renovable de energía.

Al igual que el MDR, produce gas de síntesis, en este caso en una proporción 3 a 1 ( $H_2/CO$ ) por lo que es necesaria su purificación si se quiere utilizar en pilas de combustible, ya que el catalizador contenido en éstas se envenena permanentemente por el monóxido en concentraciones mayores a 30 ppm (Hacker *et al.*, 2000).

Este proceso también utiliza un catalizador de níquel. Combina dos reacciones, el reformado seco de metano (reacción 1.1) y la oxidación de  $CO$  con vapor, conocida como “*Water Gas Shift*” (reacción 1.2) (Armor, 1999):



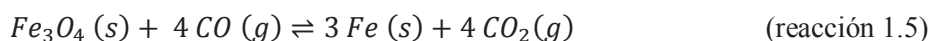
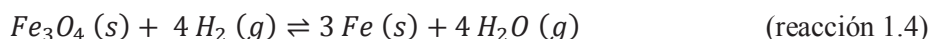
La reacción global del proceso es



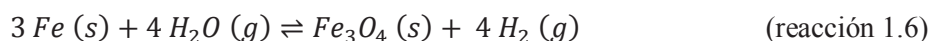
### 1.5.3 Proceso “steam iron”

El proceso “*steam iron*” (Messerschmitt, 1910) es un método de producción de hidrógeno fechado en la primera mitad del siglo XX, pero que fue desplazado por completo por el reformado con vapor debido a la gran disponibilidad del gas natural en la década de los 30 del mismo siglo. No obstante hay un creciente interés en la recuperación de este proceso, no para la producción sino para la purificación de  $H_2$  (Bleeker *et al.*, 2009). También se ha descrito su uso para el transporte y almacenamiento de hidrógeno por su alta seguridad.

El proceso consiste en ciclos redox de un óxido, generalmente de hierro. En la reducción, el óxido de hierro oxida al hidrógeno y al monóxido de carbono generados durante el reformado seco (gases reductores en este proyecto). Así, idealmente (reacciones 1.4 y 1.5), la corriente de salida estaría compuesta de productos oxidados como agua y dióxido de carbono, junto con los reactivos que no hubieran llegado a reaccionar ( $H_2$  y  $CO$ ). Así pues, el “hidrógeno potencial”, de los reactivos queda “almacenado” en forma de hierro metálico.



En el paso de oxidación, el hidrógeno, ahora purificado, se obtiene oxidando el hierro con vapor de agua. Como es una reacción de equilibrio, parte del agua aparece con el hidrógeno, pero éste es fácilmente condensable de la corriente de productos:

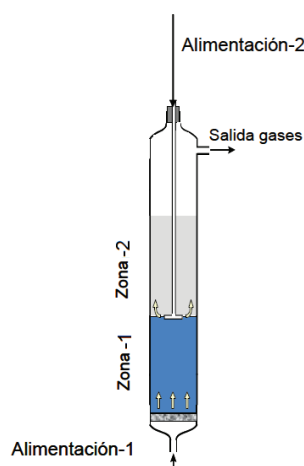


En este proyecto se pretende combinar el MDR con el “*steam iron*” para lograr un incremento globalizado de la producción de hidrógeno, ya que el “*steam iron*” retira el hidrógeno de la zona

de reducción, desplazando así el MDR hacia los productos, para liberarlo en el ciclo de oxidación.

## 1.6 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas (TZFBR)

El TZFBR (*Two Zone Fluidized Bed Reactor*), es un reactor de lecho fluidizado (FBR) con dos alimentaciones: una entra al lecho desde la base y la otra a una altura determinada, a partir de la cual comienza la segunda zona (Figura 1.4).



**Figura 1.4.** Esquema de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (TZFBR)

Este tipo de reactor ha sido utilizado recientemente en la Universidad de Zaragoza para optimizar las reacciones de reformado oxidativo de metano y reformado oxidativo de etanol (Pérez, 2011). Una de las conclusiones de dicha tesis es la mejoría que se experimenta en dichas reacciones si se utiliza el reactor de lecho fluidizado de dos zonas (TZFBR) en lugar del reactor de lecho fluidizado convencional (FBR), consistente en la mayor estabilidad del TZFBR frente a la pérdida constante de actividad en el FBR, y en la deposición de coque en el FBR frente a la ausencia de coque en el TZFBR.

## 1.7 Objetivos

Los objetivos principales del proyecto son:

- Desarrollo y montaje de un sistema experimental para llevar a cabo los experimentos de manera adecuada.
- Determinación de los parámetros óptimos para la correcta fluidización del sólido.
- Estudio de viabilidad técnica del TZFBR.
- Maximización de la producción de hidrógeno mediante la optimización de la combinación de procesos “*steam iron*” y MDR.
- Análisis de la desactivación y regeneración del catalizador.
- Análisis del efecto que cada sólido tiene en el proceso y del efecto de la proporción de vapor en la alimentación.

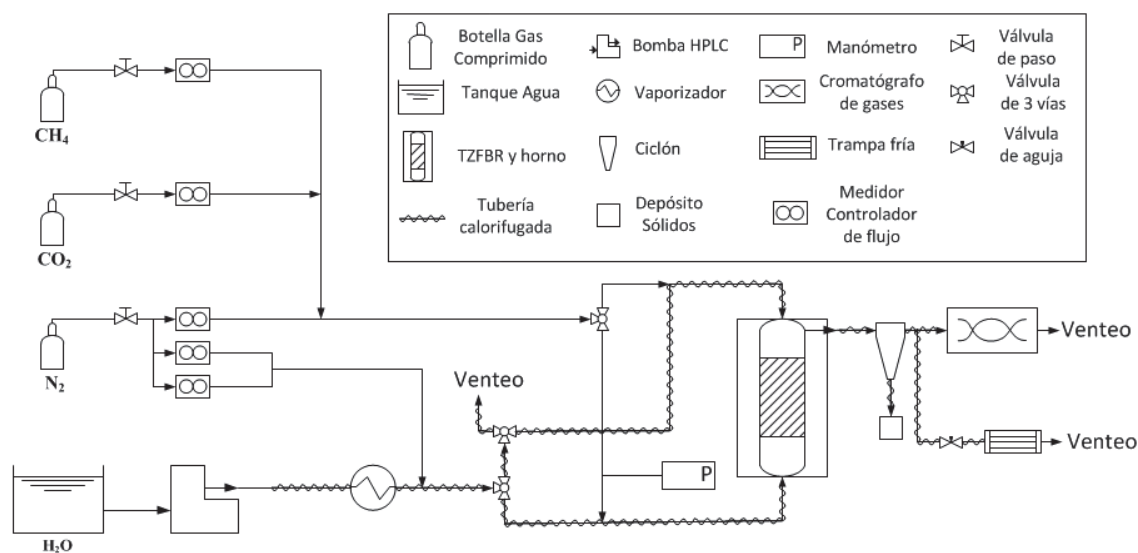
## 2. SISTEMA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirá cada uno de los elementos de la instalación experimental y además se caracterizará el sólido.

### 2.1 Descripción de la instalación experimental

Los experimentos para el desarrollo de este PFC fueron llevados a cabo en una instalación experimental diseñada específicamente para poder cambiar la configuración del reactor de lecho fluidizado de dos zonas (TZFBR) simplemente con el cambio de posición de unas válvulas de tres vías. Toda la investigación experimental fue llevada a cabo en el *Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno* del I3A (Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón) dentro del CREG (Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de reactores).

Para una mejor comprensión de este capítulo, la figura 2.1 presenta el esquema de la instalación, junto con los principales elementos que la componen. Asimismo, la figura 2.2 muestra el aspecto global de la planta experimental.



**Figura 2.1.** Esquema de la instalación experimental



**Figura 2.2.** Fotografía de la instalación experimental

El sistema experimental consta de los siguientes elementos:

**1.- Sistema de alimentación:** El laboratorio está provisto de un sistema de alimentación de gases comprimidos. Se utilizarán metano y dióxido de carbono como reactivos; nitrógeno como diluyente inerte y patrón interno; y argón como *carrier* del cromatógrafo de gases. La pureza de los gases es de 99.995% a excepción del metano que es 99.5%. El agua (desionizada), que también es un reactivo, se adicionará mediante una bomba HPLC.

Para conseguir un caudal de vapor **constante** es necesario partir de un caudal constante de agua líquida y precalentarlo antes de su llegada al vaporizador. Para conseguir dicho caudal constante es necesario emplear una bomba muy precisa ya que debido a la expansión volumétrica del vapor, se necesitan caudales de agua líquida muy bajos (en torno a 0.05 mL/min). La bomba HPLC usada es el modelo Waters 515 y es necesaria una delicada calibración y una limpieza de válvulas hasta conseguir que esos caudales tan bajos sean constantes. Este sistema funciona con un error inferior al 1% (que es 0.5  $\mu$ L/min en el caso de menor caudal de vapor).

Tras la bomba HPLC hasta el vaporizador, la tubería se precalienta con una resistencia térmica regulada con un potenciómetro. Sin este calentamiento previo, el flujo llega al vaporizador gota a gota de forma discontinua en lugar de con un flujo constante, produciendo golpes de presión y un flujo sinusoidal de vapor. Se comprobó que el caudal de vapor era constante midiendo su presión con un manómetro en U.

El punto de consigna del vaporizador se mantuvo en 180 °C controlado mediante un controlador PID y un termopar. Asimismo, todas las conducciones por las que pasa vapor se calorifugaron mediante termorresistencias enrolladas a la tubería y cubriéndolas con lámina de aluminio para homogeneizar la temperatura. Las tuberías se mantuvieron entre 150 y 180 °C en todo momento. La instalación no puede superar los 200°C para evitar el deterioro de las válvulas y el Viton® (polímero capaz de resistir temperaturas hasta 200°C) que une las tuberías de metal y cuarzo.

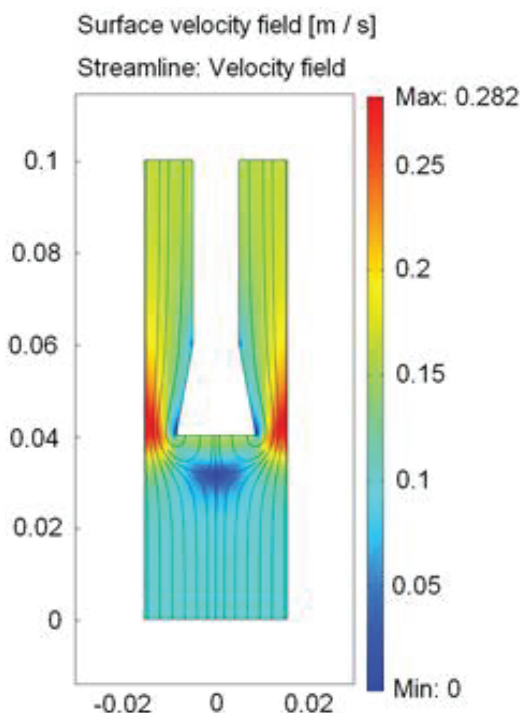
**2.- Reactor de lecho fluidizado de dos zonas (TZFBR):** La configuración de este tipo de reactor implica distintas formas de distribuir el gas de la alimentación superior. Dos habituales son: mediante placa porosa y mediante cruceta. Además, el reactor de cuarzo está construido de una única pieza y no se puede variar la distancia de alimentación secundaria. Ésta se encuentra fija a 4 cm de la placa inferior. El diámetro interno del reactor es de 31 mm.

La **placa distribuidora** es circular y tiene multitud de poros del orden de 90  $\mu$ m, por los cuales reparte el gas de manera homogénea por su superficie inferior. El problema que plantea es que el gas secundario (alimentado por la zona superior –ver Figura 1.4-) entra al lecho en dirección descendente, alcanzando la zona inferior en menor o mayor medida.

Se realizó una simulación con el programa de fluidodinámica computacional *COMSOL Multiphysics*®, para comprobar cuanta cantidad de gas de la alimentación superior alcanza la zona inferior. En la figura 2.3 se puede observar que debido al flujo en dirección ascendente de la alimentación inferior, la alimentación superior apenas penetra 8 mm en la zona inferior, por lo que se eligió este modelo.

El **distribuidor de cruceta** no tiene ese problema, ya que al tener forma de tubería en cruz el gas entra al lecho en dirección tangencial al flujo inferior, y continúa siguiendo la dirección del flujo ascendente, por lo que el gas nunca invade la zona inferior. El problema de este tipo de

distribuidor es que no reparte el gas de manera homogénea, sino que solo tiene 4 orificios de salida.



**Figura 2.3.** Simulación de la velocidad de los gases (m/s) dentro del reactor con placa distribuidora para la alimentación de la zona superior. Calculada con *COMSOL Multiphysics*®.

**3.- Recogida de sólidos de salida:** Debido a que el óxido “triple” empleado para el proceso “steam iron” (ver caracterización en apartado 2.2) tiene una baja resistencia mecánica, es posible la existencia del fenómeno de *atrición*, es decir, que las partículas de óxido “triple” se rompan formando tamaños de partícula menores a 100  $\mu\text{m}$ , considerados “*finos*”. Este problema acarrearía otro mayor que es la *elutriación*; esto es, que los “*finos*” serían arrastrados por la corriente de gas pudiendo llegar a taponar las tuberías delgadas que conducen al cromatógrafo de gases e incluso el propio cromatógrafo, además de la pérdida de sólido útil. Para evitar estos problemas es necesario instalar un *ciclón* a la salida del reactor. Tras cada experimento éste se vacía por su zona inferior, donde se encuentra el depósito de sólidos.

**4.- Zona de análisis:** Para el análisis de los gases de salida se ha utilizado un cromatógrafo modelo GC 8000 de *CE Instruments*, con detector de conductividad térmica TCD. Se eligió argón como gas transportador o *carrier* debido a su alta sensibilidad al hidrógeno y a que su límite de detección es muy bajo, además de poder cuantificar todas las especies presentes.

## 2.2 Sólidos

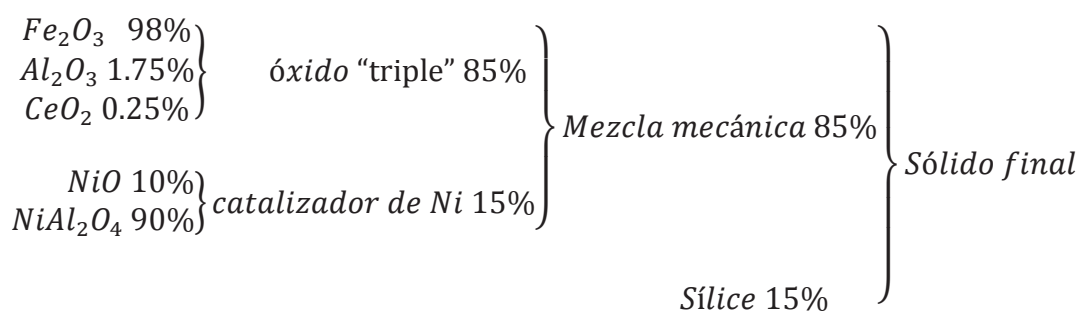
El sólido utilizado en este estudio es una mezcla de un sólido reactivo basado en óxido de hierro (III) para el proceso “*steam iron*”, y un segundo sólido basado en aluminato de níquel que actuará como catalizador del reformado seco de metano (MDR). Además, es necesario añadir una pequeña cantidad de sílice como agente fluidizante.

El sólido reactivo para el proceso “*steam iron*” usado en este trabajo es un óxido metálico ternario nombrado en adelante como **óxido “triple”** o simplemente “*triple*”. Está formado por óxido de hierro (III) y está aditivado con óxido de aluminio (III) y óxido de cerio (IV). Esta elección procede de estudios previos en los que se demostró que la alúmina estabiliza la estructura del sólido, evitando su pérdida de reactividad, y la ceria favorece los fenómenos redox que se producen en el sólido (Escuer, 2008; Lorente *et al.*, 2009). Las proporciones óptimas son 98%  $Fe_2O_3$  / 1.75%  $Al_2O_3$  / 0.25%  $CeO_2$  (en peso) y se determinaron en un trabajo anterior (Palacios, 2009).

La especie catalizadora del reformado seco de metano es el **níquel** metálico, ya que es conocida su gran capacidad para catalizar este proceso (Barroso-Quiroga y Castro-Luna, 2010). No obstante, en estudios previos a este PFC se observaron dificultades para reoxidar el sólido hasta el valor teórico estimado, debido principalmente a fenómenos de sinterización del níquel (Campos, 2011).

Para evitar problemas de sinterización, se va a estudiar un catalizador de aluminato de níquel en su forma de espinela  $NiAl_2O_4$  con exceso de níquel en la síntesis para favorecer la aparición de  $NiO$ . De esta forma el  $NiO$  queda disperso sobre la superficie y limita la sinterización respecto al  $NiO$  puro (Al-Ubaid y Wolf, 1988). Dentro del grupo de investigación en el que se ha llevado a cabo este PFC, se ha realizado un estudio que demuestra que la mejor proporción de este sólido es la correspondiente a 10%  $NiO$  / 90%  $NiAl_2O_4$  (en peso) (Sanz, 2012).

Dicho estudio, llevado a cabo en un sistema termogravimétrico, concluyó que el mejor sólido para la combinación de los procesos “*steam iron*” y MDR, es una mezcla mecánica consistente en 85% óxido “triple” / 15% catalizador de níquel (en peso), y por tanto, ésta será la mezcla mecánica empleada en este proyecto. Sin embargo, a pesar de que es la mezcla óptima para combinar ambos procesos, no posee buenas características fluidodinámicas, por lo que fue necesario añadirle cierta cantidad de sílice como agente fluidizante. Finalmente el sólido empleado fue una mezcla consistente en 85% de triple + catalizador / 15% sílice (en peso). La figura 2.4 aclara la composición del sólido utilizado en este proyecto y su proceso de mezcla.



**Figura 2.4.** Composición del sólido utilizado en el lecho (% en peso).



Respecto a la clasificación *Geldart* (Anexo C) para el comportamiento fluidodinámico de la mezcla de sólidos, pertenece al de los *burbujeantes* (grupo B). Esto quiere decir que no presenta transición entre la fase de sólido fluidizado y fase burbujeante, sino que la transición es directamente a burbujeante.

### 2.2.1 Métodos de síntesis

#### ***Síntesis de óxido “triple” para el proceso “Steam iron”***

El método “citratos” es una técnica “sol-gel” utilizada en la síntesis de óxidos metálicos mixtos. Es un método adecuado porque permite la obtención de óxidos de varios metales de forma sencilla y altamente repetitiva (Alifanti *et al.*, 2003; Mariño *et al.*, 2010).

Primero se obtiene el precursor óxido. Para ello se preparan 500 mL de disolución acuosa 1M de los tres nitratos metálicos hidratados comerciales (*Sigma-Aldrich*), de manera que queden las concentraciones de 0.98M  $Fe^{3+}$ , 0.0175M  $Al^{3+}$  y 0.0025M  $Ce^{3+}$ . Se preparan otros 500 mL de ácido cítrico 1.1M (10% de exceso para asegurar que reaccionan todos los iones metálicos). Una vez preparadas, la disolución de nitratos se calienta a 70 °C en una manta calefactora con control de temperatura y un termopar como medidor y con agitación constante. Se añade la disolución de ácido cítrico poco a poco para dar tiempo al controlador para que mantenga la temperatura a 70 °C ya que la reacción es endotérmica. Se deja aproximadamente 10 horas para que se pueda evaporar la mayor parte del agua y obtener un *sol-gel*. Este *sol-gel* se introduce en la estufa a 60 °C para que se seque y se deja una noche.

Una vez seco, para obtener el óxido metálico final, se calcina en una mufla (marca Hobersal, modelo HD-150). La calcinación se lleva a cabo mediante dos rampas de temperatura a 3 °C/min; una desde temperatura ambiente hasta 350 °C, manteniéndolo a esta temperatura durante 2 horas, y la otra rampa hasta 800 °C, manteniéndolo durante 8 horas. Con ellas se consigue la pérdida del agua, se generan nuevas fases y se producen cambios estructurales. Por último se muele y tamiza para conseguir distintos tamaños de partícula.

#### ***Síntesis del catalizador del reformado seco de metano***

Las propiedades del catalizador de níquel 10%  $NiO$  / 90%  $NiAl_2O_4$  (peso) dependen del método de preparación. Se utilizó el método de síntesis por coprecipitación, probado en estudios previos como un buen método que proporciona alta superficie específica y dispersión del catalizador activo en su superficie (Al-Ubaid y Wolf, 1988). Mediante la adición de un agente precipitante se produce una disminución de solubilidad por cambio de pH, conduciendo a la precipitación del hidróxido del metal mixto (Ruiz y Rodríguez, 2010).

Primero se obtiene el precursor óxido. Para ello se preparan dos disoluciones acuosas de 150 mL: una de nitrato de aluminio 1M y otra de nitrato de níquel 0.631M. Se mezclan ambos matraces, se calienta la mezcla hasta 40 °C y se pone en agitación con un agitador de varilla. Se prepara una dilución 1/10 de una disolución acuosa de  $NH_4OH$  28-30% en peso. Se añade poco a poco esta dilución a la mezcla de nitratos manteniendo la temperatura a 40 °C y comprobando el pH con un pH-metro modelo Crison Basic 20, hasta que la mezcla alcanza un pH de 7.90. El precipitado se filtra y se lava 2 veces con agua desionizada, y el gel obtenido se introduce en la estufa a 100 °C durante una noche para su secado.

Una vez seco, se calcina en la mufla. La calcinación se lleva a cabo mediante una rampa de temperatura de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 850 °C, manteniéndolo a esta temperatura durante 3 horas. Por último se muele y tamiza para conseguir distintos tamaños de partícula que permitan estudiar su fluidodinámica.

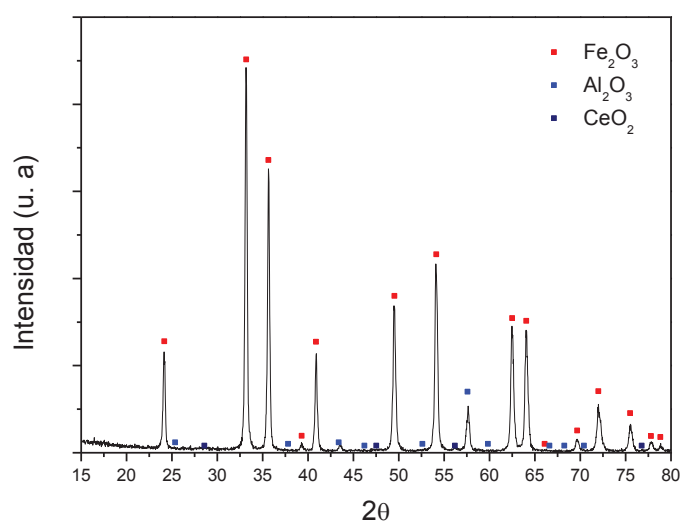
### 2.2.2 Caracterización de los sólidos

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y la determinación de superficie específica BET.

El análisis XRD es una técnica de caracterización muy útil cuando se desea determinar el grado de cristalinidad de un sólido. Toda fase cristalina presenta un diagrama de difracción característico. La difracción de rayos X se basa en la dispersión de un haz de rayos X de una determinada longitud de onda que incide sobre la sustancia cristalina y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Las medidas de difracción de rayos X fueron llevadas a cabo en el Servicio de Apoyo a la investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza. Para ello se utilizó un difractómetro Rigaku/Max System con radiación  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

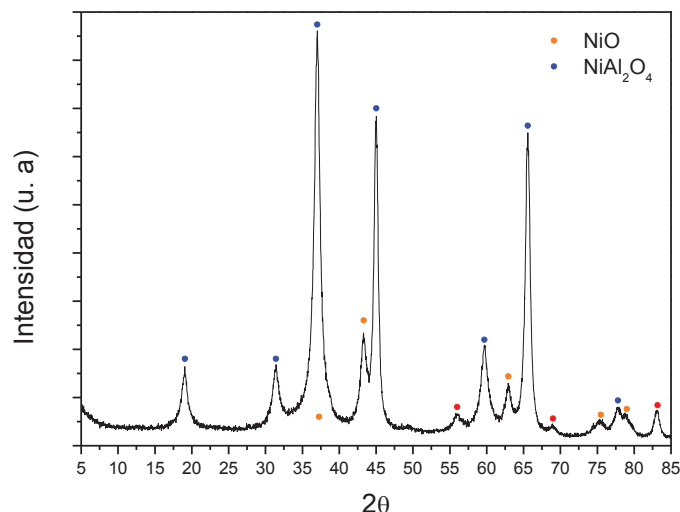
En la Figura 2.5 se muestra el difractograma de una muestra del óxido “triple” sometida al análisis XRD. Se puede observar que la presencia de hematita ( $Fe_2O_3$ ) es segura por la intensidad de sus picos característicos. En el caso de los aditivos, el  $Al_2O_3$  no presenta una gran intensidad en la señal a excepción del pico correspondiente a 58 grados (en  $2\theta$ ), por lo que también se podría dar por válida su presencia. Esta baja intensidad puede estar claramente relacionada con la baja proporción de alúmina en la muestra. En cambio no se pueden apreciar los picos característicos del  $CeO_2$ . Esto puede deberse a que quedan solapados, ó a que la cantidad de óxido presente es muy pequeña para ser detectada.



**Figura 2.5.** Difractograma XRD del óxido triple: 98%  $Fe_2O_3$  / 1.75%  $Al_2O_3$  / 0.25%  $CeO_2$



Por otro lado, en la figura 2.6 se puede observar el difractograma correspondiente al catalizador de níquel. Se aprecian con claridad los dos componentes del catalizador, aunque el pico principal del  $NiAl_2O_4$  y el secundario del  $NiO$  se superponen en el ángulo  $37^\circ$ . Obviamente los mayores picos son del  $NiAl_2O_4$ , que es el componente mayoritario.



**Figura 2.6.** Difractograma XRD del catalizador de níquel: 10%  $NiO$  / 90%  $NiAl_2O_4$

Los análisis de superficie específica de los sólidos se llevaron a cabo según la teoría de *Brunauer, Emmett y Teller* (BET) en un equipo Micromeritics modelo ASAP 2020, utilizando la isoterma de nitrógeno líquido a presión atmosférica. Debido a que la superficie específica es una propiedad que depende de la técnica utilizada para medirla, el método BET es reconocido mundialmente como estándar. La determinación de la adsorción de  $N_2$  requiere de un equipo capaz de medir volumétrica o gravimétricamente la cantidad de moléculas de este gas que son adsorbidas como una monocapa por el sólido en análisis. Este método, aunque está ampliamente difundido, tiene algunas limitaciones de exactitud, como por ejemplo, en sólidos con valores de superficie inferiores a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  (Lombardi *et al.*, 2002).

La superficie específica del óxido triple calculada según el método BET ha sido de  $13.720 \pm 0.180 \text{ m}^2/\text{g}$ . La superficie específica del catalizador calculada según el método BET ha sido de  $63.003 \pm 0.164 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Se puede observar que el sólido que presenta una menor superficie BET es el óxido triple, al igual que los óxidos metálicos sintetizados por el mismo método (Alifanti *et al.*, 2003). El catalizador de níquel presenta una superficie específica unas cinco veces mayor para favorecer el efecto catalítico, pero aun así no se trata de una superficie específica muy grande.

Tras todo el trabajo experimental llevado a cabo (80 horas en reacción y aprox. 300 a alta temperatura), el sólido utilizado muestra un área BET de  $1.929 \pm 0.016 \text{ m}^2/\text{g}$  (fuera de los límites de detección del equipo). La conclusión es que la estructura del sólido ha colapsado debido al castigo térmico y los procesos de expansión-compresión ligados a la reacción redox.

### 3. ESTUDIO FLUIDODINÁMICO DEL SÓLIDO

En este apartado se exponen los resultados de algunas de las pruebas de fluidización en las que se estudió el efecto de diferentes condiciones de operación, tales como el diámetro de partícula, la temperatura, la cantidad de vapor de agua presente en el gas y la cantidad necesaria de agente disgregante (sílice) para que el sólido fluidice sin problemas.

Estas pruebas sirvieron para determinar las posteriores condiciones de operación, tales como la velocidad de operación de cada alimentación, la composición final del lecho (necesario añadir sílice para mejorar la fluidización), y el diámetro de partícula óptimo.

Teniendo en cuenta que el sólido utilizado es burbujeante según la clasificación *Geldart* (anexo C), una buena fluidización es tanto mejor cuanto más pequeñas sean las burbujas que atraviesan el lecho. Si las burbujas son grandes provocan un lecho eruptivo que, como su nombre indica, despide las partículas fuera del lecho. El problema más importante que hace que una fluidización sea de mala calidad es la macrocompactación de las partículas. Si las partículas cohesionan a gran escala, forman grandes bloques que, a veces, incluso ocupan todo el ancho del reactor impidiendo el paso del gas, y por tanto formando grandes burbujas. En los casos más extremos incluso se puede llegar a separar en dos lechos que son fijos, puesto que las partículas están muy empaquetadas.

Para llevar a cabo las pruebas de fluidización se empleó la instalación experimental substituyendo el reactor de lecho fluidizado de dos zonas (TZFBR) por otro reactor de lecho fluidizado (FBR) de cuarzo de 18 mm de diámetro interno. El manómetro en U está situado antes de la entrada al reactor, por lo que antes de cada prueba de fluidización se debe medir la pérdida de carga debida a la placa distribuidora (eq. 3.1). Ésta se mide con el reactor vacío y es proporcional al flujo que pasa a través de la placa. Cuando la presión se mide después de un experimento con óxido triple, la pérdida de carga es ligeramente superior debido a las partículas que se quedan entre los poros de la placa.

$$\Delta P_{\text{reactor}} = \Delta P_{\text{lecho}} + \Delta P_{\text{placa}} \quad (\text{eq. 3.1})$$

Se han llevado a cabo pruebas de fluidización para determinar las condiciones fluidodinámicas óptimas. No obstante, en este apartado se estudiarán solamente los resultados más relevantes. Una prueba de fluidización consiste en incrementar el caudal que pasa por el lecho poco a poco (**subida**), midiendo la pérdida de presión del lecho hasta alcanzar presión constante, indicador de que el lecho está fluidizado, y repetir lo mismo disminuyendo el caudal (**bajada**). El fenómeno de fluidización es explicado con detalle en el **anexo D**, y en el **anexo E** se explica cómo se calcula gráficamente la velocidad mínima de fluidización. Las curvas de fluidización de todas las pruebas se encuentran en el **anexo F**.

#### 3.1 Efecto del tamaño de partícula sobre la fluidización

La velocidad mínima de fluidización depende del tamaño de partícula, por tanto, las pruebas se realizaron para cuatro diámetros de partícula diferentes: entre 100-160  $\mu\text{m}$ , entre 160-200  $\mu\text{m}$ , entre 200-250  $\mu\text{m}$  y entre 250-350  $\mu\text{m}$ . Con la ecuación de Ergun se calcula la velocidad mínima de fluidización teórica, que puede ser comparada con la experimental. Un inconveniente adicional es que no se conoce la porosidad del lecho ni la esfericidad de la

partícula. Es conocido que la porosidad del lecho suele ser 0.4 en reposo y en torno a 0.5 cuando está fluidizado, aunque el valor varía en función del sólido (Kunni y Levenspiel, 1991), pero al no conocer la esfericidad no se puede calcular la velocidad mínima de fluidización, ya que ésta varía bastante según el valor de esfericidad, así que no se puede suponer. Para resolver este problema, Wen y Yu (Wen y Yu, 1966), desarrollaron la ecuación (eq. 3.2), que predice la velocidad de mínima fluidización sin necesidad de conocer la porosidad ni la esfericidad:

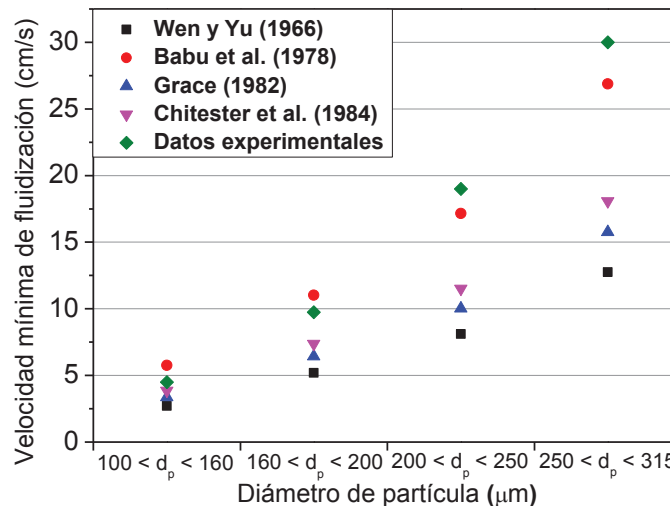
$$Re_{mf} = \sqrt{(C_1^2 + C_2 \cdot Ar)} - C_1 \quad (\text{eq. 3.2})$$

$$Re_{mf} = \frac{\rho_g \cdot u_{mf} \cdot d_p}{\mu_g} \quad Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu_g^2} \quad (\text{eq. 3.3 y 3.4})$$

Siendo  $Re_{mf}$  el número adimensional de Reynolds de mínima fluidización,  $Ar$  el número adimensional de Arquímedes y  $C_1$  y  $C_2$  constantes de la ecuación calculadas en bibliografía:

Wen y Yu (1966)	$C_1 = 33.7$	$C_2 = 0.0408$
Babu <i>et al.</i> (1978)	$C_1 = 25.3$	$C_2 = 0.0651$
Grace (1982)	$C_1 = 27.2$	$C_2 = 0.0408$
Chitester <i>et al.</i> (1984)	$C_1 = 28.7$	$C_2 = 0.0494$

En la figura 3.1 se representan los valores de velocidad mínima de fluidización del óxido triple con helio obtenidos experimentalmente a temperatura y presión ambiente y los calculados según la ecuación de Wen y Yu (eq. 3.2).

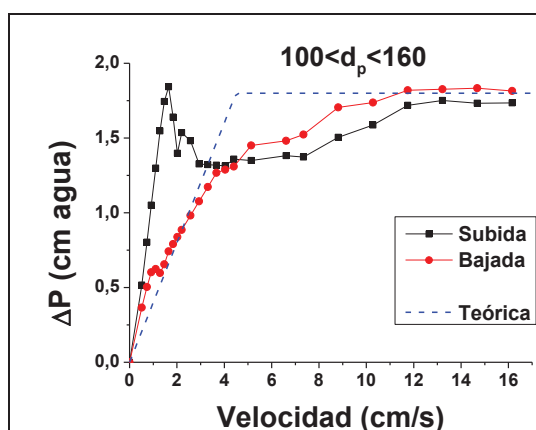


**Figura 3.1.** Velocidad mínima de fluidización del óxido triple con helio según el diámetro de partícula a temperatura y presión ambiente. Comparación entre medida experimental y predicción teórica según diversos modelos.

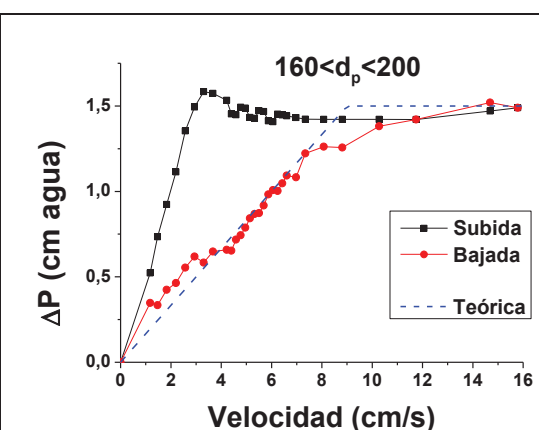
Los resultados obtenidos experimentalmente para los tamaños de partícula de 100-160 y 160-200  $\mu\text{m}$ , están próximos a los resultados bibliográficos, mientras que los resultados correspondientes a los tamaños de partícula de 200-250 y 250-315  $\mu\text{m}$  se alejan, si bien es cierto que cuando mayor es tamaño, mayor es la dispersión predicha por los propios modelos teóricos.

La causa es atribuible a la mala fluidización del sólido para tamaños de partícula grandes. Los resultados con los tamaños de partícula de entre 200-250 y entre 250-315  $\mu\text{m}$  de óxido triple y de catalizador de níquel no son adecuados para usarse en lechos fluidizados. Además, son necesarios caudales de gas tan elevados que el tiempo de residencia en el reactor es demasiado bajo, por lo que la velocidad de reacción para el gas es muy baja. Esto puede comprobarse en las pruebas de fluidización llevadas a cabo (anexo F), aunque como pequeño resumen se exponen los resultados de las pruebas de fluidización del óxido triple con helio, a presión y temperatura ambiente, en las figuras (3.2 a 3.5).

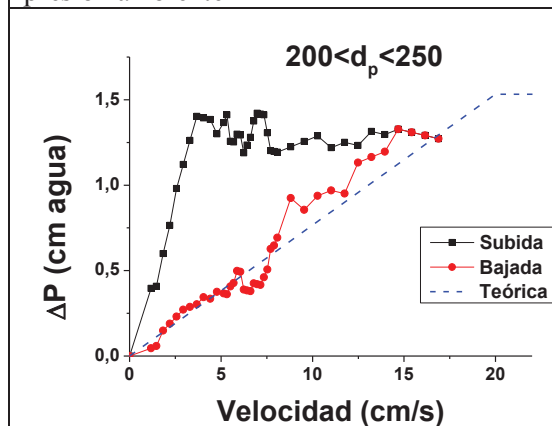
La línea horizontal discontinua representa la pérdida de carga correspondiente a la fluidización ideal según el peso de catalizador de la prueba. La recta discontinua oblicua, representa la pérdida de carga de lecho fijo de bajada (la bajada es más fiable que la subida debido a que el lecho parte del estado aflojado).



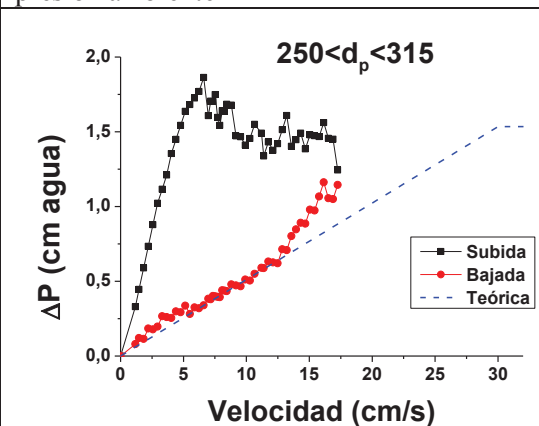
**Figura 3.2.** Prueba de fluidización del óxido triple 100-160  $\mu\text{m}$  con helio a temperatura y presión ambiente



**Figura 3.3.** Prueba de fluidización del óxido triple 160-200  $\mu\text{m}$  con helio a temperatura y presión ambiente



**Figura 3.4.** Prueba de fluidización del óxido triple 200-250  $\mu\text{m}$  con helio a temperatura y presión ambiente



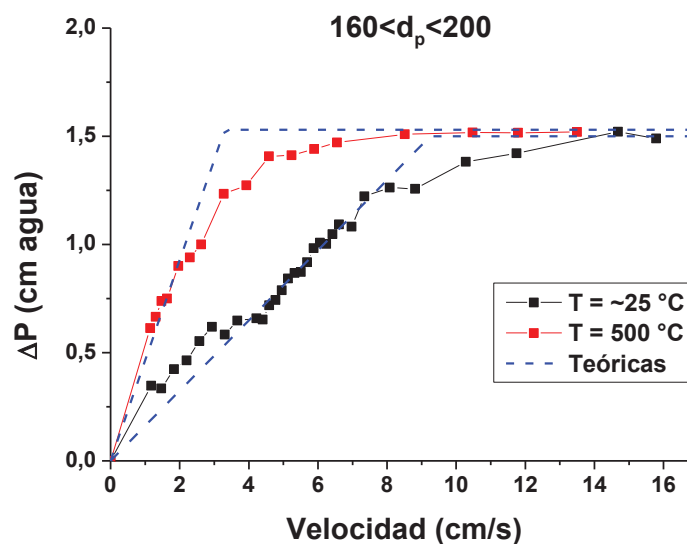
**Figura 3.5.** Prueba de fluidización del óxido triple 250-315  $\mu\text{m}$  con helio a temperatura y presión ambiente

Los diámetros de partícula seleccionados son las dos distribuciones de menor tamaño debido a su buen comportamiento en fluidización, por lo que se trabajó con una distribución de tamaños de entre 100 y 200  $\mu\text{m}$ .

### 3.2 Efecto de la temperatura sobre la fluidización

Un aumento de la temperatura del gas disminuye la velocidad mínima de fluidización. Este fenómeno es predicho por los modelos como el de Wen y Yu (Wen y Yu, 1966) (eq. 3.2), y ha sido asimismo corroborado experimentalmente a alta temperatura (500 °C). Según la ecuación de Wen y Yu, combinado con las constantes de Babu *et al.* (Babu *et al.*, 1978) (las que más se aproximan al sólido utilizado), al aumentar la temperatura desde la ambiental hasta 500 °C, la velocidad mínima de fluidización pasa de 11.0 a 5.7 cm/s.

Las medidas experimentales llevadas a cabo en laboratorio obtuvieron valores de velocidad de mínima fluidización de 9.3 cm/s a temperatura ambiente y de 3.3 cm/s a 500 °C. Estas variaciones pueden comprobarse en la figura 3.6. Las discrepancias entre las predicciones teóricas y las empíricas pueden considerarse satisfactorias.



**Figura 3.6.** Efecto de la temperatura sobre la velocidad mínima de fluidización del óxido triple 160-200  $\mu\text{m}$  con helio.

### 3.3 Efecto del vapor de agua sobre la fluidización

Se llevó a cabo un estudio del comportamiento del lecho fluidizado al alimentar vapor de agua y escoger de este modo la velocidad de operación más adecuada. Para ello se alimentaron proporciones variables de helio y vapor de agua y se procedió de forma análoga al estudio llevado a cabo exclusivamente con helio

Es de esperar que la calidad de la fluidización disminuya debido a la propiedad higroscópica del óxido de hierro. El vapor de agua apelmaza el sólido y hace que las partículas se adhieran entre sí empeorando la fluidización.

Al aumentar la cantidad de vapor aumenta la velocidad mínima de fluidización tal y como ha sido comprobado según la ecuación de Wen y Yu (eq. 3.2) y también experimentalmente con distintas mezclas helio / vapor. Según la ecuación de Wen y Yu con las constantes de Babu (puesto que son las que más se aproximan a nuestro sólido) al aumentar la cantidad de vapor hasta el 50% la velocidad mínima de fluidización pasa de 5.7 a 6.5 cm/s y según nuestros experimentos de 3.3 a 8.0 cm/s (figura 3.7).

La figura 3.7 representa los resultados de pruebas de fluidización del óxido triple a 500 °C, una fluidizando sólo con helio y la otra con una mezcla helio 50% / vapor de agua 50%.

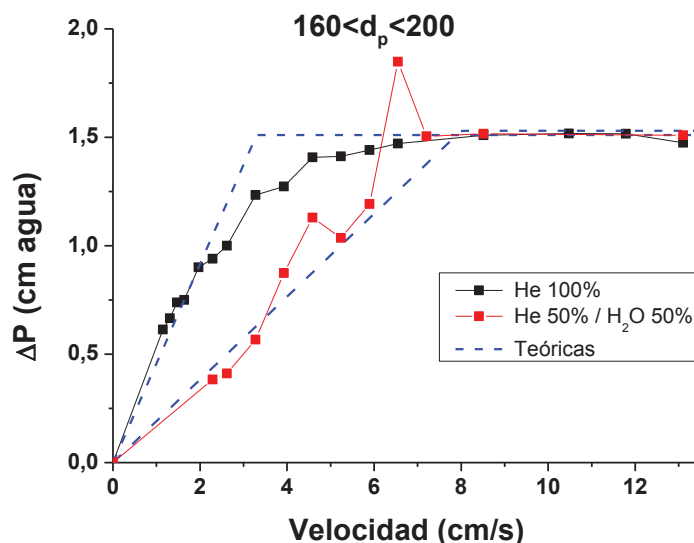


Figura 3.7. Efecto del vapor de agua sobre la fluidización del óxido triple 160-200 μm a 500 °C

### 3.4 Efecto de la adición de agente disgregante sobre la fluidización

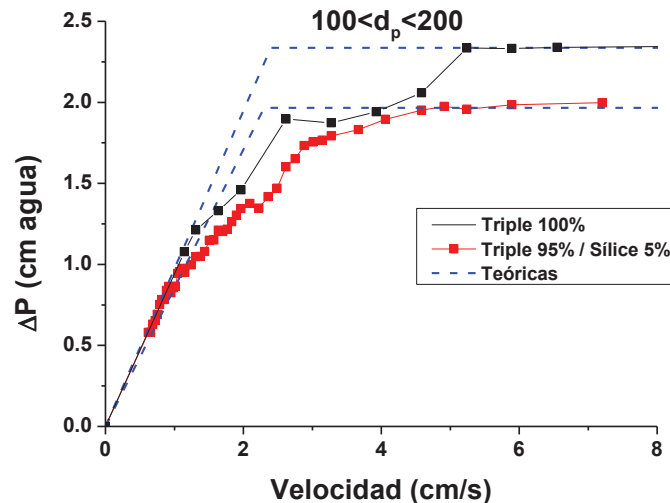
Debido a la mala fluidización del óxido triple y al uso de vapor que la empeora más, fue necesario añadir sílice como agente disgregante para hacer fluidizar el lecho bien.

Al igual que en los apartados anteriores, la ecuación de Wen y Yu (eq. 3.2) nos ayudará a explicar lo que sucede. Al añadir un agente disgregante o fluidizante, como la sílice o arena en este caso, se reduce la densidad de la mezcla ya que la arena es menos densa que los óxidos de hierro y níquel. Por tanto, al disminuir la densidad, el número de Arquímedes (eq. 3.4) disminuye de forma casi proporcional con la densidad haciendo que disminuya a su vez el número de Reynolds (eq. 3.2). Esta vez no se modifica la densidad y viscosidad del gas, por lo que la velocidad disminuirá proporcionalmente con el número de Reynolds (eq. 3.3). Por lo tanto, **añadir sílice** como agente disgregante provoca que la **velocidad mínima para fluidizar el lecho sea menor**.

Sin embargo, lo deseado al añadir sílice es mejorar la fluidización, no disminuir la velocidad mínima de fluidización, así que para mantener la misma velocidad mínima de fluidización se aumentó el tamaño de partícula de la sílice respecto al del lecho, de manera que se mejoró la calidad de la fluidización del lecho sin alterar apenas la velocidad mínima de fluidización del

conjunto. Así pues, se empleó una distribución de tamaños de entre 160 y 250  $\mu\text{m}$  para la sílice, ya que su velocidad mínima de fluidización es parecida a la del triple del tamaño que se emplea.

Se realizaron pruebas de fluidización del óxido triple con el tamaño de partícula elegido, entre 100 y 200  $\mu\text{m}$ , a 500 °C con un porcentaje de sílice del 5% en peso con helio y también sin sílice. En la figura 3.8 se puede observar que con un 5% mejora mucho la curva de fluidización, no obstante se optó a introducir hasta un 15% de arena para asegurarnos del buen comportamiento del lecho.



**Figura 3.8.** Efecto del agente disgregante sobre la fluidización del óxido triple 100-200  $\mu\text{m}$  a 500 °C con helio

### 3.5 Parámetros de operación obtenidos en las pruebas de fluidización

Estas pruebas sirvieron para obtener los parámetros de operación del proceso relacionados con la fluidodinámica. A la vista de las pruebas de fluidización se puede concluir que los parámetros óptimos para la fluidización del lecho son el **tamaño de partícula del sólido** entre 100 y 200  $\mu\text{m}$ , la adición de **sílice** de tamaño 160-250  $\mu\text{m}$  hasta que alcance el **15%** en peso, y la velocidad de operación, que deberá ser ligeramente superior a la velocidad mínima de fluidización porque:

- Evita retromezcla del gas en el reactor.
- No disminuye excesivamente el tiempo de residencia (del que dependen las conversiones de reactivos).
- Disminuye los problemas de atrición (rotura de partículas) y elutriación (arrastre de partículas).

Las velocidades mínimas de fluidización más altas son 9.3 y 8.0 cm/s, que se corresponden con las gráficas 3.6 y 3.7 respectivamente. Por lo tanto, la velocidad de operación deberá ser ligeramente superior a éstas para asegurar que todo el lecho está fluidizado. Así pues, la **velocidad de operación** escogida fue de **10 cm/s** para la **alimentación de la parte inferior** y **5 cm/s** para la **alimentación de la parte superior**.

## 4. ESTUDIO PREVIO A LA EXPERIMENTACIÓN

Tras determinar, gracias al estudio fluidodinámico del sólido, las condiciones que debía reunir el sólido (tamaño de partícula y cantidad de agente disgregante), y las de la alimentación (velocidad de operación del gas), en este capítulo se describe el estudio previo a la experimentación consistente en un análisis del experimento en blanco, la desactivación del catalizador y el efecto de éste operando junto con el óxido triple.

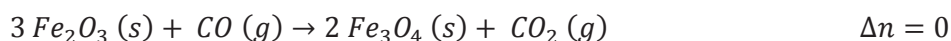
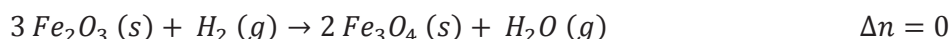
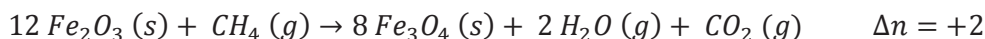
### 4.1 Explicación del proceso

Trabajos anteriores a este PFC han mostrado que la operación en reactor de lecho fijo es capaz de producir hidrógeno a partir de las mezclas  $CH_4/CO_2$  como las utilizadas en este trabajo (Berenguer, 2011). No obstante, las limitaciones impuestas por la operación discontinua suponen un importante hándicap, que se pretende soslayar trabajando mediante la operación en continuo que maximice la producción de hidrógeno en un reactor de lecho fluidizado de doble zona (TZFBR).

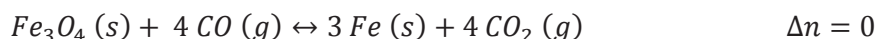
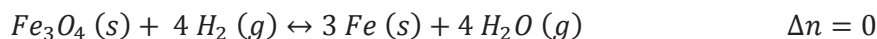
La existencia de un doble lecho implica que las corrientes de alimentación también serán dos. Ambas corrientes irán diluidas en nitrógeno, utilizado para adecuar la velocidad de reacción al estudio que se pretende, además, de servir como patrón interno en el análisis de los gases resultantes de la reacción (se prevé una expansión molar considerable).

Es previsible que en el lecho ocurran las siguientes reacciones, que serán luego explicadas:

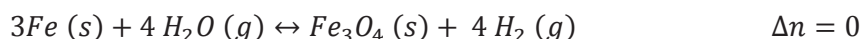
Reducción de hematita a magnetita (reacciones 4.1, 4.2 y 4.3)<sup>1</sup>:



Reducción de magnetita a hierro (reacciones 4.4 y 4.5):



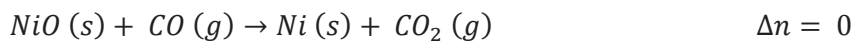
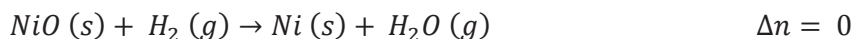
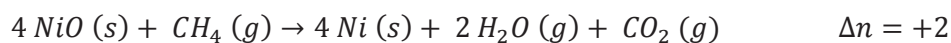
Oxidación de hierro a magnetita (reacción 4.6):



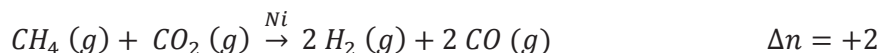
<sup>1</sup> Se ha optado por utilizar coeficientes estequiométricos enteros para facilitar la comprensión de las proporciones molares



Reducción del óxido de níquel (reacciones 4.7, 4.8 y 4.9):



Reformado seco de metano (MDR) (reacción 4.10):



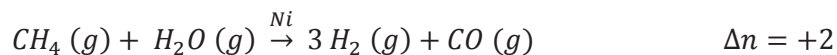
Descomposición de metano (reacción 4.11):



Gasificación del coque (reacciones 4.12 y 4.13):



Reformado de metano con vapor (MSR) (reacción 4.14):



*Water Gas Shift* (WGS) (reacción 4.15):



La interpretación de lo que previsiblemente sucede en el lecho es lo siguiente (Sanz, 2012):

- Zona de reducción: Cuando se parte de sólido fresco todo está oxidado. La corriente de biogás reduce la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y el óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) a níquel metálico ( $\text{Ni}$ ) (reacciones 4.1 y 4.7) (el biogás no tiene suficiente poder reductor para reducir la magnetita a hierro metálico ( $\text{Fe}$ ) (apartado 4.2). El catalizador del reformado seco de metano (MDR) es el níquel metálico, así que el biogás reacciona y produce hidrógeno y monóxido de carbono (reacción 4.10). Ambos son capaces de reducir la magnetita a hierro metálico (reacciones 4.4 y 4.5).

- Zona de oxidación: El vapor de agua alimentado produce hidrógeno al oxidar el hierro metálico a magnetita (reacción 4.6) (no se oxida hasta hematita porque termodinámicamente está desfavorecido) (Sanz, 2012). Además, en esta zona el coque es gasificado (reacción 4.12), por lo que el carbono depositado sobre el níquel desaparece y no desactiva el catalizador.

Las anteriormente descritas son las reacciones principales. Sin embargo, al haber tantas especies en el proceso, se producirán otra serie de reacciones laterales como el equilibrio “*Water Gas Shift*” (WGS) (reacción 4.15), que combinado con el reformado seco (MDR) (reacción 4.10) da lugar al reformado con vapor (MSR) (reacción 4.14). Este equilibrio será modificado mediante la variación de la proporción de vapor alimentado.

Adicionalmente, en el lecho se darán otra serie de reacciones menos importantes cuantitativamente hablando, como la descomposición del metano (reacción 4.11) y la gasificación del coque con  $CO_2$ , también conocida como reacción de Boudouard (reacción 4.13).

La previsión indica que trabajando en continuo, todas estas reacciones alcancen un equilibrio dinámico, es decir, que la reducción y la oxidación alcancen la misma velocidad, de modo que el óxido ceda átomos de oxígeno a la misma velocidad que el agua los cede al hierro metálico, y que se gasifiquen los átomos de carbono que se depositan como coque, a la misma velocidad a la que estos se depositan.

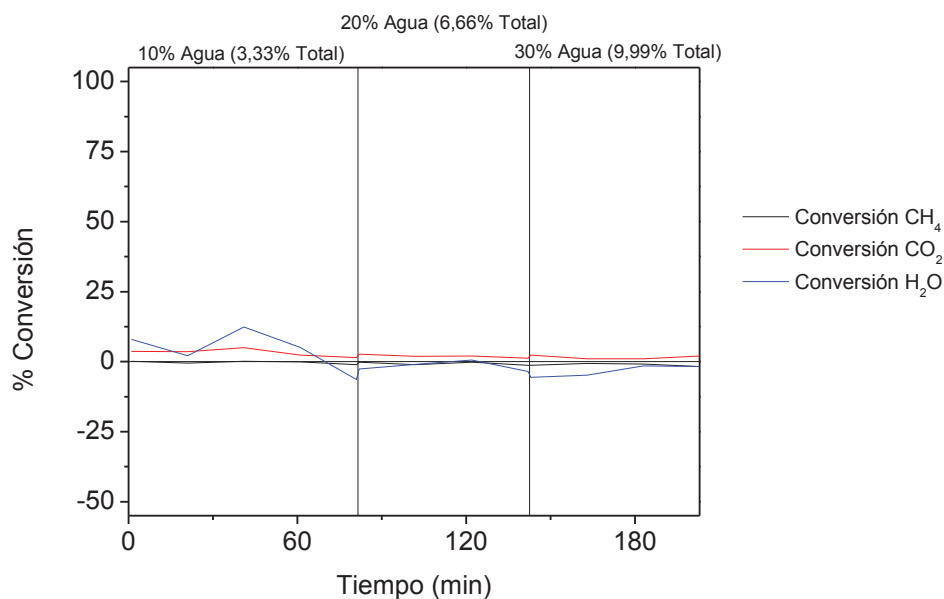
## 4.2 Análisis del blanco

Se definieron como **condiciones “estándar”**, una temperatura de **700 °C** y una composición de metano 12.5% y dióxido de carbono 12.5% para el biogás sintético (% volumen alimentación inferior). El vapor alimentado varía entre 10% y 30% (% volumen alimentación superior). Como diluyente se utilizó nitrógeno. El tamaño de partícula del sólido estuvo comprendido entre **100 y 200  $\mu m$**  y un **15%** del peso del lecho fue sílice. La velocidad de operación fue siempre de **10 cm/s** para la alimentación inferior, y **5 cm/s** para la superior. **La elección de las condiciones estándar y los caudales se explican detalladamente en el anexo G.**

En los experimentos de este capítulo se empleó la configuración estándar, es decir, aquella cuya zona de reducción es la inferior y la de oxidación la superior del reactor.

La **definición** de **conversión**, **selectividad** y **rendimiento** para este PFC se encuentra en el **anexo H**.

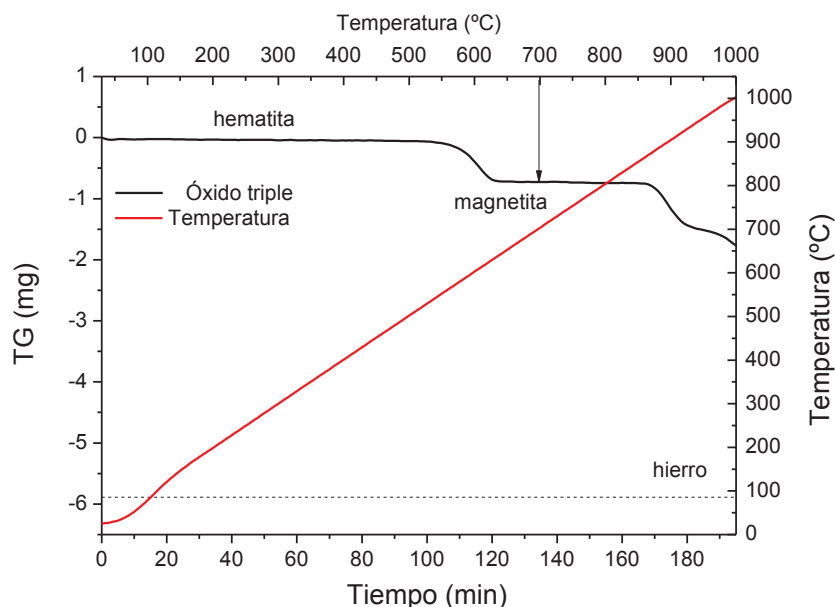
Como se ha comentado anteriormente, para el blanco se emplean las mismas condiciones que para el resto de experimentos, lo que cambia es la composición del lecho. El **lecho** del blanco está **compuesto por sílice**. Como se muestran en la figura 4.1, las conversiones son nulas y la corriente de salida (Anexo J) coincide con la de entrada (Anexo G).



**Figura 4.1.** Conversiones de los reactivos en el experimento en blanco

## 4.2 Análisis termogravimétrico avanzado en STA del óxido triple

Este análisis procede de una investigación previa del mismo grupo de investigación en el que se realiza este PFC. El equipo donde se realizaron las medidas es una STA 449 F3 Jupiter de la marca Netzsch. El ensayo consistió en colocar 20 mg de óxido triple en un crisol de alúmina e introducirlo en el instrumento. La corriente de gas reductora fue de 100 NmL/min de biogás diluido (12% CH<sub>4</sub> / 12% CO<sub>2</sub> / 76% N<sub>2</sub>) a presión atmosférica y aumenta la temperatura a razón de 5 °C/min (Plou, 2011).



**Figura 4.2.** Reducción de óxido triple en rampa de temperatura con 12% CH<sub>4</sub> / 12% CO<sub>2</sub> (adaptada de Plou 2011)

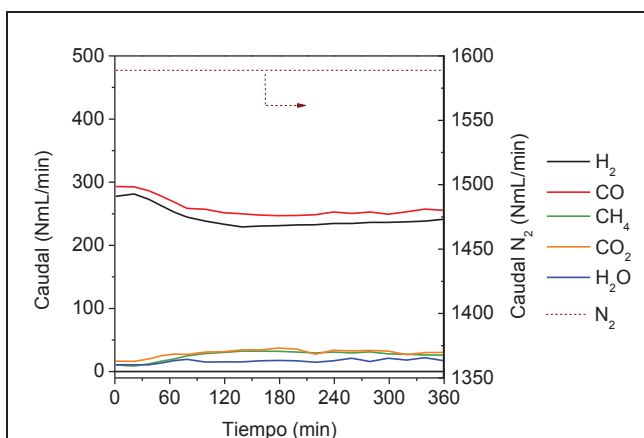
Por tanto queda demostrado que a la temperatura de trabajo el biogás solo puede reducir la hematita a magnetita. Además, a la temperatura de trabajo el agua no oxida la magnetita a hematita y al no haber catalizador del MDR que produzca  $H_2$  la magnetita no puede reducirse a hierro. Por tanto, tras los primeros minutos en los que la hematita se reduce a magnetita, el lecho permanecería inerte como el del blanco puesto que queda formado únicamente por magnetita (y arena) y esta magnetita no podría ni oxidarse ni reducirse. **Así pues, un lecho compuesto por óxido triple sin catalizador se comporta como el ensayo en blanco.** Si esto se hubiera repetido en el TZFBR no se hubiera producido  $H_2$  y los resultados que hubiéramos obtenido tras los primeros minutos hubiesen sido idénticos a los del blanco.

### 4.3 Estudio de la desactivación del catalizador de níquel

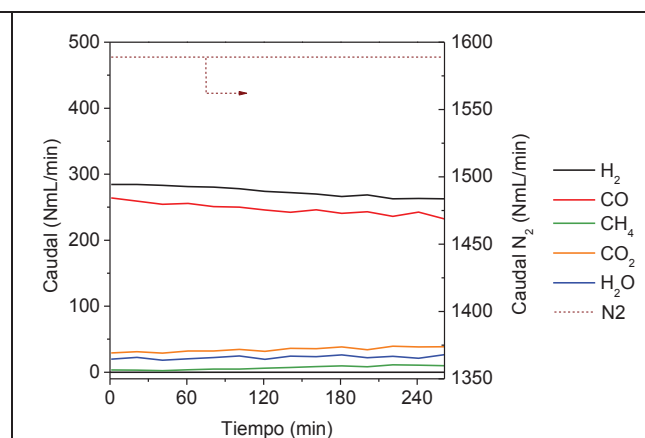
Se llevaron a cabo dos experimentos para comprobar la desactivación del catalizador de níquel: uno con el lecho constituido únicamente por **catalizador y sílice** (el sólido del lecho contiene el peso de catalizador de níquel de la mezcla utilizada en los experimentos y se añadió sílice como inerte hasta alcanzar el mismo volumen de lecho); y otro con la mezcla de sólido final, esto es, catalizador, óxido triple y sílice (figura 2.4).

Para estudiar el fenómeno de la desactivación, **no se alimentó vapor de agua**, y se mantuvieron las velocidades de operación con nitrógeno para mantener las condiciones fluidodinámicas, por lo que se alimentó biogás por la parte inferior e inerte por la superior. De esta forma solo existe una única zona de reacción.

Las Figuras 4.3 y 4.4 muestran los caudales normales de cada gas en cada experimento. Los resultados de estos dos experimentos, se encuentran en el **anexo I** para poder comparar visualmente mejor la desactivación del catalizador.



**Figura 4.3.** Caudales normales de salida del estudio de la desactivación del catalizador **sin** óxido triple



**Figura 4.4.** Caudales normales de salida del estudio de la desactivación del catalizador **con** óxido triple

El catalizador sin óxido triple (Figura 4.3) va perdiendo actividad durante las 2 primeras horas. Cada vez produce menos hidrógeno y consume menos reactivos. Tras los 120 primeros minutos se estabiliza y llega a un estado estacionario en el que no se aprecia desactivación.

Por el contrario, el catalizador con triple (Figura 4.4) presenta una desactivación mucho más atenuada. El caudal de hidrógeno disminuye aproximadamente 7 NmL/min durante 3 horas hasta alcanzar el estado estacionario, en el que se deja de apreciar la desactivación.

Respecto a los balances atómicos (anexo I), se puede observar, como es lógico, que se va acumulando carbono (en forma de coque), que desactiva el catalizador por deposición. En conclusión, aunque aparentemente el catalizador apenas se desactiva durante más de cuatro horas, existe acumulación de coque y será necesario prever un mecanismo de eliminación de éste.

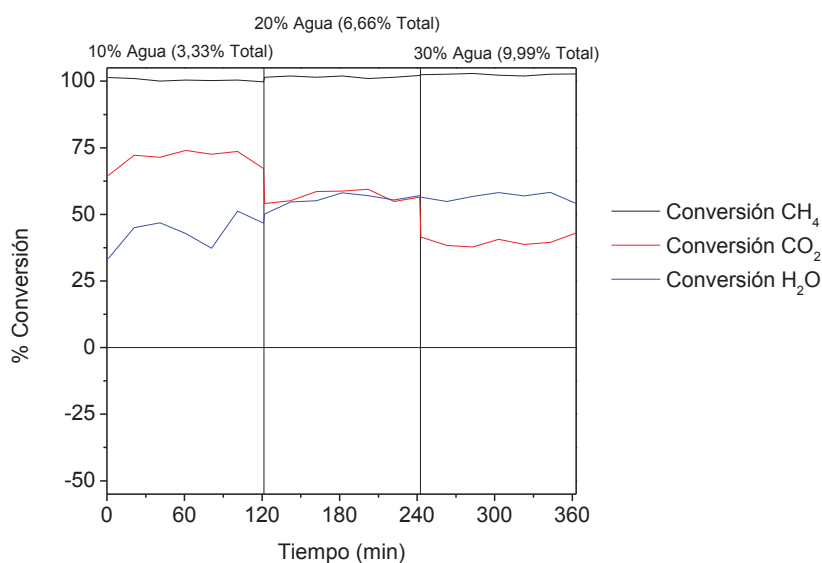
Tras varias horas de operación sin observar una desactivación significativa se puede afirmar que **el catalizador no se desactiva completamente, especialmente si contiene óxido triple**, ya que retira el hidrógeno desplazando la reacción.

#### 4.4 Estudio de la desactivación – regeneración del catalizador de níquel

En este estudio se ha empleado la mezcla formada por **catalizador y sílice**. De esta manera se pudo observar la desactivación–regeneración sin la influencia del óxido triple y ver el alcance de la reacción MDR excluyendo al proceso “*steam iron*”. Las condiciones fueron las estándar como en el resto de experimentos y la configuración estándar.

En el **anexo J** se reúnen los resultados del blanco, del experimento con lecho sin triple, y del experimento con lecho completo para poder compararlo mejor visualmente.

En la Figura 4.5 se puede comprobar cómo se consigue una conversión de metano del 100%, y la cantidad de hidrógeno producida (ligada a la conversión de  $H_2O$ ) es muy alta. Dichos resultados se mantienen constantes y el error en el balance al carbono es prácticamente nulo (anexo J), lo cual indica que **no se está desactivando el catalizador**. Por lo tanto, queda demostrado que el vapor de agua regenera adecuadamente el catalizador y no llegará a producirse una pérdida apreciable de actividad del níquel.



**Figura 4.5.** Conversiones de los reactivos sin óxido triple

## 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tras determinar el comportamiento físico-químico de los sólidos en las condiciones de operación estándar, en este capítulo se presentan los datos de los experimentos objetivo de este proyecto: el proceso “steam iron” combinado con el reformado seco de metano.

### 5.1 Estudio de la configuración del TZFBR original

Se estudiaron las dos posibles configuraciones de alimentación del reactor para determinar cuál es la óptima y cuáles son sus diferencias. Se consideró como “*configuración estándar*”, aquella en la que el biogás se alimenta por la parte inferior (**zona reductora abajo**) y el vapor de agua por la superior (**zona oxidante arriba**). Por tanto, la configuración en la que el vapor se alimenta por la parte inferior (**zona oxidante abajo**) y el biogás por la superior (**zona reductora arriba**) se le denominó como “*configuración inversa*”.

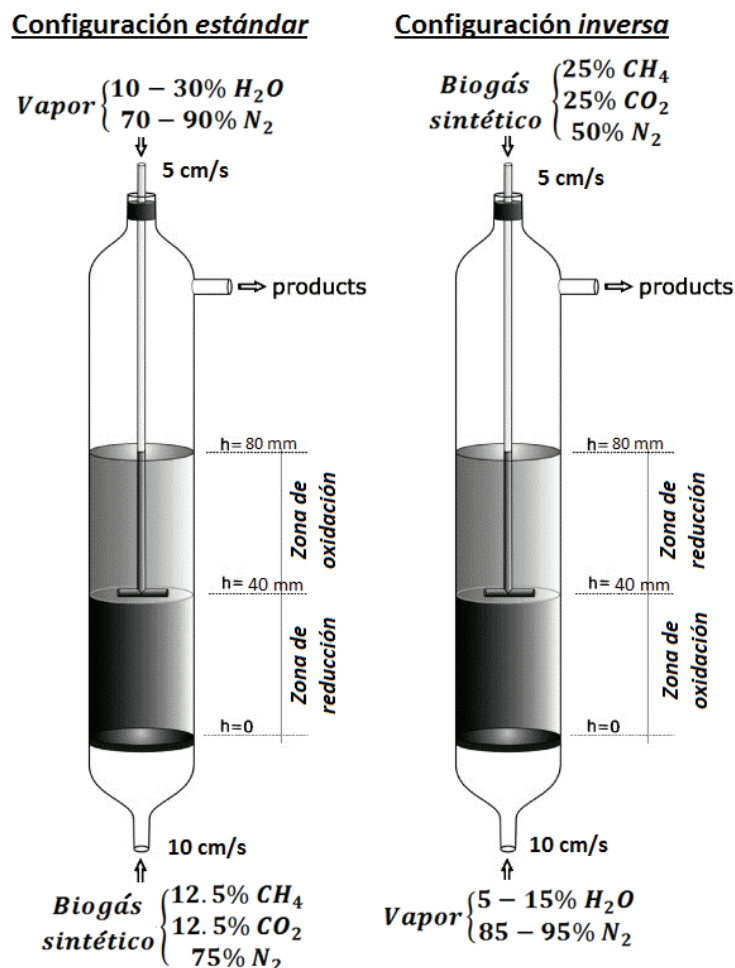
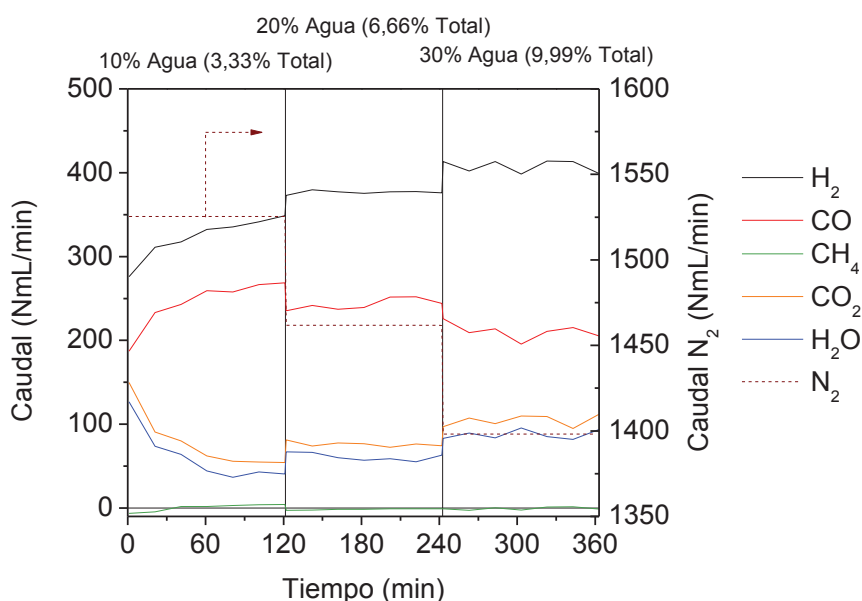


Figura 5.1. Configuraciones estándar e inversa del TZFBR

### 5.1.1 Configuración estándar

El papel del óxido triple es “transportar” el oxígeno de red de la zona superior a la zona inferior, de este modo se minimizan los compuestos oxidantes de la corriente de salida del reactor, favoreciendo la producción de hidrógeno a la salida del reactor. Este es el concepto del “oxygen carrier” que aparece por primera vez en el proceso “chemical looping combustión” (Adán et al., 2012).

Parte del catalizador se segregó, quedando en los 5 mm inferiores del lecho debido a la diferencia de densidad entre los sólidos. Este fenómeno favoreció la reducción en la zona inferior. A continuación se exponen los principales resultados.

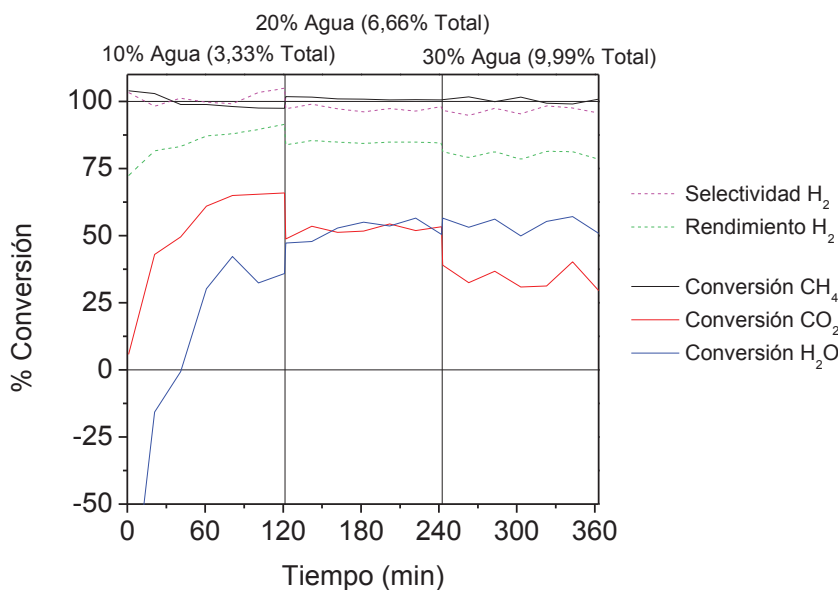


**Figura 5.1.** Caudales de salida con el TZFBR original y configuración estándar

En la figura 5.1 se muestran los caudales de reactivos y productos, que se han obtenido corrigiendo las concentraciones obtenidas en el cromatógrafo con el caudal de diluyente, que actúa asimismo como patrón interno.

Se puede comprobar que se llega a alcanzar el estado estacionario que se busca: al inicio, el sólido “fresco” está totalmente oxidado y se va reduciendo progresivamente hasta alcanzar el equilibrio entre la reducción y la oxidación. En la figura 5.2 se puede ver cómo al principio la conversión de agua es negativa, lo que significa que se está produciendo en la reducción más de la que se consume. También se produce CO<sub>2</sub>, pero como también se consume en el reformado seco, su conversión en el instante inicial es cercana a cero.

Una vez el sólido alcanza el equilibrio dinámico entre reducción y oxidación, la composición del producto es constante.



**Figura 5.2.** Conversiones, selectividad y rendimiento con el TZFBR original y configuración estándar

Los resultados de conversiones, selectividades y rendimientos son mejores que los obtenidos en lecho fijo para óxido de níquel como catalizador (en lugar del óxido de níquel/aluminato de níquel) (Berenguer, 2011), ya que en las mismas condiciones de presión y temperatura y mismo biogás solamente se obtuvieron conversiones del 50% para el  $CH_4$  y 70% para el  $CO_2$ . Con el TZFBR se consiguen conversiones de  $CO_2$  entre 40% y 65% (dependiendo de la cantidad de agua en la alimentación), y la conversión de  $CH_4$  es del 100%, por lo que éste es mucho más eficiente. Además las selectividades obtenidas con el lecho fijo son del 70% mientras que con el TZFBR son del 100%, por lo que parece que este reactor supone una mejora respecto al de lecho fijo, dejando al margen la posible diferencia debida al catalizador.

El rendimiento a  $H_2$  también es muy alto, en torno al 80%, debido a que se tiene en cuenta el agua como reactivo (Anexo H). Si el rendimiento solamente se refiriera al biogás (metano), éste sería del 100% ya que todo el metano pasa a ser hidrógeno.

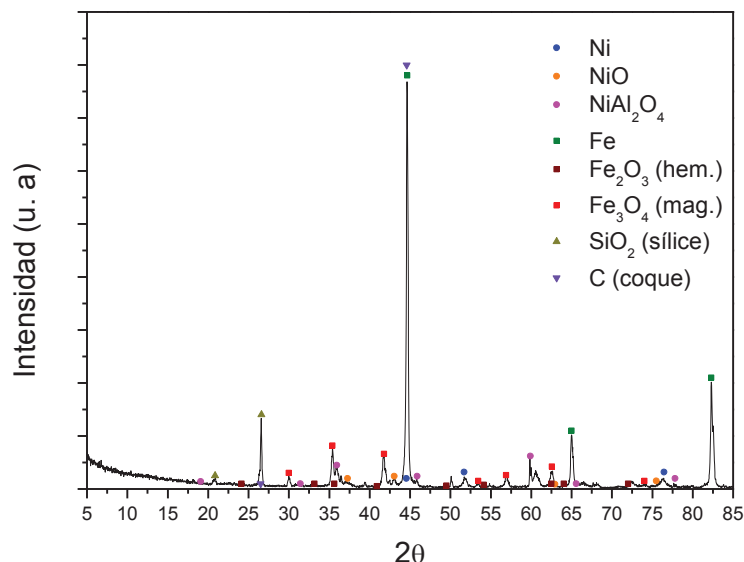
A pesar de los buenos resultados, éstos son muy parecidos a los mostrados en el estudio de la desactivación de catalizador (apartado 4.4), lo que indica que el óxido triple en las condiciones utilizadas aporta poco al proceso. Esto es debido a que el papel del óxido triple es alcanzar un equilibrio dinámico entre oxidación y reducción, de tal manera que consuma el mismo hidrógeno que produzca. Lo interesante está en que retira el hidrógeno de la zona de reducción, donde se forma, para desplazar la reacción hacia los productos y luego lo libera en la zona de oxidación.

Sin embargo, al alimentar agua al reactor se gasifica el coque y el catalizador no se desactiva, por lo que la reacción ya está totalmente desplazada hacia los productos. Por lo tanto, **para un TZFBR no es una ventaja combinar ambos procesos**, el MDR y el “*steam iron*”, ya que no es posible desplazar más la reacción hacia los productos. De hecho, **el óxido triple provoca la desventaja de empeorar la fluidización de la mezcla**.



### 5.1.1.1 Análisis XRD del lecho en estado estacionario

Tras estos experimentos, se tomó una muestra del lecho y se llevó a analizar mediante difracción de rayos X (XRD).



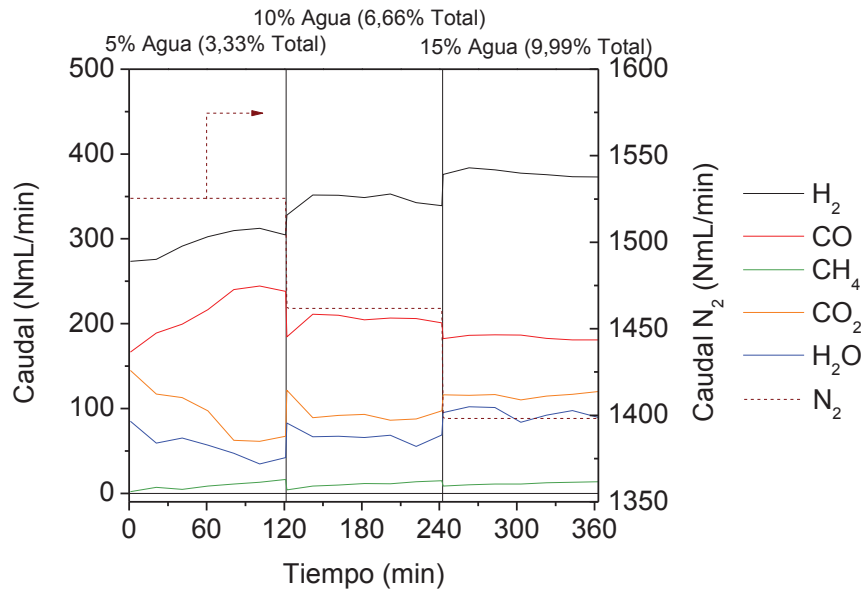
**Figura 5.3.** Difractograma XRD del sólido del lecho tras los experimentos de configuración estándar con el TZFBR original

La Figura 5.3 muestra que no hay hematita en el sólido del lecho, puesto que el vapor no oxida la magnetita a la temperatura de trabajo. Los picos principales son los del hierro, por lo que se tiene más hierro que magnetita, cuyos picos son menores pero garantizan que existe la especie. Esto implica que la reducción es más vigorosa que la oxidación y el equilibrio dinámico se decanta por mayor formación de hierro.

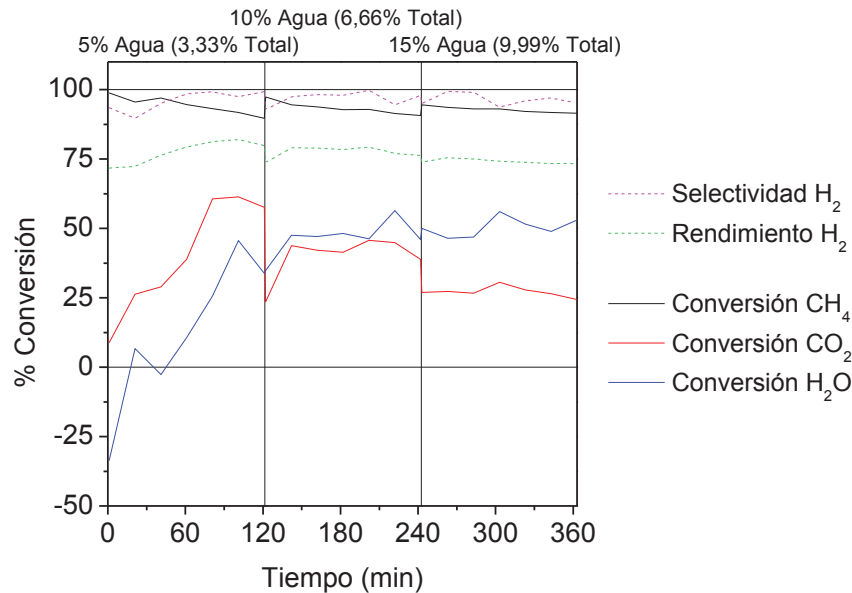
Respecto al catalizador, los mayores picos son los de aluminato, que representa el 90% del catalizador. Los picos de níquel, la especie activa, son pequeños debido a su reducida proporción en el lecho y los de óxido de níquel apenas aparecen. El pico de sílice también indica la presencia de agente fluidizante. Finalmente, los picos del coque se solapan con el de sílice y el de hierro por lo que el análisis XRD no resulta adecuado para alcanzar conclusiones a este respecto.

### 5.1.2 Configuración inversa

A continuación se muestran los experimentos para la configuración inversa (vapor alimentado por la zona inferior, biogás por la superior), para poder determinar cuál de las dos es la óptima. Debido a la elutriación de óxido triple, hubo que añadir más triple fresco hasta volver a alcanzar la altura del lecho, por lo que los primeros instantes de reacción vuelven a ser un periodo transitorio hasta la estabilización del lecho (Figura 5.4).



**Figura 5.4.** Caudales de salida con el TZFBR original y configuración *inversa*.



**Figura 5.5.** Conversiones, selectividad y rendimiento con el TZFBR original y configuración *inversa*

Si se comparan los resultados con los de la configuración estándar (en el **anexo K** aparecen las gráficas juntas para poder comparar mejor), se comprueba que las conversiones han descendido, se consume un 90% de metano en lugar del 100% y la conversión de dióxido también disminuye. Las selectividades no descienden apenas pero el rendimiento disminuye de un 80% a un 70%.

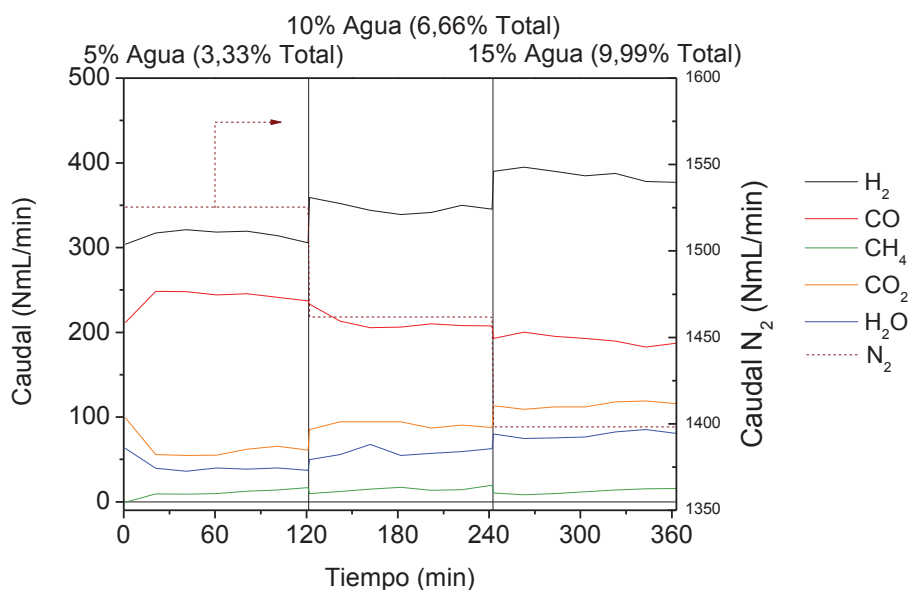
Parte del catalizador de níquel queda en la zona inferior del lecho, debido probablemente a su mayor densidad. Por tanto, si la zona de reducción es la superior y no hay suficiente níquel para catalizar el MDR, gran parte del biogás no debería reaccionar, y los resultados entre configuraciones deberían diferir mucho más. Además, la zona de reducción, que es donde el óxido triple consume hidrógeno, está al final del lecho.

### 5.1.3 Configuración zona única redox

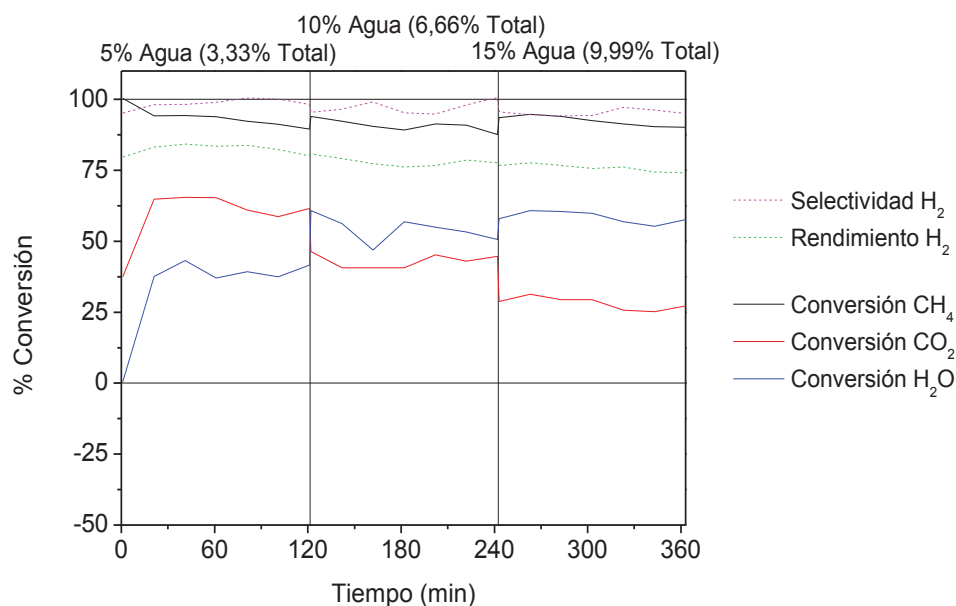
Como los resultados comparativos entre las dos configuraciones anteriores fueron bastante parecidos, se planteó la hipótesis de que la alimentación superior estuviera descendiendo hasta la base del lecho debido a que entra al reactor en dirección descendente.

Este problema se ha descartado a la hora de elegir el distribuidor de placa porosa simulando la fluidodinámica con el software *COMSOL Multiphysics*<sup>®</sup>. Dicha simulación indicaba que la alimentación superior solo iba a penetrar unos 8 mm en la zona inferior (**figura 2.3**).

Sin embargo, con estos resultados se sospecha que la simulación no es fiel a la realidad y puede que haya una mayor retromezcla de gas. Para comprobarlo se llevó a cabo otro trío de experimentos cambiando la **configuración** por la de una “**zona única**”, que es lo que se sospechaba que estaba ocurriendo. Esta configuración consistió en alimentar por la zona inferior del lecho las mismas cantidades absolutas de biogás y vapor que en los demás experimentos (coalimentación de reductor y oxidante), completando el caudal con nitrógeno hasta alcanzar los 10 cm/s en la zona inferior y 5 cm/s en la zona superior para mantener las condiciones de fluidización en los mismos parámetros que en las configuraciones precedentes (*estándar e inversa*). Los resultados se muestran en las Figuras 5.6 y 5.7.



**Figura 5.6.** Caudales de salida con el TZFBR original y configuración *zona única redox*



**Figura 5.7.** Conversiones, selectividad y rendimiento con el TZFBR original y configuración zona única redox

Para comparar mejor todos los resultados entre configuraciones, el **anexo K** reúne en cada hoja las gráficas de las tres configuraciones por tipo de resultado.

Se puede comprobar cómo los resultados son casi idénticos a los de la configuración *inversa*, que a su vez son bastante similares a los de la configuración *estándar*. Esto confirma la hipótesis de que la alimentación superior atraviesa la zona inferior casi completamente, implicando la desaparición de las dos zonas para crear una única zona redox.

Al no ser los resultados de la configuración estándar exactamente coincidentes con el resto, se puede afirmar que la alimentación superior no accede a toda la zona inferior.

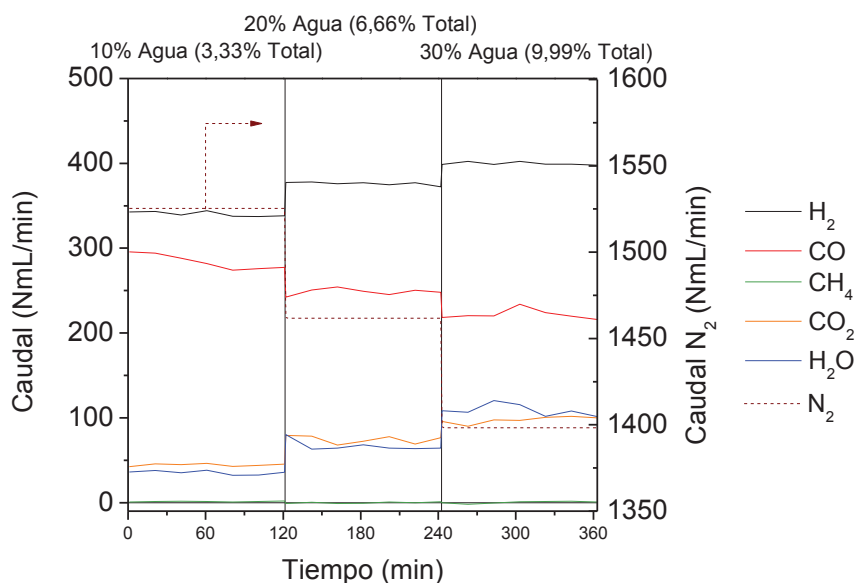
## 5.2 Estudio de la configuración del TZFBR modificado

Como se comprobó en el apartado anterior, el reactor no se comportó como se había previsto en su diseño (con dos zonas diferenciadas), debido al distribuidor de gas de la alimentación superior: gran parte de la alimentación superior accede a la zona inferior produciendo una gran retromezcla para el gas.

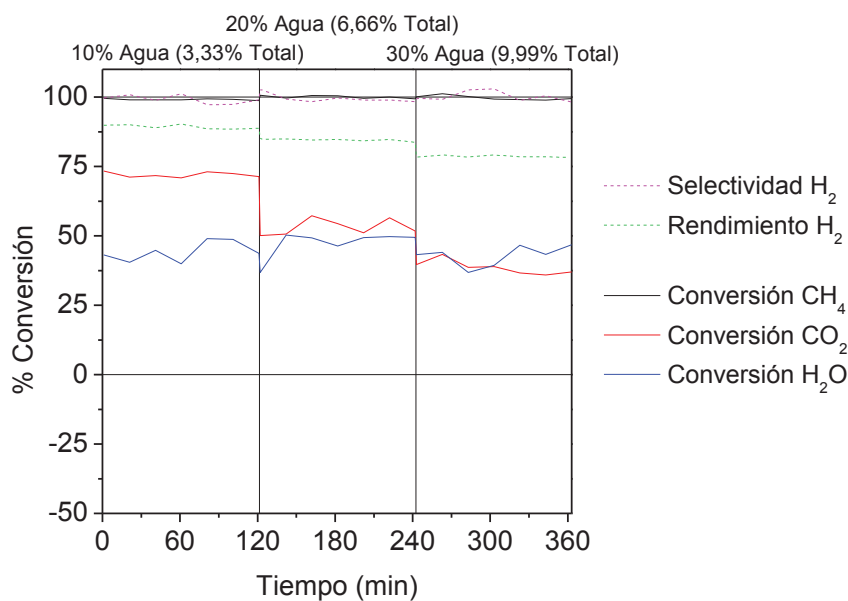
Para solucionar este problema se **selló la parte inferior** de la placa distribuidora con cuarzo y se le practicaron en el **lateral cuatro agujeros** de aprox. 3 mm de diámetro situados a 90° entre sí. De esta manera se esperaba asemejar la placa distribuidora de gas a un distribuidor de cruceta, minimizando la presencia de caudales descendentes. Los resultados obtenidos con las distintas configuraciones se comentan a continuación.

### 5.2.1 Configuración estándar

En las gráficas 5.8 y 5.9 se representan los resultados con la modificación de la distribución del gas para la configuración estándar.



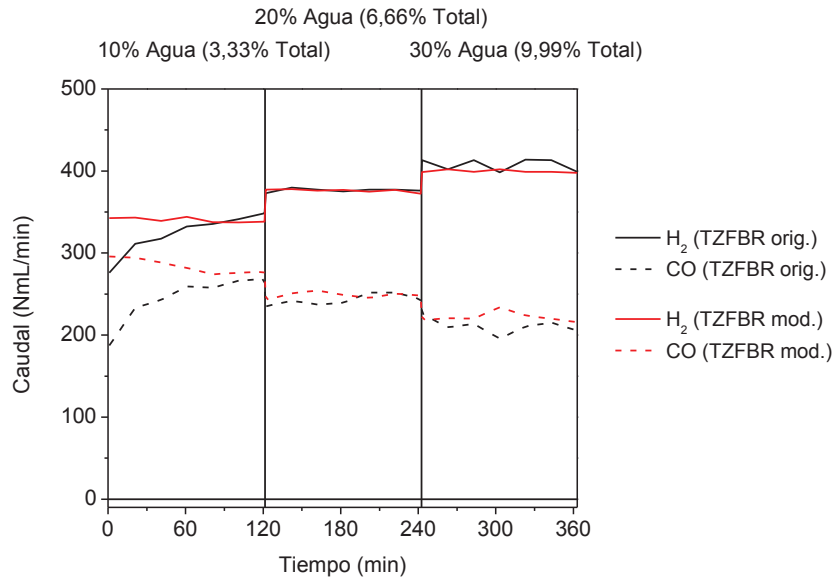
**Figura 5.8.** Caudales de salida con el TZFBR modificado y configuración *estándar*



**Figura 5.9.** Conversiones, selectividad y rendimiento con el TZFBR original y configuración *estándar*

Si se compara con el reactor original con la misma configuración (figura 5.10), se comprueba que se vuelven a repetir los resultados a excepción del inicio porque el reactor original empieza con el sólido fresco y el del modificado ya empieza en estacionario. Varía ligeramente la conversión de agua y dióxido de carbono en el caso con mayor cantidad de agua, pero el resto de resultados (selectividades y rendimientos) son casi coincidentes. Estas conversiones varían porque el agua ya no alcanza la parte inferior y disminuye su conversión. El dióxido de carbono

aumenta su conversión porque en la zona de reducción sólo se da reformado seco y no con vapor ya que no hay agua en esta zona.

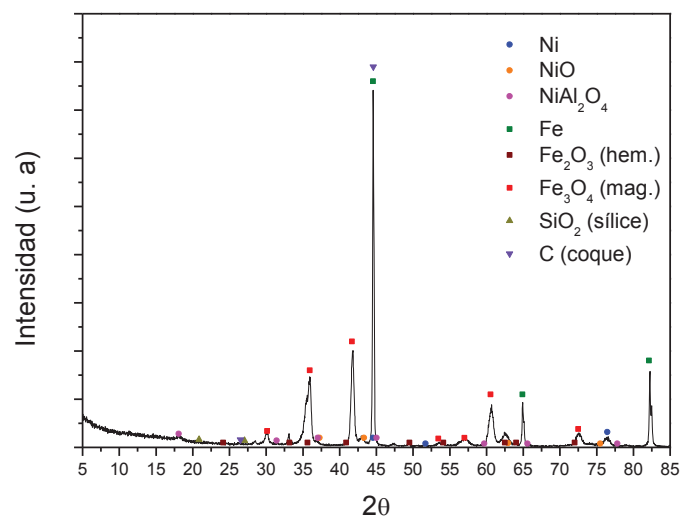


**Figura 5.10.** Caudales de salida de  $H_2$  y  $CO$  para ambos TZFBR y configuración *estándar*

Por tanto, ahora sí que hay certeza de que hay dos zonas, a pesar de que casi todos los resultados vuelven a coincidir.

#### 5.2.1.1 Análisis XRD del ciclón en estado estacionario

Tras estos experimentos, se tomó una muestra del ciclón y se llevó a analizar mediante difracción de rayos X (XRD).

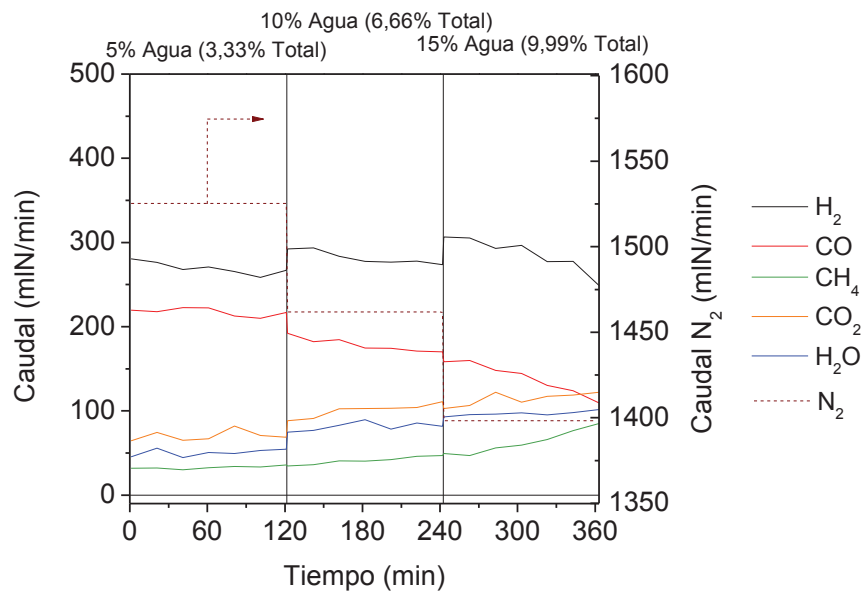


**Figura 5.11.** Difractograma XRD del sólido acumulado en el ciclón tras los experimentos de configuración *estándar* con el TZFBR modificado

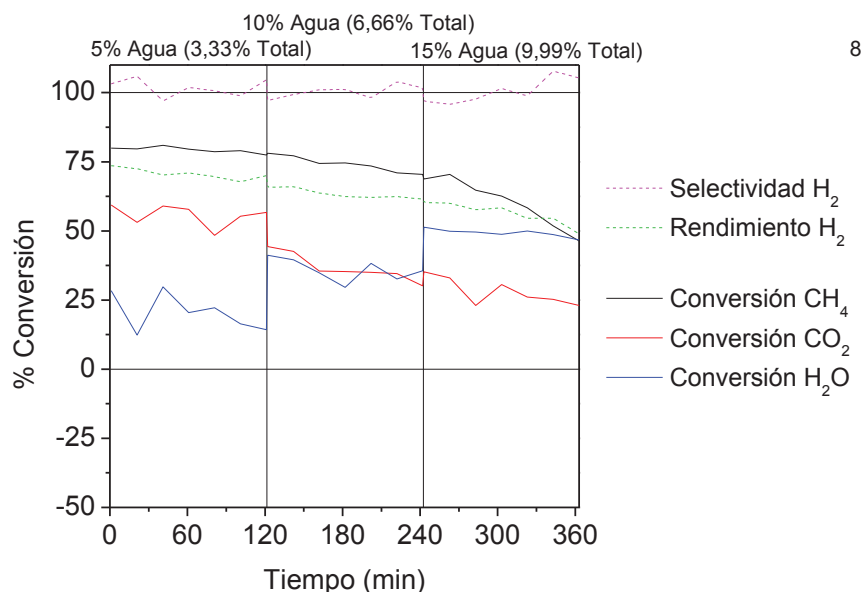
Como podemos comprobar en la figura 5.11, la elutriación afecta únicamente al óxido triple. Debido a la atrición el óxido triple se rompe en partículas finas que son arrastradas por el gas (elutriación). Como resultado, el sólido del ciclón es una mezcla de magnetita y hierro. Como se observa en la diferencia de los picos de hierro y magnetita, la cantidad de hierro metálico es mayor debido a que con la reducción pierde aproximadamente el 30% de su peso y disminuye su densidad drásticamente, efecto por el cual la elutriación está favorecida. El pico de coque principal está solapado con el de hierro pero su pico secundario (26.5 grados) es nulo, por lo tanto se puede decir que no hay evidencia de su existencia. Como la sílice y el catalizador no sufren atrición, estos no son arrastrados por el gas y por eso apenas hay restos de ellos en el ciclón.

### 5.2.2 Configuración inversa

Se repitieron los experimentos anteriores para la configuración inversa y así determinar cuál es la óptima. Los resultados se muestran en las Figuras 5.12 y 5.13.



**Figura 5.12.** Caudales de salida con el TZFBR modificado y configuración *inversa*



**Figura 5.13.** Conversiones con el TZFBR modificado y configuración *inversa*

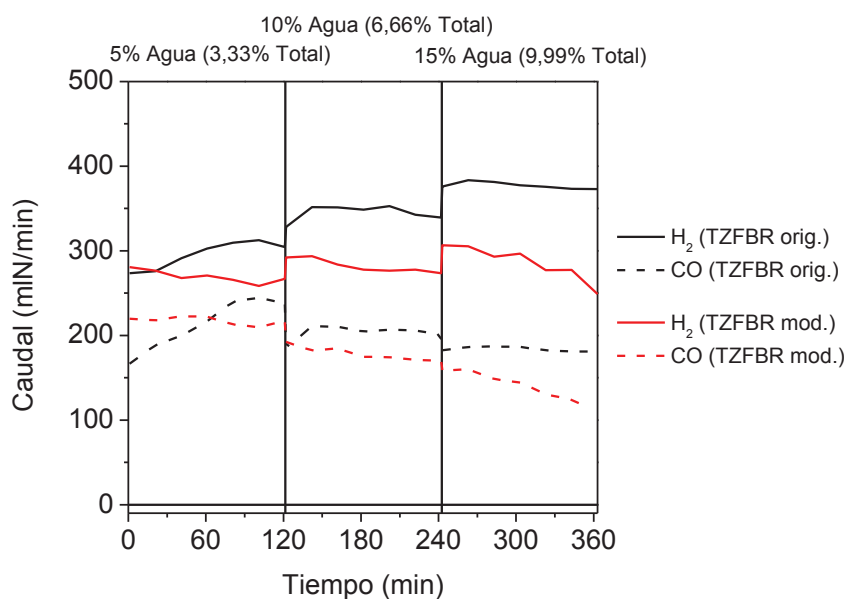
Este trío de experimentos confirma que el TZFBR mantiene sus zonas de reacción separadas ya que existe una gran diferencia entre una configuración y otra.

La mayor diferencia se puede observar en la producción de hidrógeno (en el anexo M aparecen ambas configuraciones en la misma página para poder comparar mejor). El metano no se consume totalmente, por lo que su conversión desciende mucho. Las selectividades se mantienen al 100% pero los rendimientos disminuyen bastante. El rendimiento a hidrógeno se reduce al 60%. Por tanto, podemos determinar que **la configuración óptima es la estándar** tal y como se había supuesto. A continuación se explican cuatro posibles causas de que dicha configuración sea la óptima.

- La principal causa es que el papel del óxido triple es alcanzar un equilibrio dinámico entre oxidación y reducción, de tal manera que consuma el mismo hidrógeno que produzca. Lo interesante está en que retira el hidrógeno de la zona de reducción, donde se forma, para desplazar la reacción hacia los productos, y luego lo libera en la zona de oxidación. La configuración óptima tiene la zona de oxidación arriba, por lo que el hierro desprende el gas en la salida evitando desplazar el MDR hacia los reactivos
- Como ya se ha mencionado, el lecho está ligeramente segregado, por lo que hay más catalizador en la zona inferior. Por tanto, la configuración que alimenta biogás por abajo es la óptima, puesto que el biogás tiene mayor contacto con el catalizador y reacciona completamente.
- La oxidación es la etapa en la que el hierro produce hidrógeno, por tanto es aconsejable situarla al final del lecho (parte superior) para obtenerlo en la salida, ya que si la configuración es la inversa se consumirá hidrógeno al final del lecho.
- Finalmente, otro motivo es la inhibición de la reducción de magnetita a hierro en presencia de agua. Si la reducción se produce en la zona inferior, el agua no está presente en dicha reducción, puesto que solo recorre la zona superior del reactor.



La figura 5.14 compara los resultados con los de su misma configuración en el TZFBR original.

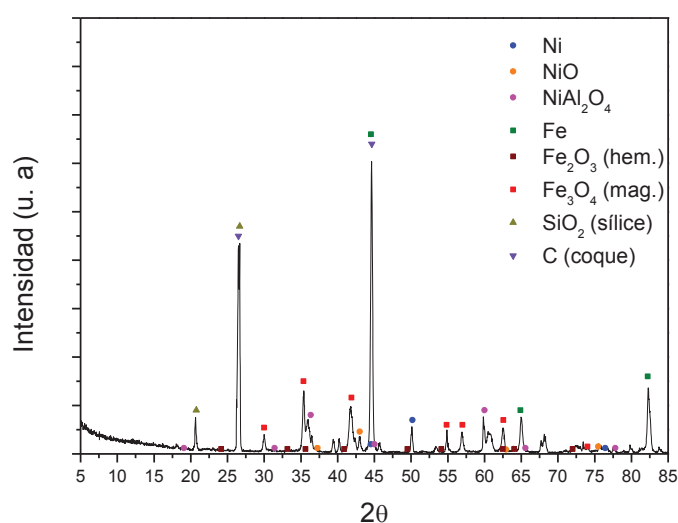


**Figura 5.14.** Caudales de salida de  $H_2$  y  $CO$  para ambos TZFBR y configuración *inversa*

Se puede ver la diferencia entre ambos TZFBR para esta configuración, que es la más desfavorable. Como en el reactor original no se logra separar las dos zonas de reacción, produce casi tanto hidrógeno como la configuración óptima y se consume casi todo el metano. El reactor modificado sí que es capaz de separar las zonas de reducción y oxidación y por eso, al emplear la configuración más desfavorable, la conversión de metano y la producción de hidrógeno disminuyen drásticamente debido a las causas explicadas anteriormente.

### 5.2.2.1 Análisis XRD del lecho en estado estacionario

Tras los experimentos con el reactor modificado y configuración *inversa*, se tomó una muestra del sólido del lecho y se llevó a analizar mediante difracción de rayos X (XRD).



**Figura 5.15.** Difractograma XRD del lecho tras los experimentos de configuración *inversa* con el TZFBR modificado

Los picos principales corresponden al hierro, por lo que se observa más hierro que magnetita, cuyos picos son menores pero garantizan que existe la especie. Esta configuración hace que la proporción de magnetita sea mayor, ya que en la otra configuración se podía observar una mayor diferencia entre los picos de hierro y magnetita. Esto es debido a que la reducción de magnetita a hierro se ve parcialmente inhibida por la presencia de agua, que en esta configuración atraviesa las dos zonas oxidando el hierro. No hay hematita en el lecho como se esperaba.

Respecto al catalizador, los mayores picos son los de aluminato, que representa el 90% del catalizador. Los picos de níquel, la especie activa, son pequeños debido a su reducida concentración en el lecho y los de óxido de níquel son casi nulos como era de esperar. Finalmente, los picos del coque se solapan con el de sílice y el de hierro por lo que no se puede asegurar que exista en el lecho.

### 5.3 Estudio del efecto de la cantidad de vapor en la alimentación

La cantidad de vapor introducida en la alimentación influye mucho en las reacciones que se dan en el lecho. Así como en el apartado 5.1 ya se ha mencionado que el papel del proceso “*steam iron*” es despreciable, al estudiar el efecto de la cantidad de agua en la alimentación se hace evidente que el papel del equilibrio “*Water Gas Shift*” (reacción 4.15) que se había supuesto como una reacción lateral, tiene bastante importancia en el proceso. Al combinar el MDR con la WGS se produce el reformado con vapor (MSR) (reacción 4.14). Se puede concluir por tanto, que la reacción más importante del sistema es el MDR (reacción 4.10), pero el siguiente proceso en importancia no es el “*steam iron*” como se había supuesto, sino el equilibrio WGS que da paso al MSR.

Se puede comprobar en la gráfica 5.15, que al cambiar la cantidad de vapor en la alimentación no existe un periodo transitorio como al introducir sólido fresco. En el reformado con vapor, el metano reacciona con el vapor, por tanto, a medida que se aumenta la cantidad de agua en la alimentación la importancia de esta reacción aumenta. Esto se comprueba porque cuando se introduce un 3.33% (% volumen) de vapor, se consume más  $CO_2$  que vapor y la conversión de  $CO_2$  es mayor que la de agua. En este punto el MDR es más importante que el MSR puesto que el equilibrio WGS está desplazado hacia la izquierda.

Al aumentar a 6.67%, ambas conversiones se igualan hacia el 50%. Esto quiere decir que se consume aproximadamente lo mismo de cada uno (unos 15 NmL/min más de  $CO_2$ ), lo que significa que el MSR empieza a ganar terreno al MDR, o lo que es lo mismo, que el equilibrio WGS se empieza a desplazar hacia la derecha.

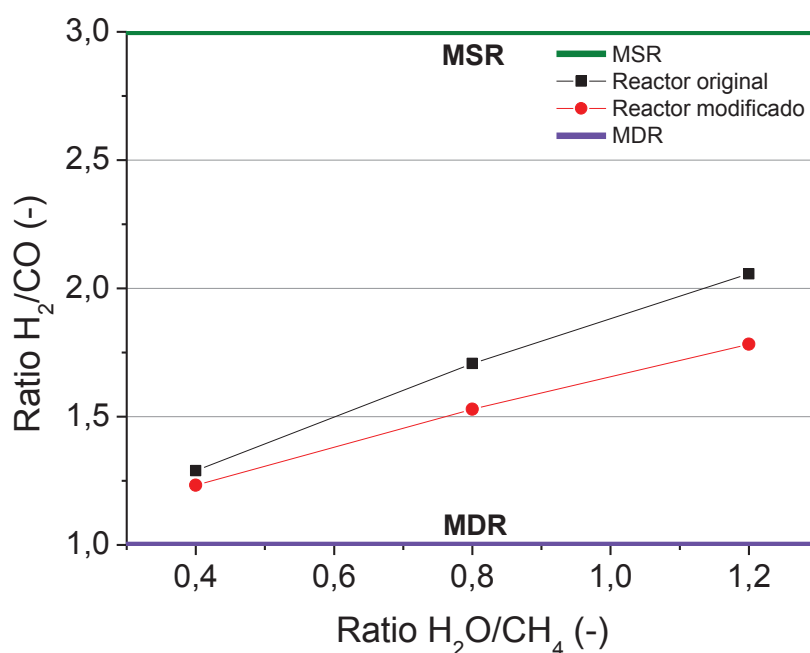
Cuando la cantidad de vapor llega a 10%, el equilibrio WGS se desplaza hacia la derecha aún más y por tanto el MSR empieza a ser más importante que el MDR (sólo en el reactor original) puesto que se consume más agua que  $CO_2$  y la conversión de agua es mayor, se invierten los papeles respecto al caso de 3.33% de agua.

Sin embargo, para el reactor modificado y configuración óptima, este efecto sucede de manera más suave (la pendiente de su recta en la figura 5.15 es menor). En el primer caso no hay tanta diferencia de conversiones; en el segundo la conversión de  $CO_2$  son ligeramente mayor en lugar de ser exactamente iguales; y en el tercer caso la conversión de agua es ligeramente superior a la

de  $CO_2$  la cual aumenta bastante en comparación con su homóloga del reactor original. Esto ocurre porque el reactor modificado, al respetar las zonas, permite que se produzca el MDR en una zona y el MSR en la otra, es decir, que en una zona, el equilibrio WGS está desplazado a la izquierda, y en la otra a la derecha, respectivamente. De esta manera la conversión de agua disminuye un poco y la de  $CO_2$  aumenta, ya que no compite con el agua para reaccionar con el metano. Las conversiones de metano son en todos los casos del 100% o muy cercanas excepto en el reactor modificado con la configuración desfavorable.

Además la relación  $H_2 / CO$  (molar o volumétrica) del MSR es de 3, mientras que la del MDR es de 1, por tanto a medida que se aumenta el agua en la alimentación, se desplaza hacia la derecha el WGS, aumentando la importancia del MSR, y por eso aumenta el ratio  $H_2 / CO$ .

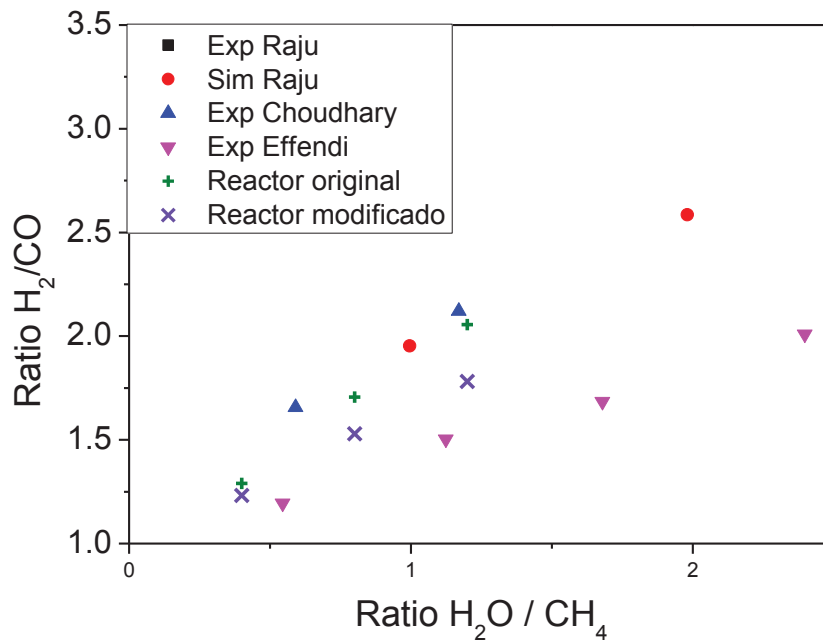
Analizando los resultados, se ha encontrado una relación lineal entre dicha ratio y el porcentaje de agua alimentada (de la suma de las alimentaciones). Dicha linealidad varía un poco entre ambos reactores. En el caso del reactor original esta linealidad se mantiene parecida en sus tres configuraciones, puesto que los resultados son casi iguales. En el caso del reactor modificado varía bastante más entre configuraciones porque se obtienen distintos resultados. En la siguiente figura (5.16) se representan estas rectas, la del reactor modificado se corresponde con su configuración óptima.



**Figura 5.16.** Relación entre el ratio  $H_2 / CO$  y la cantidad de agua alimentada referida al metano alimentado (ratio  $H_2O / CH_4$ )

Por tanto, alimentando tanto vapor como nos indique la recta anterior, se **podría seleccionar el ratio  $H_2 / CO$**  para amoldarlo a las especificaciones exigidas.

Se comprobó en bibliografía en procesos semejantes, que efectivamente existe esta relación lineal para alimentaciones de  $CH_4 / CO_2 / H_2O$ . En la figura 5.17 se comparan los resultados obtenidos en este proyecto con la bibliografía.



**Figura 5.17.** Relación entre el ratio  $H_2 / CO$  y la cantidad de agua alimentada referida al metano alimentado (ratio  $H_2O / CH_4$ ), experimental y bibliografía

Se puede comprobar como las rectas obtenidas en este PFC son muy parecidas a las de indicadas en la bibliografía (Raju *et al.*, 2008; Choudhary y Rajput, 1996; Effendi *et al.*, 2006), sobre todo a la del reactor original puesto que en la bibliografía no se trabaja con un TZFBR.

## 6. CONCLUSIONES

---

Se ha determinado el efecto de diversos factores sobre la fluidización (tamaño de partícula, temperatura, cantidad de vapor de agua y cantidad de agente disgregante) y se ha determinado que el tamaño de partícula óptimo para conseguir una buena fluidización y así una mezcla perfecta es entre 100 y 200  $\mu\text{m}$  y que necesita al menos un 15% en peso del lecho total de arena 160-250  $\mu\text{m}$  como agente disgregante. También se han calculado las velocidades mínimas de fluidización para determinar la velocidad óptima de operación, que es de 10 cm/s para la alimentación inferior y 5 cm/s para la superior.

El óxido triple da muchos problemas de fluidización, como la atrición (rotura en partículas finas) y elutriación (arrastré de las partículas finas por el gas), que desembocan en problemas más graves en una instalación a escala de laboratorio como la obstrucción de las tuberías y del cromatógrafo. A escala industrial produciría muchas pérdidas de sólido, ya que aunque se recircule desde el ciclón el sólido se ha roto en partículas tan finas que volverían a ser arrastradas por el gas. Todo ello implica que debería profundizarse en el método de preparación del sólido para hacerlo más resistente desde el punto de vista mecánico.

Además se ha determinado que **el proceso “steam iron” no interviene en este tipo de reactor**, ya que al el catalizador es capaz de generar todo el hidrógeno posible sin necesidad de que la reacción sea desplazada mediante la reducción del óxido.

Sin embargo, en el estudio de la desactivación de catalizador, en el que no se empleaba vapor y la conversión de metano no era total, sí se demostró que **el triple amortigua la desactivación**, desplazando la reacción hacia los productos, y transportando el oxígeno entre las dos zonas.

Para mejorar el comportamiento fluidodinámico del óxido triple se propone aumentar la cantidad de alúmina ya que éste es capaz de aumentar la resistencia mecánica del conjunto.

Otro problema de fluidización que se encontró a pesar de las pruebas previas realizadas fue una pequeña segregación del lecho debido a la mayor densidad del catalizador de níquel. Si no se usa óxido triple para este proceso, basta con seleccionar el tamaño de partícula de sílice cuya velocidad mínima de fluidización coincida con la del catalizador 100-200  $\mu\text{m}$ . Si se emplea óxido triple, sería necesario cambiar la composición de éste para obtener un sólido de densidad similar y tras esto bastaría escoger un tamaño de partícula adecuado.

El distribuidor de gas de la alimentación superior no debe liberar el gas en dirección descendente, ya que provoca la retromezcla del gas que conlleva a la mezcla de zonas.

Se ha observado una linealidad entre la proporción de vapor alimentada y la ratio  $H_2 / CO$  debido al equilibrio “*Water Gas Shift*”, que desemboca en la competencia entre reformado seco y reformado con vapor, por lo que se puede obtener un gas de síntesis seleccionando su composición dentro de un rango para amoldarlo a las especificaciones exigidas.

**Se ha comprobado que este reactor supone una mejora con respecto a un reactor de lecho fijo** y se ha determinado que **su configuración óptima es la estándar**. Las mejoras consisten en que en las mismas condiciones y mismo sólido, la continuidad del proceso en el TZFBR es preferible a la discontinuidad del lecho fijo, además de conseguir conversiones totales de metano en el TZFBR. La principal desventaja del TZFBR es que produce gas de síntesis en lugar de hidrógeno puro.

---

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Adánez J., Abad A., García-Labiano F., Gayán P., De Diego L.F. *Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies*. Progress in Energy and Combustion Science, Vol 38, Issue 2, p. 215-282 (2012)
- [2] Alifanti M., Baps B., Blangenois N., Naud N., Grange P., Delmon P. *Characterization of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides. Comparison of the Citrate and Sol-Gel Preparation Methods*. Chemical Materials, 15, p. 395-403 (2003)
- [3] Al-Ubaid A., Wolf E.E. *Steam reforming of methane on reduced non stoichiometric nickel aluminate catalysts*. Applied Catalysis, 40, p. 73 (1988)
- [4] Anuario de Estadística 2009. Capítulo 8.1. Ministerio del Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2009)
- [5] Armor J.N. *The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>*. Applied Catalysis A General, 176, p. 159-176 (1999)
- [6] Babu S.P., Shah B., Talwalkar A. *Fluidization Engineering*. AIChE Symp. Ser. 74, p. 176, 2nd ed. (1978)
- [7] Barroso-Quiroga M.M., Castro-Luna A.E. *Catalytic activity and effect of modifiers on Ni based catalysts for the dry reforming of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 35, 6052-6056 (2010).
- [8] Berenguer J. *Estudio preliminar de la producción de hidrógeno a partir de biogás en reactor de lecho fijo*. Proyecto Fin de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza (2012)
- [9] Bleeker M.F., Veringa H.J., Kersten S.R.A. *Desactivation of iron oxide used in the steam-iron process to produce hydrogen*. Applied Catalysis A: General, vol. 357, núm. 1, p. 5-17 (2009)
- [10] Campos D. *Producción de hidrógeno a partir de biogás mediante reformado seco del metano y steam-iron. Influencia de las composiciones del sólido y de las variables de operación*. Proyecto Fin de Carrera, Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza (2011)
- [11] Campos D., Palacios A., Durán P., Romero E., Herguido J., Peña J.A. *Estudio termogravimétrico del efecto catalítico de óxidos de Níquel y Hierro en el reformado seco de metano*. Congreso SECAT, Zaragoza (2011)
- [12] Campos E., Bonmatí A., Teira M.R., Flotats X. *Aprovechamiento energético de lodos residuales y purines. Producción de biogás*. Jornadas Técnicas sobre energía. Barcelona (2001)

- 
- [13] Chitester D.C., Kornosky R.M., Fan L.S., Danko J. *Characteristics of fluidization at high pressure*. Chem. Eng. Sci. 39, p. 253 (1984)
- [14] Choudhary V.R., Rajput A.M. *Simultaneous carbon dioxide and steam reforming of methane to syngas over NiO–CaO catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 35, p. 3934–3939 (1996)
- [15] Effendi A., Zhang Z.G., Hellgardt K., Honda K., Yoshida T. *Steam reforming of a clean model biogas over Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in fluidized- and fixed-bed reactors*. Catalysis Today, 77, p. 181–189 (2002)
- [16] Escuer M. *Proceso “steam-iron”. Estudio de estabilidad de sólidos redox con capacidades mejoradas*. Proyecto Fin de Carrera. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza (2008)
- [17] Geldart, D. *Powder Technology* (1973)
- [18] Grace, J.R. *Handbook of Multiphase Systems*. Ed. Hetsroni, G., Hemisphere, Washington (1982)
- [19] Hacker V., Fankhauser R., Faleschini G., Fuchs H., Friedrich K., Muhr M., Kordesch K. *Hydrogen production by steam-iron process*. Journal of Power Sources, 86, 531-535 (2000)
- [20] Halmann M.M., Steinberg M. *Greenhouse gas carbon dioxide mitigation: Science and technology*. Lewis Publishers (1999)
- [21] Joo O.-S., Jung K.-D. *CH<sub>4</sub> Dry reforming on alumina-supported nickel catalyst*. Bulletin of the Korean Chemical Society. Vol 23, No 8, 1149-1153 (2002)
- [22] Kunni D., Levenspiel O. *Fluidization Engineering*. Ed. Butterworth-Heinemann Series (1991)
- [23] Lombardi B., Dapino M.A., Montardit P.R., Torres R.M. *Aproximación al valor de superficie específica de minerales y óxidos por un método manual y simple*. Información Tecnológica, vol. 13, N°5, p 10 (2002)
- [24] Lorente E., Peña J.A., Herguido J. *Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: Effect of added metals upon hydrogen release and solid stability*. Journal of Power Sources 192, p. 224-229 (2009)
- [25] Marín A. *Aprovechamiento de corrientes procedentes de la descomposición de gas natural para separación y almacenamiento de hidrógeno puro mediante el proceso redox “Steam Iron”*. Proyecto Fin de Carrera. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza (2010)



- [26] Mariño T., Mosqueda Y., Milian C.R., Pérez E. *Obtención de nanopartículas de  $L3xLa2/3-xTiO_3$  empleando un método de química suave*. Revista CENIC. Ciencias Químicas, vol. 41, p. 1-11 (2010)
- [27] Messerschmitt A. *Process of producing hydrogen*. U.S. Patent 971, 206 (1910)
- [28] Ocsachoque M.A. *Desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis*. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de La Plata (2012)
- [29] Peña J.A., Lorente E., Herguido J. *Steam-Iron Process for Hydrogen Production: Recent Advances*. Proceedings of the WHEC. Schriften des Forschungszentrums Jülich / Energy & Environment, Vol. 78-2. Institute of Energy Research - Fuel Cells (IEF-3). Essen (2010)
- [30] Pérez L. *Producción de hidrógeno mediante reacciones de reformado en reactor de lecho fluidizado de dos zonas*. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza (2011)
- [31] Pinheiro A.L., Pinheiro A.N., Valentini A., Filho J.M., Sousa F.F., Sousa J.R., Rocha M.G.C., Bargiela P., Oliveira A.C. *Analysis of coke deposition and study of the structural features of  $MAI_2O_4$  catalysts for the dry reforming methane*. Catal Commun, 11, p. 11–14 (2009)
- [32] Plou J. *Selección de sólidos destinados a la producción de hidrógeno de alta pureza a partir de biogás por combinación de reformado seco y steam-iron*. Trabajo Fin de Máster. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza (2011)
- [33] PSE Probiogás. *Potencial disponible/accesible. Metodología y Resultados Generales*. Ministerio de Ciencia e Innovación (2009)
- [34] Reina J. *Simulación numérica de tipo euleriana-euleriana de un lecho fluido bidimensional para la determinación del comportamiento de burbujas*. Proyecto de Fin de Carrera. Universidad Carlos III de Madrid (2011)
- [35] Raju A.S.K., Park C.S., Norbeck J.M. *Synthesis gas production using steam hydrogasification and steam reforming*. Fuel processing Technology (2008)
- [36] Ruiz C.V., Rodríguez J.E. *Aluminatos de sodio obtenidos del sistema  $Al(NO_3)_3 - 9H_2O - NaOH$  a través del método de precipitación controlada*. Ingeniería e Investigación, vol.30, núm. 2 Agosto, p. 16-24 (2010)
- [37] Santamaría J.M., Herguido J., Menéndez M.A., Monzón A. *Ingeniería de reactores*. Ed. Síntesis (1999)
- [38] Sanz C. *Selección y estudio de comportamiento de sólidos para producción de hidrógeno a partir de biogás mediante reformado seco y "steam-iron"*. Proyecto Fin de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza (2012)

- [39] Schindler J., Zittel W., *Crude Oil – The supply Outlook*. Energy Watch Group (EWG), ([http://www.energywatchgroup.org/fileadmin/global/pdf/2008-02\\_EWG\\_Oil\\_Report\\_updated.pdf](http://www.energywatchgroup.org/fileadmin/global/pdf/2008-02_EWG_Oil_Report_updated.pdf)) (2008)
- [40] US NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> (2012)
- [41] Wen C.Y., Yu Y.H. *Mechanics of Fluidization*. Chem. Eng. Prog. Symp. Series, 62, p. 100-111 (1966)

# **Anexos**

## ANEXO A Calibración de los medidores de flujo

---

La mayoría de los medidores de flujo que dispone el laboratorio operan mediante porcentajes de apertura de la válvula y no directamente con caudales. Para un correcto empleo de éstos, es necesario determinar la relación entre dicho valor de apertura y su correspondiente caudal volumétrico.

Hay que tener en cuenta que se producen pequeñas variaciones en la relación existente entre ambos parámetros cuando se trabaja con el mismo medidor pero con distinto gas, lo que hace necesaria una calibración de cada uno de estos medidores y los gases que van a ser alimentados. Se toman una serie arbitraria de porcentajes de apertura, a los cuales les corresponde un caudal medido en el burbujímetro dispuesto aguas abajo. Por regresión lineal en el tratamiento de los pares de puntos obtenidos, se obtiene la recta que los relaciona ambos parámetros, de forma que se tiene una recta para cada gas y su correspondiente medidor. Así pues una vez determinado el caudal de gas que se desea alimentar, el porcentaje se obtiene directamente a partir de dicha recta.

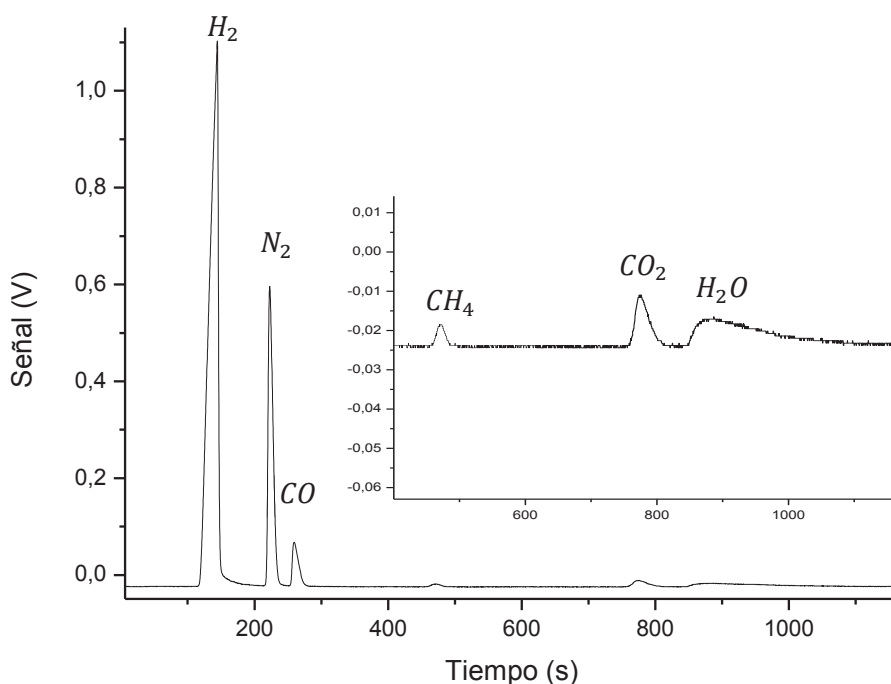
Sin embargo, puesto que son directamente dependientes de las condiciones meteorológicas, se hace necesaria una corrección para disponer de caudales independientes de la presión y temperatura ambiental. Se parte de los volúmenes obtenidos con el burbujímetro y conocidas presión y temperatura mediante la ecuación de los gases ideales ( $PV = nRT$ ) se puede hallar el volumen en condiciones normales (1 atm, 273 K). Dicho volumen normal es el que se usa a la hora de realizar las rectas de calibrado de los medidores.

## ANEXO B Calibración del cromatógrafo de gases

Del mismo modo que ocurre con los medidores de flujo (anexo A), es necesario calibrar el cromatógrafo de gases.

Para ello inicialmente se introducen los gases por separado, uno a uno, y con distintas concentraciones conocidas de modo que se puedan observar las variaciones en la señal. Cada pico es integrado manualmente mediante el software *Origin®* calculando así el área cromatográfica correspondiente a cada concentración de un gas determinado. De esta forma se obtienen pares de datos de área cromatográfica/concentración. La representación de dichos pares de datos nos da la recta de calibrado del cromatógrafo para cada gas. Entonces, para conocer la concentración de cada gas a partir de su correspondiente señal en el cromatógrafo, es necesario integrar manualmente el pico y gracias a la recta de calibrado se puede conocer su concentración en la corriente analizada.

Para la correcta integración de cada pico estos deben estar separados. Así que debido al solapamiento de picos de agua y dióxido de carbono hubo que bajar la presión al mínimo y bajar la temperatura del horno del cromatógrafo hasta 140 °C pero finalmente se consiguieron separar adecuadamente, como se puede comprobar en la figura B.1. La ganancia del cromatógrafo se fijó en el máximo (+10) para apreciar bien los picos de los reactivos, ya que al ser su conversión tan alta su presencia en la salida es mínima.



**Figura B.1.** Cromatograma del gas producto con ampliación de los reactivos

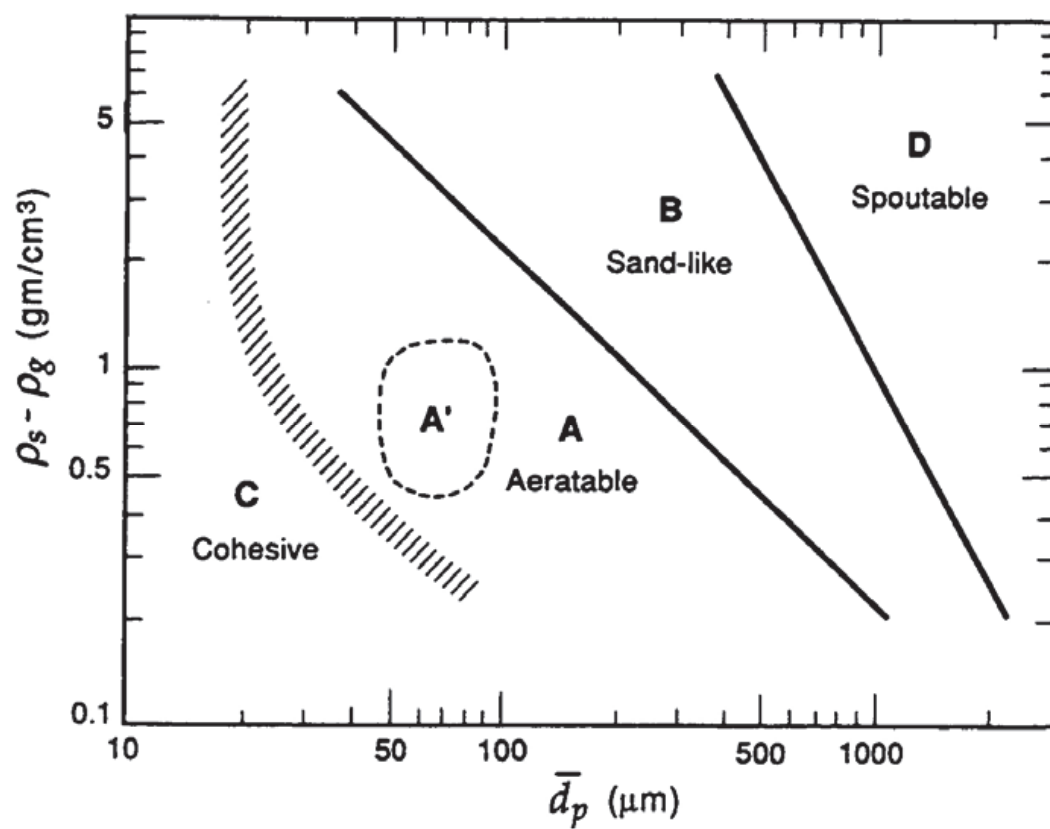
## ANEXO C Clasificación Geldart de partículas

---

Esta clasificación distingue cuatro tipos de sólido que se comportan de manera distinta en lo que a fluidización se refiere (Geldart, 1973). Dependiendo de la densidad del sólido y de su diámetro de partícula este se sitúa en un grupo o en otro tal y como se ve en la figura C.1. La densidad del gas también influye pero es despreciable.

Los cuatro tipos de partícula son:

- Tipo A (aireables): Presentan un estado de transición entre el momento en el que alcanza la velocidad mínima de fluidización y el momento en el que alcanza la velocidad mínima de burbujeo. Son fácilmente fluidizables y no presentan muchos problemas.
- Tipo B (burbujeantes): Al contrario que las partículas de tipo A, este tipo de partícula fluidiza en forma de burbujeo, es decir, la velocidad mínima de fluidización coincide con la velocidad mínima de burbujeo. De acuerdo con la densidad del sólido y el diámetro de partícula empleado (y la densidad gas fluidizante, aunque es despreciable) el tipo de partícula que se emplea en este proyecto es este.
- Tipo C (cohesivos): Son partículas muy finas entre las que se generan interacciones que les hacen tender a la cohesión. Frecuentemente presentan canalizaciones o “caminos preferenciales” en el lecho que empeoran la fluidización. La harina y el talco son característicos de este tipo.
- Tipo D (eruptivos): Son partículas gruesas, puede que densas o no, que provocan una fluidización de burbujas grandes que en ocasiones ocupan todo el ancho del reactor. Incluso en ocasiones se usan estos lechos eruptivos, como por ejemplo en el secado de legumbres. Para fluidizar este tipo de partícula se requiere de grandes caudales de gas, que normalmente no interesa.



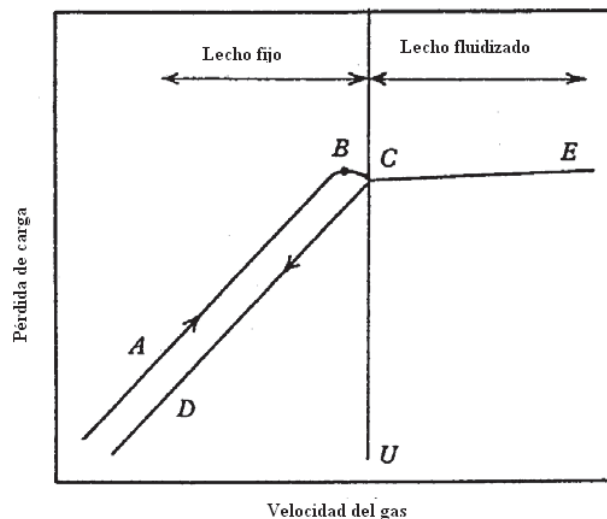
**Figura C.1.** Clasificación Geldart de partículas (Geldart, 1973)

## ANEXO D Fundamentos teóricos de fluidización

En un lecho de partículas con flujo ascendente, la circulación de un gas o un líquido a baja velocidad no produce movimiento de las partículas. El fluido circula por los huecos del lecho perdiendo presión. Esta caída de presión en un lecho estacionario de sólidos viene dada por la ecuación de Ergun, aunque en el caso de no conocer la esfericidad de partícula ni porosidad del lecho (como en nuestro caso) Wen y Yu desarrollaron otra ecuación (eq. 3.2) sustituyendo estos términos por dos constantes (Wen y Yu, 1966).

Si se aumenta progresivamente la velocidad del fluido, aumenta la caída de presión y el rozamiento sobre las partículas individuales. 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 fluido, es decir, “fluidizan” (ya que **el sólido se comporta como un fluido**) por la acción del gas alcanzando un régimen de **mezcla perfecta**. Por tanto un lecho fluidizado tiene las propiedades del régimen de mezcla perfecta tales como isothermicidad o composición constante (Kunni y Levenspiel, 1991).

Es necesario entender que si un gas se mueve en sentido ascendente a través de un lecho fijo de partículas sufre una pérdida de carga, que aumenta con el incremento de su velocidad debido a la resistencia de las partículas. Para que el lecho comience a fluidizar es necesario que las partículas se encuentren sustentadas por el gas y para ello es necesario que el efecto del peso de las propias partículas sea equivalente al empuje que ofrece el fluido (Reina, 2011). Por tanto, una vez que el lecho está fluidizado la pérdida de presión es constante e independiente de la velocidad (mientras no se baje de la velocidad mínima de fluidización). **Esta pérdida de carga constante característica de que el lecho está fluidizado se corresponde con la presión ejercida por el peso del sólido, es decir, es el peso del sólido dividido por la sección del reactor.** En la figura D.1 podemos comprobar la evolución de la pérdida de carga: es decir de la caída de presión a través del lecho en función de la velocidad del fluido:



**Figura D.1.** Curva de fluidización teórica (Pérdida de carga vs. Velocidad)

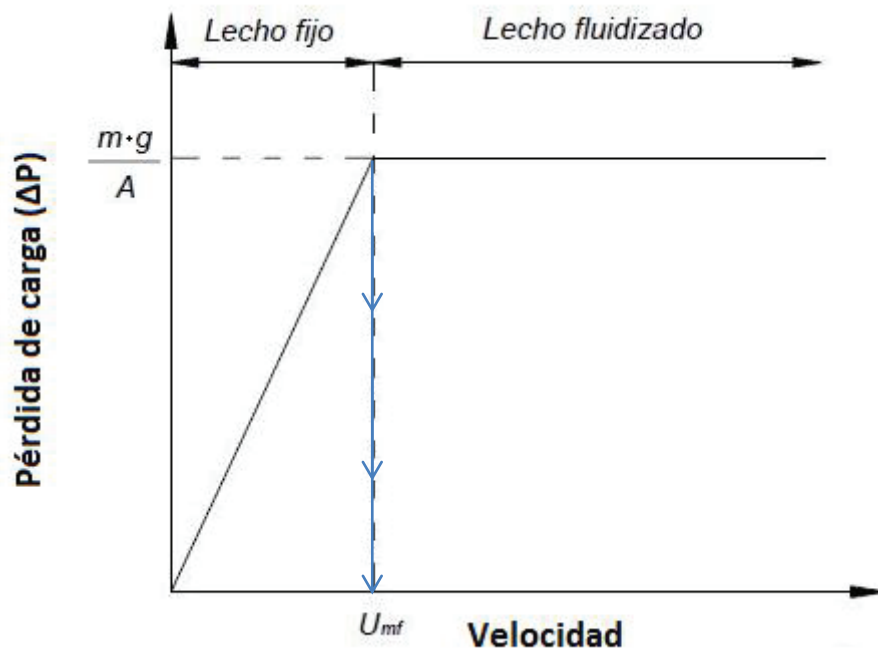
En primer lugar, se diferencian claramente dos comportamientos distintos: el de lecho fijo y el de lecho fluidizado, cuyo punto de inflexión se establece por la velocidad de mínima fluidización ( $U$  en esta gráfica).



Se comprueba que la presión aumenta de forma lineal y existe mayor pérdida de carga en el tramo AB tomada en sentido ascendente (**subida**). Esto se debe a que cuando se incrementa poco a poco la velocidad del gas desde cero, se debe vencer la fuerza de atracción entre las partículas del lecho, es decir, en la primera subida se desempaqueta el lecho. Este fenómeno no se da en el tramo de la curva descendente CD (**bajada**), ya que cuando se fluidiza no es necesario vencer esas fuerzas, el lecho ya está desempaquetado. Por tanto, la bajada es más correcta puesto que coincide con la recta teórica mientras que la subida provoca mayor pérdida de carga si el lecho no ha sido desempaquetado previamente.

## ANEXO E Cálculo gráfico de la velocidad mínima de fluidización

La velocidad mínima de fluidización teórica se puede calcular mediante la ecuación de Ergun o, en nuestro caso, con la de Wen y Yu (eq. 3.2). Sin embargo, la velocidad mínima de fluidización experimental ( $U_{mf}$  en la figura E.1) se calcula gráficamente, por intersección de dos rectas tal y como se ve en la figura E.1.



**Figura E.1.** Cálculo gráfico de la velocidad mínima de fluidización

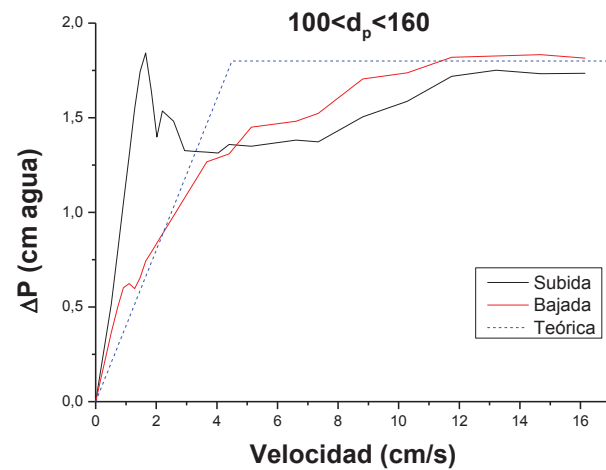
Como se puede ver, una de las rectas representa la ecuación de lecho fijo (ecuación de Ergun), que experimentalmente se obtiene con los datos de **bajada** (prueba siguiendo el sentido de disminución de velocidad), puesto que, como se ha explicado en el anexo D, en la primera subida (prueba siguiendo el sentido de aumento de velocidad) el lecho está empaquetado y la pérdida de carga es mayor. Si el lecho está totalmente desempaquetado la subida y la bajada deberían coincidir.

La otra recta que participa en la intersección es la horizontal, que es la presión constante característica de la fluidización, que se corresponde con la presión ejercida por el peso del sólido, esto es, es el peso de sólido dividido por la sección del reactor.

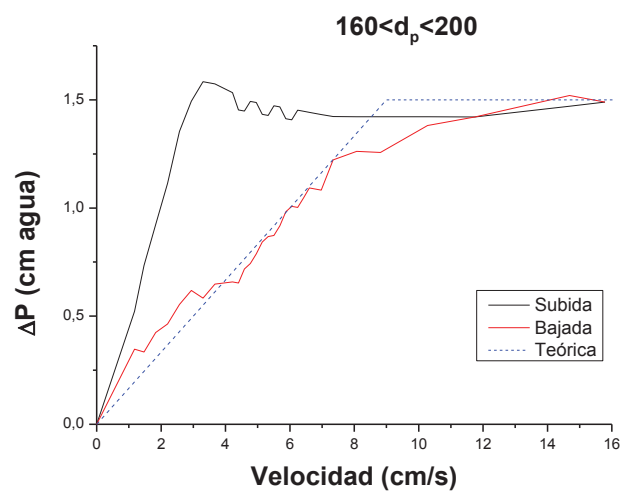
## ANEXO F Resultados de las pruebas de fluidización

### F.1 Óxido triple

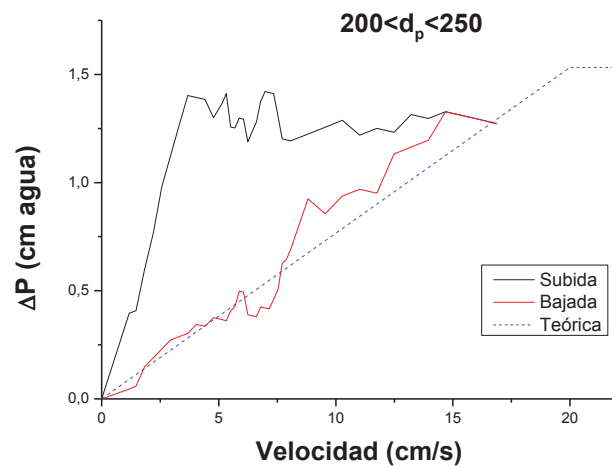
#### F.1.1 Pruebas de fluidización del óxido triple a temperatura ambiente



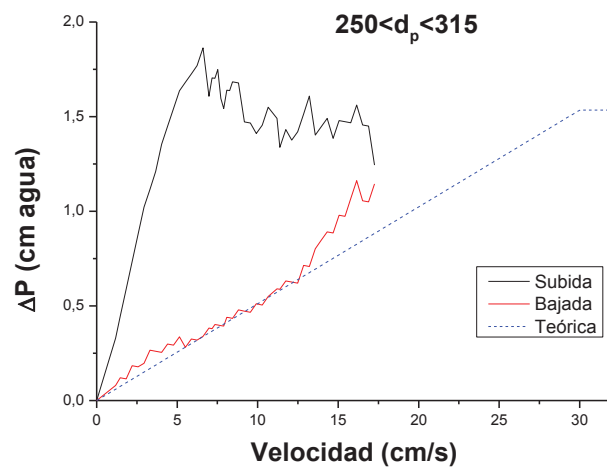
**Figura F.1.** Prueba de fluidización del óxido triple 100-160  $\mu\text{m}$  con helio a temperatura ambiente



**Figura F.2.** Prueba de fluidización del óxido triple 160-200  $\mu\text{m}$  con helio a temperatura ambiente

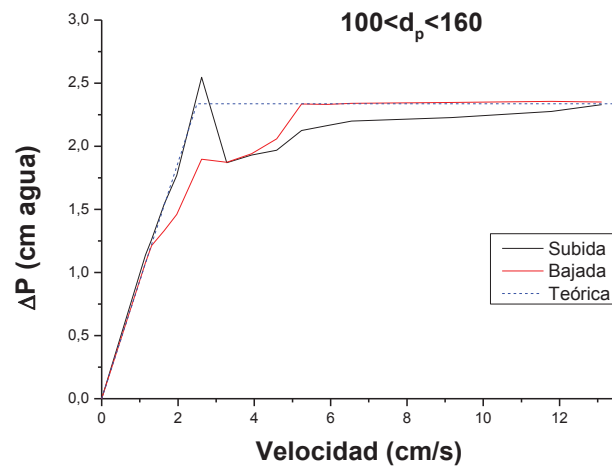
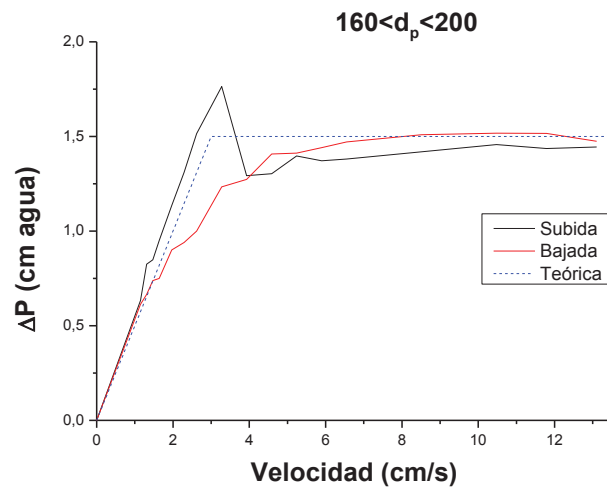
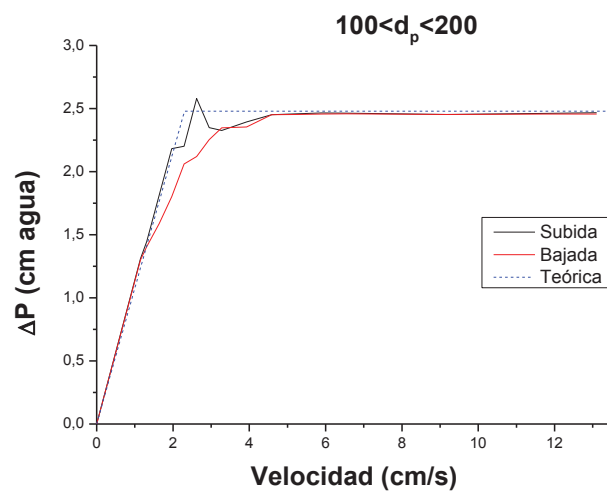


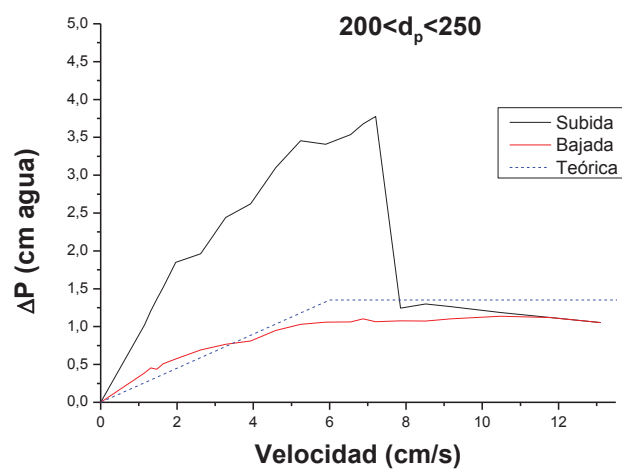
**Figura F.3.** Prueba de fluidización del óxido triple 200-250  $\mu\text{m}$  con helio a temperatura ambiente



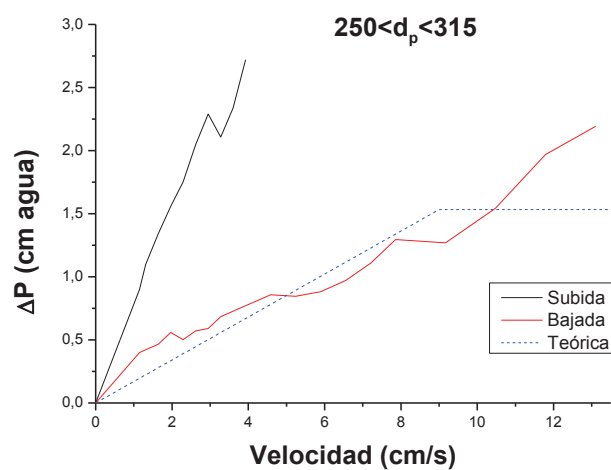
**Figura F.4.** Prueba de fluidización del óxido triple 250-315  $\mu\text{m}$  con helio a temperatura ambiente

## F.1.2 Pruebas de fluidización del óxido triple a 500 °C

Figura F.5. Prueba de fluidización del óxido triple 100-160  $\mu\text{m}$  con helio a 500 °CFigura F.6. Prueba de fluidización del óxido triple 160-200  $\mu\text{m}$  con helio a 500 °CFigura F.7. Prueba de fluidización del óxido triple 100-200  $\mu\text{m}$  con helio a 500 °C

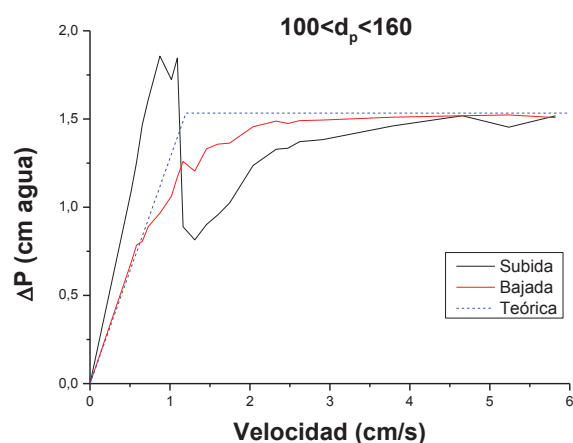


**Figura F.8.** Prueba de fluidización del óxido triple 200-250  $\mu\text{m}$  con helio a 500  $^{\circ}\text{C}$

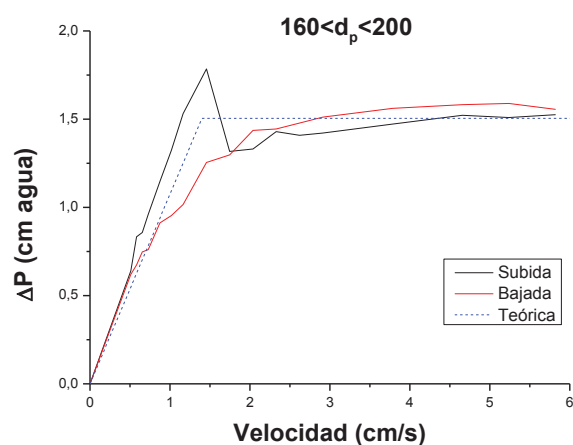


**Figura F.9.** Prueba de fluidización del óxido triple 250-315  $\mu\text{m}$  con helio a 500  $^{\circ}\text{C}$

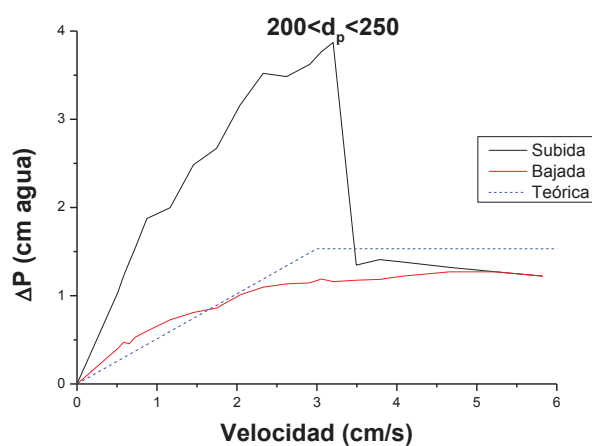
### F.1.3 Pruebas de fluidización del óxido triple a 500 °C con He 80% / vapor 20%



**Figura F.10.** Prueba de fluidización del óxido triple 100-160 μm a 500 °C con He 80% / vapor 20%

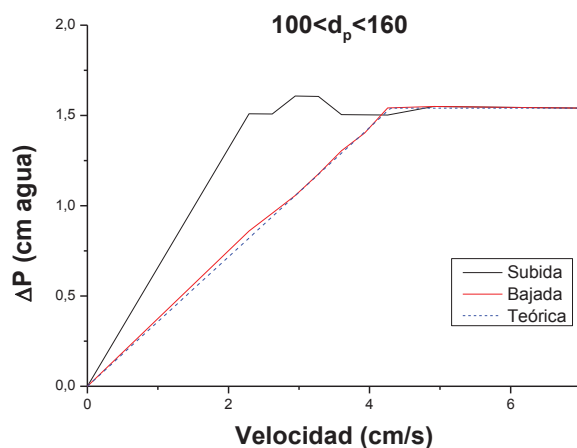


**Figura F.11.** Prueba de fluidización del óxido triple 160-200 μm a 500 °C con He 80% / vapor 20%

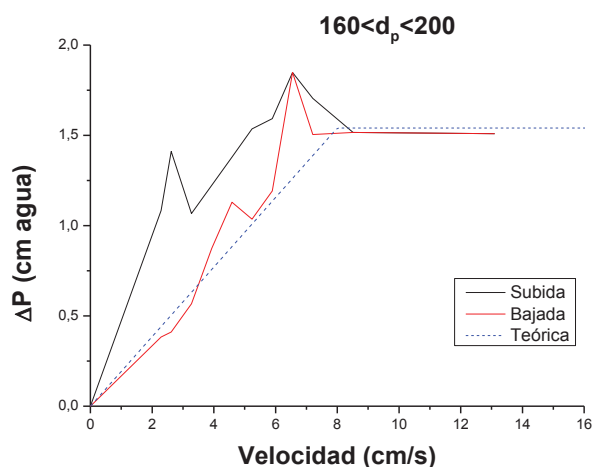


**Figura F.12.** Prueba de fluidización del óxido triple 200-250 μm a 500 °C con He 80% / vapor 20%

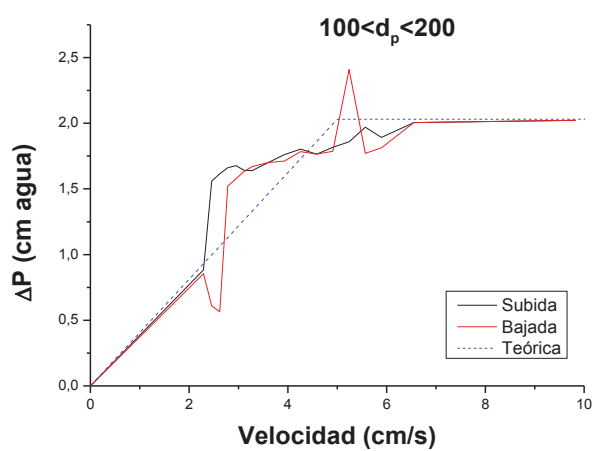
### F.1.4 Pruebas de fluidización del óxido triple a 500 °C con He 50% / vapor 50%



**Figura F.13.** Prueba de fluidización del óxido triple 100-160 μm a 500 °C con He 50% / vapor 50%

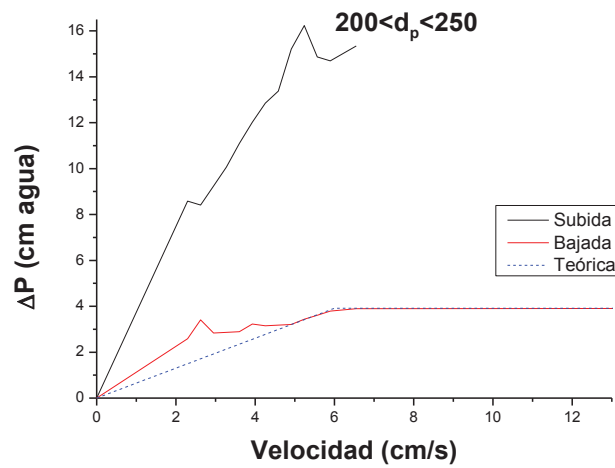


**Figura F.14.** Prueba de fluidización del óxido triple 160-200 μm a 500 °C con He 50% / vapor 50%

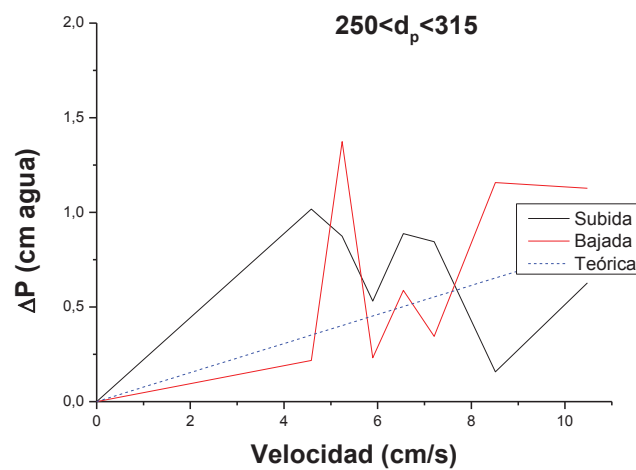


**Figura F.15.** Prueba de fluidización del óxido triple 100-200 μm a 500 °C con He 50% / vapor 50%





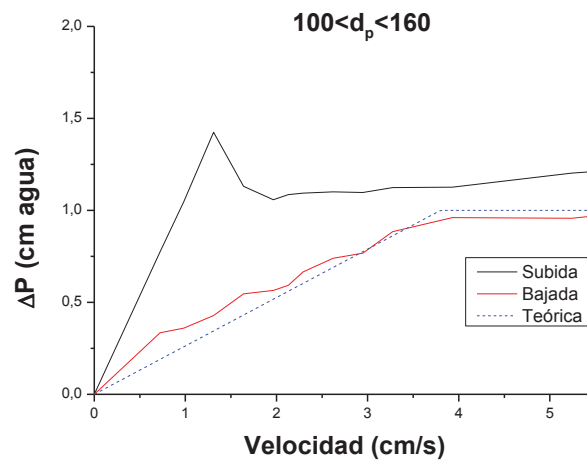
**Figura F.16.** Prueba de fluidización del óxido triple 200-250  $\mu\text{m}$  a 500  $^{\circ}\text{C}$  con He 50% / vapor 50%



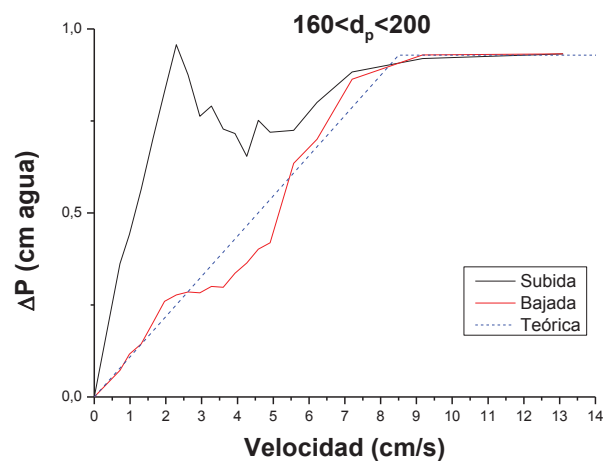
**Figura F.17.** Prueba de fluidización del óxido triple 250-315  $\mu\text{m}$  a 500  $^{\circ}\text{C}$  con He 50% / vapor 50%

## F.2 Catalizador de níquel

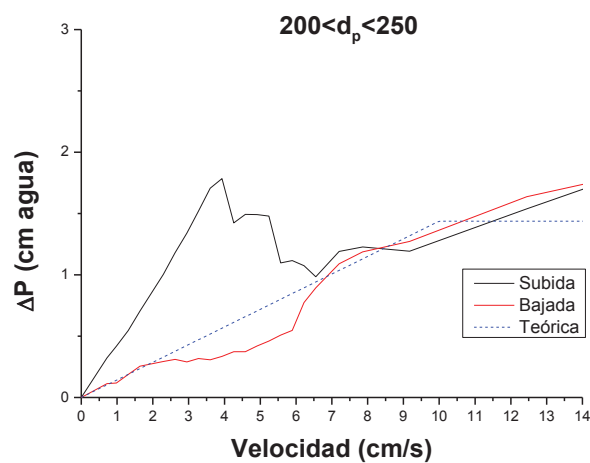
### F.2.1 Pruebas de fluidización del catalizador de níquel a 200 °C



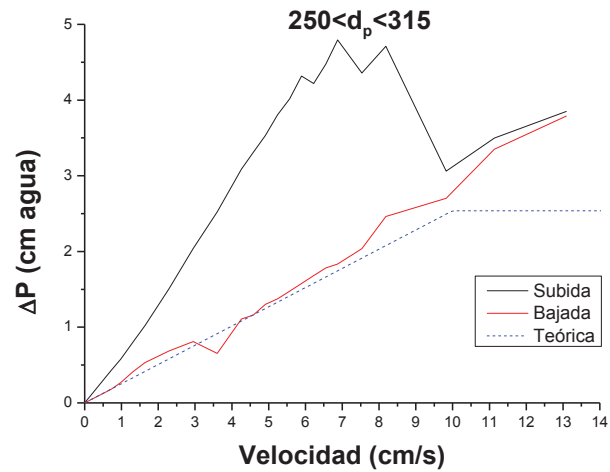
**Figura F.18.** Prueba de fluidización del catalizador 100-160  $\mu\text{m}$  con helio a 200 °C



**Figura F.19.** Prueba de fluidización del catalizador 160-200  $\mu\text{m}$  con helio a 200 °C



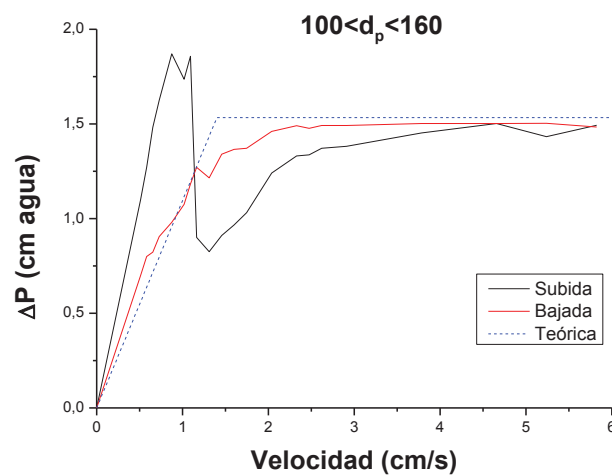
**Figura F.20.** Prueba de fluidización del catalizador 200-250  $\mu\text{m}$  con helio a 200 °C



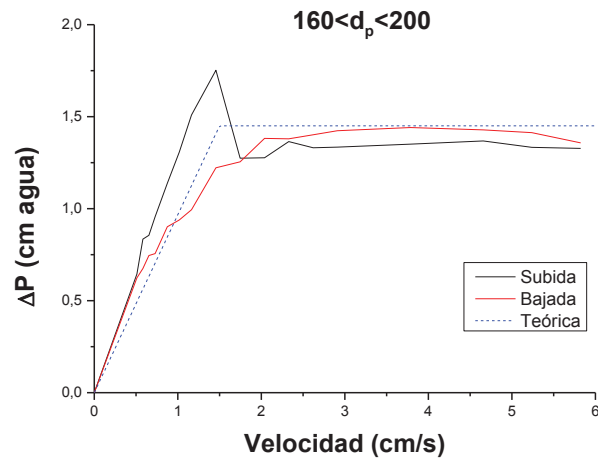
**Figura F.21.** Prueba de fluidización del catalizador 250-315  $\mu\text{m}$  con helio a 200  $^{\circ}\text{C}$

### F.3 Sílice

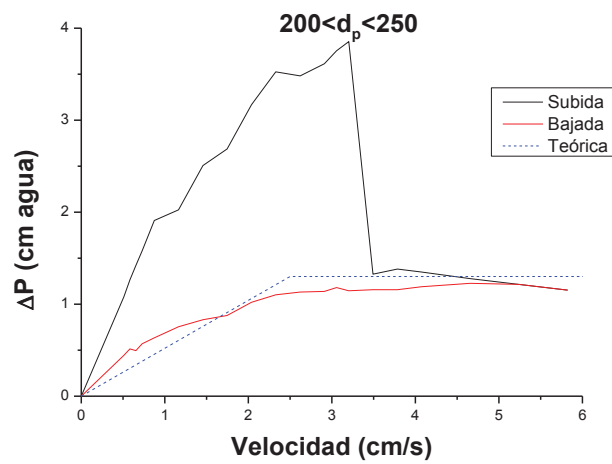
#### F.3.1 Pruebas de fluidización de sílice a 500 $^{\circ}\text{C}$ con He 50% / vapor 50%



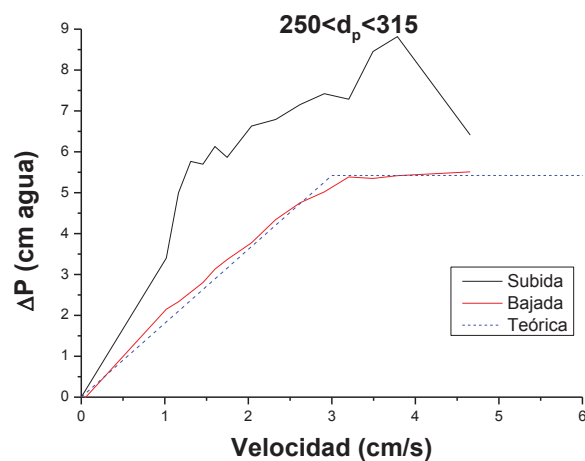
**Figura F.22.** Prueba de fluidización de sílice 100-160  $\mu\text{m}$  a 500  $^{\circ}\text{C}$  con He 50% / vapor 50%



**Figura F.23.** Prueba de fluidización de sílice 160-200  $\mu\text{m}$  a 500  $^{\circ}\text{C}$  con He 50% / vapor 50%



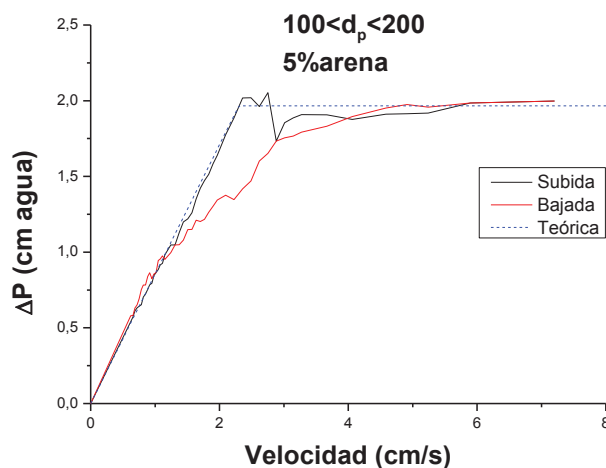
**Figura F.24.** Prueba de fluidización de sílice 200-250  $\mu\text{m}$  a 500  $^{\circ}\text{C}$  con He 50% / vapor 50%



**Figura F.25.** Prueba de fluidización de sílice 250-315  $\mu\text{m}$  a 500  $^{\circ}\text{C}$  con He 50% / vapor 50%

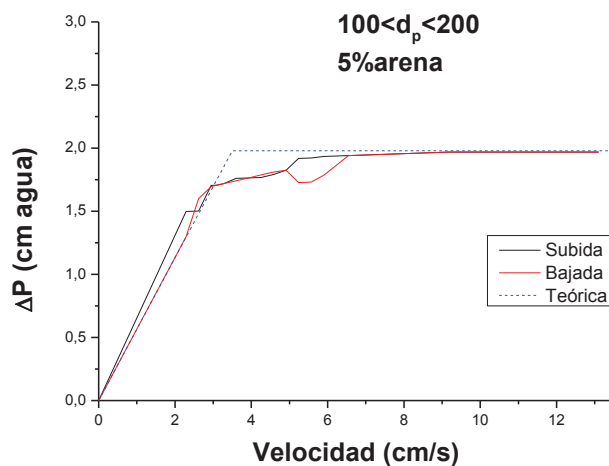
#### F.4 Óxido triple 95% / Sílice 5%

##### F.4.1 Prueba de fluidización de triple con 5% de sílice a 500 °C con helio



**Figura F.27.** Prueba de fluidización de óxido triple 100-200 μm 95% / sílice 160-250 μm 5% a 500 °C con helio

##### F.4.2 Prueba de fluidización de triple con 5% de sílice a 500 °C con He / vapor 50%



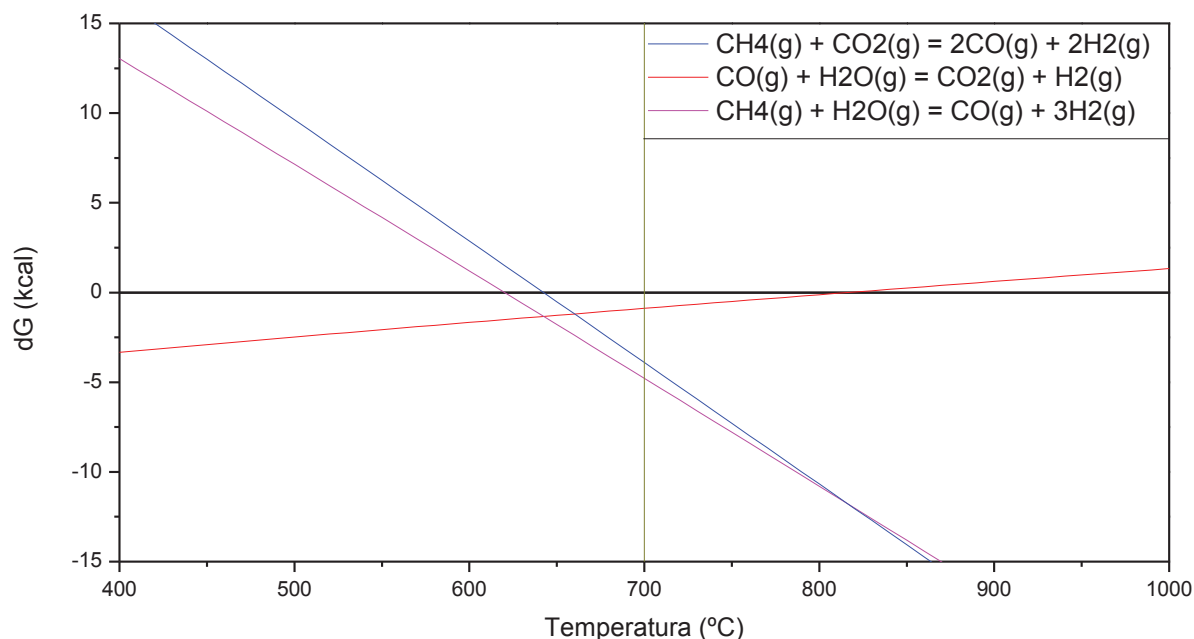
**Figura F.27.** Prueba de fluidización de óxido triple 100-200 μm 95% / sílice 160-250 μm 5% a 500 °C con He 50% / vapor 50%

## ANEXO G Definición de condiciones estándar

En este anexo se presentan las condiciones que se van a utilizar en la totalidad de los experimentos (a excepción de los dos experimentos del estudio de la desactivación del catalizador, en los cuales no se alimenta vapor).

Algunas condiciones las hemos determinado en el capítulo 3 “*Estudio fluidodinámico del sólido*”. Estas son el tamaño de partícula del sólido, que será entre **100 y 200  $\mu\text{m}$** ; la cantidad de sílice que se añade, que constituye el **15%** de la composición final del lecho (figura 2.4) y su tamaño de partícula, que será entre 160 y 250  $\mu\text{m}$ ; y finalmente la velocidad de operación, que será de **10 cm/s** para la alimentación de la parte inferior y **5 cm/s** para la de la parte superior.

Otras condiciones han sido tomadas de investigaciones previas llevadas a cabo en el mismo grupo de investigación en el que se realiza este proyecto, como la temperatura óptima de operación, fijada en **700°C**. Sabemos el reformado seco se empieza a dar a partir de 650°C, así que es necesaria una temperatura mayor para que la velocidad de reacción del reformado seco sea notable. Por otro lado, a partir de 700 °C, el aumento de temperatura provoca mayor reactividad pero aumenta la velocidad de desactivación del catalizador considerablemente (Berenguer, 2012; Plou 2011), de manera que para temperaturas mayores de 700 °C regenerar el catalizador en continuo sería un problema debido a que la velocidad de formación de coque sería muy superior a la de gasificación de este, provocando acumulación de coque y por tanto paradas para regenerar catalizador, así que no se podría operar en continuo. La figura G.1 muestra el equilibrio termodinámico de las reacciones principales calculado mediante *HSC Chemistry 5.1®*. Se puede ver que a la temperatura de trabajo todas las reacciones son espontáneas.



**Figura G.1.** Variación de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para las reacciones principales

Finalmente, las proporciones de reactivos y diluyente han sido las utilizadas en las últimas investigaciones del grupo.

Para la configuración *estándar*, se alimentó por la parte inferior de lecho un biogás desulfurado sintético de composición  $CH_4$  50% /  $CO_2$  50% diluido en nitrógeno hasta representar el 25% de la alimentación inferior. Se eligió esta composición del biogás ya que es la más desfavorable de cara a la producción de hidrógeno, objetivo del proyecto, ya que la proporción de metano en el biogás suele variar entre 50% y 80%. De esta forma, nos aseguramos que si este proyecto se aplica a un biorreactor, y este produce biogás con otra proporción de metano, la producción de hidrógeno sólo puede ser mayor.

Se variaron las proporciones de vapor de agua utilizadas en la alimentación superior, fueron de 10%, 20% y 30% que representan un 3.3%, 6.7% y 10.0% de la suma de alimentaciones respectivamente. **Los resultados se presentarán siempre en gráficas que recogen tríos de experimentos, correspondientes a las tres proporciones de agua** para poder comparar mejor. Entre cada experimento del trío se para el proceso unos 10 minutos para asegurarnos completamente de que el caudal de vapor es estable aunque el tiempo del eje de las gráficas va hasta 6 horas en lugar de ir hasta 2 tres veces.

Para la configuración *inversa* se **mantuvieron los caudales absolutos** que se usaron para la configuración inicial para poder comparar ambas configuraciones. Al mantener los caudales absolutos y cambiar la configuración cambia la composición de las alimentaciones. Esto se explica en la tabla G.1.

	Configuración <i>Estándar</i>							Configuración <i>Inversa</i>						
	Alimentación inferior		Alimentación superior					Alimentación inferior			Alimentación superior			
Especie	Comp. (%)	Caudal (NmL/min)	Comp. (%)					Comp. (%)			Caudal (NmL/min)			
$CH_4$	12,5	159												
$CO_2$	12,5	159												
$N_2$	75	953	90	80	70	572	508	445	95	90	85	1208	1144	1080
$H_2O$			10	20	30	64	127	191	5	10	15	64	127	191

**Tabla G.1.** Composiciones y caudales normales de cada alimentación y en cada configuración

## ANEXO H Definición de conversión, selectividad y rendimiento

La conversión depende de la expansión volumétrica al trabajar con concentraciones. Sin embargo, el trazador (nitrógeno) nos sirve para relacionar concentraciones y moles, así que podemos calcular la conversión según su definición:

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_A}$$

Siendo  $n_{A0}$  los moles de A en la entrada y  $n_A$  los moles de A en la salida.

Tanto la selectividad como el rendimiento se pueden referir a la reacción principal, sin embargo, al tener un lecho en el que intervienen multitud de reacciones de las cuales varias son importantes, lo más correcto es referir estos resultados al proceso global. De esta manera, solo se tiene en cuenta lo que entra y lo que sale, independientemente del conjunto de reacciones que ocurren en el lecho:

$$S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{2n_{CH_4 \text{ consumido}} + n_{H_2O \text{ consumido}}}$$

$$S_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{CH_4 \text{ consumido}} + n_{CO_2 \text{ consumido}}}$$

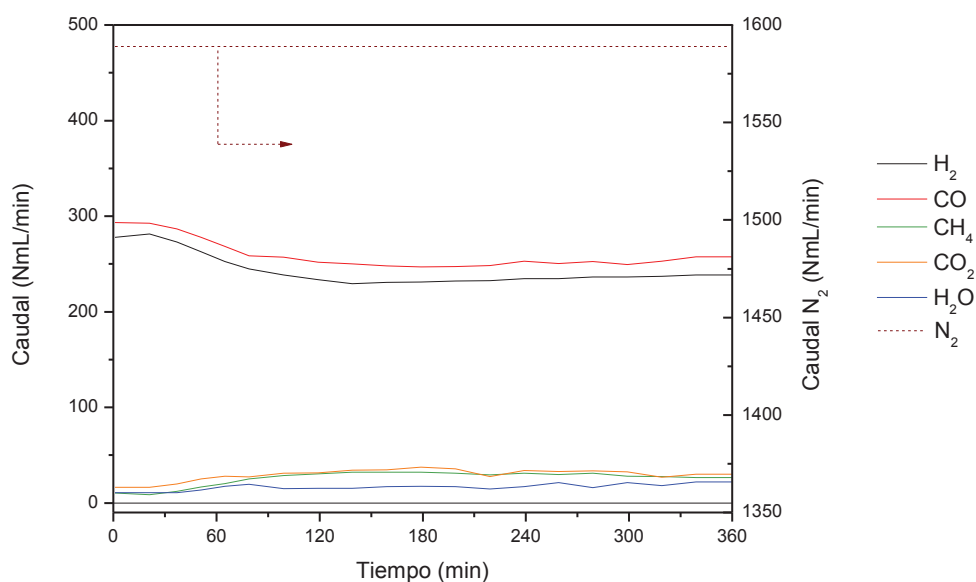
$$\eta_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{2n_{CH_4 \text{ entrada}} + n_{H_2O \text{ entrada}}}$$

$$\eta_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{CH_4 \text{ entrada}} + n_{CO_2 \text{ entrada}}}$$

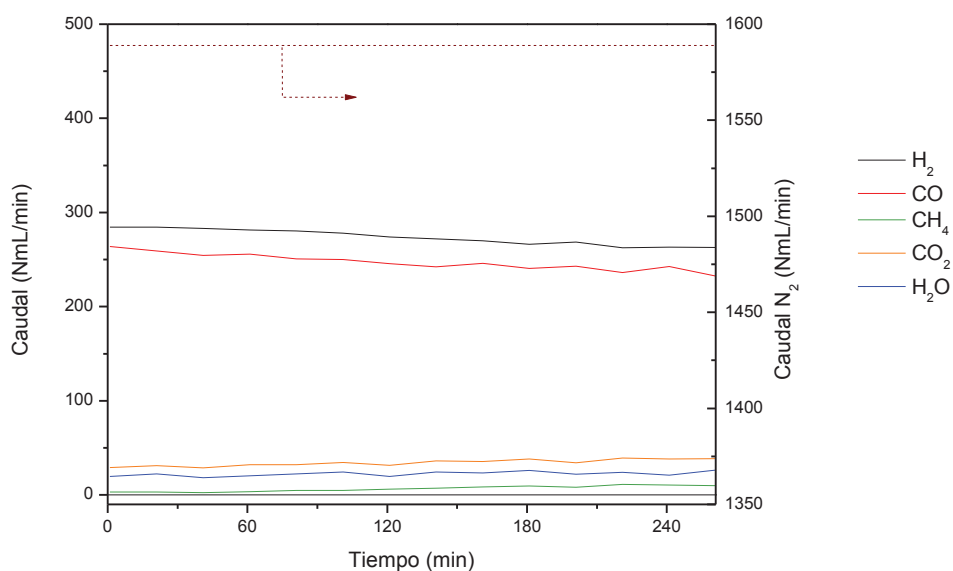


## ANEXO I Resultados del estudio de la desactivación del catalizador

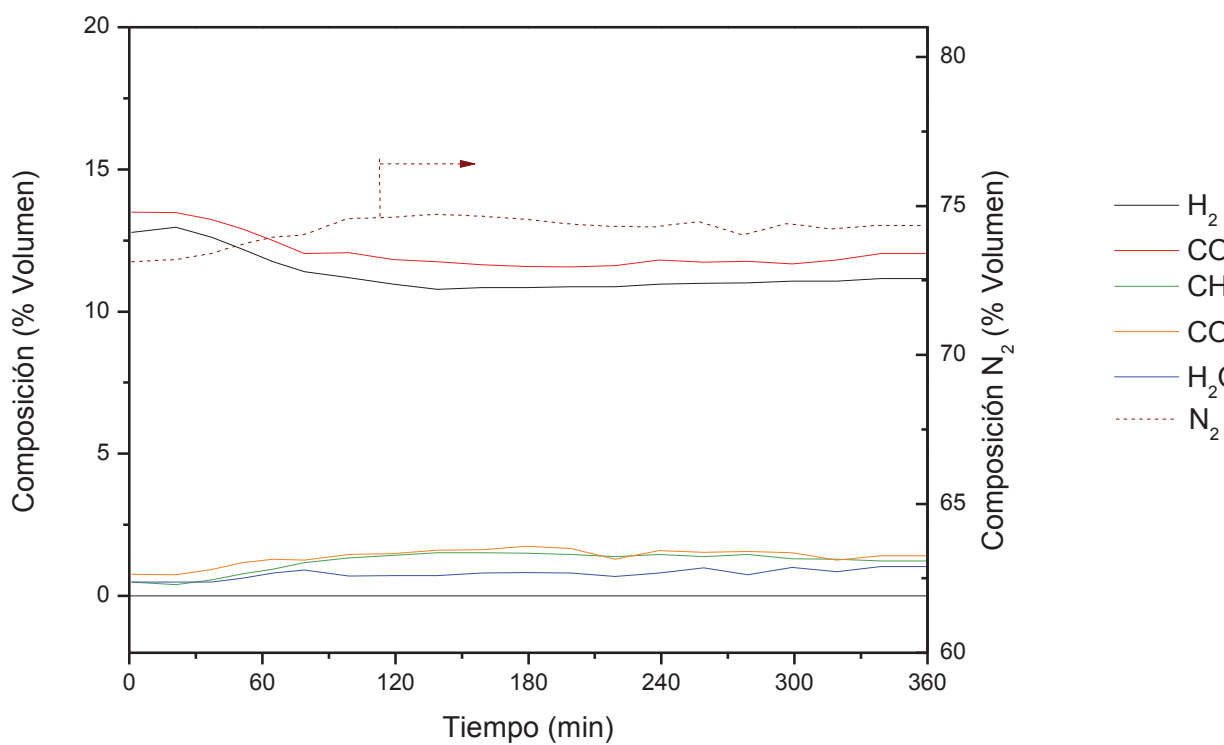
En este anexo se exponen todos los resultados del estudio de la desactivación del catalizador del capítulo 4. Para poder comparar mejor los resultados, los del experimento **sin óxido triple** se situarán en la **parte superior** y los del experimento con **el lecho completo** en la **parte inferior**.



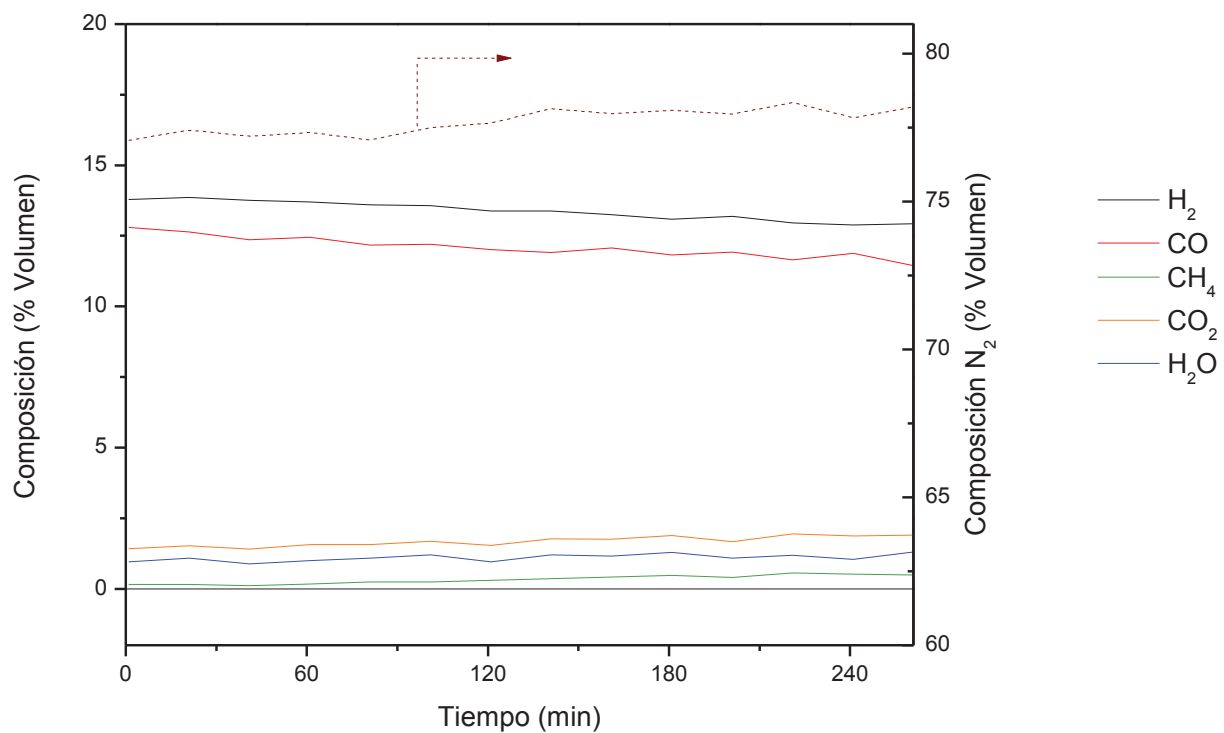
**Figura I.1.** Caudales de salida, lecho **sin** óxido triple y configuración estándar sin vapor



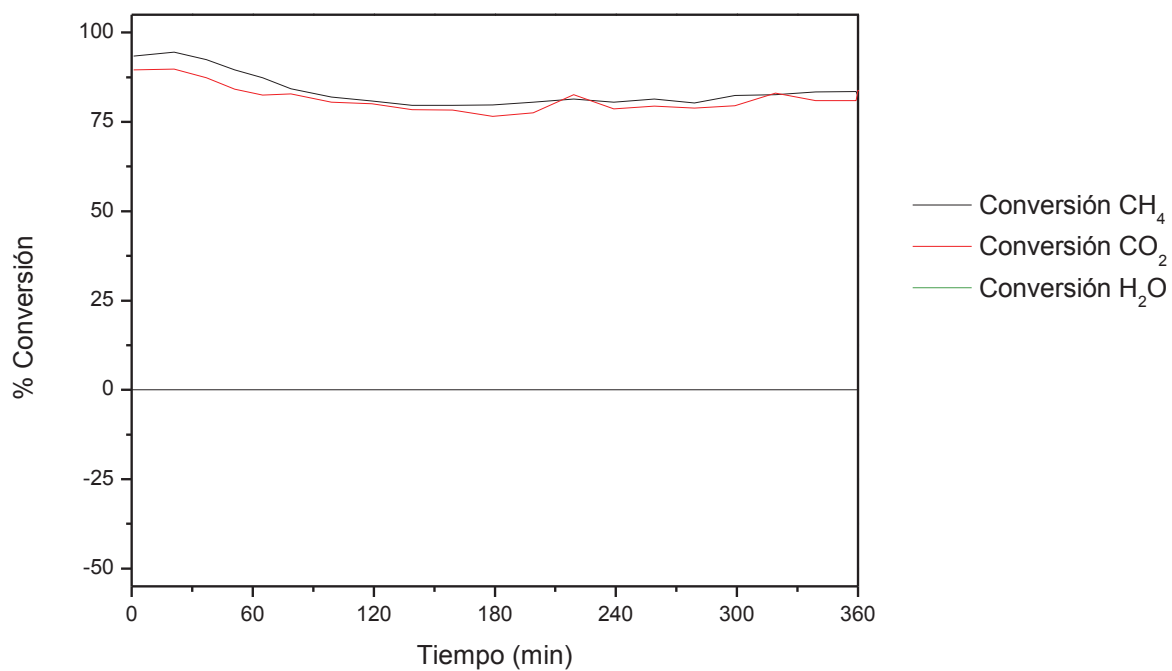
**Figura I.2.** Caudales de salida, lecho **con** óxido triple y configuración estándar sin vapor



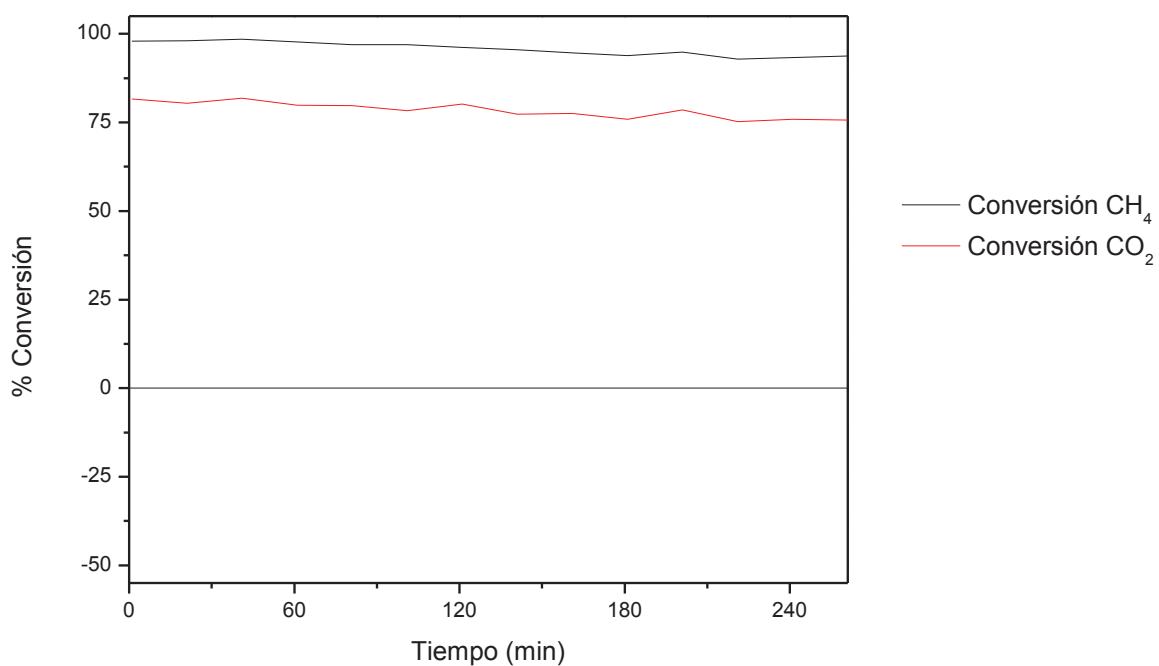
**Figura I.3.** Composición de salida, lecho **sin** óxido triple y configuración estándar sin vapor



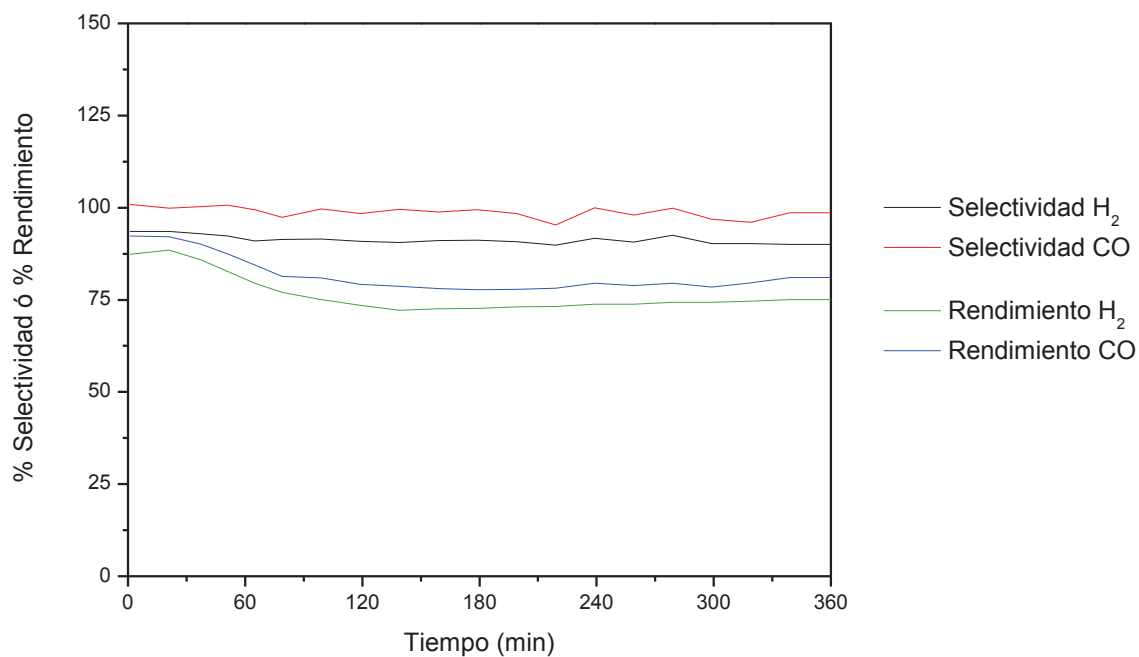
**Figura I.4.** Composición de salida, lecho **con** óxido triple y configuración estándar sin vapor



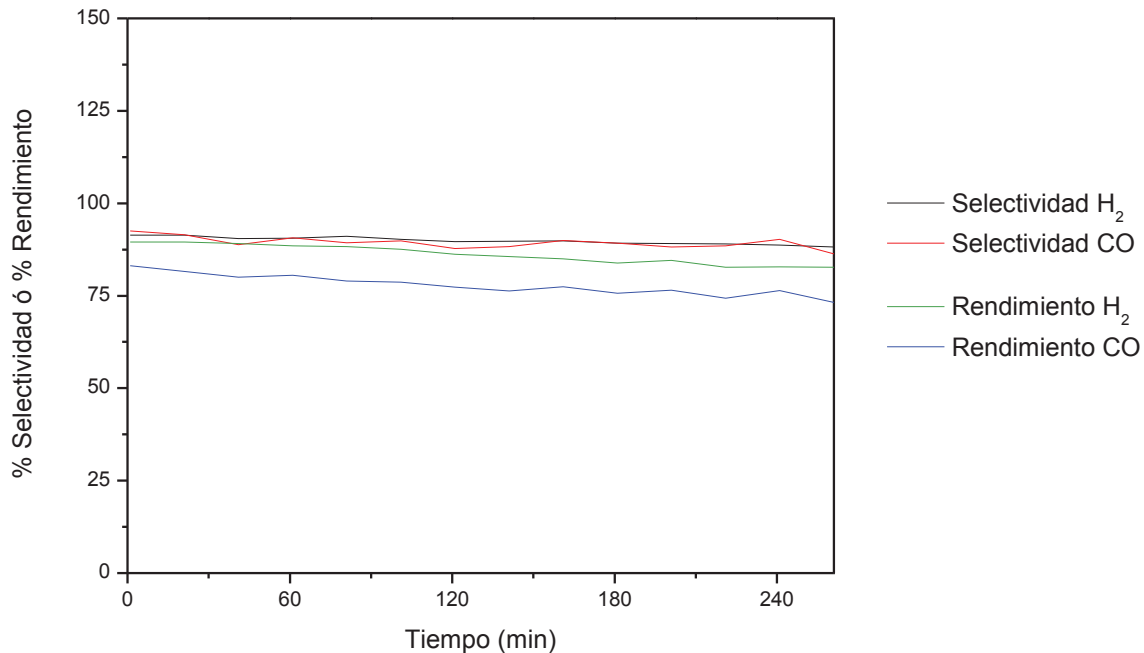
**Figura I.5.** Conversiones, lecho **sin** óxido triple y configuración estándar sin vapor



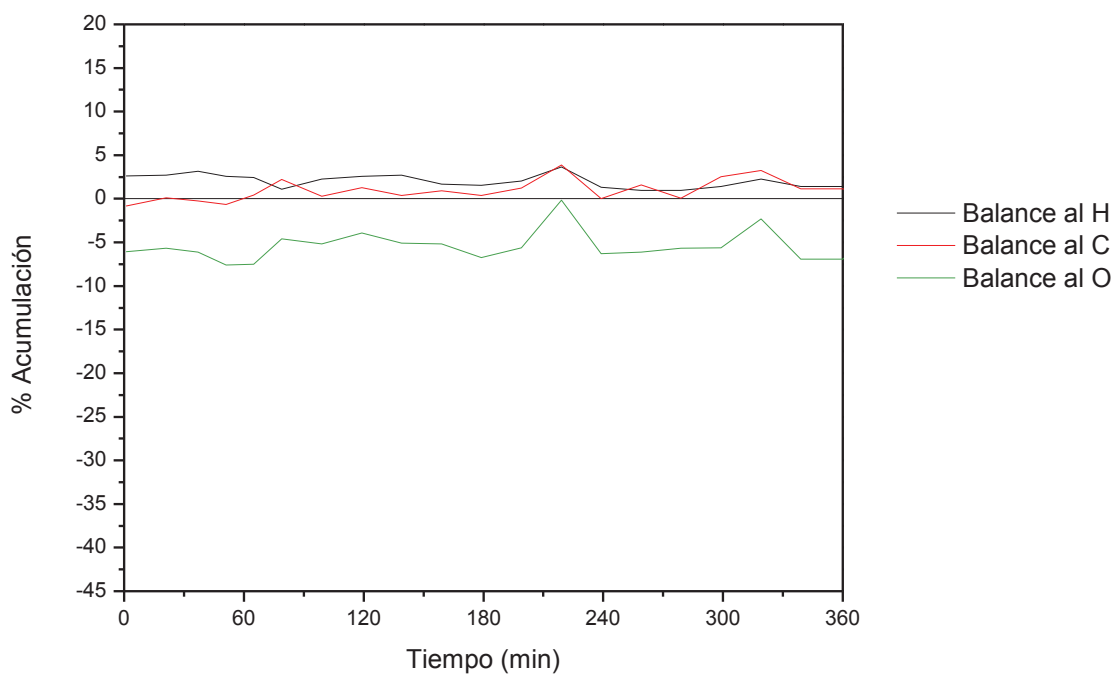
**Figura I.6.** Conversiones, lecho **con** óxido triple y configuración estándar sin vapor



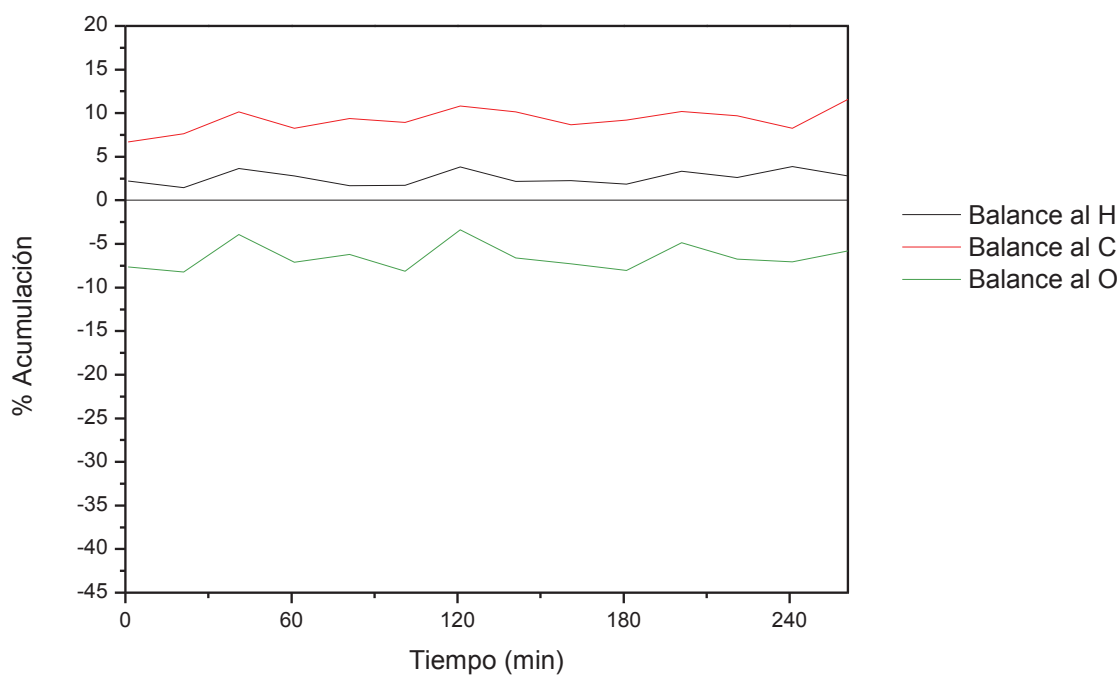
**Figura I.7.** Selectividades y rendimientos, lecho **sin** óxido triple y configuración estándar sin vapor



**Figura I.8.** Selectividades y rendimientos, lecho **con** óxido triple y configuración estándar sin vapor



**Figura I.9.** Balances atómicos, lecho **sin** óxido triple y configuración estándar sin vapor



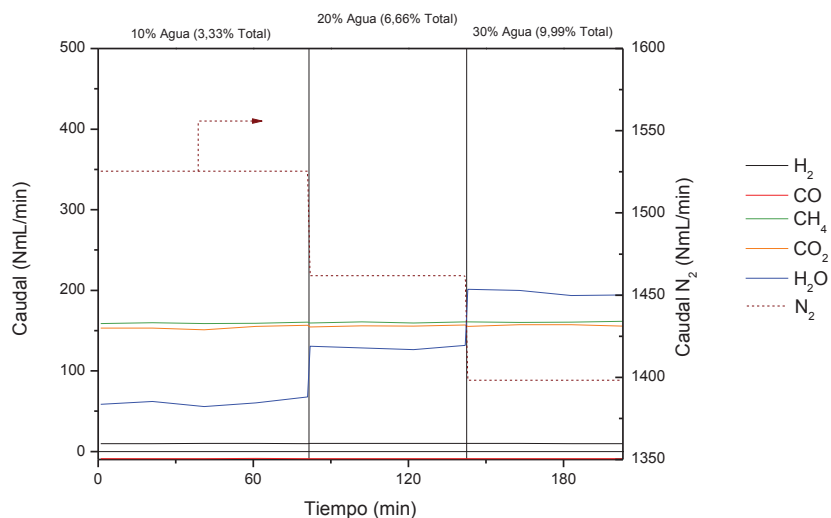
**Figura I.10.** Balances atómicos, lecho **con** óxido triple y configuración estándar sin vapor

## ANEXO J Resultados del estudio del efecto del catalizador

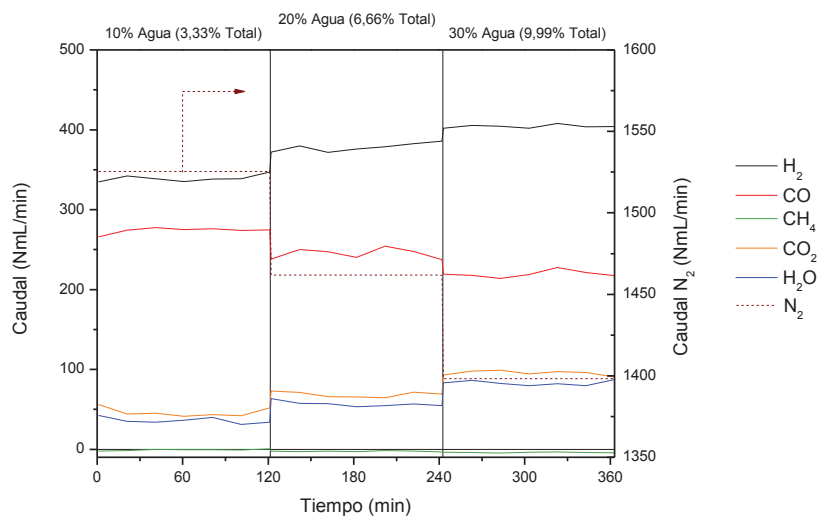
---

En este anexo se exponen todos los resultados de tres tríos de experimentos para poder comparar visualmente el efecto del catalizador. Para poder comparar mejor los resultados, en la **parte superior** se sitúan los del **blanco** (lecho de arena), **en medio** se sitúan los del lecho sin óxido triple (**sólo catalizador y arena**), y en la **parte inferior** los del **lecho completo**. De esta forma se puede comprobar visualmente que los resultados con y sin triple son muy parecidos, demostrando que el óxido triple no modifica los resultados del reformado.

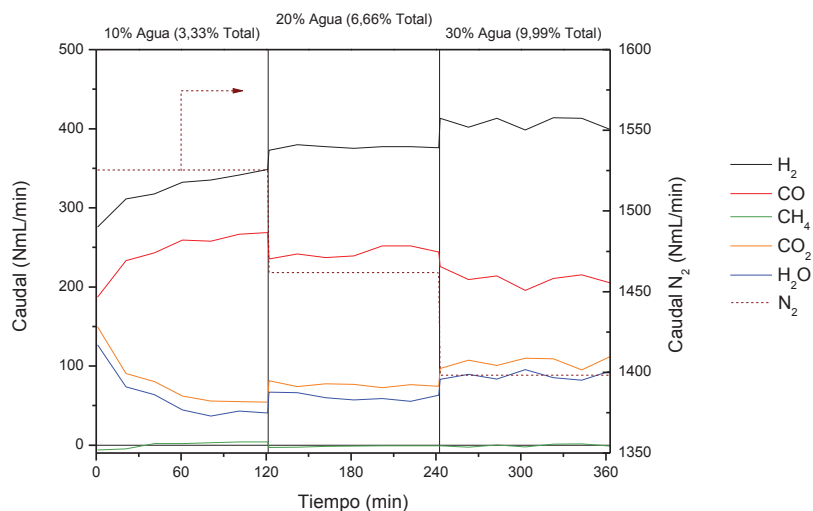
No se incluye la gráfica de rendimientos y selectividades del blanco puesto que sus rendimientos son nulos y las selectividades no tienen sentido (son infinitas ya que el denominador es nulo porque no se consume nada).



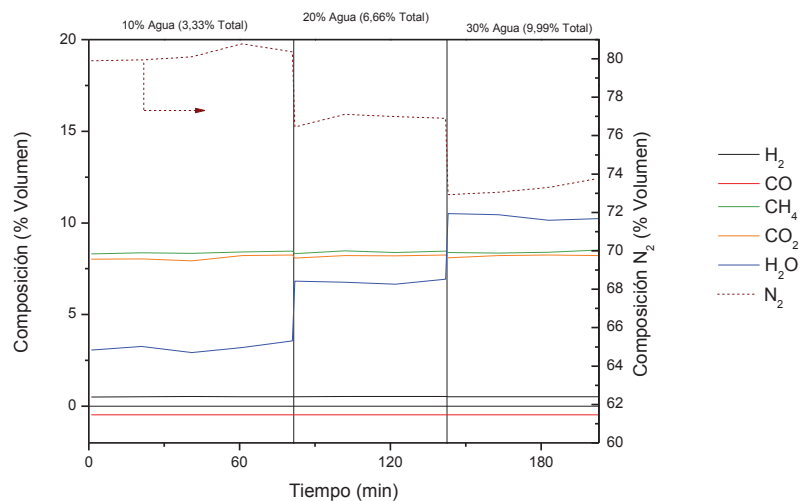
**Figura J.1.** Caudales de salida, lecho de **sílice** (experimento en blanco) y configuración estándar



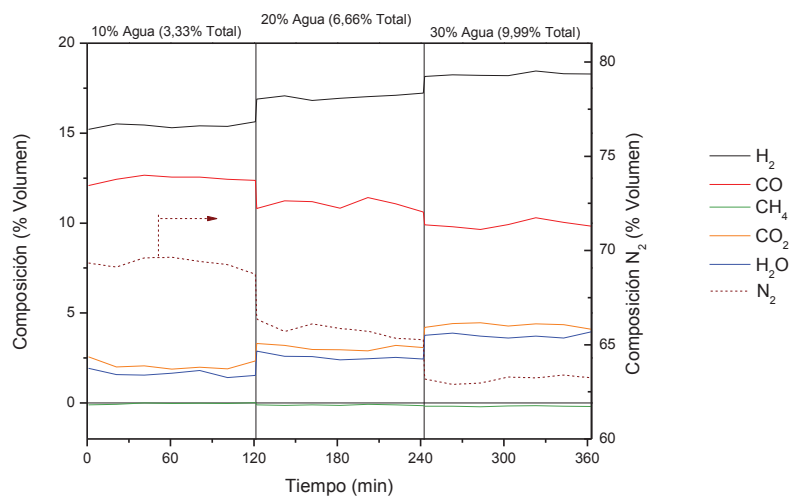
**Figura J.2.** Caudales de salida, lecho de **sílice y catalizador** y configuración estándar



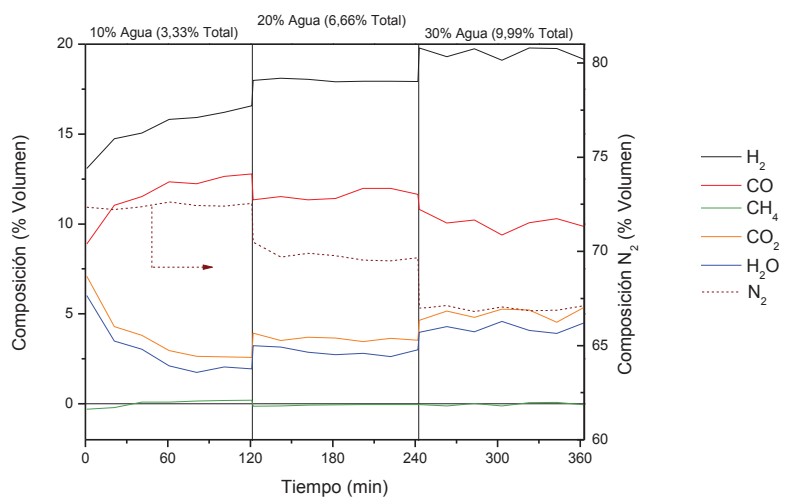
**Figura J.3.** Caudales de salida, lecho **experimental** y configuración estándar



**Figura J.4.** Composición de salida, lecho de **silice** (experimento en blanco) y configuración estándar

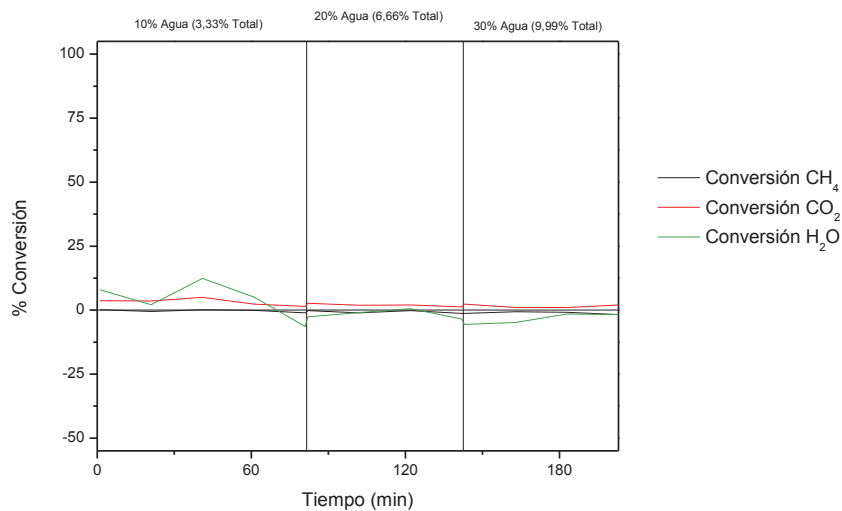


**Figura J.5.** Composición de salida, lecho de **silice y catalizador** y configuración estándar

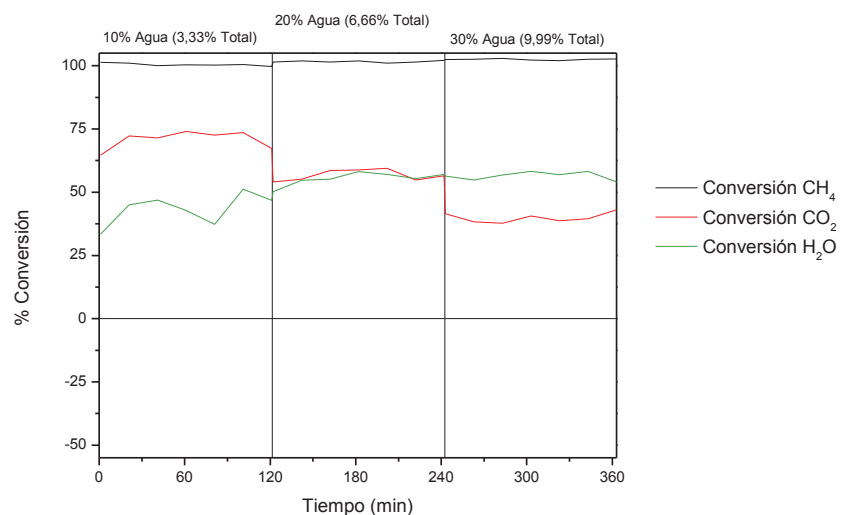


**Figura J.6.** Composición de salida, lecho **experimental** y configuración estándar

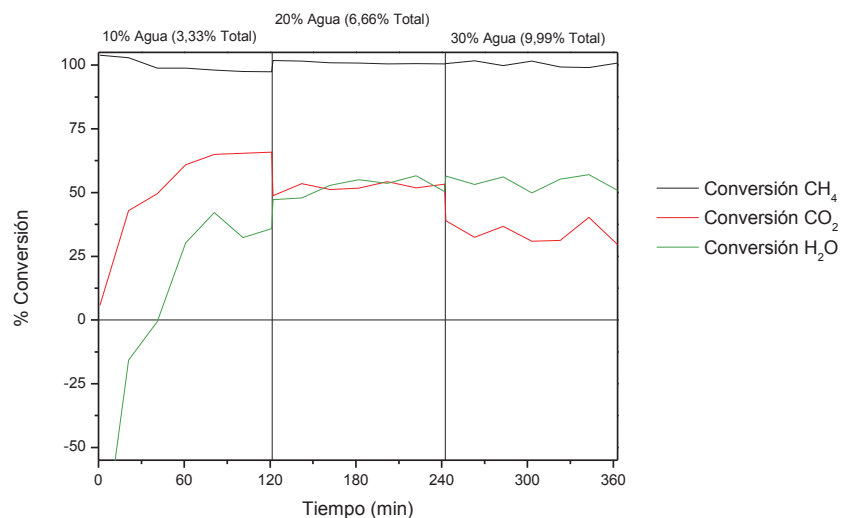




**Figura J.7.** Conversiones, lecho de **sílice** (experimento en blanco) y configuración estándar

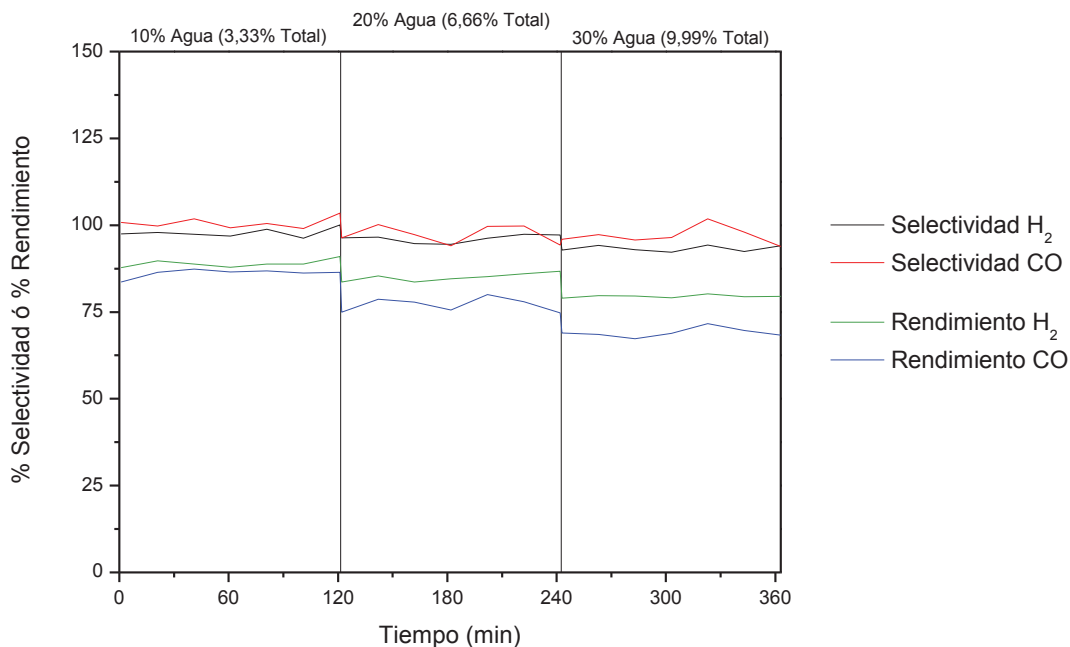


**Figura J.8.** Conversiones, lecho de **sílice y catalizador** y configuración estándar

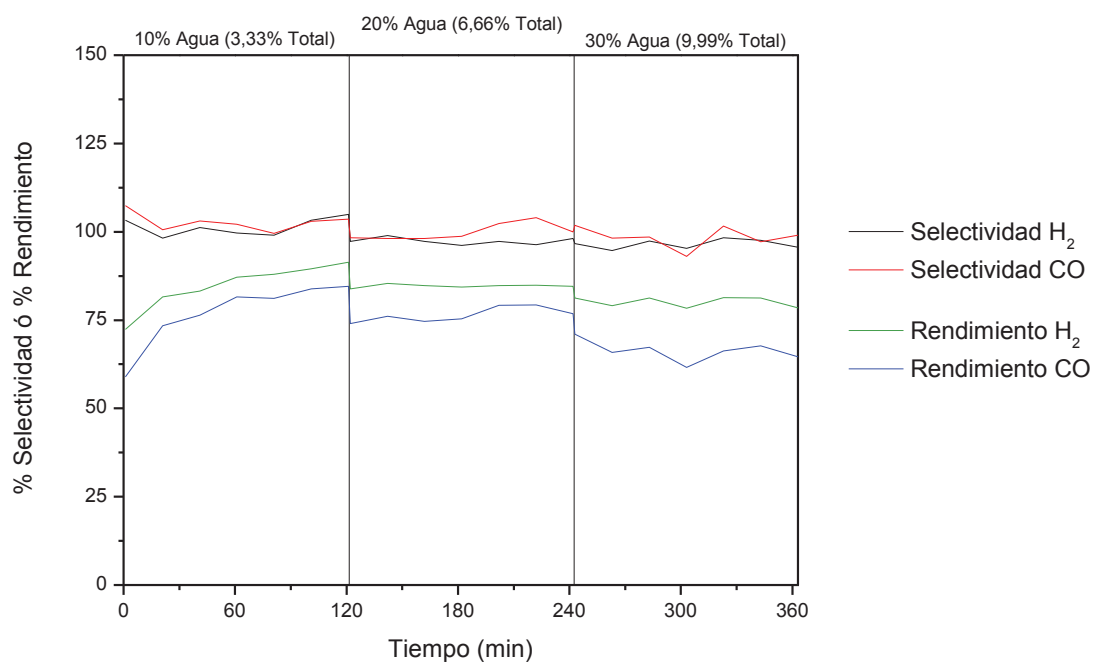


**Figura J.9.** Conversiones, lecho **experimental** y configuración estándar

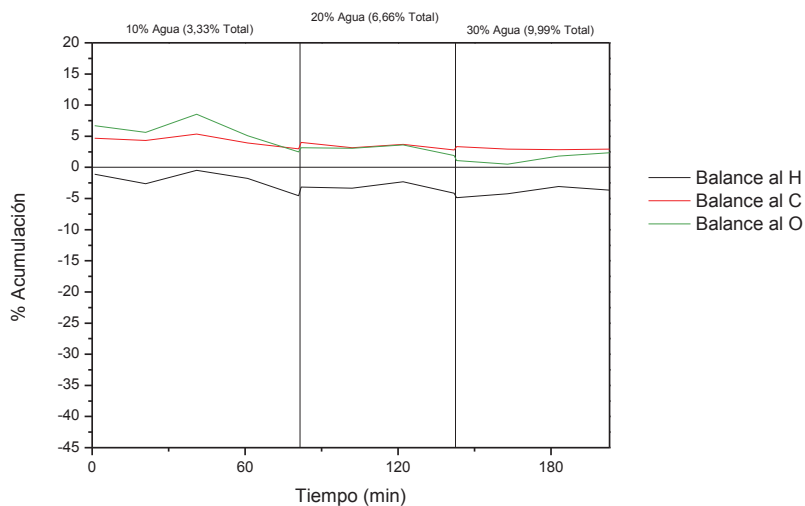
No se incluye la gráfica de rendimientos y selectividades del blanco puesto que sus rendimientos son nulos y las selectividades no tienen sentido (son infinitas ya que el denominador es nulo porque no se consumen reactivos).



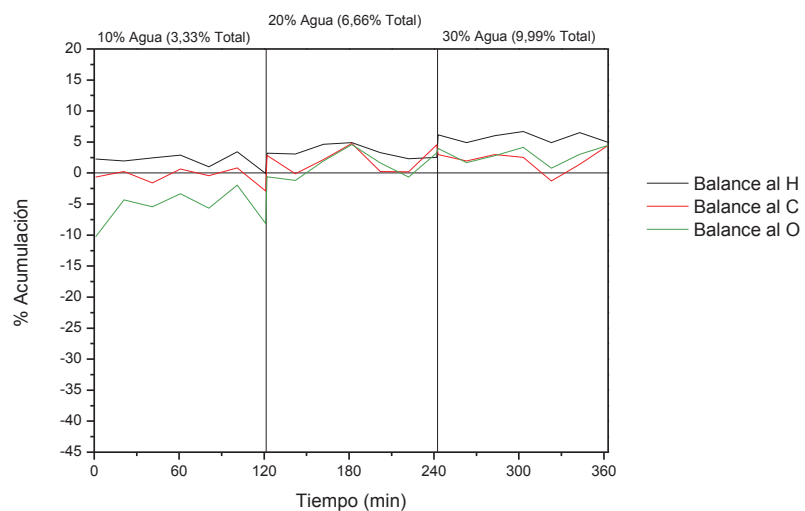
**Figura J.10.** Selectividades y rendimientos de salida, lecho de **silice** y **catalizador** y configuración estándar



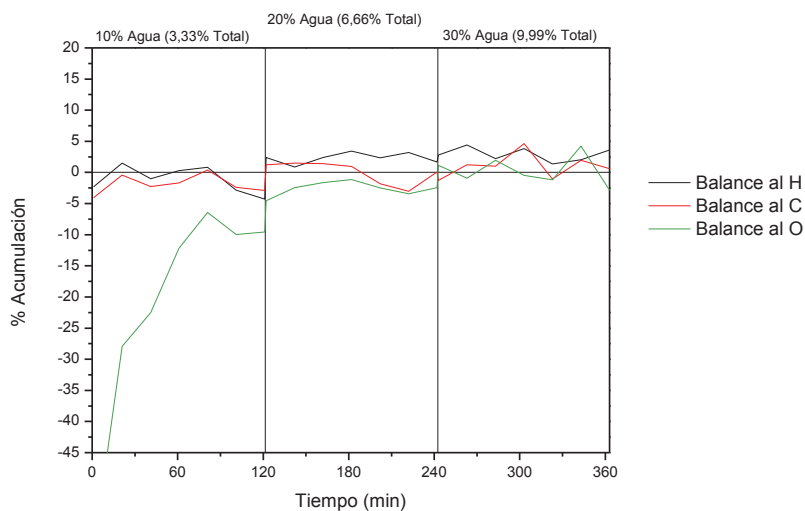
**Figura J.11.** Selectividades y rendimientos, lecho **experimental** y configuración estándar



**Figura J.12.** Balances atómicos, lecho de **sílice** (experimento en blanco) y configuración estándar



**Figura J.13.** Balances atómicos, lecho de **sílice y catalizador** y configuración estándar



**Figura J.14.** Balances atómicos, lecho **experimental** y configuración estándar

## ANEXO K Resultados del estudio de la configuración del TZFBR original

---

En este anexo se exponen todos los resultados del estudio de la configuración del reactor original del capítulo 5. Para poder comparar mejor los resultados, los de la **configuración estándar** se situarán en **la parte superior**, los de la **configuración inversa en el medio**, y los de la **configuración zona única redox en la parte inferior**. Así pues se puede comprobar la existencia de retromezcla ya que los resultados son muy parecidos a pesar del cambio de configuración.

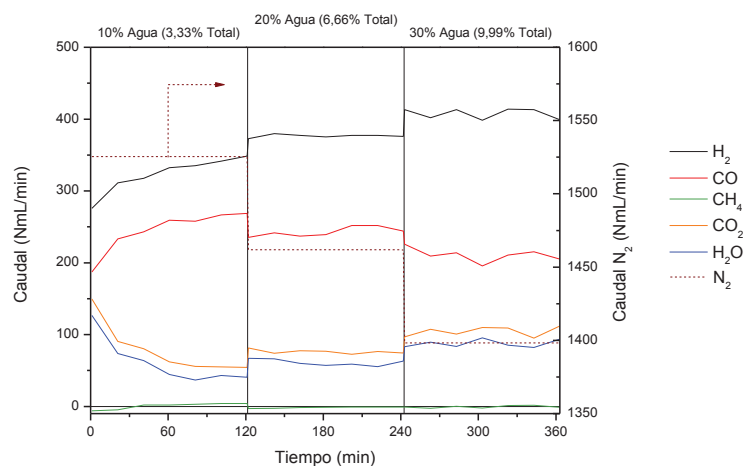


Figura K.1. Caudales de salida con el TZFBR original y configuración *estándar*

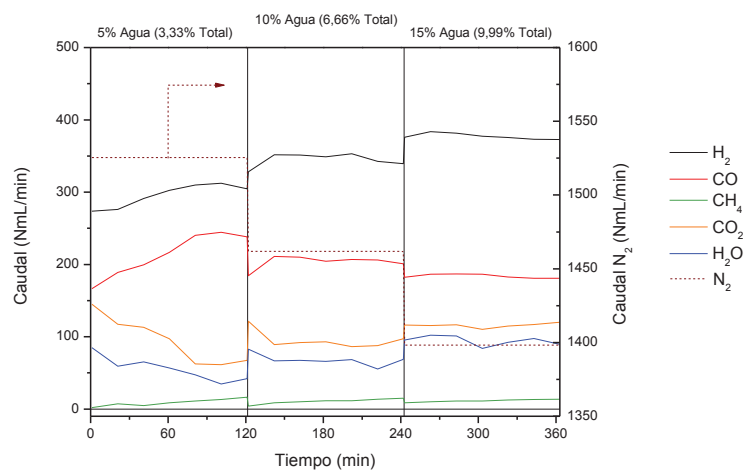


Figura K.2. Caudales de salida con el TZFBR original y configuración *inversa*

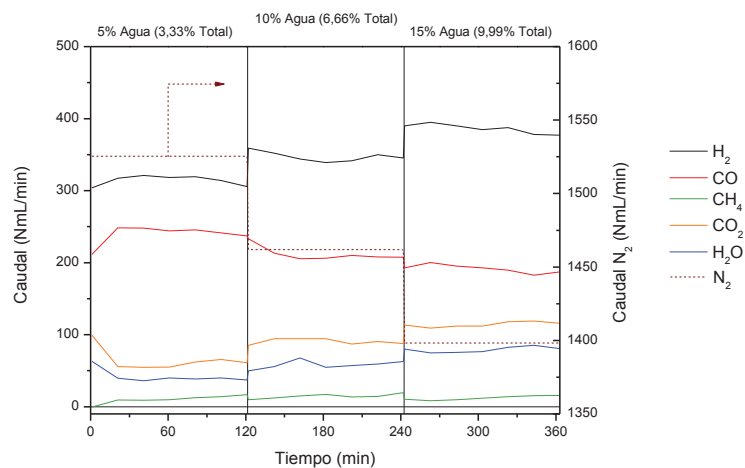
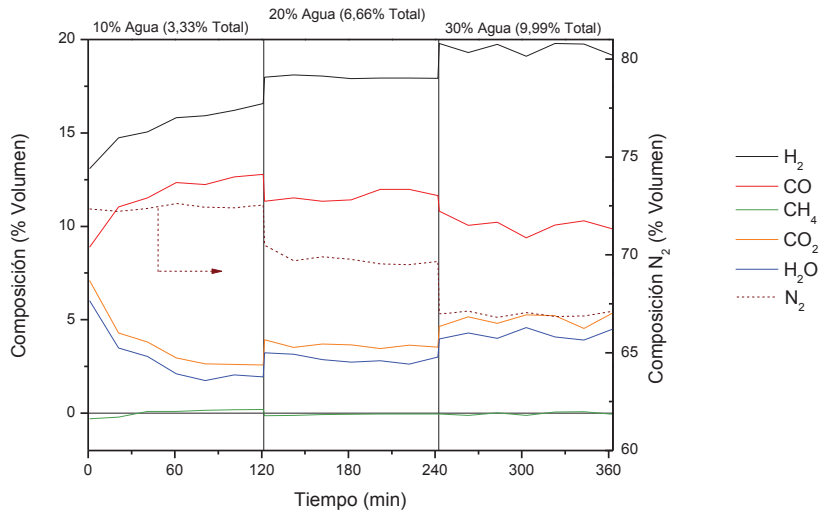
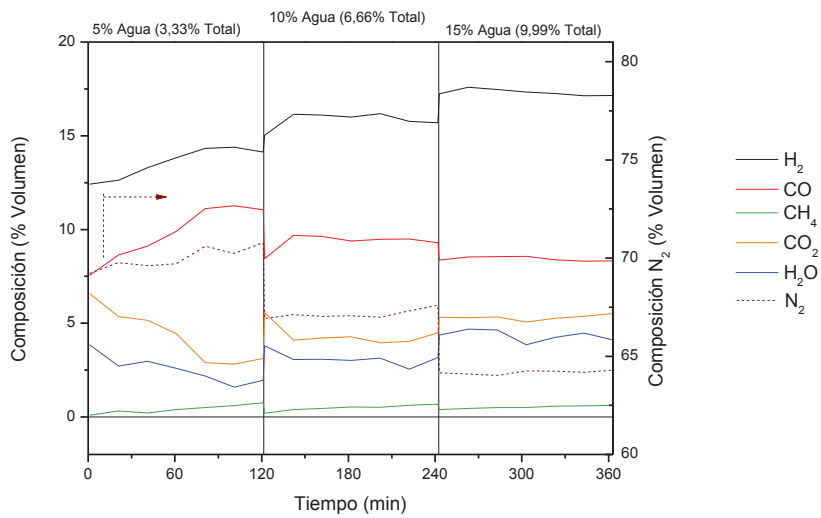


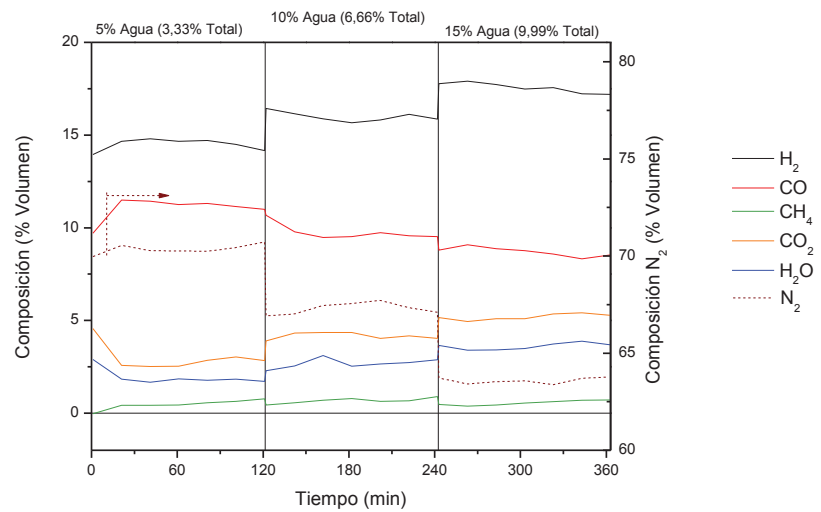
Figura K.3. Caudales de salida con el TZFBR original y configuración *zona única redox*



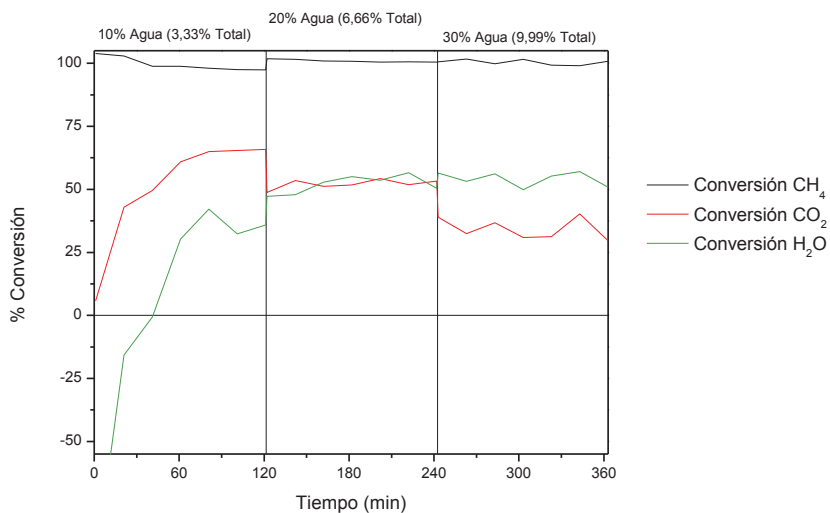
**Figura K.4.** Composición de salida con el TZFBR original y configuración *estándar*



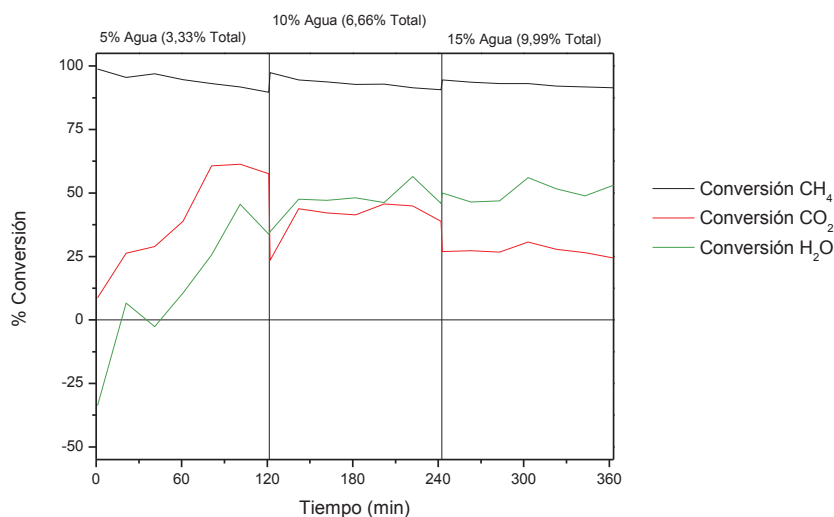
**Figura K.5.** Composición de salida con el TZFBR original y configuración *inversa*



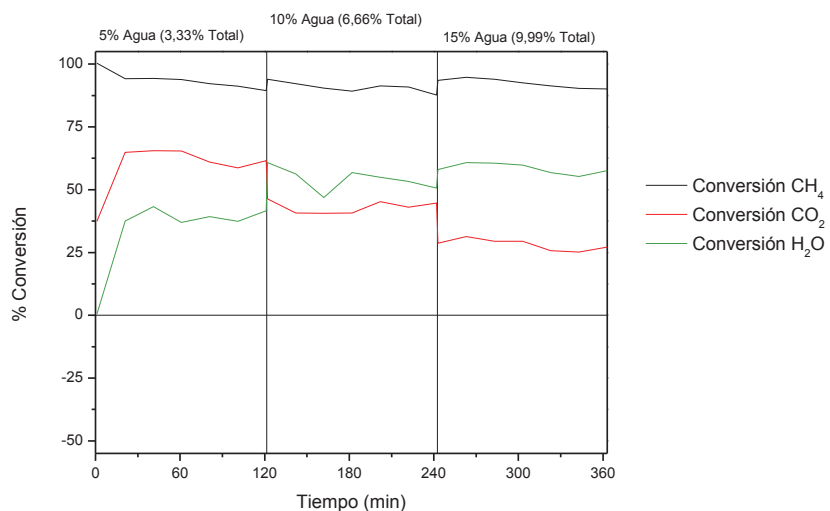
**Figura K.6.** Composición de salida con el TZFBR original y configuración *zona única redox*



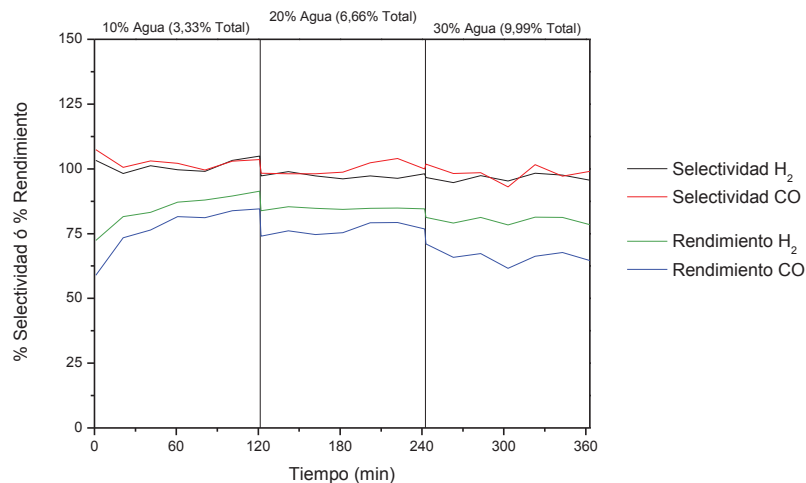
**Figura K.7.** Conversiones con el TZFBR original y configuración *estándar*



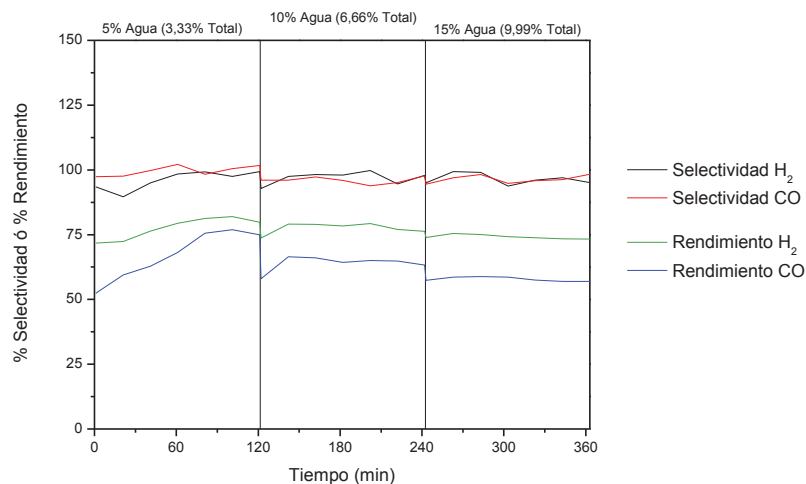
**Figura K.8.** Conversiones con el TZFBR original y configuración *inversa*



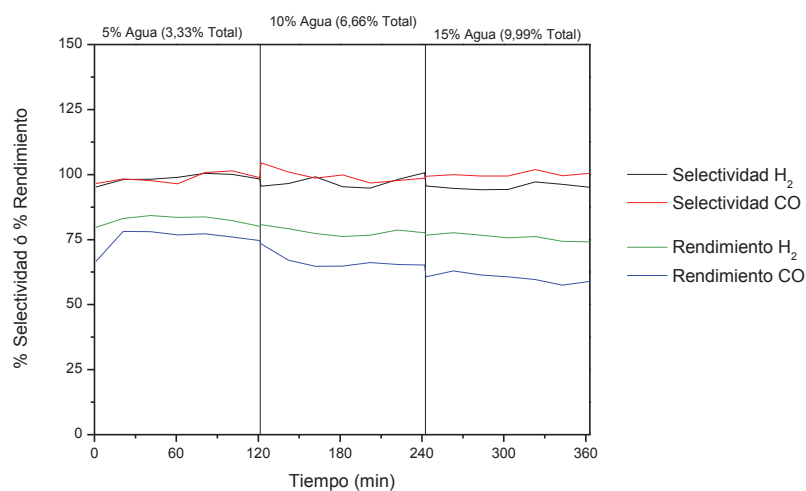
**Figura K.9.** Conversiones con el TZFBR original y configuración *zona única redox*



**Figura K.10.** Selectividades y rendimientos con el TZFBR original y configuración *estándar*

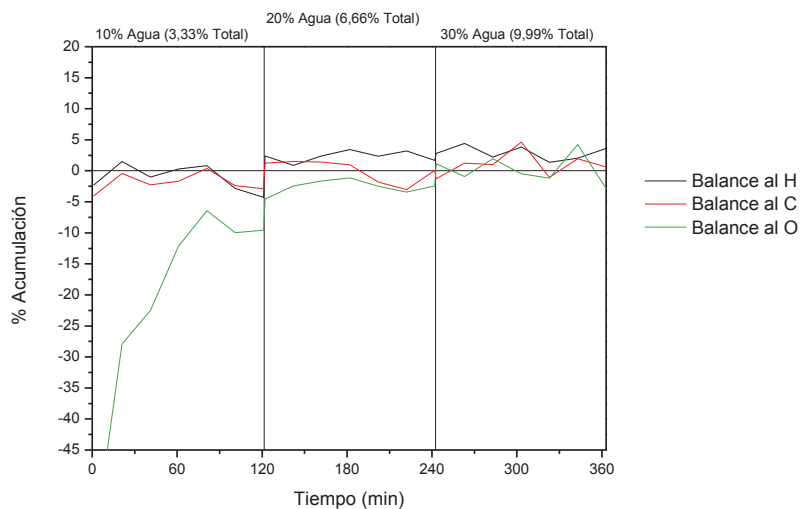


**Figura K.11.** Selectividades y rendimientos con el TZFBR original y configuración *inversa*

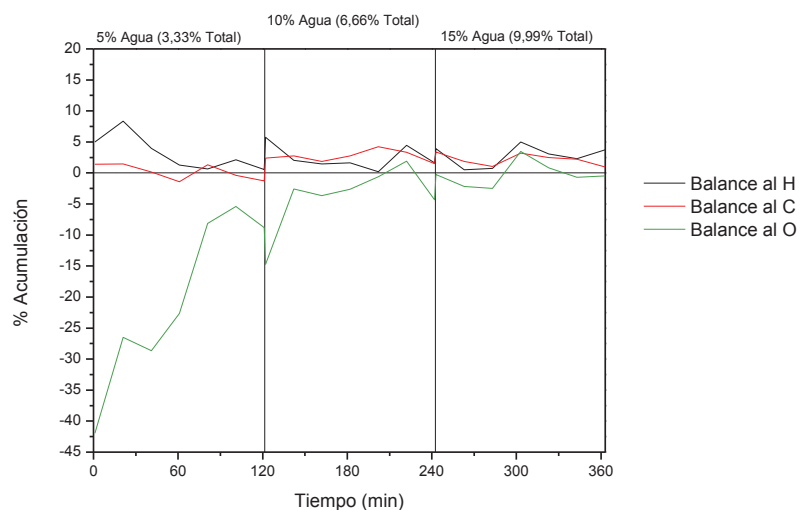


**Figura K.12.** Selectividades y rendimientos con el TZFBR original y configuración *zona única redox*

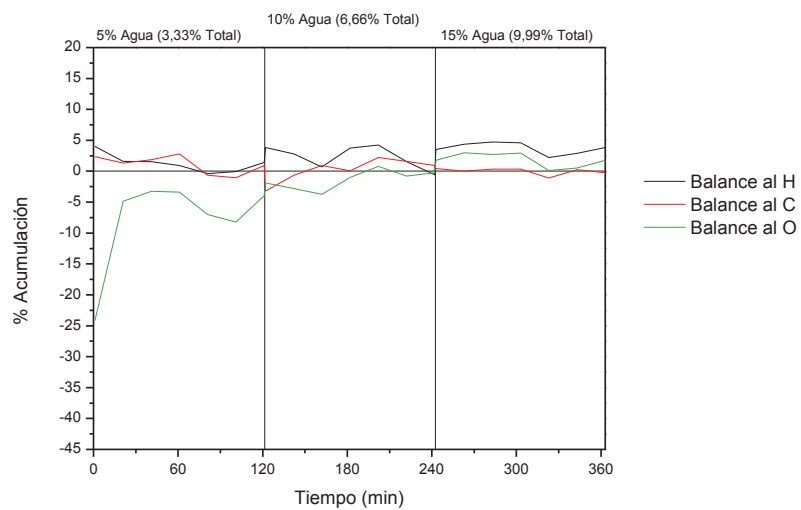




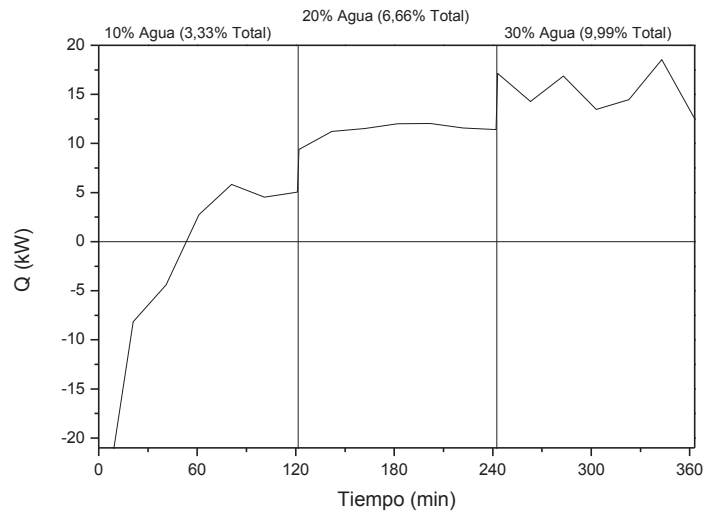
**Figura K.13.** Balances atómicos con el TZFBR original y configuración *estándar*



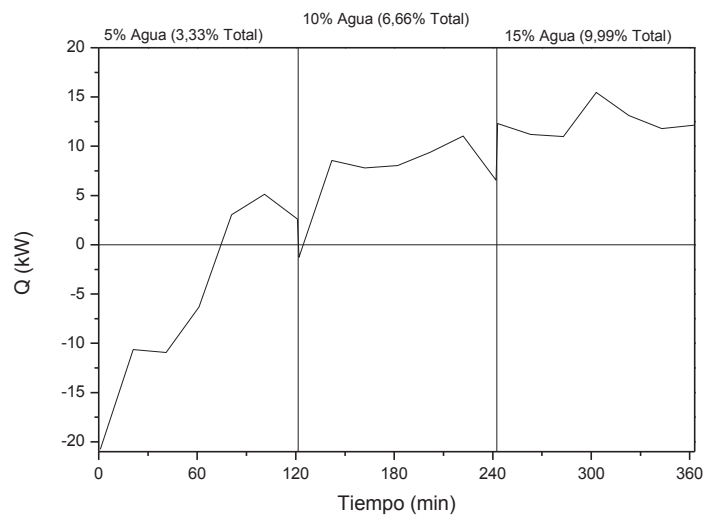
**Figura K.14.** Balances atómicos con el TZFBR original y configuración *inversa*



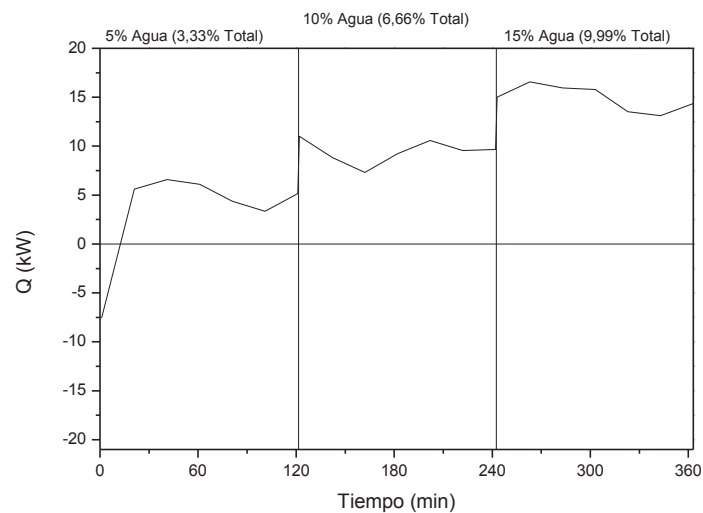
**Figura K.15.** Balances atómicos con el TZFBR original y configuración *zona única redox*



**Figura K.16.** Balance de energía con el TZFBR original y configuración *estándar*



**Figura K.17.** Balance de energía con el TZFBR original y configuración *inversa*

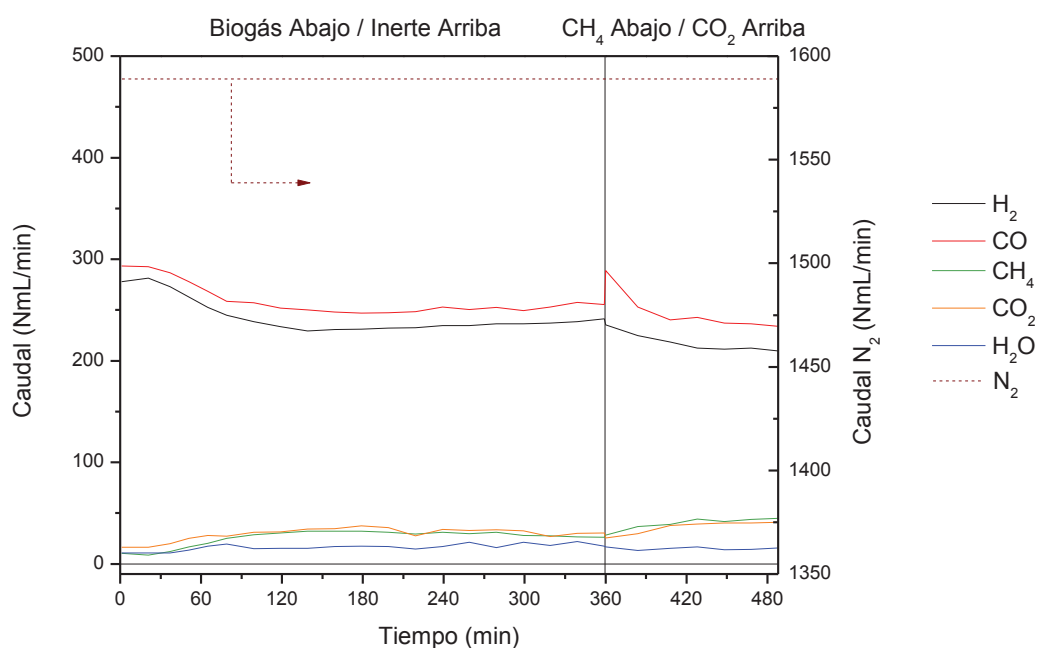


**Figura K.18.** Balance de energía con el TZFBR original y configuración *zona única redox*

## ANEXO L Comprobación adicional de retromezcla

En el apartado 5.1.3 se comprobó que existía tanta retromezcla en el reactor que ambas zonas se combinaban aunque no totalmente. No obstante, se realizó otro experimento adicional para confirmarlo. Se disponía del lecho sin óxido triple (sólo catalizador y arena) tras la comprobación de desactivación de 6 horas (en la que no se alimenta vapor), así que se prosiguió con el experimento separando el metano (alimentación inferior) del dióxido de carbono (alimentación superior). De esta forma, si la retromezcla es completa los resultados de este experimento serán iguales que los del experimento con el que se compara.

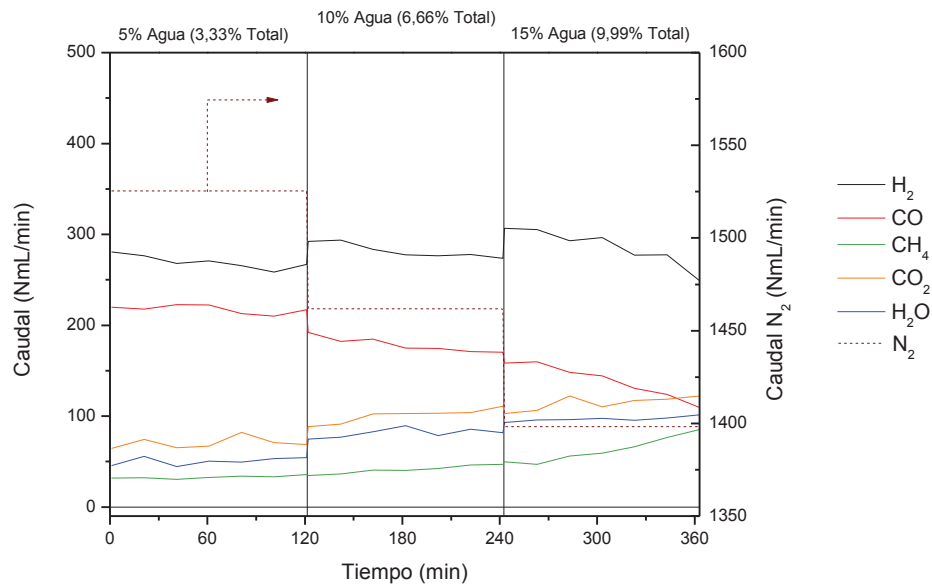
Tal y como se puede ver en la figura L.1, la retromezcla no es completa pero casi, ya que los resultados de este experimento son parecidos a los del experimento con el que se compara.



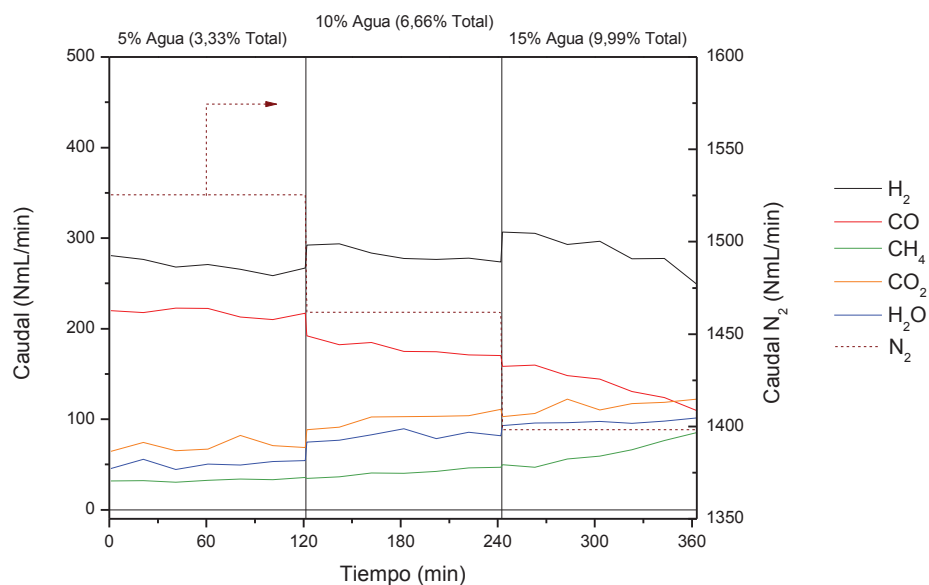
**Figura L.1.** Comprobación de la existencia de retromezcla, lecho sin óxido triple y sin vapor en la alimentación

## ANEXO M Resultados del estudio de la configuración del TZFBR modificado

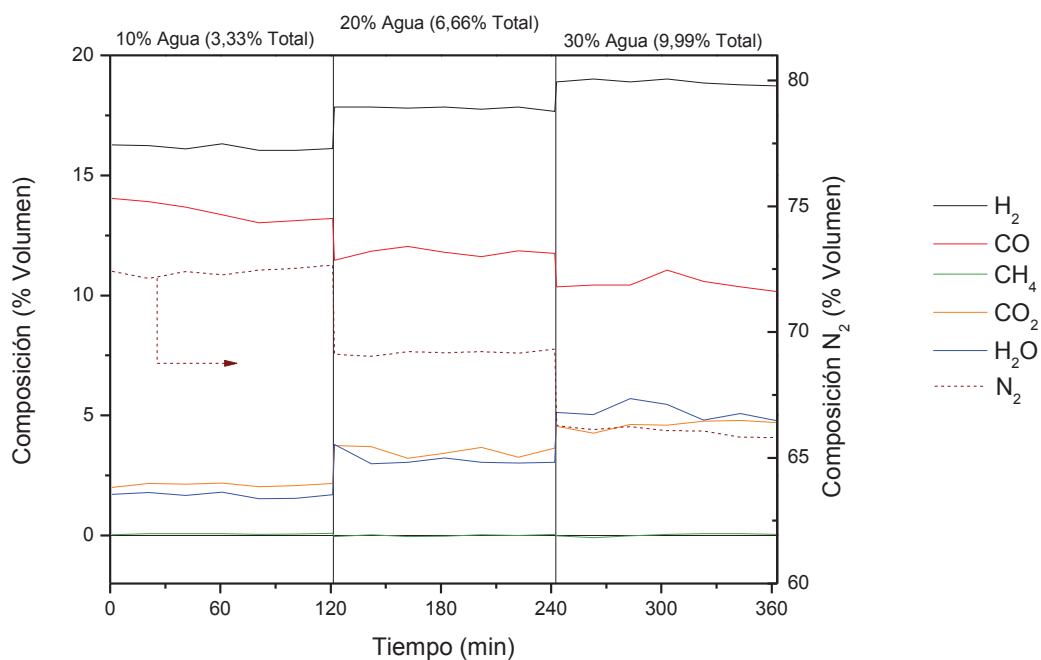
En este anexo se exponen todos los resultados del estudio de la configuración del reactor modificado del capítulo 5. Para poder comparar mejor los resultados, los de la **configuración estándar** se situarán en la **parte superior**, los de la **configuración inversa** en la **parte inferior**. Así pues se puede comprobar que no existe retromezcla ya que los resultados son muy diferentes al cambiar de configuración.



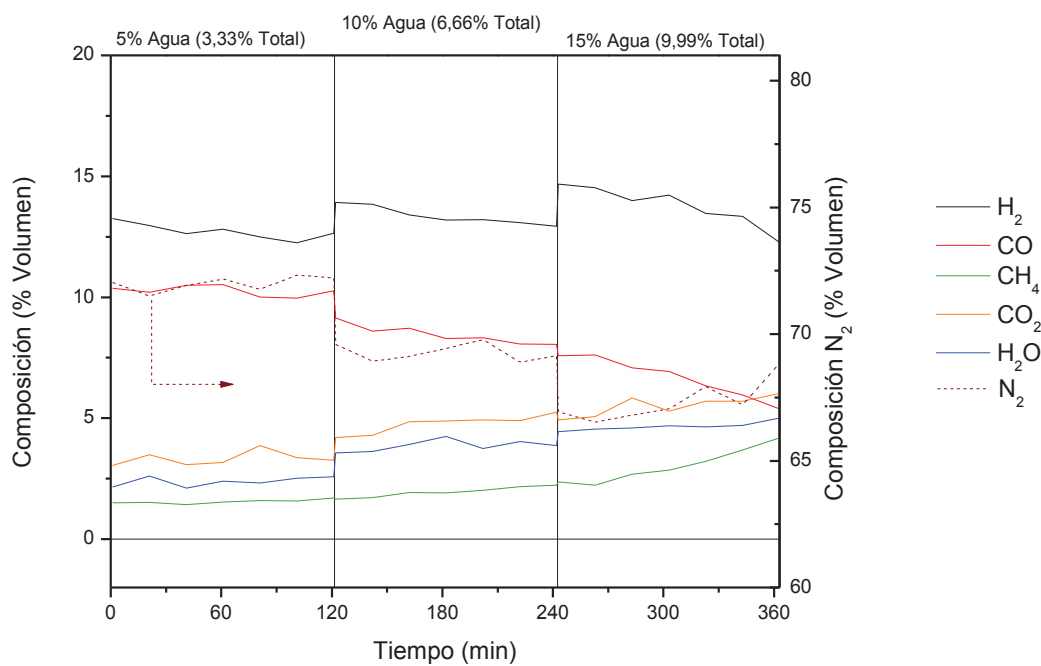
**Figura M.1.** Caudales de salida con el TZFBR modificado y configuración *estándar*



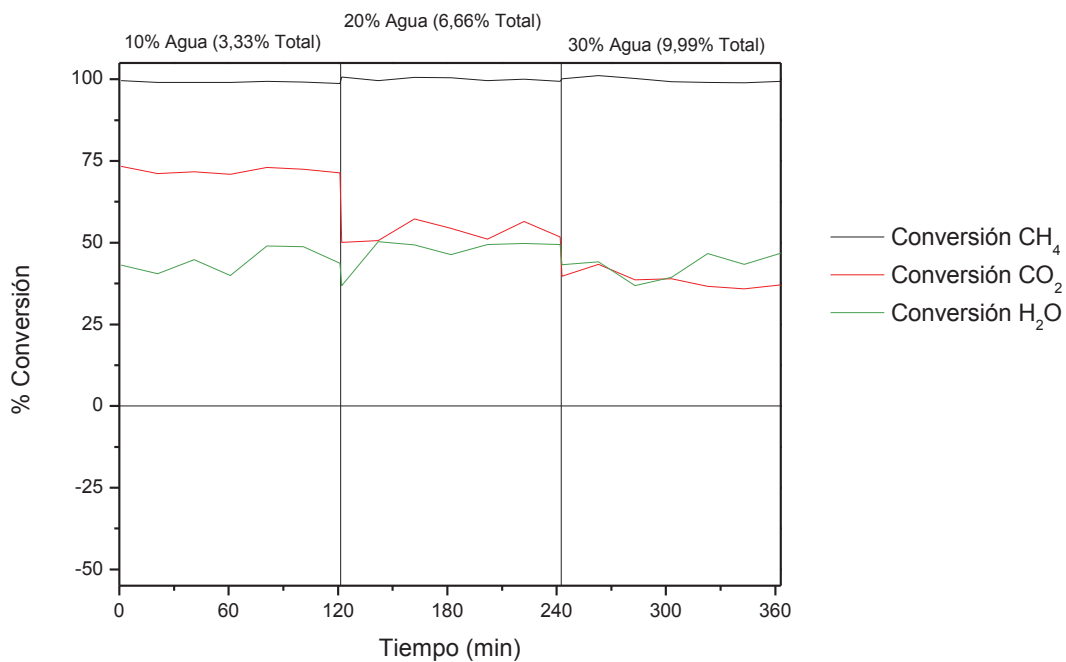
**Figura M.2.** Caudales de salida con el TZFBR modificado y configuración *inversa*



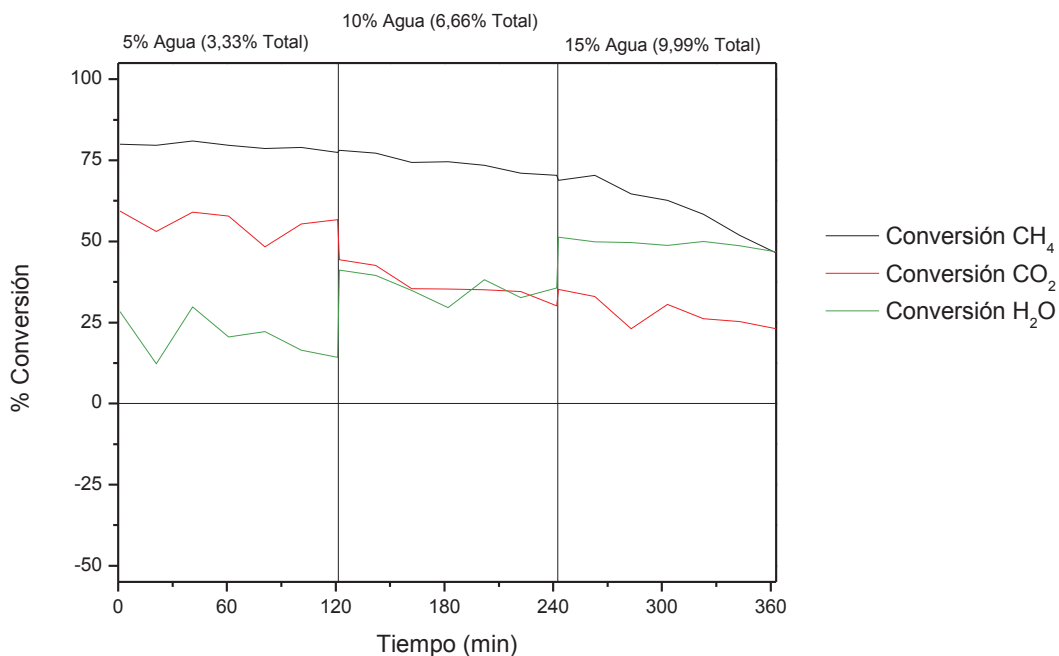
**Figura M.3.** Composición de salida con el TZFBR modificado y configuración *estándar*



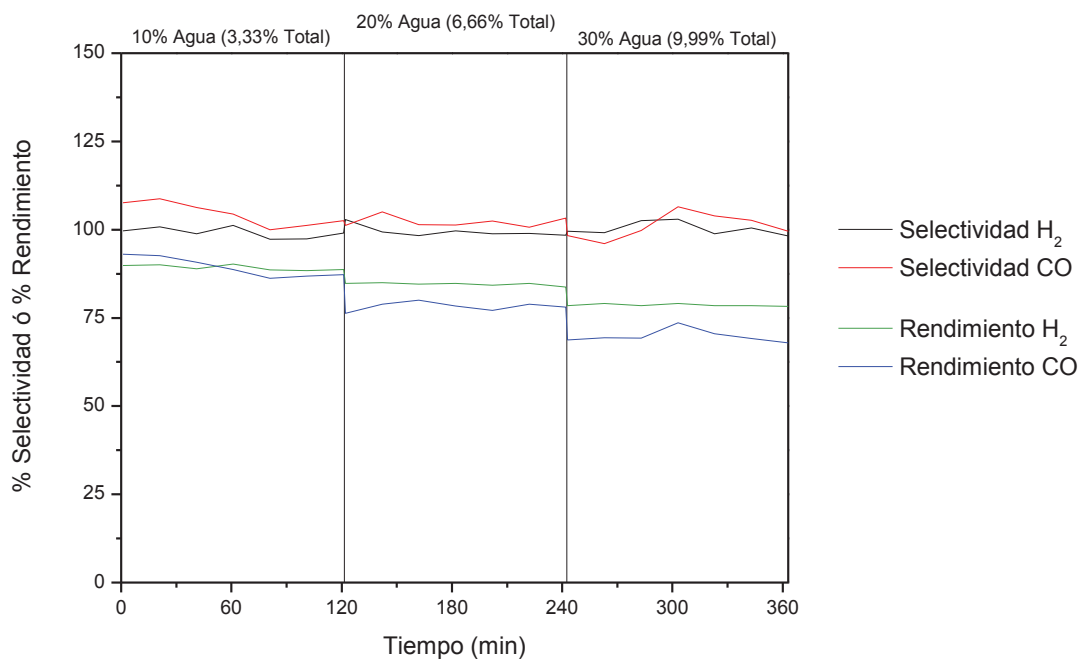
**Figura M.4.** Composición de salida con el TZFBR modificado y configuración *inversa*



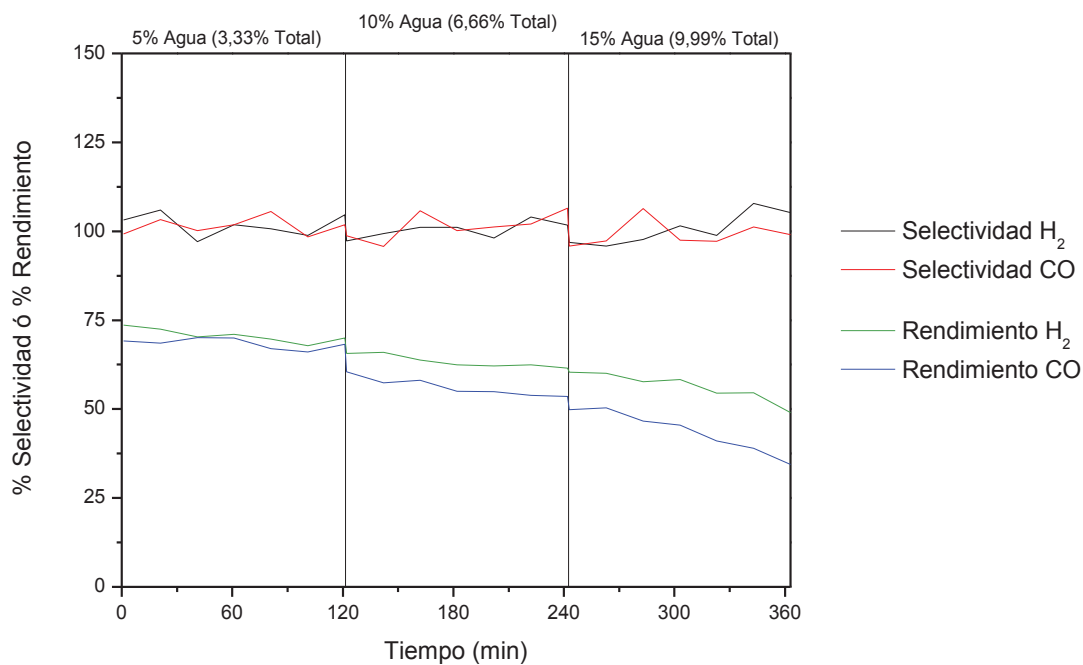
**Figura M.5.** Conversiones con el TZFBR modificado y configuración *estándar*



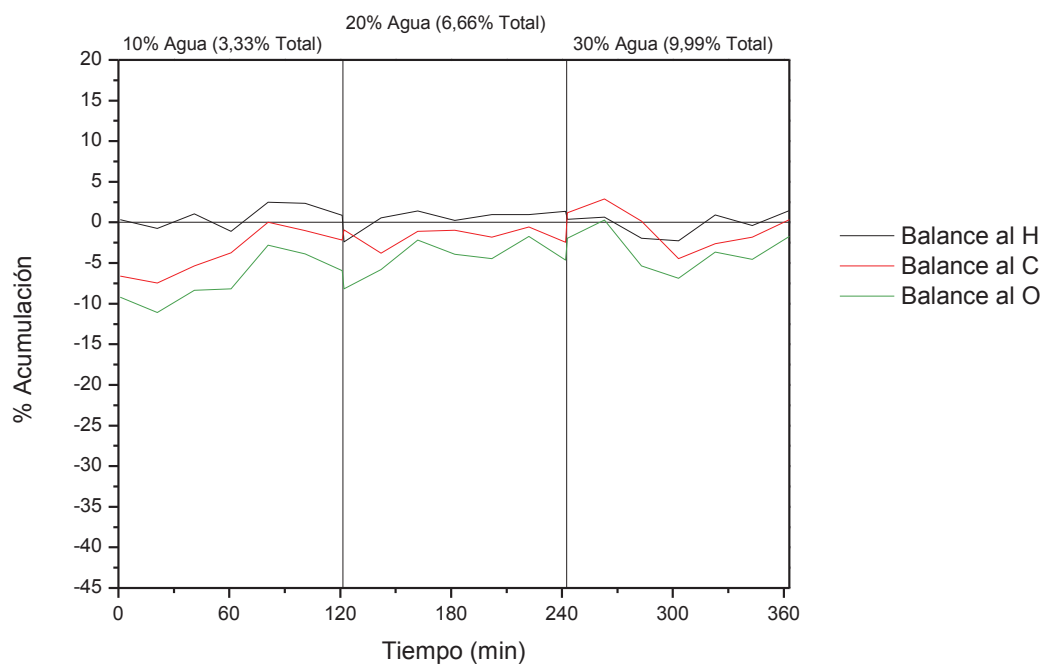
**Figura M.6.** Conversiones con el TZFBR modificado y configuración *inversa*



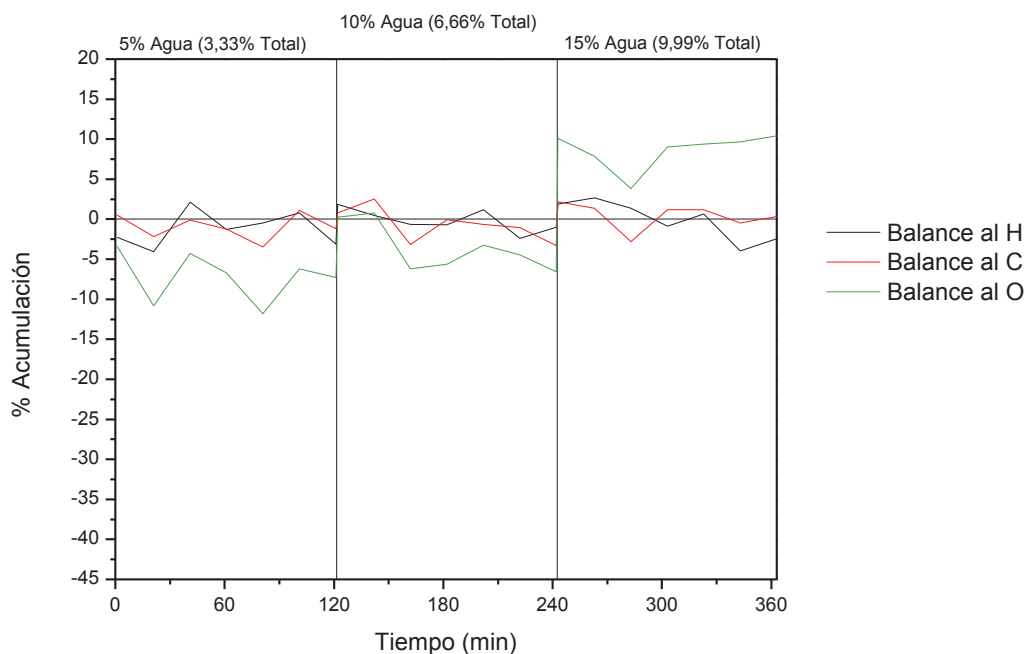
**Figura M.7.** Selectividades y rendimientos con el TZFBR modificado y configuración *estándar*



**Figura M.8.** Selectividades y rendimientos con el TZFBR modificado y configuración *inversa*

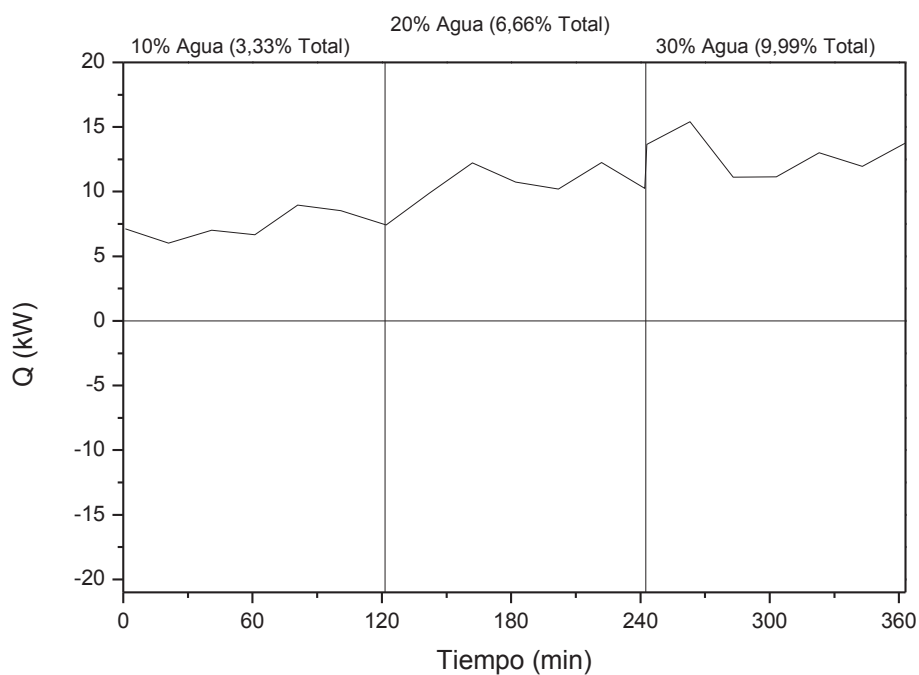


**Figura M.9.** Balances atómicos con el TZFBR modificado y configuración *estándar*

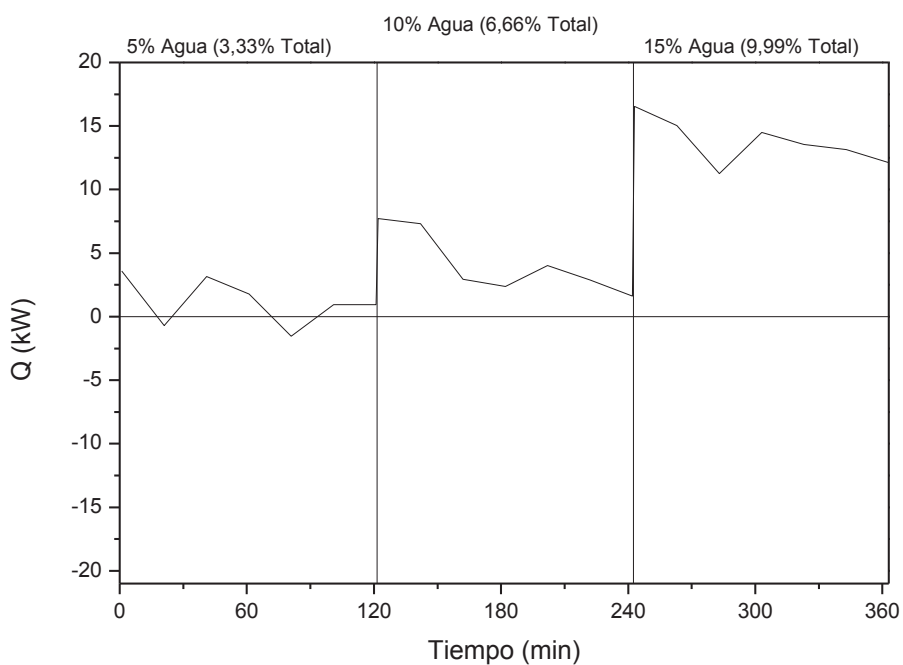


**Figura M.10.** Balances atómicos con el TZFBR modificado y configuración *inversa*





**Figura M.11.** Balance de energía con el TZFBR modificado y configuración *estándar*



**Figura M.12.** Balance de energía con el TZFBR modificado y configuración *inversa*

## ANEXO N Balances de materia y energía

### N.1 Balances de materia

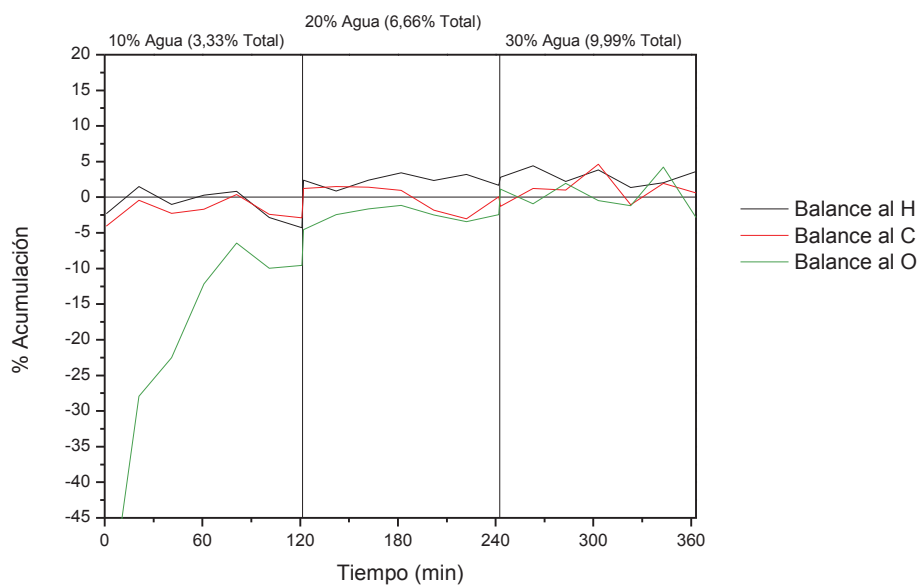
Los balances atómicos nos sirven para comprobar que todo ha ido tal y como se esperaba y comprobar la suma de errores cometidos. Se estudiarán los porcentajes de acumulación en el lecho de cada átomo, es decir, el porcentaje molar de cada especie de átomo que se acumula en el lecho (positivo) o se retira de él (negativo) con respecto a los moles de la misma especie atómica que entraron al lecho:

Balance atómico al elemento A:

$$\% \text{ Acumulación}_A = 100 \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

Tal y como era de esperar, conseguimos en el lecho el **equilibrio dinámico**. Esto se comprueba con los balances. Se puede decir que no hay acumulación de átomos ya que los átomos de C (coque) y O (oxígeno de red de los óxidos) tienen un porcentaje de acumulación entre 5 y -5% (excepto el O si el lecho está fresco). Esto quiere decir que **el coque se deposita y se gasifica a la misma velocidad** de manera que la cantidad de coque en el lecho es constante y no suficiente para envenenar al catalizador.

Con el **oxígeno** pasa exactamente lo mismo, los óxidos ceden su oxígeno de red a la **misma velocidad** que los metales lo toman para oxidarse. Cuando el lecho es fresco, esta completamente oxidado, por eso en el periodo transitorio que ocurre hasta que se estabiliza el lecho, la acumulación de oxígeno es negativa (el lecho cede oxígeno) como se puede comprobar al inicio de la siguiente gráfica.



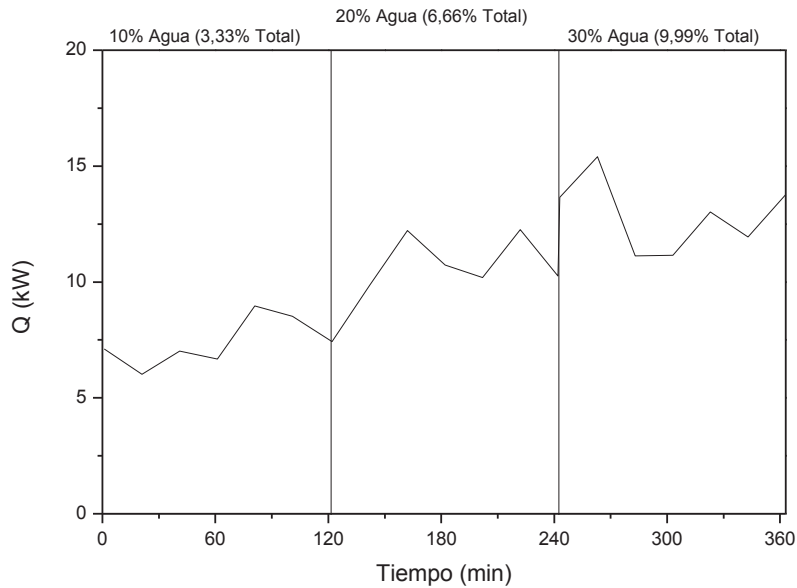
**Figura N.1.** Balance atómico al TZFBR original con la configuración *estándar*

**El balance al H nos da una medida de la suma de errores** cometida en todo el proceso, desde la calibración de los medidores hasta la integración manual de los picos del cromatógrafo. Esto es porque ningún sólido toma H y por tanto todo el H que entra debe salir. Si todo el H que entra sale, el porcentaje de acumulación debe ser nulo, así que la diferencia con la medida experimental (4% como máximo y 2.5% aproximadamente de media) se puede tomar como una medida de la suma de todos los errores cometidos, que al parecer no es muy elevada.

El resto de balances atómicos se encuentran en los anexos I, J, K y M para poderse comparar mejor con otros experimentos.

## N.2 Balances de energía

Los balances de energía nos indican el aporte energético necesario para llevar a cabo la reacción MDR, puesto que se trata de una reacción endotérmica a 700 °C. Las oxidaciones son exotérmicas, pero no se desprende tanto calor como el que se consume. Este aporte de calor aumenta considerablemente con la cantidad de agua alimentada ya que es necesario evaporar el agua. De hecho, los balances de energía de los experimentos sin agua (estudio de la desactivación del catalizador) el calor necesario es muy poco, menores de 1 kW. En esta instalación experimental, todos los experimentos necesitan entre 7 y 15 kW (dependiendo de la cantidad de agua en la alimentación).



**Figura N.2.** Balance de energía al TZFBR modificado con la configuración *estándar*

El calor a aportar se ha calculado mediante la diferencia de energía que entra y sale:

$$Q = n_{H_2}^s \cdot h_{H_2}^{700^\circ C} + n_{N_2}^s \cdot h_{N_2}^{700^\circ C} + n_{CO}^s \cdot h_{CO}^{700^\circ C} + n_{CH_4}^s \cdot h_{CH_4}^{700^\circ C} + n_{CO_2}^s \cdot h_{CO_2}^{700^\circ C} + n_{H_2O}^s \cdot h_{H_2O}^{700^\circ C} \\ - n_{CH_4}^e \cdot h_{CH_4}^0 - n_{CO_2}^e \cdot h_{CO_2}^0 - n_{H_2O}^e \cdot h_{H_2O}^{0,liq}$$

El resto de balances energéticos se encuentran en los anexos K y M para poderse comparar mejor con otros experimentos.