



Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

# Estrategias de operación para la gestión del calor en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>

Autor:

Izotz Amundarain Hidalgo

Directores:

Beñat Pereda Ayo

José Antonio González Marcos

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. CO <sub>2</sub> Y CAMBIO CLIMÁTICO .....	1
1.1.1. Cumbre del clima (COP24) de Katowice .....	1
1.2. ENERGIAS RENOVABLES .....	2
1.3. TECNOLOGÍA POWER TO GAS (P2G) .....	3
1.3.1. Electrólisis del agua. Obtención de H <sub>2</sub> renovable .....	3
1.3.2. Metanación de CO <sub>2</sub> . Reacción de Sabatier .....	4
1.3.3. Condiciones del reactor .....	5
1.4. MODELOS DE REACTOR .....	6
2. RESUMEN .....	8
3. OBJETIVOS .....	9
4. METODOLOGÍA Y RESULTADOS .....	10
4.1. TERMODINÁMICA .....	10
4.2. BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA .....	12
4.3. CINÉTICA .....	14
4.4. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE REACTORES .....	14
4.4.1. Reactor adiabático .....	15
4.4.1.1. Optimización del reactor adiabático .....	17
4.4.2. Reactor con transmisión de calor .....	19
4.4.3. Reactores adiabáticos en serie con refrigeración intermedia .....	21
4.4.4. Reactores adiabáticos en serie con alimentación de CO <sub>2</sub> intermedia .....	22
5. CONCLUSIONES .....	24
6. NOMENCLATURA .....	26
7. BIBLIOGRAFÍA .....	28
ANEXOS	

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. CO<sub>2</sub> Y CAMBIO CLIMÁTICO

El modelo de sociedad actual depende en su totalidad de los combustibles fósiles, y su consumo abusivo ha provocado una alta producción de gases causantes del efecto invernadero, considerado el principal motivo del cambio climático. El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es uno de estos gases, y supone cerca del 82% del total de las emisiones en Estados Unidos (USEPA, 2017). El CO<sub>2</sub> está naturalmente presente en la atmósfera como parte del ciclo de carbono en la Tierra. Este ciclo se basa en la circulación del carbono entre la atmósfera, los océanos, las plantas y los animales; el cual se está viendo alterado debido a la actividad humana.

La concentración atmosférica de CO<sub>2</sub> empezó a crecer exponencialmente a partir de la revolución industrial, pero han sido el reciente progreso tecnológico y el incremento de la actividad económica los que han provocado desmesuradas emisiones de CO<sub>2</sub>, superando así la barrera de las 415 partes por millón (ppm). Este incremento de concentración ha provocado un significativo aumento de las temperaturas promedio en la Tierra, tendencia que se prevé continuará durante las próximas décadas, al menos mientras los combustibles fósiles sigan siendo la fuente de energía principal.

Como ya se ha comentado, en la actualidad los niveles de concentración de CO<sub>2</sub> son críticos, siendo de vital importancia que se tomen medidas contundentes con el fin de mitigar los efectos del cambio climático. Las devastadoras consecuencias que podría sufrir el planeta a causa del calentamiento global conducen a la necesidad de una transición energética, así como a una legislación de emisiones menos permisiva. Es por ello que se deben tomar distintos compromisos medioambientales a nivel mundial que engloben al mayor número de países posible, ya que solo actuando conjuntamente se conseguirá frenar el aumento de la temperatura global.

### 1.1.1. Cumbre del clima (COP24) de Katowice

Es necesaria la intervención de los países más influyentes frente al cambio climático. Son estos los que disponen de medios necesarios para invertir en investigación y tecnología, con el fin de impulsar una reducción en las emisiones de CO<sub>2</sub>. A su vez, es fundamental fomentar el incremento de la eficacia en los procesos industriales, disminuyendo las emisiones y el uso de materias primas.

En la última cumbre del clima (COP24) celebrada en Katowice, Polonia, 197 países acordaron las reglas para implementar el Acuerdo de París, que entrará en vigencia en 2020, es decir, el reglamento sobre cómo medirán e informarán los gobiernos sobre sus esfuerzos en reducir las emisiones. Las medidas adoptadas en el Acuerdo de París permitirían que, en el más pesimista de los escenarios, la temperatura mundial no supere los 2 °C respecto a la temperatura previa a la revolución industrial. A ser posible, se tratará que el incremento sea como límite de 1,5 °C, para que en caso de posibles acontecimientos imprevistos haya un margen de seguridad.

Es por ello de vital importancia el desarrollo de soluciones energéticas eficientes y sostenibles con el fin no solo de superar el agotamiento cada vez mayor de los combustibles fósiles, sino también de afrontar las amenazas medioambientales relacionadas con su uso.

## 1.2. ENERGIAS RENOVABLES

Actualmente, el desarrollo de energías de origen no fósil y el intento de reducir las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera han conducido a un creciente auge de las energías renovables. No obstante, la mayor parte de la energía se sigue obteniendo mediante fuentes no renovables como el petróleo, el carbón, el gas natural o el uranio. En la Figura 1 se observan las diferentes fuentes de energía primaria para la obtención de electricidad en el año 2016 en España. Solamente el 13,9% de esa energía primaria pertenece a energía de origen renovable.

Entre todas las energías renovables, son la eólica junto con la energía solar las que más importancia tienen en la obtención de energía primaria, la cual luego se transformará en energía final para su uso. Por un lado, la principal ventaja de estas fuentes es el mínimo impacto medioambiental que producen si se comparan con las energías de origen no renovable. Además, son fuentes inagotables y ofrecen a los gobiernos la posibilidad de ser energéticamente independientes, asegurando ser claves en la tan necesaria transición energética. Aun así, el carbón y el crudo siguen siendo la apuesta principal de muchos países, ya que la tecnología existente es mucho más avanzada y su eficiencia energética es todavía mayor a la de las fuentes renovables.

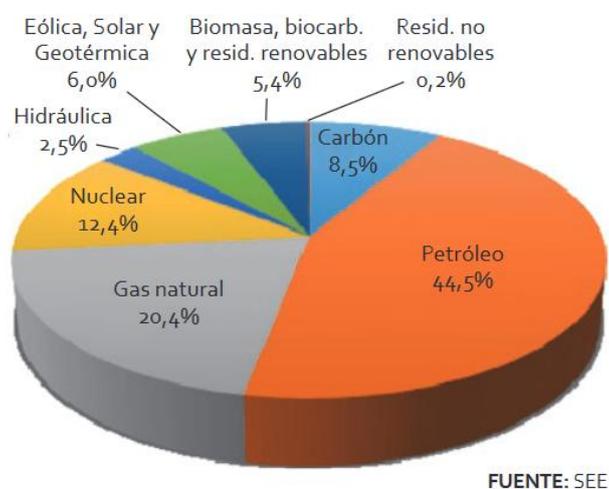


Figura 1. Consumo de energía primaria en España en el año 2016. Datos obtenidos del Ministerio de Energía, Turismo y Agenda digital.

Sin embargo, existe un problema de almacenamiento con la electricidad obtenida mediante la energía solar y eólica: el desequilibrio entre lo generado y consumido puede acarrear consecuencias severas (Lazdans y cols., 2016). La producción de energía eléctrica proveniente de fuentes renovables experimenta fuertes fluctuaciones en el tiempo, debido a la directa dependencia que tienen respecto a los cambios en las condiciones medioambientales, como el flujo del viento o la irradiación solar.

Una de las soluciones para este problema es el almacenamiento químico de la electricidad: el excedente eléctrico se utiliza para producir combustibles químicos que son más fáciles de almacenar y transportar que la energía eléctrica (Uebbing y cols., 2019).

### 1.3. TECNOLOGÍA POWER TO GAS (P2G)

La tecnología Power to Gas (P2G) tiene como finalidad solucionar el ya descrito problema de almacenamiento energético en las fuentes renovables. El proceso consiste en una primera etapa en la que la energía renovable en exceso se empleará en la electrólisis del agua para obtener hidrógeno ( $H_2$ ). Debido a la escasez de infraestructura de hidrógeno renovable, y la dificultad para almacenarlo, el proceso de metanación (la segunda etapa) donde el  $H_2$  se combina con el  $CO_2$  para producir gas natural sintético (GNS) parece ser una posible opción en la mitigación de las emisiones de  $CO_2$ . La conversión de  $CO_2$  a GNS es la alternativa más viable, ya que desde un punto de vista termodinámico es la reacción más favorable.

Mediante esta técnica no sólo se consiguen disminuir las emisiones de  $CO_2$ , sino que la eficiencia de las energías renovables se ve incrementada debido a la formación de vectores energéticos. Es decir, la energía sobrante generada en un preciso periodo podría ser utilizada en posteriores épocas en las que haya carencia energética (Walker y cols., 2017).

Una clara demostración de que esta tecnología es totalmente factible es la planta de e-gas dirigida por Audi Motor Company, situada en Werlte (Alemania). En esta fábrica se producen de forma eficiente 1000 toneladas de GNS cada año, combinando  $H_2$  renovable y  $CO_2$  concentrado que se obtiene de una planta de biogás cercana (Ghaib y Ben-Fares, 2018).

#### 1.3.1. Electrólisis del agua. Obtención de $H_2$ renovable

El uso de las energías renovables tiene como finalidad combatir las consecuencias del cambio climático. La reacción de metanación que se propone fomenta el uso de estas energías limpias, por lo tanto, la obtención de  $H_2$  debería de darse a partir de estas fuentes renovables.

Existen diversos procesos para obtener  $H_2$  a partir de elementos sostenibles como pueden ser el agua o la biomasa. Como la electrólisis del agua es una tecnología ampliamente investigada, y resulta más limpia, es el proceso más utilizado en la tecnología P2G.



La Ecuación 1 muestra el esquema de reacción de la electrólisis del agua. Este proceso se basa en la separación de la molécula de agua mediante el aporte de una cantidad concreta de energía eléctrica renovable. El producto principal de la anterior reacción es un hidrógeno de elevada pureza, recalcando que también se obtiene oxígeno ( $O_2$ ).

El almacenamiento de energía en forma de hidrógeno muestra diversas desventajas por su baja densidad. Almacenarlo en forma de líquido criogénico es un reto tecnológico y energéticamente ineficiente (Roes y Patel, 2011) ya que es necesario presurizarlo y enfriarlo a una temperatura aproximada de  $-253$  °C. Por lo tanto, los costes de licuefacción son muy elevados a causa de los extremos requerimientos energéticos (Barthelemy y cols., 2017). Otra opción es comprimir el hidrógeno hasta una presión cercana a las 200 atmósferas, aunque también es necesario tener en cuenta la alta reactividad del hidrógeno, por lo que los recipientes de almacenamiento deberán ser de un material inerte (Abdalla y cols., 2018). De todas formas, las mejores opciones para el almacenamiento temporal del hidrógeno son los tanques de alta presión (345-690 atm) o los tanques de hidruro metálico (Götz y cols., 2016). Así pues, es necesario buscar nuevos métodos de almacenamiento energético con costos no tan elevados. Por esta razón, se decide optar por la producción de hidrógeno y su posterior uso en la metanación de  $CO_2$ .

### 1.3.2. Metanación de CO<sub>2</sub>. Reacción de Sabatier

Se habla del metano (principal componente del gas natural) como una molécula de almacenamiento de energía, ya que el metano (CH<sub>4</sub>) sintético ofrece la posibilidad de almacenar grandes cantidades de energía provenientes de fuentes renovables durante largas escalas de tiempo en un sistema de almacenamiento ya existente, la línea de gas natural (Schildhauer y Biollaz, 2016).

La reacción de metanación, también conocida como reacción de Sabatier, se remonta al año 1902 (Sabatier y Senderens, 1902). Sin embargo, empieza a obtener mayor relevancia en el presente ya que es necesario impulsar la obtención de energía a partir de fuentes de origen renovable.



La Ecuación 2 describe la reacción de metanación, la cual es fuertemente exotérmica y por ello se ve favorecida a bajas temperaturas. A pesar de esto, cuanto menor es la temperatura de reacción, la cinética se ve ralentizada y la velocidad de reacción es inferior. Además, la cantidad de moles en los productos es menor en comparación a los reactivos, y es por esta razón que las altas presiones benefician el equilibrio termodinámico, aunque operar a elevadas presiones supone aumentar el coste económico por lo que se prefiere trabajar a presión atmosférica (Kangas y cols., 2017). Asimismo, aunque la metanación de CO<sub>2</sub> esté termodinámicamente favorecida, la completa hidrogenación del dióxido de carbono a metano consiste en la cesión de ocho electrones, proceso caracterizado por sus significativas limitaciones cinéticas (Wei y Jinlong, 2010). Es por ello esencial la presencia de un catalizador con el fin de obtener velocidades de reacción aceptables y una alta selectividad hacia el metano. Consecuentemente, es un importante reto ingenieril el desarrollo y selección de un catalizador adecuado para obtener valores apropiados de actividad, selectividad y estabilidad, siempre teniendo en cuenta el aspecto económico.

Existe una amplia variedad de catalizadores destinados a la metanación de CO<sub>2</sub> y, comúnmente, presentan estabilidad térmica ya que la temperatura de reacción varía entre los 200 y 400 °C. Estos catalizadores son: el rodio (Rh), el rutenio (Ru), el cobalto (Co), el manganeso (Mn) y el níquel (Ni). Algunos de ellos, especialmente los metales nobles, suponen un elevado coste, por lo que no sería económicamente factible usar estos materiales de una forma pura. En estos casos, es preferible usar un material de soporte: un material menos costoso que el catalizador en sí, pero con una gran superficie de contacto en comparación a su tamaño (Mohseni y cols., 2012). Existen varios soportes óxidos, por ejemplo, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>...

Los catalizadores que contienen níquel en la fase activa presentan altos valores de conversión de CO<sub>2</sub> y es uno de los más empleados por su abundancia y reducido coste. No obstante, al alcanzar la temperatura de reacción suele desactivarse por sinterización (crecimiento o aglomeración de microcristales). El hierro no se suele utilizar aunque su coste sea bajo, ya que es poco selectivo en la formación de metano. Por otro lado, el cobalto ofrece una selectividad similar al níquel, aunque con un coste superior, por tanto su uso tampoco es frecuente. Los metales nobles como el rodio o el rutenio son especies muy selectivas hacia la formación de metano incluso a temperaturas más bajas, pero su elevado valor merma su uso. A pesar de la extensa variedad de catalizadores descrita previamente, los más utilizados y estudiados por otros autores son el níquel y el rutenio.

En lo que a materiales de soporte se refiere, generalmente los soportes empleados son sólidos mesoporosos básicos. Concretamente, la alúmina es el más utilizado para realizar esta operación. El soporte en cuestión, impulsado por los óxidos alcalinos, es capaz de favorecer la dispersión de la fase activa, estabilizando la dispersión de las partículas metálicas para así evitar la desactivación por sinterización.

Todo esto permite la conversión de  $\text{CO}_2$  a metano, facilitando el almacenamiento de la energía renovable excedente en forma de vector energético, pues el dióxido de carbono presente en el gas de combustión que expulsan las fábricas, o incluso el  $\text{CO}_2$  capturado de la atmósfera, puede ser convertido mediante la tecnología P2G. De esta forma, se fomenta el uso de las energías renovables mitigando los efectos del cambio climático. En la Figura 2 se muestra el diagrama de flujo del proceso.

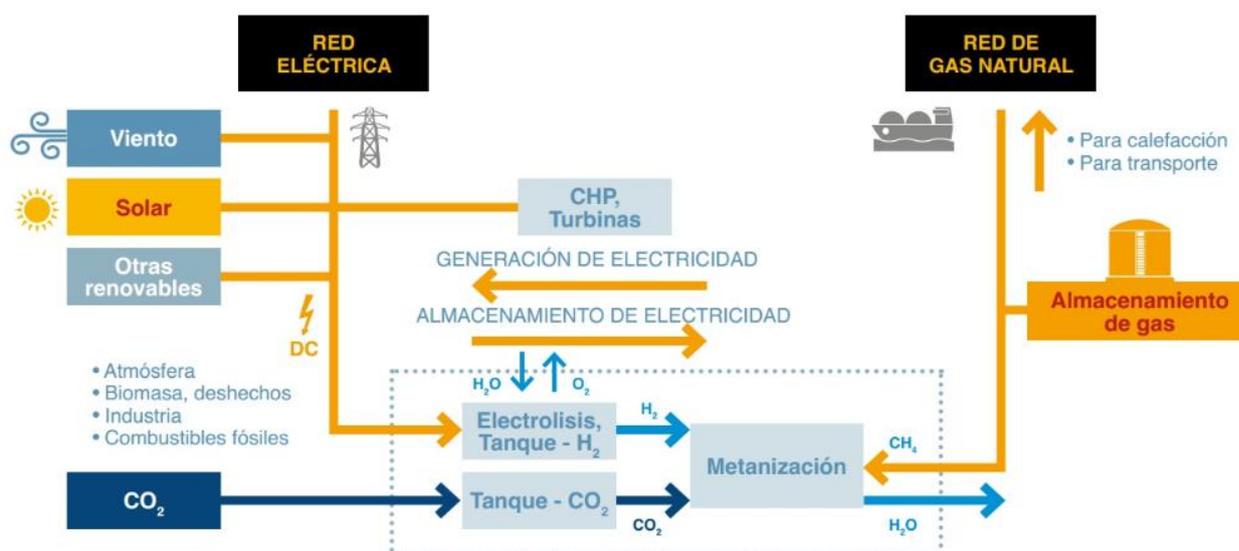


Figura 2. Diagrama de flujo de la tecnología Power to Gas.

### 1.3.3. Condiciones del reactor

Las condiciones de operación serán diferentes según el tipo de reactor. En el caso de la presión, es preferible trabajar a presión atmosférica con el objetivo de disminuir costes, aunque se ha demostrado que operar a altas presiones (10-30 atm) actúa positivamente en la conversión de  $\text{CO}_2$  (mejora del 10-15%) y en la selectividad de  $\text{CH}_4$  (Liu y cols., 2012). Por otro lado, la temperatura de reacción depende de la aplicación específica y el tipo de catalizador, aunque suele variar entre los 200-400 °C.

La velocidad espacial del gas es un factor a tener en cuenta, ya que tiempos de residencia más largos (calculados mediante la velocidad espacial) incrementan la conversión de  $\text{CO}_2$ . Hoekman y Broch (2010) enunciaron que, aumentando la velocidad espacial, el tiempo de residencia disminuía, que como es de esperar estimula la reducción en la conversión de  $\text{CO}_2$ . Por esta razón es preferible operar a una velocidad espacial baja con el fin de obtener mayores conversiones de  $\text{CO}_2$ . El rango de velocidad con la que se suele alimentar el gas al reactor es de 4000-20000  $\text{h}^{-1}$  (Lazdans y cols., 2016).

La concentración del gas de entrada es también importante. La estequiometría de la reacción de Sabatier (Ecuación 2) muestra que el ratio molar óptimo de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  es 4/1. Por consiguiente, para convertir un mol de  $\text{CO}_2$  se necesitan cuatro moles de  $\text{H}_2$ . Generalmente,

en los experimentos realizados en el laboratorio se usan  $H_2$  y  $CO_2$  puros diluidos en un gas portador, que puede ser el nitrógeno ( $N_2$ ), por ejemplo. La fuente de dióxido de carbono más adecuada son los gases de combustión de plantas que producen energía; plantas de biogás, gas natural, carbón... Dependiendo del tipo de planta, la composición del gas de combustión varía en su volumen (%). Habitualmente, el contenido de estos gases suele ser un 65-75% de  $N_2$ , un 5-20% de vapor de agua, un 5-15% de  $CO_2$  y un 1-8% de  $O_2$ . Puede que también estén presentes otras sustancias contaminantes ( $NO_2$ ,  $SO_2$  y  $CO$ ) en menores porcentajes.

Cuando en la reacción de metanación se usan los gases de combustión como fuente de  $CO_2$ , elementos químicos como el  $O_2$ ,  $NO_2$  y el  $SO_2$  actúan negativamente en el rendimiento del proceso de metanación. Los dióxidos de nitrógeno y azufre contaminan y envenenan la superficie del catalizador, reduciendo la eficiencia en la conversión de  $CO_2$ . El  $O_2$  en exceso reacciona con el  $H_2$  para producir agua, mermando la cantidad de  $CH_4$  producida. Un volumen del 8% de  $O_2$  en el gas de entrada puede reducir la conversión de  $CO_2$  hasta en un 20% (Müller y cols., 2013).

Con la finalidad de obtener la máxima conversión, minimizando el requerimiento energético, la elección del reactor resulta de vital importancia. Afrontar la alta exotermicidad de la reacción de Sabatier para obtener grandes rendimientos de metano requiere una buena transferencia de calor. En el pasado se han propuesto varias estrategias y modelos de reactor diferentes con el propósito de abordar este problema.

#### **1.4. MODELOS DE REACTOR**

Varios autores, entre ellos Brooks y cols. (2007), Liu y cols. (2012) y Hu y cols. (2007), han empleado reactores con microcanales ( $D_t \leq 1$  mm), los cuales proporcionan grandes áreas de superficie volumétricas que ayudan en la evacuación de calor eficientemente. De todas formas, este tipo de reactor solo permite capacidades pequeñas y, por consiguiente, está mejor adaptado a aplicaciones que requieran una escala pequeña en vez de al almacenamiento de energía química, la cual supone una escala considerable.

Sudiro y cols. (2010) investigaron teóricamente estructuras metálicas tipo panal con el objetivo de mejorar el intercambio de calor lateral en reactores multitubulares refrigerados externamente. En este caso, el gas alimentado a la metanación consistía en una mezcla de 1/1  $CO/CO_2$  en 60%  $H_2$ . Destacaron conversiones de  $CO$  de hasta el 80% e incrementos de temperatura desde 300 °C a aproximadamente 550 °C.

Schlereth y Hinrichsen (2014) dirigieron un detallado estudio computacional sobre el proceso de Sabatier en reactores de lecho fijo con refrigeración externa incluyendo simulaciones uni- y bi-dimensionales. Predijeron considerables zonas de conflicto en reactores de lecho fijo convencionales, y propusieron un reactor con membrana al que alimentar el  $CO_2$  de forma separada a lo largo del eje del reactor para, de esta forma, poder controlar la emisión de calor localmente. Ohya y cols. (1997) ya usaron un reactor de membrana para la metanación del  $CO_2$  hace varios años. De todas formas, intentaban fundamentalmente extraer el agua de la zona de reacción a fin de contener la reacción inversa.

Schaaf y cols. (2014) emplearon varios reactores adiabáticos en cascada con sus correspondientes etapas de refrigeración para obtener elevados rendimientos de metano. Complementariamente, reciclaron una parte del producto gaseoso de la primera etapa con el objetivo de diluir los reactivos y absorber parte del calor de reacción. Dependiendo de la alimentación, una mezcla en 50% volumen de  $CO_2/CH_4$  proveniente de biomasa o  $CO_2$  puro,

usaron 2-4 etapas de refrigeración consecutivas para mantener la máxima temperatura por debajo de los 550 °C y obtener conversiones de CO<sub>2</sub> de hasta el 70%.

Otro enfoque a la hora de abordar la exotermicidad es controlar con mayor intensidad el perfil de temperatura a lo largo del eje del reactor, y usar parte del calor de reacción con el objetivo de acelerar la cinética. Smets y cols. (2002) y Logist y cols. (2008) siguieron este enfoque y calcularon los perfiles de temperatura óptimos en reactores tubulares para maximizar la conversión de reacciones exotérmicas de primer orden. Para ello, optimizaron el perfil de la temperatura de refrigeración a lo largo del eje del reactor. Freund y Sundmacher (2008) y Peschel y cols. (2010) desarrollaron una metodología universal para la optimización de reactores químicos. Predijeron perfiles de temperatura óptimos para el termodinámicamente limitado proceso de oxidación de SO<sub>2</sub>, y propusieron una red de tres reactores en cascada a fin de realizar una aproximación al perfil de temperatura que ya habían predicho. De todas formas, esta clásica solución técnica para procesos termodinámicamente limitados requiere una considerable cantidad de equipamiento y accesorios, y es por consiguiente más apropiado para plantas de una gran escala, donde la proporción económica desplaza al óptimo económico hacia mayores costes de capital.

En el presente trabajo se estudian diferentes modelos de reactor y estrategias para la obtención de metano mediante la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Para ello, se ha realizado el estudio termodinámico de la reacción con el objetivo de entender mejor la mecánica de la operación.

También se han planteado y resuelto las ecuaciones diferenciales de cada modelo con el objetivo de estudiar la evolución de la conversión de CO<sub>2</sub> y el perfil de temperatura a lo largo de la posición del lecho catalítico. Para ello se ha empleado el software de programación de *Scilab*, en el que se han creado los códigos para los diferentes modelos planteados en este trabajo: un reactor adiabático, un reactor con transferencia de calor, tres reactores adiabáticos en serie con refrigeración intermedia y tres reactores adiabáticos en serie con alimentación de CO<sub>2</sub> intermedia.

Finalmente, mediante *Matlab*, se han optimizado las temperaturas de entrada del gas a los reactores para las diferentes estrategias, a fin de obtener la mayor conversión a la salida del equipo.

## 2. RESUMEN

Una de las posibles opciones a la hora de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> es la metanación mediante H<sub>2</sub> producido sosteniblemente. El metano sintético puede ser almacenado para su posterior uso en la línea de gas natural o bien empleado en la misma industria como combustible.

La reacción de metanación es fuertemente exotérmica y el calor generado perjudica la conversión de CO<sub>2</sub>. En este trabajo se han desarrollado un conjunto de programas informáticos con el objetivo de analizar el sistema de reacción y explorar distintas estrategias de gestión del calor, a fin de optimizar la producción y el rendimiento en el proceso P2G. Mediante simulación, se estudia la influencia que tienen diferentes variables como la temperatura de entrada del gas, la presión de operación, la velocidad espacial del gas o la relación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> en la conversión de CO<sub>2</sub> a metano. A su vez, en la simulación del reactor adiabático se consigue una conversión del 42,8% para una temperatura de entrada del gas de 219,5 °C. Este resultado se mejora en el modelo de un reactor con transferencia de calor. Si el fluido refrigerante empleado es un aceite a 200 °C, se obtiene una conversión del 78,3 % para una temperatura de entrada de 340 °C. Las estrategias con reactores adiabáticos en serie mejoran la conversión en comparación a un solo reactor, tanto con refrigeración intermedia como con alimentación de CO<sub>2</sub> intermedia. En estos casos, las conversiones que se logran son del 76% y del 72,8%, respectivamente, para sus correspondientes temperaturas de entrada óptimas.

### 3. OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo es el estudio y comparación de diferentes modelos de reactor y estrategias para llevar a cabo la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$ . Este objetivo principal se puede desglosar en los siguientes apartados:

- Estudio de la termodinámica de la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$  a fin de comprender los fundamentos de la operación a simular.
- Desarrollo de software informático que se ajuste a la realidad de la reacción con el objetivo de poder analizar la influencia de diferentes variables.
- Resolución de las ecuaciones diferenciales con el propósito de estudiar el desarrollo de la conversión de  $\text{CO}_2$  y la evolución de la temperatura a lo largo de la posición del lecho catalítico.
- Lograr la mayor conversión de  $\text{CO}_2$  a la salida del reactor en todas las estrategias propuestas mediante la optimización de la temperatura de entrada del gas.
- Comparar los modelos planteados en este trabajo según la conversión total de  $\text{CO}_2$  obtenida en la simulación.

## 4. METODOLOGÍA Y RESULTADOS

El modelo que simula la hidrogenación de CO<sub>2</sub> es dependiente de varios factores físicos y químicos, así como la constante cinética de la reacción, la energía de activación, la densidad del catalizador empleado, etc. Para entender bien el comportamiento de la reacción de metanación (Ecuación 2), es imprescindible el estudio de la termodinámica, la cinética y el planteamiento de los balances, tanto de materia como de energía.

### 4.1. TERMODINÁMICA

Analizando la termodinámica de la reacción se han conseguido los valores de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas. Con estos datos, es posible el cálculo de la conversión de equilibrio. Para calcular la constante de equilibrio, se la ha relacionado con el cambio de energía estándar libre de Gibbs:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3)$$

Para poder conocer el valor del cambio de energía libre de Gibbs a cualquier temperatura, es necesario calcular los cambios estándares de la entalpía, la entropía y la energía libre de Gibbs de la reacción a 298 K:

$$\Delta H^\circ_{298} = \sum_i v_i \Delta H^\circ_{f,i} \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ_{298} = \sum_i v_i \Delta G^\circ_{f,i} \quad (5)$$

$$\Delta S^\circ_{298} = \frac{\Delta H^\circ_{298} - \Delta G^\circ_{298}}{298} \quad (6)$$

En la Tabla 1 se recogen los valores necesarios de todos los reactivos y productos para la resolución de las ecuaciones (4) y (5), siendo  $v_i$  el coeficiente estequiométrico (positivo en el caso de los productos y negativo en el caso de los reactivos).  $\Delta H^\circ_f$  y  $\Delta G^\circ_f$  son los cambios estándares de la entalpía de formación y de la energía libre de Gibbs de formación de cada compuesto, respectivamente. Estos valores, junto a los de las constantes A, B, C y D se han obtenido de Smith y cols. (2000).

Tabla 1. Variables termodinámicas para el cálculo de la constante de equilibrio.

Compuesto	$\Delta H^\circ_{f,298}$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ_{f,298}$ (kJ/mol)	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$	$D \cdot 10^{-5}$
CO <sub>2</sub>	-393,509	-394,359	5,457	1,045	-	-1,157
H <sub>2</sub>	-	-	3,249	0,422	-	0,083
CH <sub>4</sub>	-74,520	-50,460	1,702	9,081	-2,164	-
H <sub>2</sub> O	-241,818	-228,572	3,470	1,450	-	0,121

Para realizar el cálculo a otra temperatura, hay que conocer la dependencia que tienen las propiedades termodinámicas respecto a la temperatura:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{298} + R \int_{298}^T \frac{\Delta c_p^\circ}{R} dT \quad (7)$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_{298} + R \int_{298}^T \frac{\Delta c_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (8)$$

$$\frac{c_p}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (9)$$

$$\Delta c_p^\circ = \sum_i v_i c_{p,i}^\circ \quad (10)$$

Aplicando las ecuaciones (7) y (8) se pueden calcular los cambios de entalpia y entropía para cualquier temperatura. A su vez, se muestra la expresión matemática que relaciona el calor específico con la temperatura en la Ecuación 9. De esta forma, siendo los valores A, B, C y D conocidos (Tabla 1) para cada compuesto, se pueden unificar las ecuaciones (9) y (10) para usarlas en la integración de las ecuaciones (7) y (8). El fin de esta operación es obtener los cambios de entalpia y entropía a varias temperaturas. Sustituyendo esos valores en la Ecuación 6 se obtiene el cambio en la energía libre de Gibbs, y finalmente, usando la Ecuación 3 se consiguen los valores de la constante de equilibrio. También se ha estudiado la influencia que tiene la temperatura en esta constante y por ende, en la conversión de equilibrio. En la Tabla 2 se recogen los valores calculados de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas.

Tabla 2. Constantes de equilibrio para la metanación de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Constante de equilibrio (atm <sup>-2</sup> )
100	9,765E+13
200	8,845E+08
300	378741,20
400	1434,01
500	21,16
600	0,776

Se puede observar que, a medida que la temperatura incrementa, la constante de equilibrio disminuye considerablemente. Esto significa que la conversión de equilibrio también decrece con el aumento de la temperatura, ya que están directamente relacionadas. La constante de equilibrio se puede relacionar con la presión parcial de cada compuesto, las cuales están vinculadas a la conversión de CO<sub>2</sub>:

$$K = \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{CO_2} P_{H_2}^4} \quad (11)$$

$$P_{CO_2} = \frac{P_{CO_2,0} (1-X)}{(1+\epsilon X)} \quad (12)$$

$$P_{H_2} = \frac{P_{H_2,0} - \frac{4}{1} P_{CO_2,0} X}{(1+\epsilon X)} \quad (13)$$

$$P_{CH_4} = \frac{\frac{1}{1} P_{CO_2,0} X}{(1+\epsilon X)} \quad (14)$$

$$P_{H_2O} = \frac{\frac{2}{1} P_{CO_2,0} X}{(1+\epsilon X)} \quad (15)$$

Sustituyendo cada presión parcial en la Ecuación 11, la única incógnita a resolver sería la conversión de  $\text{CO}_2$  ( $X$ ), ya que las presiones iniciales son conocidas. Como el cambio de volumen en la reacción de metanación es diferente a 0, hay que tener en cuenta el término que corresponde a este cambio ( $\epsilon$ ). Dicho término se calcula entre la diferencia de volumen cuando la conversión es 1 o 0:

$$\epsilon = \frac{V_{X=1} - V_{X=0}}{V_{X=0}} \quad (16)$$

En este caso se alimentan un total de 250 mL/min a la entrada, de los cuales 40 mL/min son de  $\text{CO}_2$ , 160 mL/min son de  $\text{H}_2$  y 50 mL/min son de  $\text{N}_2$ . El resultado de estas condiciones para la Ecuación 16 es  $\epsilon = -0,32$ ; señal de que el volumen disminuye después de la reacción.

Se ha calculado la conversión de equilibrio para diferentes temperaturas y en la Figura 3 se representa su relación a diferentes presiones.

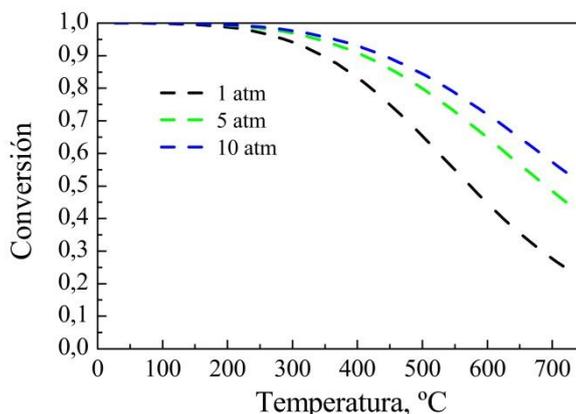


Figura 3. Evolución de la conversión de equilibrio respecto a la temperatura a diferentes presiones.

Como se deduce de los valores termodinámicos de la Tabla 1, la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$  es exotérmica y, por esta razón, la conversión de equilibrio desciende a medida que la temperatura aumenta. Por tanto, es necesario un catalizador que sea activo a bajas temperaturas en la reacción de metanación. También se puede observar que para una misma temperatura, la operación con una presión más alta obtiene mayor conversión de equilibrio, lo cual reafirma lo comentado anteriormente: el efecto positivo de la presión en la reacción.

#### 4.2. BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA

Una vez obtenidos los valores del equilibrio a través del estudio termodinámico, se han planteado los balances de materia y energía de la metanación de  $\text{CO}_2$  a fin de comprender la evolución de la reacción a lo largo del reactor.

En el caso del balance de materia:

$$\text{Acumulado} = \text{Entrada} - \text{Salida} - \text{Reaccionado} \quad (17)$$

$$0 = F_A - (F_A + dF_A) - (-r_A) dW \quad (18)$$

$$F_{A0}dX_A = (-r_A) dW \quad (19)$$

$$\frac{dX_A}{S \cdot \rho_s \cdot dz} = \frac{(-r_A)}{F_{A0}} \quad (20)$$

$$\frac{dX_A}{dz} = \frac{(-r_A) \cdot S \cdot \rho_s}{F_{A0}} \quad (21)$$

$$F_{A0} = \frac{P \cdot Q_{A0}}{R \cdot T_\infty} \quad (22)$$

El caudal molar de CO<sub>2</sub> se expresa como  $F_A$ ,  $(-r_A)$  es la velocidad de reacción, S es la sección del reactor y  $\rho_s$  es la densidad del catalizador. A su vez,  $Q_{A0}$  es el caudal volumétrico de alimentación de CO<sub>2</sub> y  $T_\infty$  es la temperatura de ambiente, temperatura a la que se alimentan los gases. Resolviendo la Ecuación 21 se obtiene la evolución de la conversión de CO<sub>2</sub> a lo largo del lecho catalítico.

En el caso del balance de energía para un reactor adiabático:

$$(-r_A) dW (-\Delta H) = \sum_i F_i c_{P,i} dT \quad (23)$$

$$\frac{dT}{S \cdot \rho_s \cdot dz} = \frac{(-r_A)(-\Delta H)}{\sum_i F_i c_{P,i}} \quad (24)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(-r_A)(-\Delta H) \cdot S \cdot \rho_s}{\sum_i F_i c_{P,i}} \quad (25)$$

Combinando la Ecuación 21 con la anterior:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{F_{A0}(-\Delta H) \frac{dX_A}{dz}}{\sum_i F_i c_{P,i}} \quad (26)$$

En el caso de un reactor con transmisión de calor, solo habría que añadir el término de transferencia:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{F_{A0}(-\Delta H) \frac{dX_A}{dz} - U \cdot A (T - T_w)}{\sum_i F_i c_{P,i}} \quad (27)$$

El área de la rodaja donde se aplica la ecuación diferencial se expresa como A, U es el coeficiente global de transferencia de calor y  $T_w$  es la temperatura del fluido refrigerante. El calor específico de cada compuesto ( $c_{P,i}$ ) se puede calcular para diferentes temperaturas (NIST, 2019).

Resolviendo la Ecuación 21 y la Ecuación 26 de forma conjunta para los reactores adiabáticos, o bien la Ecuación 21 y la Ecuación 27 en el caso de los reactores con transmisión, se obtienen la evolución de la conversión de CO<sub>2</sub> y los perfiles de temperatura a lo largo de la posición del lecho catalítico en la reacción de metanación.

### 4.3. CINÉTICA

En la bibliografía se proponen diferentes ecuaciones cinéticas para la metanación de CO<sub>2</sub> empleando distintos tipos de catalizadores. Varias propuestas se han considerado satisfactorias, aunque la más utilizada por otros autores, entre ellos Falbo y cols. (2018), Kai y cols. (1988) o Marocco y cols. (2018), responde a:

$$(-r_A) = k \left[ P_{CO_2}^n P_{H_2}^{4n} - \frac{P_{CH_4}^n P_{H_2O}^{2n}}{K_{(T)}^n} \right] \quad (28)$$

La variable  $n$  es un número inferior a uno que se justifica en las etapas del mecanismo de reacción con disociación de alguno de los reactivos. Por otro lado,  $k$  es la constante cinética en función de la temperatura.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (29)$$

Todos los datos que han sido bibliográficamente consultados se recogen en la Tabla 3, entre ellos la energía de activación ( $E_A$ ) y el factor preexponencial ( $k_0$ ). También se incluyen diferentes valores del coeficiente global de transferencia de calor ( $U$ ).

Tabla 3. Diferentes variables consultadas en la bibliografía.

Variable	Valor	Referencia
$k_0$ (mol/s·g <sub>cat</sub> )	9,37	Falbo y cols. (2018)
$E_A$ (kJ/mol)	68,10	Falbo y cols. (2018)
$n$	0,140	Falbo y cols. (2018)
$U_{\text{agua}}$ (W/m <sup>2</sup> ·K)	6000	Sinnot (2008)
$U_{\text{aceite}}$ (W/m <sup>2</sup> ·K)	2000	Sinnot (2008)

### 4.4. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE REACTORES

Una vez finalizado el estudio termodinámico y cinético de la reacción, y planteados los balances de materia y energía, se proponen diferentes modelos y estrategias para llevar a cabo la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>. La resolución de las ecuaciones diferenciales de estos modelos se ha llevado a cabo con la función *ode* de *Scilab*. Como resultado se obtiene la evolución de la conversión de CO<sub>2</sub> y el perfil de la temperatura a lo largo del lecho catalítico. Con el objetivo de optimizar las distintas variables presentes en los modelos, se emplea la función *fminsearch* disponible en *Matlab*, buscando la máxima conversión de CO<sub>2</sub> a la salida del reactor. Las condiciones generales de reacción empleadas en las simulaciones se detallan en la Tabla 4.

Entre estas condiciones se encuentran, por ejemplo, la temperatura de ambiente ( $T_\infty$ ), el diámetro del reactor ( $D_r$ ), la densidad del catalizador empleado ( $\rho_s$ ) y la longitud del lecho catalítico ( $L$ ), sobre el cual se observará la evolución de la conversión y el perfil de la temperatura en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>.

Dentro de las diferentes estrategias simuladas se diferencian: un solo reactor adiabático, un reactor con transmisión de calor, tres reactores adiabáticos en serie con refrigeración intermedia y tres reactores adiabáticos en serie con alimentación de CO<sub>2</sub> intermedia.

Tabla 4. Condiciones generales de la simulación de metanación de CO<sub>2</sub>.

Variable	Valor
$T_{\infty}$ (°C)	20
$D_t$ (cm)	1,3
$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,65
$L$ (cm)	4
$P$ (atm)	1
Ratio H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	4/1
$Q_{CO_2}$ (mL/min)	40
$Q_{N_2}$ (mL/min)	50

#### 4.4.1. Reactor adiabático

Para la primera simulación se supone un reactor totalmente adiabático, con lo cual no existe transferencia o pérdida de calor respecto al entorno. En la Figura 4 se muestra la distribución de las presiones parciales de cada especie a lo largo de la posición del lecho catalítico para una temperatura de entrada de 250 °C. Como era de esperar, el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub> se consumen a medida que el CH<sub>4</sub> y el H<sub>2</sub>O se forman, de manera que se crea el doble de agua que de metano.

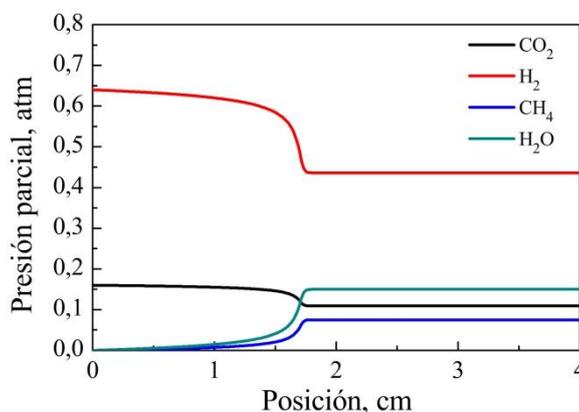


Figura 4. Evolución de la presión parcial de cada compuesto a lo largo del lecho catalítico para una temperatura de entrada de 250 °C.

A su vez, resolviendo las ecuaciones diferenciales mediante *Scilab*, se muestra la influencia que tienen diferentes variables como la temperatura de entrada al reactor, la presión, la velocidad espacial del gas o la relación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> en la conversión de la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>.

En el caso de la temperatura de entrada (Figura 5), se puede observar que a 200 °C no ha habido apenas conversión de CO<sub>2</sub>, por lo que es necesario superar dicha temperatura de entrada. De todas formas, cualquier temperatura mayor no asegura la máxima conversión a la salida del reactor, ya que si la temperatura supera cierto valor, la conversión de CO<sub>2</sub> a la salida del reactor cada vez es menor debido a la aproximación del equilibrio termodinámico. En este caso en concreto se observa que al superar 225 °C de temperatura de entrada, la conversión de salida es cada vez menor. Por tanto, la temperatura óptima de entrada será cercana a ese valor.

También hay que destacar que, cuanto mayor es la temperatura de entrada, antes se alcanza la conversión de equilibrio a lo largo del lecho catalítico o, dicho de otra manera, se alcanza más rápidamente el equilibrio en las primeras posiciones longitudinales para las temperaturas de entrada del gas al reactor más altas. Por ejemplo, en la operación a 250 °C, se alcanza el equilibrio (40,7% de conversión) antes de la mitad del lecho catalítico a causa del incremento de temperatura provocado por la conversión de CO<sub>2</sub>.

Por el contrario, la presión (Figura 6) ejerce un efecto positivo en la conversión de CO<sub>2</sub>. Se simula la reacción de metanación a una temperatura de entrada de 250 °C para diferentes presiones y, como resultado, se obtienen conversiones de salida superiores para las presiones más altas. En estas condiciones, las restricciones termodinámicas son menos estrictas y los volúmenes de los equipos disminuyen (Falbo y cols., 2018).

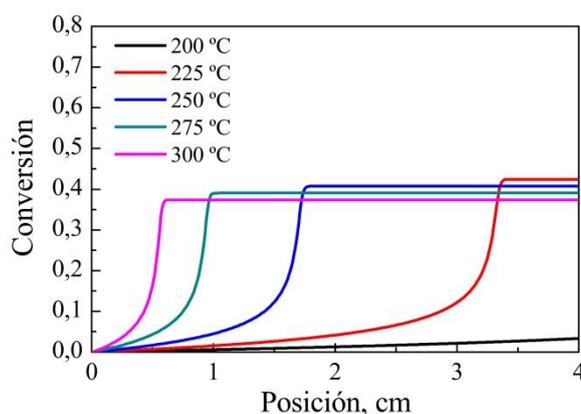


Figura 5. Evolución de la conversión de CO<sub>2</sub> a lo largo de la posición del lecho catalítico para diferentes temperaturas de entrada.

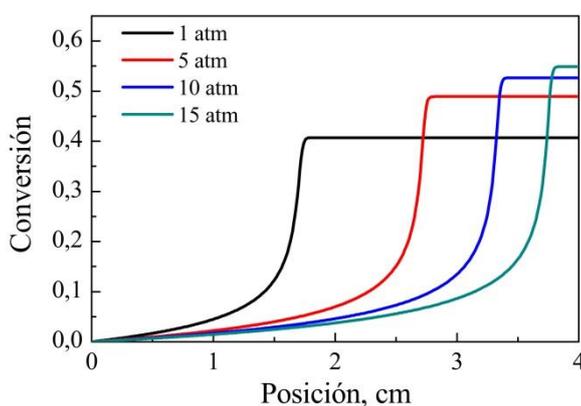


Figura 6. Evolución de la conversión de CO<sub>2</sub> a lo largo de la posición del lecho catalítico para diferentes presiones.

Cabe destacar que, cuanto mayor es la presión de operación, la posición longitudinal a la que se alcanza la conversión de equilibrio es cada vez mayor, aunque esta conversión sea superior en comparación a una presión más baja.

En la Figura 7, se comparan diferentes valores de la velocidad espacial del gas de entrada para una misma temperatura inicial, en este caso 250 °C. Si se aumenta la velocidad espacial, el

tiempo de residencia del gas disminuye en el reactor, por lo tanto la conversión de  $\text{CO}_2$  se ve perjudicada. En el caso de esta simulación, si se multiplica por cuatro el valor original de la velocidad espacial del gas (siendo el volumen del lecho  $V = \pi \cdot (D_t/2)^2 \cdot L = 5,31 \text{ cm}^3$  y el caudal del gas alimentado  $250 \text{ mL/min} = 250 \text{ cm}^3/\text{min}$ , la velocidad espacial del gas es  $250/5,31 = 47,08 \text{ min}^{-1}$ ), apenas hay conversión ya que el tiempo de residencia no es el necesario. Si se aumenta dos veces la velocidad espacial, la reacción llega a la conversión de equilibrio, pero en una posición longitudinal superior si se compara con el perfil del valor de caudal original.

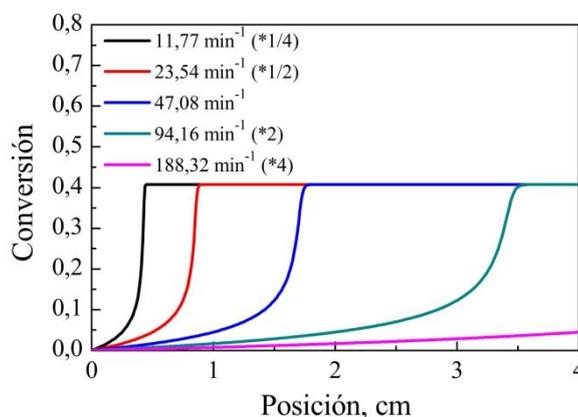


Figura 7. Evolución de la conversión de  $\text{CO}_2$  a lo largo de la posición del lecho catalítico para diferentes valores de la velocidad espacial del gas.

Por el contrario, disminuyendo la velocidad espacial del gas, el tiempo de residencia de los gases aumenta en el reactor, influyendo positivamente en la conversión de  $\text{CO}_2$ . La reducción de velocidad espacial del gas de entrada se puede lograr aumentando el tamaño del reactor o disminuyendo el caudal total de entrada (Chein y cols., 2016). Cabe destacar que cuanto más se reduce la velocidad espacial, antes se logra el punto de equilibrio termodinámico a lo largo del lecho catalítico.

En el caso del ratio  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (Figura 8), cuanto mayor sea la relación, más conversión de  $\text{CO}_2$  se obtiene a la salida del reactor. Aumentando el ratio de 4/1 a 6/1 para una temperatura de entrada de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , la conversión aumenta del 41% al 54%. Sin embargo, si se reduce dicha relación a 2/1, la conversión disminuye hasta alcanzar el 26%.

#### 4.4.1.1. Optimización del reactor adiabático

Con el objetivo de maximizar la conversión de  $\text{CO}_2$  a la salida del reactor adiabático, se han comparado diferentes temperaturas de entrada manteniendo los valores originales de las otras variables estudiadas: la presión, la velocidad espacial del gas y el ratio  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  alimentado. La evolución de la conversión de salida del reactor con la temperatura de entrada se muestra en la Figura 9. Existe una temperatura límite para la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$ , que en esta simulación ronda los  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ . A medida que la temperatura aumenta, la conversión de  $\text{CO}_2$  se dispara rápidamente y alcanza un valor máximo sobre los  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ . Un mayor aumento de la temperatura de entrada supone la disminución de la conversión de  $\text{CO}_2$ , ya que la operación se aproxima al equilibrio termodinámico.

Mediante la función *fminsearch* de *Matlab* se obtiene el valor exacto de la temperatura de entrada óptima al reactor adiabático para la máxima conversión a la salida. El resultado de la

temperatura óptima es de 219,5 °C, logrando de este modo una conversión del 42,8% a la salida del reactor.

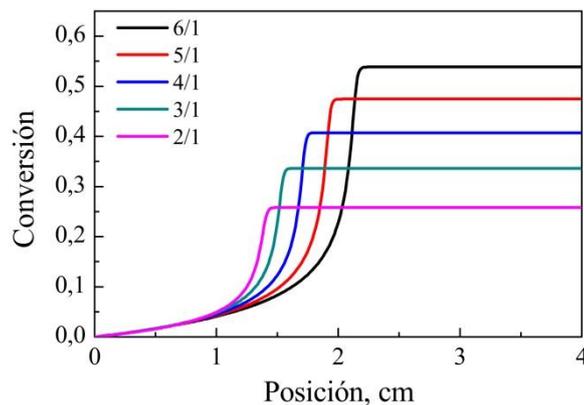


Figura 8. Evolución de la conversión de CO<sub>2</sub> a lo largo de la posición del lecho catalítico para diferentes relaciones de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.

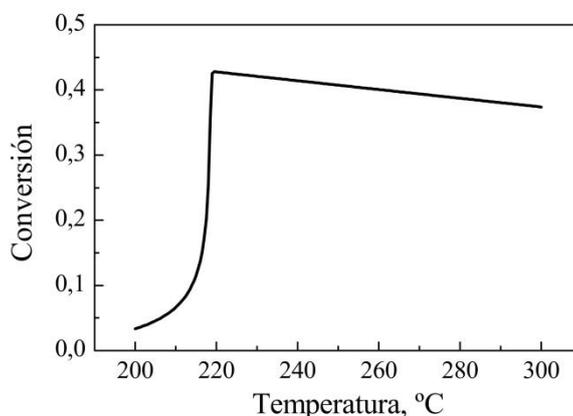


Figura 9. Evolución de la conversión de salida en el reactor adiabático a diferentes temperaturas de entrada.

Una vez obtenido el valor óptimo de la temperatura, se representan la evolución de la conversión de CO<sub>2</sub> y el perfil de temperatura a lo largo de la posición del lecho catalítico (Figura 10). Se observa que para las primeras posiciones longitudinales del reactor la conversión de CO<sub>2</sub> es escasa, ya que la reacción de metanación no ha alcanzado la temperatura que dispara la conversión.

El perfil de la temperatura a lo largo de la posición del lecho catalítico es similar a la evolución de la conversión. En las primeras posiciones longitudinales la reacción apenas ha tenido lugar ya que el incremento de temperatura es mínimo, y la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> es fuertemente exotérmica. Sin embargo, una vez alcanzados los 300 °C aproximadamente, la reacción se dispara y la temperatura aumenta hasta los 600 °C a la salida del reactor.

#### 4.4.2. Reactor con transmisión de calor

Una de las mayores dificultades que se plantean en la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$  es el control de la temperatura en el reactor debido a la exotermicidad de la operación. Se han propuesto muchas alternativas por otros autores, entre ellas los reactores con transmisión de calor. Estos reactores son enfriados externamente con un líquido refrigerante. Se supone un caudal infinito de refrigerante, ya que el fluido refrigerante no se calienta en la transferencia de calor. En esta simulación se escogen dos líquidos refrigerantes: agua a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y un aceite a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

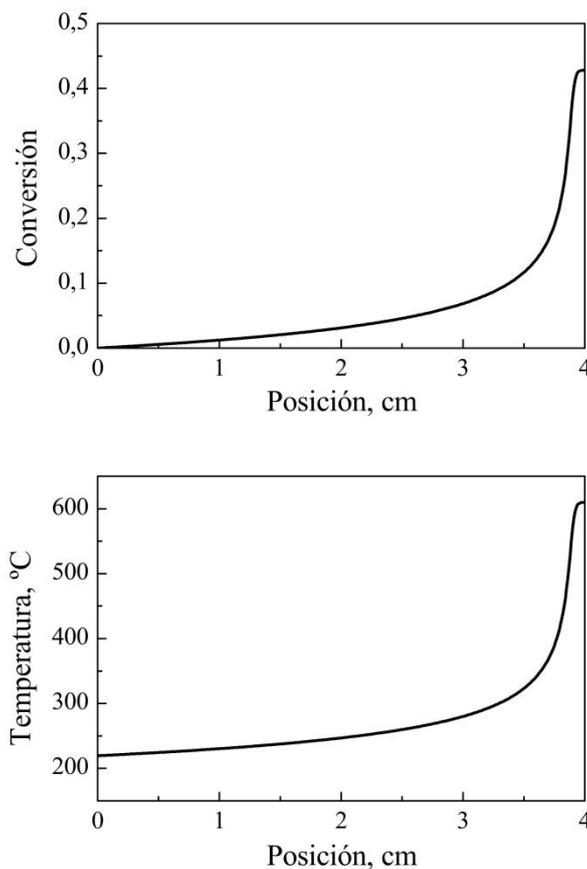


Figura 10. Evolución de la conversión de  $\text{CO}_2$  y de la temperatura a lo largo del lecho catalítico para las condiciones óptimas en un reactor adiabático.

En las condiciones generales de reacción descritas en la Tabla 4 y con los diferentes valores para el coeficiente global de transferencia de calor recogidos en la Tabla 3, se resuelven las ecuaciones diferenciales tanto para la operación refrigerada con agua como para la operación refrigerada mediante el aceite. En la Figura 11 se muestran los resultados óptimos obtenidos en ambas estrategias, la evolución de la conversión de  $\text{CO}_2$  y el perfil de temperatura a lo largo de la posición del lecho catalítico. También se comparan dichos resultados con la evolución de la reacción previamente descrita en el reactor adiabático.

Los resultados de las temperaturas óptimas de entrada se han obtenido mediante la función *fminsearch* de *Matlab*. En el caso de usar el agua como líquido refrigerante, la temperatura óptima a la que el gas tiene que entrar al reactor es de  $493\text{ }^\circ\text{C}$ , logrando así una conversión del 55,9% a la salida del reactor. Por el contrario, si se decide optar por el aceite como líquido

refrigerante, la temperatura óptima desciende a los 340 °C, consiguiendo de este modo una conversión cercana al 78,3%. Observando la Figura 11 se distinguen las diferentes tendencias que siguen las simulaciones de la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> refrigerada con agua y aceite. En el caso del agua, como la temperatura de entrada del gas al reactor es muy elevada, enseguida se alcanza la conversión de equilibrio en el lecho catalítico, produciéndose un aumento en la temperatura que sobrepasa los 600 °C. Antes alcanzar el equilibrio termodinámico, la temperatura comienza a descender hasta que se mantiene en 50 °C, temperatura de entrada del agua al sistema de refrigeración.

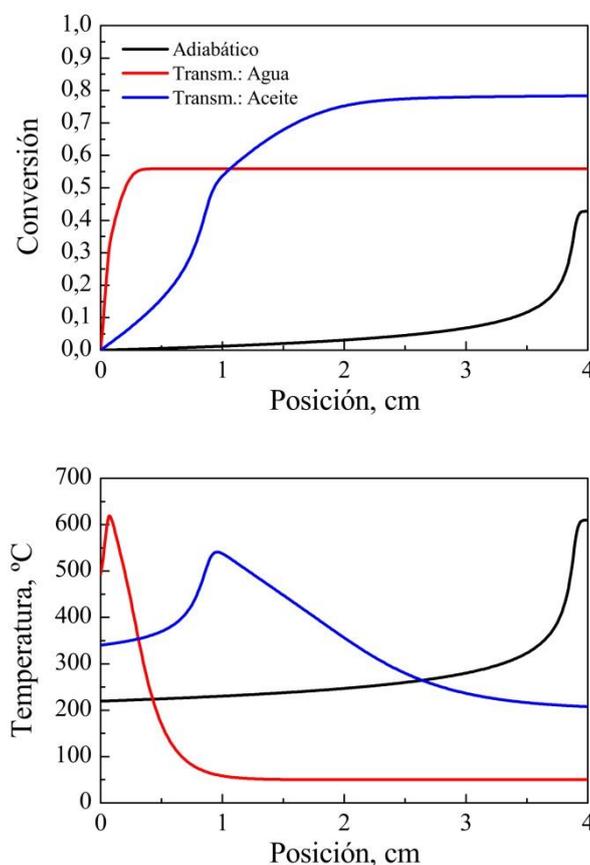


Figura 11. Evolución de la conversión de CO<sub>2</sub> y de la temperatura a lo largo del lecho catalítico para las condiciones óptimas de diferentes estrategias en un reactor con transmisión de calor.

Por otro lado, la tendencia de la operación refrigerada mediante aceite a 200 °C es diferente. En este caso la temperatura de entrada óptima del gas al reactor es inferior comparada con la estrategia de enfriar el equipo externamente con agua. La conversión empieza a ser notable desde las primeras posiciones longitudinales del lecho catalítico, hasta que alcanza un punto de inflexión y la pendiente se va reduciendo hasta lograr la conversión de equilibrio. En su correspondiente perfil de temperatura, se observa que el pico máximo se obtiene en una posición longitudinal del lecho catalítico superior en comparación a la operación en la que es el agua el líquido refrigerante. Finalmente, después de superar los 500 °C, la temperatura desciende hasta alcanzar los 200 °C, temperatura de refrigeración del aceite. Perfiles de temperatura parecidos a los presentados en esta simulación para un reactor con transmisión de calor fueron descritos por autores como Schlereth y Hinrichsen (2014) o Kiewidt y Thöming (2015).

#### 4.4.3. Reactores adiabáticos en serie con refrigeración intermedia

Otra estrategia comúnmente utilizada es el empleo de un número concreto de reactores en serie. De esta forma, la conversión a la salida del último reactor es superior en comparación a la operación con un solo reactor. Dado que la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$  es fuertemente exotérmica, la temperatura a la salida del reactor será superior comparada con la de entrada, por lo que es necesaria una etapa de refrigeración antes de alimentar el gas a un nuevo reactor para maximizar la eficiencia del proceso. En este trabajo se simulan tres reactores adiabáticos en serie con refrigeración intermedia, y se muestra el diagrama de flujo correspondiente a esta operación en la Figura 12.

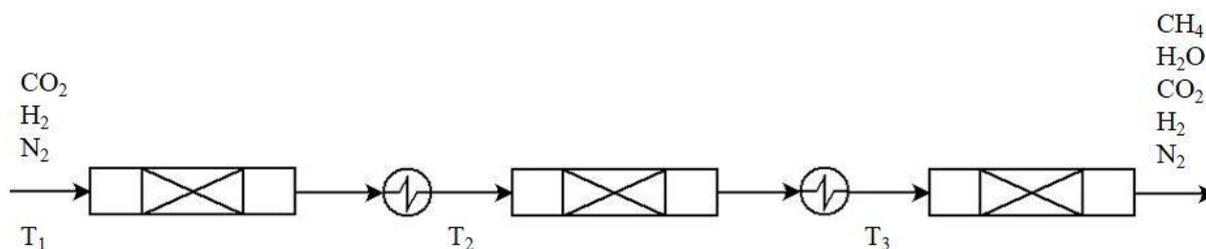


Figura 12. Diagrama de flujo para tres reactores adiabáticos en serie con refrigeración intermedia.

Alimentado la cantidad de  $\text{CO}_2$  detallada en la Tabla 4 y manteniendo las condiciones generales constantes, se obtienen las temperaturas óptimas de entrada del gas a los reactores mediante la función *fminsearch* de *Matlab*. Cabe destacar que en este caso la longitud del lecho catalítico ( $L$ ) se divide en tres secciones para que el estudio pueda ser comparativo respecto a la cantidad de catalizador empleada. De este modo, se obtienen los valores concretos de las temperaturas óptimas a la entrada de cada reactor para la máxima conversión a la salida del último reactor. El resultado de la optimización es:  $T_1 = 264\text{ °C}$  para el primer reactor,  $T_2 = 281\text{ °C}$  para el segundo y  $T_3 = 308\text{ °C}$  para el tercero. Con estas condiciones, la conversión de  $\text{CO}_2$  a la salida del tercer reactor es del 76%. En la Figura 13 se muestra gráficamente el desarrollo de la operación simulada, estudiando la evolución de la conversión respecto a los cambios en la temperatura.

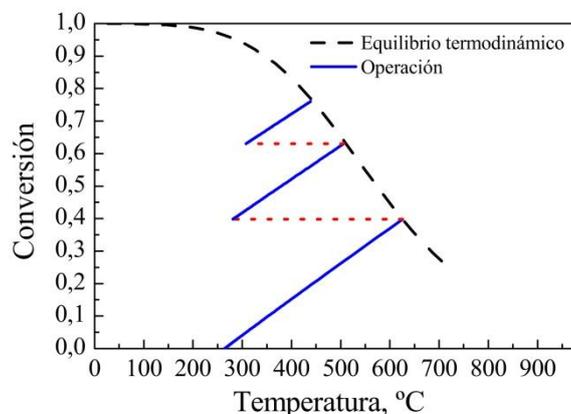


Figura 13. Desarrollo de la operación simulada para tres reactores adiabáticos en serie con refrigeración intermedia.

En la gráfica se diferencian tres rectas de operación diferentes, correspondiendo cada una de ellas a un reactor distinto. En el primer reactor, la temperatura de entrada es de 264 °C y a la salida se obtiene una conversión del 39,8% con una temperatura final de 625,8 °C. Después de la etapa de refrigeración (en el gráfico los puntos discontinuos en rojo), el gas se alimenta a 281 °C al segundo reactor, logrando así una conversión de CO<sub>2</sub> del 63,1% y una temperatura a la salida del reactor de 506,6 °C. Finalmente, después de la segunda etapa de refrigeración, el gas entra a 308 °C al tercer y último reactor de esta simulación. De este modo, como se ha comentado previamente, se consigue una conversión total de CO<sub>2</sub> del 76% y una temperatura de salida del gas de 439 °C.

#### 4.4.4. Reactores adiabáticos en serie con alimentación de CO<sub>2</sub> intermedia

La última estrategia que se propone en este trabajo para la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> es similar a la anteriormente planteada. En este caso, no se alimenta todo el CO<sub>2</sub> de una sola vez, sino que se alimenta una cantidad concreta al primer reactor, y se inyectan otras dosis al inicio de los reactores subsiguientes. Como en este trabajo se simulan tres reactores adiabáticos en serie con alimentación de CO<sub>2</sub> intermedia, habrá dos etapas de inyección de CO<sub>2</sub>, una antes del segundo reactor y otra antes del tercero. A continuación se muestra el diagrama de flujo correspondiente a esta operación en la Figura 14.

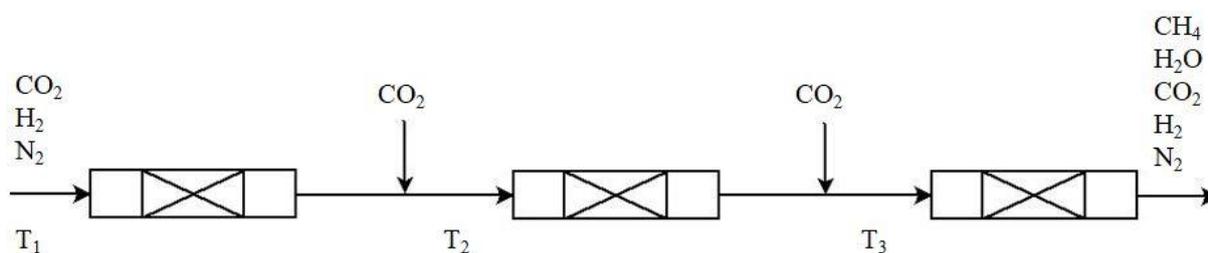


Figura 14. Diagrama de flujo para tres reactores adiabáticos en serie con alimentación de CO<sub>2</sub> intermedia.

Al inyectar CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, la conversión disminuye en comparación a la salida del reactor anterior, pero se consigue refrigerar el gas a alimentar en el siguiente reactor. Con el objetivo de explicar el modelo propuesto, se seleccionan tres caudales de entrada diferentes para cada reactor:  $Q_{CO_2,1} = 25$  mL/min,  $Q_{CO_2,2} = 10$  mL/min y  $Q_{CO_2,3} = 5$  mL/min; siendo una alimentación total de 40 mL/min, valor empleado en todas las simulaciones anteriores.

Como en este modelo todos los reactores no operan con la misma cantidad de volumen, se calcula el término  $\varepsilon$  (Ecuación 16) para cada reactor. La termodinámica también se ve alterada, por lo que cada reactor tendrá su propio límite termodinámico (Figura 15).

Manteniendo las condiciones generales constantes (Tabla 4) a excepción de la longitud del lecho catalítico ( $L$ ), que se divide en tres secciones como en el modelo anterior, se optimizan la temperatura de entrada al primer reactor y las dos temperaturas de mezcla a la entrada del segundo y tercer reactor. De este modo, la conversión a la salida del último reactor será la máxima para dichos valores de las temperaturas óptimas. El resultado de la optimización es:  $T_1 = 260$  °C para el primer reactor,  $T_2 = 275$  °C para el segundo y  $T_3 = 300$  °C para el tercero. Con estas condiciones, la conversión de CO<sub>2</sub> a la salida del tercer reactor es del 72,8%. En la Figura 15 se muestra gráficamente la evolución de la operación simulada, estudiando el progreso de la conversión respecto a los cambios en la temperatura.

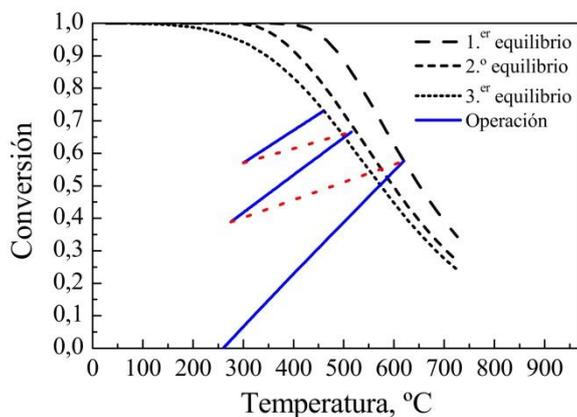


Figura 15. Desarrollo de la operación simulada para tres reactores adiabáticos en serie con alimentación de CO<sub>2</sub> intermedia.

En la figura se diferencian tres rectas de operación diferentes, correspondiendo cada una de ellas a un reactor distinto. En el primer reactor, la temperatura de entrada óptima es de 260 °C y a la salida se obtiene una conversión del 57,6% con una temperatura final de 619,8 °C. Después de la primera etapa de inyección de CO<sub>2</sub> (en el gráfico los puntos discontinuos en rojo que, a diferencia del modelo anterior, no son líneas horizontales sino diagonales, ya que aparte de refrigerar también se disminuye la conversión al inyectar más reactivo en el sistema), la mezcla de gas se alimenta a 275 °C al segundo reactor, logrando así una conversión de CO<sub>2</sub> del 66,5% y una temperatura a la salida del reactor de 515,5 °C. Finalmente, después de la segunda etapa de inyección de CO<sub>2</sub>, el gas entra a 300 °C al tercer y último reactor de este modelo. De esta forma, como se ha comentado anteriormente, se logra una conversión total de CO<sub>2</sub> del 72,8% y una temperatura de salida del gas de 457,9 °C.

## 5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han obtenido diferentes conclusiones, las cuales se exponen a continuación:

- El estudio termodinámico realizado concluye que las bajas temperaturas favorecen la conversión de  $\text{CO}_2$  a metano. Sin embargo, la cinética de la reacción se ve perjudicada si la temperatura no es lo suficientemente elevada. A su vez, como se ha demostrado en la simulación, la presión tiene un efecto positivo en la conversión de  $\text{CO}_2$  ya que cuanto mayor es la presión de operación, la conversión de equilibrio es más elevada para una misma temperatura de entrada del gas.

- La temperatura de entrada de la alimentación a un reactor adiabático debe superar los  $210\text{ }^\circ\text{C}$  para que la conversión de  $\text{CO}_2$  sea notable. De todas formas, si se supera el valor de  $219,5\text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura de entrada a la que se logra la mayor conversión para un reactor adiabático,  $42,8\%$ ), la conversión a la salida del reactor comienza a disminuir a medida que la temperatura de entrada es mayor.

- Elevar la velocidad espacial del gas perjudica la conversión de la reacción ya que un aumento excesivo provoca que apenas haya conversión a causa de un tiempo de residencia insuficiente. De todas formas, al doblar la velocidad espacial sobre el valor original, se logra el equilibrio en una posición longitudinal superior, posibilitando la opción de tratar el doble de caudal obteniendo la misma conversión de salida. En el caso de la relación  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , cuanto mayor es este ratio, más conversión de  $\text{CO}_2$  se logra a la salida del reactor aunque la posición del lecho catalítico en la que se alcanza la conversión de equilibrio sea superior.

- El reactor con transferencia de calor simulado ofrece mayor conversión de  $\text{CO}_2$  si se compara con el reactor adiabático. Las operaciones refrigeradas con agua a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y aceite a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  superan la conversión del equipo adiabático ( $42,8\%$ ). Entre los dos fluidos refrigerantes, es con el aceite con el que se obtienen mejores resultados, ya que la temperatura de entrada óptima del gas es de  $340\text{ }^\circ\text{C}$ , menor en comparación a la operación refrigerada mediante agua ( $493\text{ }^\circ\text{C}$ ), lo cual supone un ahorro energético. Cabe destacar que también se logra una conversión superior, concretamente del  $78,3\%$  frente al  $55,9\%$  usando el agua como refrigerante. Además, la temperatura a lo largo del lecho catalítico se enfrenta a condiciones menos severas en contraste al perfil de la simulación con agua.

- La conversión de  $\text{CO}_2$  aumenta considerablemente empleando tres reactores adiabáticos en serie con refrigeración intermedia. Para una misma cantidad de masa de catalizador con refrigeración intermedia, se logra una conversión total de  $\text{CO}_2$  del  $76\%$  para las siguientes temperaturas de entrada del gas a los reactores:  $264\text{ }^\circ\text{C}$  en el primer reactor,  $281\text{ }^\circ\text{C}$  en el segundo y  $308\text{ }^\circ\text{C}$  en el tercero.

- La estrategia de alimentar  $\text{CO}_2$  de forma intermedia entre reactores en serie ofrece las mismas ventajas que el modelo anterior, la posibilidad de refrigerar la corriente de salida de los reactores mediante inyección de  $\text{CO}_2$  frío. Sin embargo, la conversión que se logra para los valores de los caudales de  $\text{CO}_2$  alimentados en esta simulación es del  $72,8\%$ , menor en comparación a los reactores en serie con refrigeración intermedia.

- Entre todas las estrategias y modelos de reactor planteados, la mayor conversión de  $\text{CO}_2$  a metano se obtiene mediante el reactor con transmisión de calor usando aceite a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  como fluido refrigerante. De esta forma se obtiene un  $78,3\%$  de conversión frente al  $42,8\%$  de la

operación en condiciones adiabáticas. Se obtiene incluso un mejor resultado al 76% de conversión correspondiente a los tres reactores adiabáticos en serie con refrigeración intermedia.

- Los programas informáticos que se han desarrollado en este trabajo simulan de forma sencilla y eficaz el comportamiento de la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$  para diferentes modelos. En futuros trabajos, convendría mejorar los tiempos de integración a la hora de optimizar las temperaturas de entrada del gas al reactor.

## 6. NOMENCLATURA

### *Variables y constantes físicas*

$A$	Área de transferencia de calor, $\text{cm}^2$
$c_P$	Calor específico, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$D_t$	Diámetro del reactor, cm
$E_A$	Energía de activación, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$F_{A0}$	Flujo molar inicial de $\text{CO}_2$ , $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$
$F_i$	Flujo molar del compuesto $i$ , $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$
$K$	Constante de equilibrio termodinámico, $\text{atm}^{-2}$
$k$	Constante cinética, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
$k_0$	Factor preexponencial, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
$L$	Longitud del lecho catalítico, cm
$n$	Factor exponencial, adimensional
$P$	Presión, atm
$P_{i,0}$	Presión parcial inicial del compuesto $i$ , atm
$P_i$	Presión parcial del compuesto $i$ , atm
$Q_{A0}$	Flujo volumétrico inicial de $\text{CO}_2$ , $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
$Q_{\text{CO}_2,i}$	Flujo volumétrico de $\text{CO}_2$ alimentado al reactor $i$ , $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
$Q_i$	Flujo volumétrico del compuesto $i$ , $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
$R$	Constante universal de los gases ideales, $\text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$(-r_A)$	Velocidad de reacción, $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
$S$	Sección transversal del reactor, $\text{cm}^2$
$T$	Temperatura, K; °C
$T_i$	Temperatura de entrada del gas al reactor $i$ , °C
$T_w$	Temperatura del fluido refrigerante, °C
$T_\infty$	Temperatura de ambiente, °C
$U$	Coefficiente global de transmisión de calor, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$

W	Masa de catalizador, g
X	Conversión de CO <sub>2</sub> , %
z	Posición longitudinal del lecho catalítico, cm

*Símbolos griegos*

$\Delta G^\circ$	Cambio estándar de energía libre de Gibbs, kJ·mol <sup>-1</sup>
$\Delta G^\circ_f$	Cambio estándar de energía libre de Gibbs de formación, kJ·mol <sup>-1</sup>
$\Delta H^\circ$	Cambio estándar de entalpía, kJ·mol <sup>-1</sup>
$\Delta H^\circ_f$	Cambios estándar de entalpía de formación, kJ·mol <sup>-1</sup>
$\Delta S^\circ$	Cambio estándar de entropía, kJ·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
$\epsilon$	Término de cambio de volumen, adimensional
$\rho_s$	Densidad del catalizador, g·cm <sup>-3</sup>
$\nu$	Coefficiente estequiométrico, adimensional

*Abreviaturas*

COP24	24th Conference of the Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change (24. <sup>a</sup> Conferencia de la Convención Marco de las Naciones Unidas Sobre el Cambio Climático)
GNS	Gas Natural Sintético
NIST	National Institute of Standards and Technology (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología)
P2G	Power to Gas
USEPA	United States Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos)

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Abdalla, A., Hossain, S., Nisfindy, O., Azad, T., Dawood, M., Azad, A., 2018. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Conversion and Management*, 165, 602-627.

Barthelemy, H., Weber, M., Barbier, F., 2017. Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(11), 7254-7262.

Brooks, K., Hu, J., Zhu, H., Kee, R., 2007. Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chemical Engineering Science*, 62(4), 1161-1170.

Chein, R., Chen, W., Yu, C., 2016. Numerical simulation of carbon dioxide methanation reaction for synthetic natural gas production in fixed-bed reactors. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 29, 243-251.

Falbo, L., Martinelli, M., Visconti, C., Lietti, L., Bassano, C., Deiana, P., 2018. Kinetics of CO<sub>2</sub> methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 354-363.

Freund, H., Sundmacher, K., 2008. Towards a methodology for the systematic analysis and design of efficient chemical processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(12), 2051-2060.

Ghaib, K., Ben-Fares, F., 2018. Power-to-Methane: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 433-446.

Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R., Kolb, T., 2016. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, 85, 1371-1390.

Hoekman, S., Broch, A., 2010. CO<sub>2</sub> recycling by reaction with renewably-generated hydrogen. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(1), 44-50.

Hu, J., Brooks, K., Holladay, J., Howe, D., Simon, T., 2007. Catalyst development for microchannel reactors for martian in situ propellant production. *Catalysis Today*, 125(1-2), 103-110.

Kai, T., Takahashi, T., Furusaki, S., 1988. Kinetics of the methanation of carbon dioxide over a supported Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66(2), 343-347.

Kangas, P., Vidal Vázquez, F., Savolainen, J., Pajarre, R., Koukkari, P., 2017. Thermodynamic modelling of the methanation process with affinity constraints. *Fuel*, 197, 217-225.

Kiewidt, L., Thöming, J., 2015. Predicting optimal temperature profiles in single-stage fixed-bed reactors for CO<sub>2</sub>-methanation. *Chemical Engineering Science*, 132, 59-71.

Lazdans, A., Dace, E., Gusca, J., 2016. Development of the Experimental Scheme for Methanation Process. *Energy Procedia*, 95, 540-545.

- Liu, Z., Chu, B., Zhai, X., Jin, Y., Cheng, Y., 2012. Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor. *Fuel*, 95, 599-605.
- Logist, F., Smets, I., Van Impe, J., 2008. Derivation of generic optimal reference temperature profiles for steady-state exothermic jacketed tubular reactors. *Journal of Process Control*, 18(1), 92-104.
- Marocco, P., Morosanu, E., Giglio, E., Ferrero, D., Mebrahtu, C., Lanzini, A., Abate, S., Bensaid, S., Perathoner, S., Santarelli, M., Pirone, R., Centi, G., 2018. CO<sub>2</sub> methanation over Ni/Al hydrotalcite-derived catalyst: Experimental characterization and kinetic study. *Fuel*, 225, 230-242.
- Mohseni, F., Magnusson, M., Görling, M., Alvfors, P., 2012. Biogas from renewable electricity – Increasing a climate neutral fuel supply. *Applied Energy*, 90(1), 11-16.
- Müller, K., Fleige, M., Rachow, F., Schmeißer, D., 2013. Sabatier based CO<sub>2</sub>-methanation of Flue Gas Emitted by Conventional Power Plants. *Energy Procedia*, 40, 240-248.
- NIST Chemistry WebBook, 2019. Thermophysical Properties of Fluid Systems, disponible en <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>, acceso verificado 6 junio 2019.
- Ohya, H., Fun, J., Kawamura, H., Itoh, K., Ohashi, H., Aihara, M., Tanisho, S., Negishi, Y., 1997. Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis. *Journal of Membrane Science*, 131(1-2), 237-247.
- Peschel, A., Freund, H., Sundmacher, K., 2010. Methodology for the Design of Optimal Chemical Reactors Based on the Concept of Elementary Process Functions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(21), 10535-10548.
- Roes, A., Patel, M., 2011. Ex-ante environmental assessments of novel technologies – Improved caprolactam catalysis and hydrogen storage. *Journal of Cleaner Production*, 19(14), 1659-1667.
- Sabatier, P., Senderens, J.B., 1902. New synthesis of methane. *Comptes Rendus*, 134, 514-516.
- Schaaf, T., Grünig, J., Schuster, M., Orth, A., 2014. Speicherung von elektrischer Energie im Erdgasnetz - Methanisierung von CO<sub>2</sub>-haltigen Gasen. *Chemie Ingenieur Technik*, 86(4), 476-485.
- Schildhauer, T., Biollaz, S., 2016. *Synthetic Natural Gas from Coal, Dry Biomass, and Power-to-Gas Applications*, 1<sup>st</sup> ed. Wiley, Hoboken (New Jersey).
- Schlereth, D., Hinrichsen, O., 2014. A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(4), 702-712.
- Sinnot, R., 2005. *Chemical Engineering Design*, 4th ed. Elsevier, Amsterdam.
- Smets, I., Dochain, D., Van Impe, J., 2002. Optimal temperature control of a steady-state exothermic plug-flow reactor. *AIChE Journal*, 48(2), 279-286.

Smith, J., Van Ness, H., Abbott, M., 1996. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, 5<sup>a</sup>. ed. McGraw-Hill Interamericana, México.

Sudiro, M., Bertucco, A., Groppi, G., Tronconi, E., 2010. Simulation of a structured catalytic reactor for exothermic methanation reactions producing synthetic natural gas. *Comput. Aided Chem. Eng.*, 28, 691-696.

Uebbing, J., Rihko-Struckmann, L., Sundmacher, K., 2019. Exergetic assessment of CO<sub>2</sub> methanation processes for the chemical storage of renewable energies. *Applied Energy*, 233-234, 271-282.

USEPA, 2017. Overview of Greenhouse Gases, disponible en <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases#carbon-dioxide>, acceso verificado 25 mayo 2019.

Walker, S., van Lanen, D., Mukherjee, U., Fowler, M., 2017. Greenhouse gas emissions reductions from applications of Power-to-Gas in power generation. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 20, 25-32.

Wei, W., Jinlong, G., 2010. Methanation of carbon dioxide: an overview. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 5(1), 2-10.

## ANEXOS

Tabla A-1. Diferentes valores termodinámicos y datos empleados en la simulación de metanación de CO<sub>2</sub>.

```

//Propiedades termodinámicas a 25°C
deltaHf=[-393.509 0 0 -74.520 -241.818] //kJ/mol //CO2 H2 N2 CH4 H2O
deltaH298=deltaHf(4)+2*deltaHf(5)-deltaHf(1)
deltaGf=[-394.359 0 0 -50.460 -228.572] //kJ/mol //CO2 H2 N2 CH4 H2O
deltaG298=deltaGf(4)+2*deltaGf(5)-deltaGf(1)
deltaS298=(deltaH298-deltaG298)/298 //kJ/mol·K
A=[5.457 3.249 1.702 3.470] //CO2 H2 CH4 H2O
B=[1.045e-3 4.22e-4 9.081e-3 1.45e-3]
C=[0 0 -2.164e-6 0]
D=[-1.157e5 8.3e-7 0 1.21e4]

//Alimentación
QN2=50e-3 //L/min
QCO2=40e-3
QH2=160e-3
//Tamaño catalizador
L=4 //cm
//Otros
P=1 //atm
Tamb=293 //K
R=8.314e-3 //kJ/mol·K
R2=0.082 //atm·L/mol·K
Tw=473 //K
k0=9.37*60 //mol/(min·gcat)
Ea=68.1 //kJ/mol
n=0.140
diametro=1.3 //cm
S=pi/4*diametro^2 //cm^2
deltaL=0.01
area=pi*diametro*deltaL //cm^2
psolido=0.65 //g/cm^3
Qtot=QN2+QCO2+QH2
epsilon=((QCO2+2*QCO2+QH2-4*QCO2+QN2)-(QCO2+QH2+QN2))/(QCO2+QH2+QN2)
FN20=P*QN2/(R2*Tamb) //mol/min
FN2=FN20
FCO20=P*QCO2/(R2*Tamb)
FH20=P*QH2/(R2*Tamb)

//Presiones parciales iniciales
pCO20=QCO2/Qtot*P //atm
pH20=QH2/Qtot*P
pN20=QN2/Qtot*P
//Constantes para el cálculo de cp
a=[24.99735 33.066178 19.50583 -0.703029 30.09200] //CO2 H2 N2 CH4 H2O
b=[55.18696 -11.363417 19.88705 108.4773 6.832514]
c=[-33.69137 11.432816 -8.598535 -42.52157 6.793435]
d=[7.948387 -2.772874 1.369784 5.862788 -2.534480]
e=[-0.136638 -0.158558 0.527601 0.678565 0.082139]

```

Tabla A-2. Código de *Scilab* para la termodinámica de la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>.

```

function y=reaccion(x)
  pCO2=pCO20*(1-x)/(1+epsilon*x)
  pH2=(pH20-4/1*pCO20*x)/(1+epsilon*x)
  pCH4=(1/1*pCO20*x)/(1+epsilon*x)
  pH2O=(2/1*pCO20*x)/(1+epsilon*x)
  y=(pCH4*pH2O^2)/(pCO2*pH2^4)-K
endfunction

function y=IDCPH(T)
  deltaA=A(3)+2*A(4)-A(1)-4*A(2)
  deltaB=B(3)+2*B(4)-B(1)-4*B(2)
  deltaC=C(3)+2*C(4)-C(1)-4*C(2)
  deltaD=D(3)+2*D(4)-D(1)-4*D(2)
  y=deltaA+deltaB*T+deltaC*T^2+deltaD*T^(-2)
endfunction

function y=IDCPS(T)
  deltaA=A(3)+2*A(4)-A(1)-4*A(2)
  deltaB=B(3)+2*B(4)-B(1)-4*B(2)
  deltaC=C(3)+2*C(4)-C(1)-4*C(2)
  deltaD=D(3)+2*D(4)-D(1)-4*D(2)
  y=(deltaA+deltaB*T+deltaC*T^2+deltaD*T^(-2))/T
endfunction

```

Tabla A-3. Código de *Scilab* para la resolución de las ecuaciones diferenciales en un reactor adiabático.

```

function dAdz=balanceA(z, A)
  xx=A(1)
  TT=A(2)
  pCO2=pCO20*(1-xx)/(1+epsilon*xx)
  pH2=(pH20-4/1*pCO20*xx)/(1+epsilon*xx)
  pCH4=(1/1*pCO20*xx)/(1+epsilon*xx)
  pH2O=(2/1*pCO20*xx)/(1+epsilon*xx)
  FCO2=FCO20*(1-xx)
  FH2=(FH20-4/1*FCO20*xx)
  FCH4=(1/1*FCO20*xx)
  FH2O=(2/1*FCO20*xx)
  deltaH=deltaH298+R*intg(298,TT,IDCPH)
  deltaS=deltaS298+R*intg(298,TT,IDCPS)
  deltaG=deltaH-TT*deltaS
  Keq=exp(-deltaG/(R*TT))
  k=k0*exp(-Ea/(R*TT))
  ra=k*(pCO2^n*pH2^(4*n)-(pCH4^n*pH2O^(2*n))/Keq^n) //mol/(min.gcat)
  t=TT/1000
  for i=1:length(a)
    cp(i)=(a(i)+b(i)*t+c(i)*t^2+d(i)*t^3+e(i)/t^2)/1000 //kJ/mol.K
  end
  dAdz(1)=ra*S*psolido/FCO20
  dAdz(2)=FCO20*(-
deltaH)*dAdz(1)/(FCO20*cp(1)+FH2*cp(2)+FN2*cp(3)+FCH4*cp(4)+FH2O*cp(5))
endfunction

y0=[0 TentradaA]'
z0=0
z=0:deltaL:L
y=ode(y0,z0,z,balanceA)

```

Tabla A-4. Código de *Scilab* para la resolución de las ecuaciones diferenciales en un reactor con transmisión de calor.

```

function dAdz=balanceT(z, A)
  xx=A(1)
  TT=A(2)
  pCO2=pCO20*(1-xx)/(1+epsilon*xx)
  pH2=(pH20-4/1*pCO20*xx)/(1+epsilon*xx)
  pCH4=(1/1*pCO20*xx)/(1+epsilon*xx)
  pH2O=(2/1*pCO20*xx)/(1+epsilon*xx)
  FCO2=FCO20*(1-xx)
  FH2=(FH20-4/1*FCO20*xx)
  FCH4=(1/1*FCO20*xx)
  FH2O=(2/1*FCO20*xx)
  deltaH=deltaH298+R*intg(298,TT,IDCPH)
  deltaS=deltaS298+R*intg(298,TT,IDCPS)
  deltaG=deltaH-TT*deltaS
  Keq=exp(-deltaG/(R*TT))
  k=k0*exp(-Ea/(R*TT))
  ra=k*(pCO2^n*pH2^(4*n)-(pCH4^n*pH2O^(2*n))/Keq^n) //mol/(min.gcat)
  t=TT/1000
  for i=1:length(a)
    cp(i)=(a(i)+b(i)*t+c(i)*t^2+d(i)*t^3+e(i)/t^2)/1000 //kJ/mol.K
  end
  dAdz(1)=ra*S*psolido/FCO20
  dAdz(2)=(FCO20*(-deltaH)*dAdz(1)-U*area*(TT-
  Tw))/(FCO2*cp(1)+FH2*cp(2)+FN2*cp(3)+FCH4*cp(4)+FH2O*cp(5))
endfunction

y0=[0 TentradaT]'
z0=0
z=0:deltaL:L
y=ode(y0,z0,z,balanceT)

```

Tabla A-5. Código de *Scilab* para la resolución de las ecuaciones diferenciales en tres reactores adiabáticos en serie con refrigeración intermedia.

```
z0=0
z=0:deltaL:L
y0=[0 T1]'
y1=ode(y0,z0,z,balanceA)
y00=[y1(1,$) T2]'
y2=ode(y00,z0,z,balanceA)
y000=[y2(1,$) T3]'
y3=ode(y000,z0,z,balanceA)
```

Tabla A-6. Datos y cálculos complementarios empleados en la simulación de metanación de CO<sub>2</sub> para tres reactores adiabáticos en serie con alimentación de CO<sub>2</sub> intermedia.

```

//Alimentación
QN2=50e-3 //L/min
QH2=160e-3

//Caudales de CO2 a la entrada de cada reactor
Q1=25e-3 //L/min
Q2=10e-3
Q3=5e-3

//Tamaño catalizador
L=1.33 //cm

Qtot1=QN2+Q1+QH2

epsilon1=((Q1+2*Q1+(QH2-4*Q1)+QN2)-(Q1+QH2+QN2))/(Q1+QH2+QN2)
epsilon2=((Q1+Q2+2*(Q1+Q2)+(QH2-4*(Q1+Q2))+QN2)-
(Q1+Q2+QH2+QN2))/(Q1+Q2+QH2+QN2)
epsilon3=((Q1+Q2+Q3+2*(Q1+Q2+Q3)+(QH2-4*(Q1+Q2+Q3))+QN2)-
(Q1+Q2+Q3+QH2+QN2))/(Q1+Q2+Q3+QH2+QN2)

FN20=P*QN2/(R2*Tamb) //mol/min
FN2=FN20
FH20=P*QH2/(R2*Tamb)
FCO201=P*Q1/(R2*Tamb)
FCO202=P*Q2/(R2*Tamb)
FCO203=P*Q3/(R2*Tamb)

//Presiones parciales iniciales
pCO201=Q1/Qtot1*P //atm
pCO202=Q2/Q2*P
pCO203=Q3/Q3*P
pH20=QH2/Qtot1*P
pN20=QN2/Qtot1*P

```

Tabla A-7. Resolución de la termodinámica en la metanación de CO<sub>2</sub> para tres reactores adiabáticos en serie con alimentación de CO<sub>2</sub> intermedia.

```

//Primer reactor
pCO20=pCO201
epsilon=epsilon1

for i=1:length(T)
    deltaH(i)=deltaH298+R*intg(298,T(i),IDCPH)
    deltaS(i)=deltaS298+R*intg(298,T(i),IDCPS)
    deltaG(i)=deltaH(i)-T(i)*deltaS(i)
    K2(i)=exp(-deltaG(i)/(R*T(i)))
    K=K2(i)
    x1(i)=fsolve(0.9999,reaccion)
end

//Segundo reactor
QCO2entrada2=Q1+Q2
Qtot2=QCO2entrada2+QH2+QN2
pCO20=QCO2entrada2/Qtot2*P
epsilon=epsilon2
pH20=QH2/Qtot2*P
pN20=QN2/Qtot2*P
for i=1:length(T)
    deltaH(i)=deltaH298+R*intg(298,T(i),IDCPH)
    deltaS(i)=deltaS298+R*intg(298,T(i),IDCPS)
    deltaG(i)=deltaH(i)-T(i)*deltaS(i)
    K2(i)=exp(-deltaG(i)/(R*T(i)))
    K=K2(i)
    x2(i)=fsolve(0.9999,reaccion)
end

//Tercer reactor
QCO2entrada3=Q1+Q2+Q3
Qtot3=QCO2entrada3+QH2+QN2
pCO20=QCO2entrada3/Qtot3*P
epsilon=epsilon3
pH20=QH2/Qtot3*P
pN20=QN2/Qtot3*P
for i=1:length(T)
    deltaH(i)=deltaH298+R*intg(298,T(i),IDCPH)
    deltaS(i)=deltaS298+R*intg(298,T(i),IDCPS)
    deltaG(i)=deltaH(i)-T(i)*deltaS(i)
    K2(i)=exp(-deltaG(i)/(R*T(i)))
    K=K2(i)
    x3(i)=fsolve(0.9999,reaccion)
end

```

Tabla A-8. Código de *Scilab* para la resolución de las ecuaciones diferenciales en tres reactores adiabáticos en serie con alimentación de CO<sub>2</sub> intermedia.

```

//Primer reactor
z0=0
z=0:deltaL:L
y0=[0 Tentrada1]'
pCO20=pCO201
pH20=QH2/Qtot1*P
pN20=QN2/Qtot1*P
epsilon=epsilon1
FCO20=FCO201
y1=ode(y0,z0,z,balanceA)

//Segundo reactor
QCO2salida1=Q1*(1-y1(1,$))
QCO2entrada2=QCO2salida1+Q2
QH2salida1=QH2-4*(Q1-QCO2salida1)
QH2Osalida1=2*(Q1-QCO2salida1)
QCH4salida1=1*(Q1-QCO2salida1)
Qtot2=QCO2entrada2+QH2Osalida1+QCH4salida1+QH2salida1+QN2
Qtot2x0=Q1+Q2+QN2+QH2
pCO20=(Q1+Q2)/Qtot2x0*P
pH20=QH2/Qtot2x0*P
pN20=QN2/Qtot2x0*P
FCO20=FCO201+FCO202
epsilon=epsilon2
pCO2cero1=(Q1+Q2)/Qtot2x0*P
pCO2mezcla1=(QCO2salida1+Q2)/Qtot2*P
xentrada2=(pCO2cero1-pCO2mezcla1)/(pCO2cero1+epsilon1*pCO2mezcla1)

y00=[xentrada2 Tentrada2]'
y2=ode(y00,z0,z,balanceA)

//Tercer reactor
QCO2salida2=(Q1+Q2)*(1-y2(1,$))
QCO2entrada3=QCO2salida2+Q3
QH2salida2=QH2salida1-4*(QCO2entrada2-QCO2salida2)
QH2Osalida2=QH2Osalida1+2*(QCO2entrada2-QCO2salida2)
QCH4salida2=QCH4salida1+1*(QCO2entrada2-QCO2salida2)
Qtot3=QCO2entrada3+QH2Osalida2+QCH4salida2+QH2salida2+QN2
Qtot3x0=Q1+Q2+Q3+QN2+QH2
pCO20=(Q1+Q2+Q3)/Qtot3x0*P
pH20=QH2/Qtot3x0*P
pN20=QN2/Qtot3x0*P
FCO20=FCO201+FCO202+FCO203
epsilon=epsilon3
pCO2cero2=(Q1+Q2+Q3)/Qtot3x0*P
pCO2mezcla2=(QCO2salida2+Q3)/Qtot3*P
xentrada3=(pCO2cero2-pCO2mezcla2)/(pCO2cero2+epsilon2*pCO2mezcla2)

y000=[xentrada3 Tentrada3]'
y3=ode(y000,z0,z,balanceA)

```

Tabla A-9. Código de *Matlab* para la resolución de la optimización de la temperatura de entrada del gas en un reactor adiabático.

```
function opt=optimadiabatico(Tentr)
global A B C D
global epsilon pCO20 pH20 FCO20 FH20 deltaH298 deltaS298 n k0 Ea S psolido
global R a b c d e
global contador
y00=[0;Tentr];
parainte=odeset('MaxStep',.005,'NonNegative',[1 2]);
[vector,opt1]=ode45(@balanceA,0:0.01:4,y00,parainte);
opt=-opt1(end,1);
disp(Tentr);
disp(opt1);
contador=contador+1;
if contador>1000
    contador=0; disp('Tecla para continuar',vector,opt1)
    pause
end
disp(opt);
end

Toptim=fminsearch(@optimadiabatico,450);
```

Tabla A-10. Código de *Matlab* para la resolución de la optimización de la temperatura de entrada del gas en un reactor con transmisión de calor.

```

function opt=optimtransmision(variables)
global A B C D
global epsilon pCO20 pH20 FCO20 FH20 deltaH298 deltaS298 n k0 Ea S psolido
global R a b c d e U area Tw
global contador
    Tentr=variables(1);
    %Tw=variables(2);
    y00=[0;Tentr];
    parainte=odeset('MaxStep',.005,'NonNegative',[1 2]);
    [vector,opt1]=ode45(@balanceT,0:0.01:4,y00,parainte);
    opt=-opt1(end,1);
    disp(Tentr);
    disp(Tw);
    disp(opt1);
    contador=contador+1;
    if contador>1000
        contador=0; disp('Tecla para continuar',vector,opt1)
        pause
    end
    disp(opt);
end

Toptim=fminsearch(@optimtransmision,[450]);

```

Tabla A-11. Código de *Matlab* para la resolución de la optimización de las temperaturas de entrada del gas en los tres reactores adiabáticos en serie con refrigeración intermedia.

```

function opt=optimserie(var)
global A B C D
global epsilon pCO20 pH20 FCO20 FH20 deltaH298 deltaS298 n k0 Ea S psolido
global R a b c d e
global contador
    T1=var(1);
    T2=var(2);
    T3=var(3);
    y00=[0;T1];
    parainte=odeset('MaxStep',.005,'NonNegative',[1 2]);
    [vector,opt1]=ode45(@balanceA,0:0.01:1.33,y00,parainte);
    xsalida1=opt1(end,1);
    y000=[xsalida1;T2];
    [vector,opt2]=ode45(@balanceA,0:0.01:1.33,y000,parainte);
    xsalida2=opt2(end,1);
    y0000=[xsalida2;T3];
    [vector,opt3]=ode45(@balanceA,0:0.01:1.33,y0000,parainte);
    opt=-opt3(end,1);
    disp(var);
    disp(opt1);
    disp(opt2);
    disp(opt3);
    contador=contador+1;
    if contador>1000
        contador=0; disp('Tecla para continuar',vector,opt1)
        pause
    end
    disp(opt);
end

Toptim=fminsearch(@optimserie,[550 500 450]);

```