



**UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA**

**ANÁLISIS TEÓRICO Y NUMÉRICO DE LAS  
VARIABLES QUE AFECTAN EL PROCESO DE  
METANACIÓN PARA UN SISTEMA POWER TO  
GAS (PTG)**

Mayra Camila Aragón Sánchez  
Geraldine Castañeda Colorado

Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería  
Química

Medellín, Colombia

2019



**ANÁLISIS NUMÉRICO Y TEÓRICO DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN EL  
PROCESO DE METANACIÓN PARA UN SISTEMA POWER TO GAS (PTG)**

Mayra Camila Aragón Sánchez

Geraldine Castañeda

Trabajo de grado  
como requisito para optar al título de:  
Ingeniera química.

Asesor

Andrés Adolfo Amell Arrieta - Ingeniero Mecánico, MSc. Economía Energética, profesor titular del departamento de Ingeniería Mecánica e Investigador Senior.

Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería química.  
Medellín, Colombia  
Octubre 2019.

# Análisis numérico y teórico de las variables que afectan el proceso de metanación para un sistema Power to Gas

---

## Resumen

La mayor parte del metano utilizado industrialmente proviene de los recursos de gas natural fósil. Sin embargo, el cambio climático hizo que los gastos de investigación relacionados con la producción catalítica y biológica de metano a partir de gases ricos en dióxido de carbono (metanación) aumentaran en los últimos años. (Rönsch et al., 2016). Se hace de gran importancia el trabajo sobre investigación de los procesos y recursos utilizados para lograr la producción de este combustible, por lo que se realizaron una serie de simulaciones en tres diferentes softwares (Chemkin, ANSYS Fluent y Aspen Plus), con los que se obtuvo información del comportamiento de la reacción con la temperatura, presión y relación de alimentación ( $H_2/CO_2$ ), teniendo en cuenta el cambio de geometría en un reactor de lecho fijo y analizando el mejor mecanismo de reacción (ley de potencia para ANSYS Fluent y Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson para el desarrollo en Aspen Plus); consiguiendo de esta forma que el proceso se viera favorecido por bajas temperaturas (teniendo 450 °C como temperatura óptima), un bar, una relación  $H_2/CO_2$  igual a 4 y alta relación L/D; puesto que con estos se hace más simple el control de temperatura, obteniendo así, una mayor selectividad del metano, alta conversión para el hidrógeno y la mejor eficiencia térmica.

## 1. Introducción

El crecimiento industrial ha generado un aumento en la demanda energética mundial, la principal fuente de obtención de esta son los combustibles fósiles (Song, 2006), sin embargo, la combustión de éstos genera contaminación atmosférica por a las altas emisiones de dióxido de carbono ( $CO_2$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ) y otros gases que contribuyen a potenciar el efecto invernadero, lluvia ácida y contaminación de suelo y agua (Fogjer, n.d.), por lo cual se ha implementado nuevos métodos de obtención de energía como turbinas eólicas, paneles solares y centrales hidroeléctricas (Rönsch et al., 2016), de las cuales aún no se aprovecha el total de la energía proporcionada, en aquellas situaciones en las que la demanda es menor que la oferta, en consecuencia su almacenamiento se ha convertido en un nuevo reto, una alternativa es el aprovechamiento de esta por medio de la obtención de energía y productos químicos útiles, posibles de obtener por el desarrollo y operación de sistemas sistema Power to Gas (PtG) (Mazza, Bompard, & Chicco, 2018).

El sistema PtG convierte la energía eléctrica por medio de la electrolisis del agua hidrógeno ( $H_2$ ), sin embargo, el mercado de este es limitado por lo cual el proceso se complementa con la transformación del  $H_2$  con adición de  $CO_2$  por medio de la reacción de Sabatier para producir gas natural sintético (GNS) y agua ( $H_2O$ ) (Alarcón, Guilera, & Andreu, 2018), es una reacción catalítica de equilibrio y altamente exotérmica, que ha sido estudiada con diversos catalizadores basados en metales activos del grupo VIII de la tabla periódica (Rönsch et al., 2016) por medio

de diferentes tecnologías como reactores de lecho fijo, lecho fluidizado y de tres fases en diferentes configuraciones para mantener el control de la temperatura, siendo el reactor de lecho empacado acoplado con sistema de enfriamiento integrado el más útil para la obtención de GNS. En este contexto y dados los potenciales de energía renovable en Colombia, se hace necesario consolidar capacidades científicas y tecnológicas para la investigación y desarrollo tecnológico en sistemas Power to Gas en el país.

El análisis numérico y teórico del proceso de producción de GNS a partir de un sistema PtG, se realiza con el objetivo de conocer el comportamiento de la reacción de metanación y fenómenos térmicos asociados, con variación de presión, temperatura, relación de alimentación del  $H_2/CO_2$ , mecanismo de reacción, catalizador y geometría del reactor en la reacción catalítica en conjunto con las reacciones secundarias que se presentan en el proceso, por medio de la búsqueda de información específica de la reacción y complementada con el uso de herramientas computacionales que nos permitan visualizar el proceso de reacción, profundizar en las mejores condiciones de operación que proporcionen alto rendimiento y selectividad en la producción de GNS, para el desarrollo de bases fundamentales en el diseño de un reactor de metanación catalítica aplicado en un sistema Power to Gas.

## 2. Objetivos

### Objetivo general

- Analizar de forma teórica y numérica la producción de gas natural sintético mediante una reacción catalítica de superficie a partir de dióxido de carbono e hidrógeno.

### Objetivos específicos

- Reconocer los mecanismos de reacción de superficie que representan de forma adecuada la producción de metano sintético en un reactor catalítico de lecho fijo.
- Analizar el comportamiento del sistema de reacción cuando se realizan variaciones en condiciones de operación (presión, temperatura, relación de alimentación  $H_2/CO_2$  y mecanismo de reacción).
- Identificar cómo se comporta la producción de metano sintético en un reactor catalítico de lecho fijo con análisis de flujo unidimensional (1D) o bidimensional (2D).
- Verificar si los parámetros geométricos teóricos son los adecuados en el proceso de producción de interés.

## 3. Marco Teórico

### 3.1. Sistema Power to Gas (PtG)

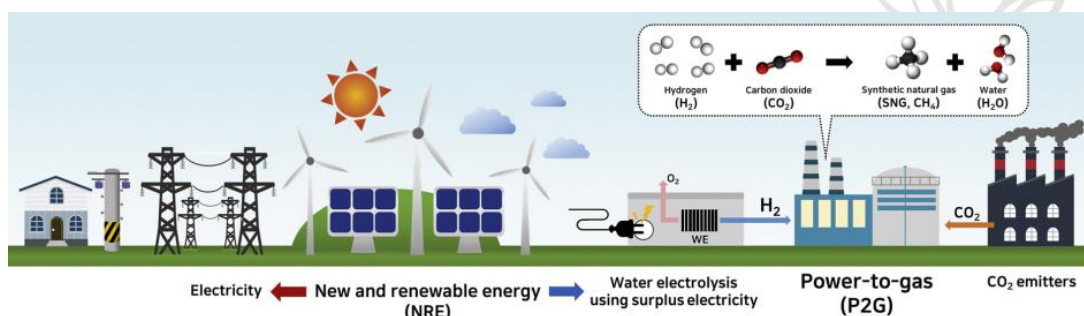
La tecnología power to gas ha recibido gran cantidad de atención debido a que es un proceso que ofrece la posibilidad de almacenar energía a largo plazo y grandes cantidades (Lee, Lee, Kang, & Lim, 2019). La primera etapa del proceso es la electrolisis del agua, en la cual se lleva a cabo la disociación de esta en dos compuestos hidrógeno ( $H_2$ ) y oxígeno ( $O_2$ ), esto se logra por medio de dos electrodos en los cuales se presentan reacciones diferentes una de reducción (cátodo) y otra de oxidación (ánodo).



El hidrogeno es un compuesto ligero que tiene diferentes usos, en la industria petroquímica es útil para procesamiento de combustibles fósiles, en la industria química-alimentaria en la hidrogenación de grasas, en mecanizado de materiales para realizar tratamientos térmicos para evitar la oxidación de algunos metales (mecanizado de materiales) (Guerra et al., 2018), en el sistema PtG Inicialmente se propuso la posibilidad de almacenarlo e integrarlo al sistema energético por medio de motores de combustión y en las redes de gas para el consumo, sin embargo, añadir este compuesto al mercado energético requiere una nueva estructuración de una red de distribución y consumo, adicional a esto su almacenamiento lo hace más costoso, ya que este procedimiento debe realizarse con presiones altas y temperaturas criogénicas, también se debe tener en cuenta que es un gas altamente inflamable y explosivo, por lo cual en la actualidad solo se permite máximo el 5% de concentración dentro de una transmisión de tubería de gas natural (Guilera, Ramon Morante, & Andreu, 2018).

Teniendo en cuenta lo anterior, uno de los retos que enfrentaba el sistema PtG era el ingreso al sistema energético, por lo cual basados en los usos que tiene el hidrogeno en la industria petroquímica se propone usarlo como compuesto intermedio para la producción de combustibles competitivos en el mercado mundial por medio de reacciones de hidrogenación (Younas et al., 2016).

La hidrogenación catalítica es ampliamente usada para la obtención de hidrocarburos como metano, metanol, monóxido de carbono, ácido fórmico, y todos ellos obtenidos con los compuestos base dióxido de carbono e hidrogeno, sin embargo, el compuesto más útil para satisfacer las necesidades energéticas es el metano, debido a que las construcciones de la red pública de gas se encuentran basadas en este compuesto, con esto el proceso de PtG no solo proporciona la posibilidad de almacenar energía sobrante sino brindar la electricidad necesaria para satisfacer el pico de carga por medio de un compuesto útil (Bailera, Lisbona, Romeo, & Espatolero, 2017).



**Figura 1.** Esquema de representación para sistema power to gas (PtG) para la producción de gas natural sintético (GNS). (Lee et al., 2019)

En la figura 1 se muestra la representación del sistema power to gas, la cual es una conexión entre la red eléctrica y la de producción de gas natural (metano), este sistema brinda la posibilidad de obtener control sobre la generación de energía que ofrecen las fuentes de renovables eólica y solar, realizando una generación de energía múltiple, siendo una solución útil para mitigar las emisiones de dióxido de carbono y la pérdida de energía con la transformación de estos en un compuesto de alta energía. (Mazza et al., 2018).

### 3.2. Obtención de dióxido de carbono para metanación

El dióxido de carbono es uno de los compuestos base para la obtención de metano, lo que hace que su procedencia sea fundamental para el proceso de producción, debido a que dependiendo de la fuente que se obtenga, tendrá efecto en la calidad del gas natural sintético producido, considerando que se busca integrarlo a la red de consumo este debe cumplir con el indicador de intercambiabilidad de gases mínimo (índice de Wobbe) y con un porcentaje molar mayor al 90% (Mazza et al., 2018). A continuación, se presentan algunas de las posibles fuentes de obtención para este compuesto.

**Captura y almacenamiento de  $CO_2$ :** las emisiones mundiales de este gas provienen principalmente de la industria energética con la baja eficiencia de estos procesos, por lo cual este método puede ayudar a transformar el  $CO_2$  en un subproducto, disminuyendo considerablemente sus emisiones, este proceso consta de cuatro etapas; captura, compresión, transporte y almacenamiento de  $CO_2$ . La captura y almacenamiento se puede realizar por sistemas de postcombustión donde los gases tienen de 13-15% de  $CO_2$ , de precombustión 35-40%  $CO_2$  y 55-60% de  $H_2$ , de oxicomustión una proporción mayor al 80% de  $CO_2$  y la fracción restante  $N_2$  (8-10%) y  $O_2$  (5%)  $H_2O$ .

**Obtención de  $CO_2$  por biomasa:** la biomasa es considerada como una fuente directa para la obtención de GNS y su materia prima  $CO_2$ , está disponible en residuos agrícolas, biomasa forestal, cultivos energéticos, desechos de alimentos y procesamiento de alimentos, su principal uso es en fermentación, gasificación y combustión.

El proceso de **fermentación** brinda un gas de síntesis compuesto por 50-70%  $CH_4$  y 30-50%  $CO_2$  junto con otros compuestos, sin embargo, al añadir etapas de separación como adsorción de gases se pueden obtener los productos anteriormente mencionados hasta con el 99% de pureza, otra opción es alimentarla directamente a la metanación lo que puede evitar la separación del  $CO_2$  posteriormente.

La **gasificación** de biomasa mediante la obtención de gas de síntesis (compuesto de  $H_2 + CO + CO_2 + CH_4$ ) acoplado con un sistema de separación de gases puede alcanzar un contenido de  $H_2$  mayor al 60 % molar, con este es posible obtener metano con una pureza del 90%, este proceso de conversión a GNS requiere mucha energía, sin embargo, puede disminuir costos finales en procesos de tratamientos de gases posterior a la metanación.

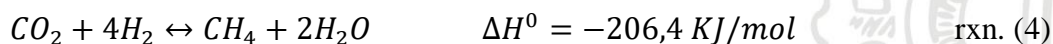
Los gases producto de la **combustión** de biomasa son separables cuando esta es quemada con adiciones de carbón, debido a que así tendrá la composición en gases similar a la que se da en

el caso de la postcombustión, por lo tanto, puede llevarse al proceso de captura de carbono por medio de unidades de separación de gases.

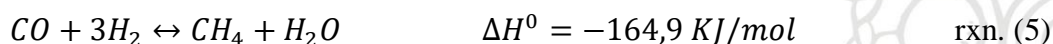
**Obtención de  $CO_2$  por medio de plantas industriales:** en los procesos industriales como en las metalúrgicas y cementeras, las etapas involucradas generan grandes emisiones de  $CO_2$ . En la industria metalúrgica se utiliza el coque como agente reductor en procesos de combustión estacionaria, en la industria del cemento se produce debido a la descomposición del carbonato que se da en un horno adicional a esto las emisiones en la producción del Clinker que equivalen a 0,5 Kg por cada kilogramo descompuesto de carbonato de calcio. El dióxido de carbono en la industria ha sido capturado por regulaciones ambientales, sin embargo, la mayoría de este es finalmente venteadado a la atmosfera, los gases residuos podrían usarse purificándolos mediante adsorción de gases y separación por membranas.

### 3.3. Producción de GNS: Ruta termoquímica

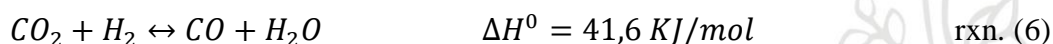
La metanación realizada por medio de esta ruta implica la conversión de  $H_2$  y  $CO_2$  a metano y agua (reacción 4) dependiendo del catalizador y de la configuración del reactor los rangos de presión y temperatura son variables, sin embargo, se recomiendan presiones moderadas a altas y temperaturas bajas (Guti, 2018), esta reacción es exotérmica y fue descubierta por Paul Sabatier y Jean Senderens en 1902, desde entonces ha sido altamente estudiada empleando diferentes tipos de tecnologías; reactores de lecho fijo, lecho fluidizado y de tres fases. (Rönsch et al., 2016)



La reacción de hidrogenación catalítica de  $CO_2$  a  $CH_4$  en fase gaseosa es una reacción muy lenta por lo cual ha sido mejorada con catalizadores compuestos por metales activos y con soportes de alta superficie. (Champon, Bengaouer, Chaise, Thomas, & Roger, 2019) El GNS también puede ser producido por medio de  $H_2$  y monóxido de carbono ( $CO$ ), al igual que la metanación con  $CO_2$  es una reacción exotérmica, sin embargo, es más rápida y termodinámicamente más favorable, cuando se usan como reactivos del proceso de metanación syngas, se pueden dar de manera simultánea la metanación con  $CO_2$  y  $CO$  (reacción 3).

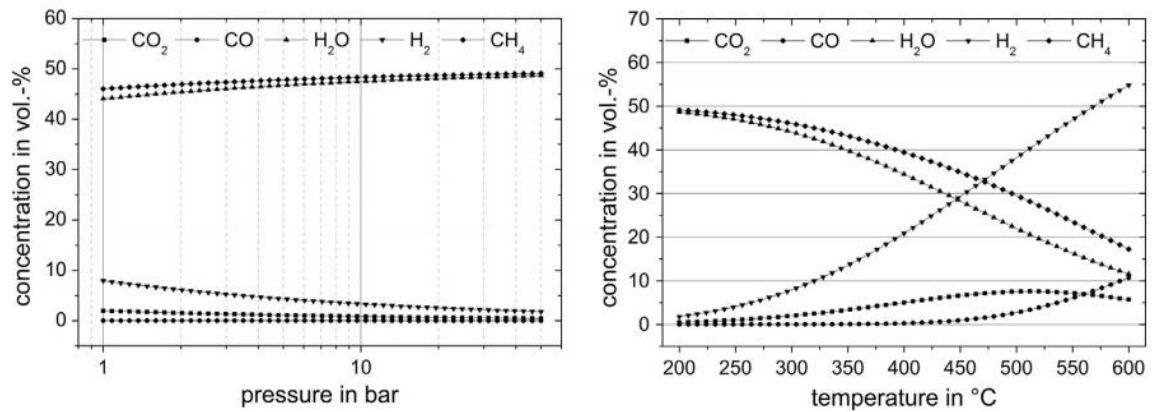


Para las reacciones de metanación anteriores se da la siguiente reacción secundaria conocida como la reacción de agua inversa (RWGS):

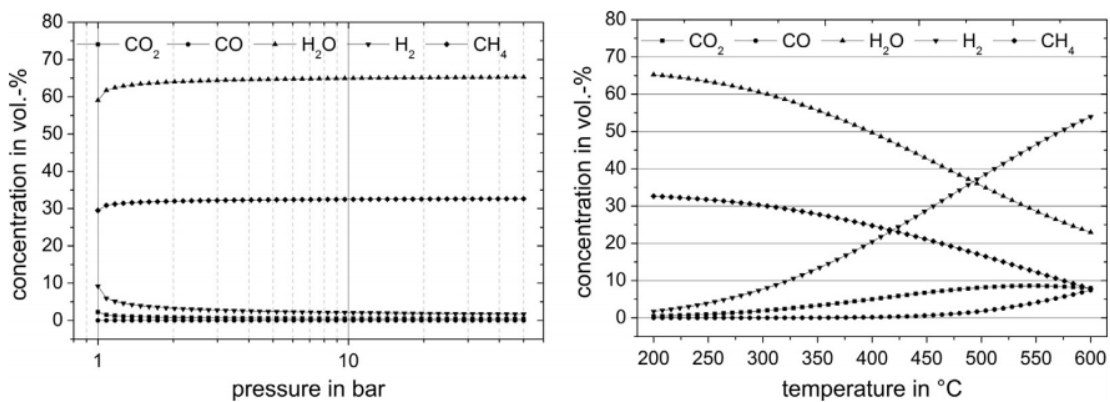


La RWGS convierte el  $CO_2$  en  $CO$  fácilmente en este proceso, debido a que es una reacción endotérmica por lo cual se encuentra favorecida a altas temperaturas y es independiente a las variaciones de presión. En la metanación de  $CO_2$  cuando se inicia la RWGS se vuelve un proceso competitivo entre la reacción de metanación por medio de  $CO_2$  y  $CO$ , además que si las condiciones de operación generan una mayor producción de  $CO$  se tiende a inhibir la reacción de metanación.

El equilibrio de las reacciones de metanación como se ha mencionado anteriormente son influenciadas por la presión y la temperatura, a continuación en las figuras 2 y 3, se presenta el comportamiento para la metanación de  $CO$  y  $CO_2$  correspondientemente con las variables presión y temperatura teniendo en cuenta la reacción RWGS.



**Figura 2.** Influencia de la presión y la temperatura en la metanación con  $CO$  considerando la RWGS (figura de presión: 300°C, figura temperatura: 1 bar) con una relación de alimentación de  $H_2/CO=3$ . (Rönsch et al., 2016)



**Figura 3.** Influencia de la presión y la temperatura en la metanación con  $CO_2$  considerando la RWGS (figura de presión: 300°C, figura temperatura: 1 bar) con una relación de alimentación de  $H_2/CO=4$ . (Rönsch et al., 2016)

A pesar de que se afirma que la reacción es dependiente de las dos variables (presión y temperatura), las figuras 2 y 3 muestra que los equilibrios son más sensibles a los cambios de temperatura que a los de presión, por lo cual es necesario evaluar el efecto que tiene la presión en otras variables como selectividad, rendimiento y conversión de reactivos. Considerando lo anterior para analizar completamente el comportamiento de la reacción es necesario conocer detalles de la cinética de reacción que se desarrolla dependiendo de las tecnologías implementadas para el proceso de metanación y los mecanismos de reacción que tiene la fase gaseosa con el catalizador.



Las reacciones presentes en el proceso corresponden a reacciones de equilibrio, considerando que se desarrollan en presencia de catalizador se debe considerar dos posibles cinéticas y las cuales han sido estudiadas para la producción de GNS como lo son los mecanismos de ley de potencia y los de reacción de superficie como Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) que contemplan la interacción que tienen las sustancias presentes en la fase gaseosa y el catalizador (adsorción y desorción de especies), algunas de estas están basadas en el comportamiento de las tres reacciones simultáneas (reacciones de hidrogenación a partir de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ , además de la reacción de RWGS). Los resultados proporcionados por estos mecanismos de reacción son dependientes del tipo de catalizador usado por lo cual se pueden obtener diferentes modelos. (Benzinger et al., 2019)

### 3.4. Tecnologías desarrolladas para la metanación catalítica

Los reactores de lecho fijo son considerados como una de las mejores opciones debido a la alta relación superficie/volumen ya que se puede manejar diferentes tamaños de partícula (0,3-0,7 cm) del catalizador (Martín, Miguel, & Giménez, 2014), además de la baja caída de presión que este provoca en el sistema, se tiene mayor control de los parámetros de reacción e integración energética que es primordial considerando que la reacción de metanación es exotérmica y los cambios drásticos en este parámetro pueden provocar la degradación del catalizador y la sinterización razón por la cual la configuración de este reactor se ha propuesto en serie con enfriamientos intermedios.

Los efectos en el catalizador son considerados como las desventajas principales de este tipo de tecnologías por lo cual no se recomienda la operación en rangos superiores a  $550^\circ\text{C}$ . La reacción para la producción de GNS en este tipo de reactores puede darse en un rango de 50 a  $250^\circ\text{C}$  y con presiones hasta de 2 bar, el aumento de temperatura en la reacción tiende a mejorar la conversión de  $\text{CO}_2$  y la selectividad de este compuesto a la formación de  $\text{CH}_4$  hasta cierto punto debido que el equilibrio termodinámico a temperaturas superiores a  $300^\circ\text{C}$  tiene más probabilidades de desplazarse dirección de los reactivos.

Los reactores de lecho fluidizado usan partículas finas las cuales son puestas en la fase móvil mediante un gas inerte, y se hace circular también los reactivos base para la reacción de metanación, el objetivo de esta tecnología es brindar una mezcla uniforme entre los compuestos de la fase gaseosa y las partículas del catalizador, por lo cual la condición exotérmica de la reacción no provoca elevaciones de temperatura drásticas obteniendo así un perfil de temperatura de reacción uniforme a lo largo del reactor, esto es considerado como una de las grandes ventajas ya que no requiere configuraciones adicionales por lo cual su diseño es más simple que los reactores de lecho fijo, por otro lado se requiere que la fase móvil que contiene el catalizador permanezca en régimen de turbulencia, por lo cual puede provocar desgaste y abrasión en las paredes del reactor. (Younas et al., 2016)

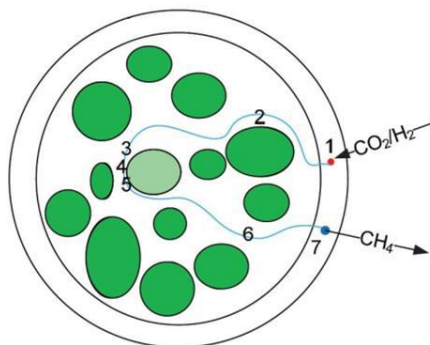
Debido a los problemas con el catalizador en los reactores de lecho fijo y el deterioro que se da por abrasión en los reactores de lecho fluidizado se han implementado tecnologías de reacción en tres fases el cual está basado en la operación de un reactor de lecho fluidizado que contiene un catalizador en estado sólido, reactantes en estado gaseoso y un líquido para la transferencia de calor. (Martín et al., 2014) La fase líquida es integrada como fase inerte y contiene el catalizador es suspendido, dicho catalizador posee un tamaño de partícula mucho menor ( $<100\mu\text{m}$ ) a comparación con el utilizado en los reactores de lecho fijo y lecho fluidizado.

Los reactores de tres fases permiten que el control de la temperatura sea mejor ya que generalmente se utilizan fluidos con gran capacidad calorífica obteniendo control total sobre el calor generado durante la reacción, sin embargo, con el líquido presente no se logra una interacción entre las partículas del catalizador y los gases reactantes, esta es considerada como la desventaja principal además de la pérdida de líquido en la fase inerte.

### 3.4.1. Función del catalizador, metales activos, obtención y técnicas de preparación

La reducción de los enlaces que componen el monóxido y el dióxido de carbono utilizando hidrogeno molecular establece unas barreras energéticas muy altas, por lo cual es necesario emplear catalizadores para favorecer la ruptura de estos enlaces, generando una disminución de la temperatura de operación y hacer que los requerimientos energéticos para la reacción sean menores.

Los catalizadores hacen de soporte físico para la interacción de los reactivos, cuando las moléculas de  $\text{CO}_2$  e hidrogeno se encuentran próximas al catalizador (1), se difunden hacia su interior por diferencia de concentraciones (2). Los reactivos son absorbidos en una región activa del catalizador (3) y reaccionan para producir metano y agua (4), posteriormente son desorbidos (5), se difunden hacia el exterior (6) y escapan (7), como se puede ver en la figura 4. (Martín et al., 2014)



**Figura 4.** Catalizador como soporte físico en la reacción de metanación. (Martín et al., 2014)

Dependiendo de la composición del catalizador la producción de metano y agua (4) estará llevado a cabo por reacciones intermedias diferentes, por lo cual para fines de modelación se deben tener en cuenta diferentes mecanismos de reacción que contemplen las posibles reacciones intermedias que puedan suceder en los intersticios del catalizador.

Los catalizadores para el proceso de metanación son principalmente basados en los metales que se encuentran en los grupos de 8 a 11 de la tabla periódica, (Younas et al., 2016) y han sido ampliamente investigados para identificar la actividad y selectividad que tienen en este proceso, a continuación se muestra el orden de los compuestos considerando los factores anteriormente mencionados.

Actividad:

$\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Os} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Mo} > \text{Pd} > \text{Ag} > \text{Au}$

Selectividad

$\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ru} > \text{Mo} > \text{Ag} > \text{Au}$

Los catalizadores basados en níquel (Ni) son los más usados debido a que tienen una alta actividad y selectividad (casi del 100%) respecto al metano, además mantienen estas características en un tiempo hasta de 100 horas de operación, sin embargo, requieren gran cantidad de energía de activación. Los catalizadores de Rodio (Rh) y Rutenio (Ru) son metales más activos que el níquel, pero el costo de ellos es elevado lo cual hace que sea más viable usar catalizadores basados en níquel, además, su alta dureza, resistencia a la corrosión, ductilidad, conductividad térmica y características magnéticas; hacen que este compuesto y sus aleaciones comercialmente más valorable. (Rönsch et al., 2016)

El níquel se extrae a cielo abierto y se almacena en pilas o stocks según la calidad (% Ni), de allí se lleva a trituración donde se mezcla a fin de obtener un mineral homogéneo y procesarlo en la planta de fundición que se ubica cerca de la mina. La planta de fundición produce gránulos de ferroníquel de alta pureza con bajo contenido de carbono. (Centro Virtual de Negocios S.A.S, 2018)(Wilman, Cruz, & Rojas, n.d.) Colombia es el principal productor de níquel en Suramérica y el tercero en Centroamérica y el caribe, Cerro Matoso aporta el 10 % de la producción mundial de níquel, para el 2018 Colombia exportó el 11% de la producción mundial. (Contrato, 2018)

### 3.4.2. Desactivación del catalizador (Rönsch et al., 2016)

- **Envenenamiento:** Los catalizadores de metanación reaccionan de manera sensible a una multitud de impurezas gaseosas como compuestos de cloro, alquitranes, amoníaco o compuestos de azufre. El envenenamiento de catalizadores por compuestos de azufre es uno de los principales problemas a tener en cuenta, por lo que las plantas de metanación a partir de CO<sub>2</sub>, por lo general, aplican tecnología comercial como el lavado absorbente de rectisol con metanol (eliminación de gases ácidos).
- **Degradación térmica:** La sinterización de níquel, es un problema especialmente en reactores adiabáticos de lecho fijo, dicha sinterización del catalizador activo conduce a una pérdida de área superficial y, por lo tanto, a una reducción de la actividad del catalizador, por lo que deben evitarse temperaturas superiores a 500 °C.
- **Desgaste:** Pérdida del material catalítico debido a la abrasión, dicho desgaste es un problema conocido en la catálisis heterogénea en lecho fluidizado. Para la metanación en reactores de lecho fijo, el desgaste no es un problema.
- **Trituración:** El aplastamiento de las partículas del catalizador puede ser causado por tensiones térmicas (debido al rápido calentamiento o enfriamiento del catalizador) o por tensiones mecánicas (debido a fluctuaciones de presión en el catalizador), así mismo, las variaciones del caudal de gas de síntesis, pueden conducir a la tensión mecánica del catalizador y al aplastamiento.

### 3.4.3. Soporte y promotor (Rönsch et al., 2016)

El metal activo no es el único que influye en los catalizadores; los soportes, promotores y condiciones de preparación, son importantes para obtener un catalizador que garantice mayor selectividad y actividad. Los soportes comunes para catalizadores de metanación son óxidos metálicos de gran superficie, por ejemplo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alúmina), SiO<sub>2</sub> (sílice) o TiO<sub>2</sub>

(dióxido de titanio). Entre los cuales  $Al_2O_3$ , se utiliza con mayor frecuencia. En general, el metal activo está soportado para agrandar el área superficial del catalizador. Se obtiene una gran área de superficie de un catalizador al soportar pequeñas partículas de metales activos en soportes de gran superficie.

Algunas veces, los promotores se usan para mejorar los catalizadores soportados. El promotor  $MgO$  es capaz de aumentar la resistencia al carbono y la estabilidad térmica de los catalizadores de  $Ni/Al_2O_3$ . Se encuentra que  $La_2O_3$  aumenta la actividad de un catalizador de  $Ni/Al_2O_3$  al aumentar la dispersión de  $Ni$  y la absorción de  $H_2$ .  $V_2O_5$  mejora la actividad, la estabilidad térmica y la resistencia al coque de un catalizador de níquel. Sin embargo, los efectos promocionales no siempre son positivos. El potasio, por ejemplo, puede aumentar la selectividad de los catalizadores de  $Ni$  hacia los hidrocarburos superiores, lo que sin duda es un efecto no deseado para las plantas de producción de metano.

### 3.5. Parámetros característicos de reactor de metanación

Los reactores de lecho empacado utilizados en la metanación, son reactores tubulares que utilizan un catalizador en forma de gránulos, y se encuentran dentro del reactor generando un lecho catalizador homogéneo y fijo (estático), la conversión se basa en la cantidad de catalizador sólido en lugar del volumen del reactor. La metanación llevada a cabo en este tipo de reactor es de fácil operación y tiene la ventaja de tener un control sobre el tiempo de residencia con la viabilidad de poder acortar el ciclo de desarrollo, sin embargo, la principal limitante de la tecnología es la transferencia de masa entre los gases y el catalizador sólido. Se conoce además que la vida promedio de los catalizadores empleados es de 4 años y se requiere un control de temperatura, ya que las altas temperaturas pueden degradar o dañar el catalizador. (Vidal & Fontalvo, 2018)

Para el diseño, operación y optimización de la operación de reactores de metanación se requiere tener en cuenta los siguientes parámetros para sus especificaciones técnicas:

#### - *Potencia térmica y eficiencia energética:*

La potencia térmica para cada combustible está dada por la masa que se requiere o produce en la reacción por su respectivo poder calorífico superior. Así pues, se tiene que:

$$P_{Termica} = m_{H_2} * PCS_{H_2} \quad \text{ec. (1)}$$

$$P_{útil} = m_{CH_4} * PCS_{CH_4} \quad \text{ec. (2)}$$

Donde (Ingeniería, 2016):

$$PCS_{m,H_2} = 131,279 \text{ MJ/Kg}$$

$$PCS_{m,CH_4} = 51,386 \text{ MJ/Kg}$$

La eficiencia energética, entonces está dada por la relación entre la potencia útil y la potencia térmica, lo que permite conocer el desempeño del reactor simulado.

Donde la eficiencia está dada por la ecuación 3.

$$E = \frac{P_u}{P_t} \quad \text{ec. (3)}$$

Donde:

$P_u$  : potencia útil

$P_t$  : potencia térmica

$m_{CH_4}$  : masa de metano

$m_{H_2}$  : masa de hidrogeno

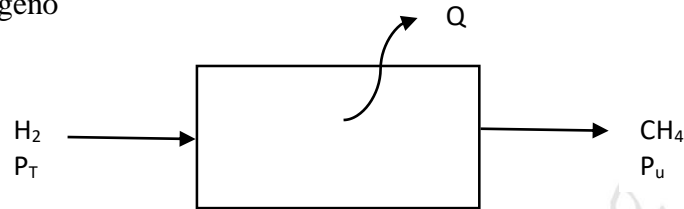


Figura 5. Representación esquemática del flujo energético.

#### - GHSV (gas hourly space velocity)

Para calcular este parámetro, debe tener la velocidad de flujo del gas de alimentación (componentes principales e inertes involucrados), por lo que, GHSV es la relación entre el caudal de gas de la mezcla  $CO_2 + H_2$  en condiciones estándar y el volumen del lecho (solo fase activa, es decir, catalizador)  $GHSV = Q_{(H_2 + CO_2)st} / V_r$ . (Sepehr Sadighi, 2015)

#### - Relación de alimentación.

La reacción de alimentación está dada inicialmente por la relación estequiométrica entre los reactivos de la reacción de hidrogenación a partir de dióxido de carbono, de donde se tiene que al reactor ingresan 4 moles de hidrogeno por cada una de  $CO_2$  ( $H_2/CO_2 = 4$ ).

#### - Caída de presión. (Cuevas García, n.d.)

Para los reactores que operan con gases, los que presentan mayor caída de presión son los PBR (Packed Bed Reactor), ya que estos cuentan con un lecho fijo de material poroso. Para calcular dicha caída de presión, comúnmente se utiliza la ecuación de Ergun, donde se tiene en cuenta la porosidad del catalizador, el diámetro de partícula y la longitud del reactor.

$$\frac{dP}{dz} = \frac{G}{\rho g_c D_p} \left( \frac{1-\varphi}{\varphi^3} \right) \left[ \frac{150(1-\varphi)\mu}{D_p} + 1,75G \right] \quad \text{ec. (4)}$$

Donde:

$P$  : Presión ( $lb/ft^2$ )

$\varphi$ : Porosidad

$\rho$ : Densidad del gas ( $lb/ft^3$ )

$\mu$ : Viscosidad del gas ( $lb/ft^*h$ )

$D_p$ : Diámetro de partícula del catalizador (ft)

$G$ : Velocidad superficial másica ( $lb/ft^2*h$ )

#### - Presión y temperatura

Temperatura y presión son parámetros importantes en una simulación donde se lleva a cabo una reacción, ya que son dados como condiciones de entrada de los reactivos, puesto que un cambio en ellos influye en la cantidad obtenida de producto deseado.

### 3.6. Modelación y simulación.

### 3.6.1. Simulación CFD/ ANSYS Fluent

La Dinámica de Fluidos Computacionales o CFD hace análisis de sistemas que involucran transferencia de masa y calor, flujos de fluidos y fenómenos asociados, tales como reacciones químicas, que serían difíciles modelar numéricamente sin ayuda computacional. (esss, 2016) La Dinámica de Fluidos Computacional puede ser utilizada desde la fase conceptual de un proyecto, ayudando a determinar la viabilidad y la mejor solución en producto, hasta la etapa de producción, permitiendo representar diversos escenarios. (Federico Bacchi & Pablo Giacomipinelli, 2015)

El CFD tuvo origen a partir de la combinación de dos disciplinas: mecánica de fluidos y cálculo numérico, dando paso a la principal ecuación donde la variable de interés está representada por el símbolo  $\varphi$ .

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \rho \varphi dV + \oint \rho \varphi V \cdot dA = \oint \Gamma_{\varphi} \nabla \varphi \cdot dA + \int S_{\varphi} dV \quad \text{ec. (5)}$$

Todas las ecuaciones de conservación resueltas en dinámica de fluidos computacional poseen la forma anterior con cuatro términos: el término de tiempo, el término advectivo, el término difusivo y el termino fuente. Para representar diferentes ecuaciones de conservación se alteran sólo tres componentes de la ecuación: la variable  $\varphi$ , el coeficiente de difusión  $\Gamma$  y la fuente S. (esss, 2016)

Para solucionar la forma algebraica anterior, es necesario resolverla por medio de algún método de discretización, siendo el método de volúmenes finitos el más utilizado en CFD, así se intercambia el dominio continuo por un dominio discreto, donde un conjunto de volúmenes de control es utilizado para representar el dominio original, de esta manera se genera un sistema de ecuaciones que deben ser resueltas numéricamente con apoyo de softwares como ANSYS Fluent.

EL modelo matemático establecido para este estudio fue constituido por un conjunto de cinco ecuaciones diferenciales parciales formadas a partir de la integración de tres submodelos. (Alarcón et al., 2018)

#### *Ecuación de conservación.*

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{V} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i \quad \text{ec. (6)}$$

Donde

- Difusión de flujo de especies ( $\vec{J}_i$ )

$$\vec{J}_i = -\left(\rho D_{i,m} + \frac{u_t}{Sc_t}\right) \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad \text{ec. (7)}$$

Para predecir la conservación en masa de las especies y la transferencia de calor durante el proceso.

- Transporte de especies – tasa neta de producción de especies por reacción química ( $R_i$ )

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} \hat{R}_{i,r} \quad \text{ec. (8)}$$

El modelo de reacción volumétrica se definió para evaluar el consumo y la formación de especies. Además, se nominó un modelo de tasa finita para los flujos de reacción suponiendo de esta manera que la reacción química era el paso limitante.

### **Modelo viscoso**

- Energía cinética de turbulencias

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i k) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu t}{\sigma k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M + S_k \quad \text{ec. (9)}$$

- Tasa de disipación

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu t}{\sigma \varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + \frac{\varepsilon}{k} C_{1\varepsilon} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{3\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + S_\varepsilon \quad \text{ec. (10)}$$

Con la malla generada, se pasa a la configuración física del modelo y las condiciones de contorno. Luego se resuelve el sistema de ecuaciones mostradas a través de un proceso iterativo, hasta la convergencia.

### **3.6.2. Chemkin**

Es el estándar de oro para modelar y simular reacciones químicas complejas en fase gaseosa y en superficie que se utilizan para el desarrollo conceptual de sistemas de combustión en automóviles, camiones, motores a reacción, calderas, equipos de procesamiento químico y de materiales, y aplicaciones de refinado. La amplia gama de modelos cinéticos precisos, rápidos y robustos de Chemkin lo convierten en la herramienta de simulación cinética más fiable. Permite explorar rápidamente el impacto de las variables de diseño en el rendimiento, las emisiones contaminantes y la extinción de llamas utilizando modelos de combustible grandes y precisos para obtener los resultados que se requieren para tomar decisiones clave en el desarrollo de productos. (Direct Industry, n.d.)

Chemkin trabaja con un fichero que contiene las reacciones y las especies químicas del mecanismo y otro fichero que contiene las propiedades termodinámicas de las especies químicas. Dicho mecanismo se resuelve para un modelo físico que representa un problema concreto. Debido a la gran cantidad de reacciones y especies químicas que tiene en cuenta estos modelos, se pueden clasificar en modelos detallados y modelos reducidos, siendo los primeros más exactos, pero de un mayor tiempo computacional. (Marcos llamazares lópez, 2015)

Uno de los mecanismos detallados más usado es GRI-Mech que contiene 325 reacciones y 53 especies, y está diseñado para proporcionar una cinética básica sólida ("GRI-Mech 3.0," n.d.). Junto a este mecanismo de fase gaseosa, se ingresa a Chemkin un mecanismo de reacción de superficie, evaluado mediante la comparación de simulaciones numéricas con datos derivados de experimentos en un reactor con catalizador.

### **3.6.3. Aspen Plus**

Aspen Plus es un software que permite la simulación de procesos químicos de forma sencilla, puede utilizarse para abordar diferentes tecnologías químicas desde modelamiento, simulación, optimización, regresión de datos, especificaciones de diseño, análisis de sensibilidad, manejo

de sólidos, dinámica y control, ahorro de energía, cumplimiento de seguridad y, finalmente, análisis económico de procesos.

Puede ejecutar tareas tan simples como describir las propiedades termodinámicas de una mezcla, o tan complejas como predecir el comportamiento en estado estacionario de una planta. (“Aspen Plus,” n.d.).

Hay 7 modelos de reactores incorporados, RStoic, RYield, REquil, RGibbs, RPlug, RCSTR y RBatch, en el cual Rplug, RCSTR y RBatch son modelos rigurosos; estos modelos pueden incorporar una ley de potencia, una cinética Langmuir-Hinschelwood-Hougen-Watson o una cinética personalizada. Además, todos los modelos de reactores, excepto RPlug y RBatch, pueden tener cualquier cantidad de corrientes de alimentación de material, dichas corrientes se mezclan internamente. (“Reactor Models,” 2013)

- **Langmuir-Hinschelwood-Hougen-Watson:**

Es aquella igualdad que relaciona la **adsorción** que presentan determinadas moléculas cuando se encuentran en una superficie en estado sólido, con las concentraciones, o **presiones de gas** del medio que se sitúa sobre la superficie sólida, todo ello a una temperatura constante.

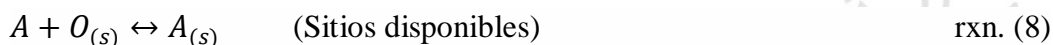
El término adsorción, hace referencia al proceso mediante el cual, distintas moléculas, se encuentran retenidos en la superficie de un determinado material. En el caso del término, **presión gas**, este hace referencia a la presión parcial que posee un gas medido en atmósferas.(Hori, & Sakajiri, n.d.)

La isoterma de adsorción de Langmuir asume que los sitios de adsorción en la superficie son independientes entre sí (adsorción de sitio único), los sitios son equivalentes y la cobertura de la superficie disminuye el número de sitios disponibles solo para adsorción, pero no altera la energía de adsorción y desorción (Turns, 2000). Este mecanismo tiene en cuenta tanto las reacciones elementales donde se muestra el recorrido de la molécula para efectuar la reacción, como la reacción global:

Reacción global



Reacciones elementales



Velocidad de reacción

$$r = \frac{k_f \prod_i [x_i]^{l_i}}{(1 + \sum_i K_i [x_i]^{n_i})^m} \quad \text{ec. (11)}$$

Donde:



$k' = kK$

k constante expresada en términos de Arrhenius

K Constantes de adsorción o desorción

$x_i$  Concentraciones de las especies

- **Ley de potencia:**

Expresión que relaciona las concentraciones de los reactivos y permite calcular la velocidad de reacción. (Cedrón J.; Landa V.; Robles J., 2001)

$$r = k[A]^m[B]^n \quad \text{ec. (12)}$$

k constante expresada en términos de Arrhenius.

m y n ordenes parciales de reacción (parámetros encontrados experimentalmente)

Se profundiza en el uso de los mecanismos de reacción de superficie y ley de potencia en la sección de resultados (5).

#### 4. Metodología

Para el cumplimiento de los objetivos específicos planteados se siguió el procedimiento que se describe a continuación.

##### 4.1. Reconocer los mecanismos de reacción de superficie que representan de forma adecuada la producción de metano sintético en un reactor catalítico de lecho fijo.

Se realizó una consulta bibliográfica de estudios específicos para la reacción de metanación catalítica a partir de  $\text{CO}_2$ , en los cuales se identificaron los avances que ha tenido esta ruta para la obtención de GNS a través del tiempo por medio de diferentes tecnologías desarrolladas, con esto se hizo énfasis en las cinéticas proporcionadas por los autores con las cuales se logró identificar el desarrollo de la reacción con la interacción de los gases reactantes y el catalizador, permitiendo la identificación de los mecanismos de reacción para la síntesis del compuesto de interés y la influencia que tienen los parámetros presión, temperatura y relación de alimentación en el desarrollo de la reacción. Fue preciso establecer softwares en los que se le alimentara información de especies químicas o reacciones, en los cuales se pudiera observar el comportamiento en la formación de metano sintético. Para el caso de las simulaciones en Chemkin, es esencial tener en cuenta las reacciones de superficie donde se encuentren involucradas las especies de la reacción de metanación en el catalizador a usar (níquel), además junto con esta es necesario un mecanismo detallado en fase gaseosa como el GRI-mech. En softwares como Aspen plus y ANSYS fluent se deben tener en cuenta la cinética de las reacciones con el que cada uno trabaja, por lo que es necesario conocer las velocidades de reacción presentes en el mecanismo, así como las condiciones iniciales que se hallaron en los artículos.

##### 4.2. Analizar el comportamiento del sistema de reacción cuando se realizan variaciones en condiciones de operación (presión, temperatura, relación de alimentación $\text{CO}_2/\text{H}_2$ y mecanismo de reacción).

Se realizó una profundización con cada una de las herramientas computacionales propuestas para el análisis numérico de la reacción de metanación (Chemkin, Ansys fluent) y se decidió añadir un nuevo software (Aspen Plus V9), con el fin de determinar los fenómenos físicos y químicos que emplean cada una de estas herramientas en el análisis de sistemas de reacción de un reactor de lecho fijo, ventajas y desventajas potenciales de cada una de ellas, además identificar los datos requeridos en cada herramienta para el desarrollo satisfactorio las simulaciones y el análisis numérico. Conociendo los requerimientos de cada uno de los programas a emplear se organizaron los datos obtenidos por medio del análisis teórico y se definen las dimensiones básicas para el reactor a modelar, el tipo de catalizador a utilizar en el reactor, los rangos de operación y relación de alimentación que satisfacen el buen desarrollo de las reacciones involucradas en el proceso de metanación.

El análisis numérico fue iniciado con réplicas de simulaciones encontradas en la literatura para cada una de las herramientas computacionales propuestas, con el objetivo de comprobar que el modelo cinético fue replicado de manera exitosa y puede proporcionar datos confiables para el objetivo de estudio, posteriormente se realizaron las modificaciones pertinentes para el análisis del comportamiento de la reacción en las condiciones de operación y geometría de reactor propuestas. Considerando que se desea evaluar el efecto de cada uno de los parámetros de reacción, se desarrollan los siguientes procedimientos para cada una de las herramientas computacionales.

- ***Evaluación del efecto de la temperatura:***

Se consideró inicialmente el sistema a presión atmosférica y alimentación de reactivos en condiciones estequiometrias, posteriormente se procede a evaluar el efecto de la temperatura realizando simulaciones que inicien en el límite inferior del rango propuesto (200 °C), realizando aumentos de 50 °C hasta llegar al límite superior (500°C)

- ***Evaluación del efecto de la presión:***

Se consideró inicialmente una temperatura promedio en el rango propuesto y alimentación de reactivos en condiciones estequiometrias, posteriormente se inician las simulaciones en el límite inferior del rango de presión propuesto (1 bar) con incrementos de 5 bar, hasta llegar al límite superior (25 bar).

- ***Evaluación del efecto de la relación de alimentación  $H_2/CO_2$ :***

Basadas en los efectos de presión y temperatura, se eligen pares de las condiciones mencionadas anteriormente, en la cuales la producción haya sido satisfactoria y se realizan incrementos de 1 en la relación de alimentación de reactivos partiendo de una relación de 1 hasta 5.

- ***Evaluación del efecto de la geometría:***

Basados en los efectos de temperatura y presión, para el caso de Aspen, se eligieron condiciones que se consideraron satisfactorias para realizar un cambio en la longitud del reactor y observar el comportamiento del sistema, comenzando en 0,06 m hasta lograr una longitud de 0,6 m para lo que se realizaron incrementos de 0,06 m. En el caso de ANSYS Fluent se realizaron pares de cambio para la relación de longitud - diámetro del reactor (17,12,7,2) y así conocer la velocidad con la que el flujo recorre el reactor.

Considerando los efectos, se realiza un diseño de experimentos para determinar las mejores condiciones de reacción para un sistema Power to Gas para producir metano sintético.

Las evaluaciones de los mecanismos de reacción fueron realizadas por separado en cada una de las herramientas computacionales debido a que la cinética que se especifica para cada software contempla el efecto del catalizador y la interacción de los reactantes con este.

#### **4.3. Identificar cómo se comporta la producción de metano sintético en un reactor catalítico de lecho fijo con análisis de flujo unidimensional (1D) o bidimensional (2D).**

La simulación 1D-CFD puede verse como una extensión del análisis real del proceso de trabajo de un cilindro, analiza el campo de flujo tanto en la admisión de reactivos como en la generación de productos. Este enfoque puede garantizar un cálculo preciso del proceso, de modo que, se puedan proporcionar condiciones iniciales confiables para el análisis real del proceso de trabajo. (Chiodi, 2011)

Teniendo en cuenta lo anterior se hizo uso de la herramienta computacional ANSYS Fluent para realizar una simulación y con esta poder analizar el comportamiento de las variables, entre ellas la geometría del reactor, para la producción de metano.

- ***Variables de entrada:***

GHSV ( $\text{h}^{-1}$ ), parámetros de velocidad de reacción, composición de reactivos, ecuaciones de transporte por cada especie, modelo de turbulencia (k-epsilon), mallado axisimétrico (elementos que conforman el reactor), geometría del reactor.

- ***Variables respuesta:***

Perfil de temperatura, concentración molar de metano.

- ***Variables constantes:***

Temperatura de pared.

#### **4.4. Verificar si los parámetros geométricos teóricos son los adecuados en el proceso de producción de interés.**

Se determinó la conversión de cada uno de los reactivos y su selectividad en la producción del compuesto de interés (metano), y se realizaron los gráficos correspondientes de estas con el fin de analizar el comportamiento de dichos parámetros, además se realizaron figuras basadas en cambios hechos en el diámetro y longitud del reactor para observar las mejores condiciones establecidas a partir de los datos encontradas de temperatura y presión y así analizar el comportamiento de las concentraciones de especies químicas involucradas en la reacción, lo anterior fue realizado para los programas Chemkin y Aspen Plus V9, en cuanto Ansys fluent mediante las ilustraciones obtenidas se detalló el comportamiento de los parámetros anteriormente mencionados.

#### **4.5. Diseño computacional**

Para todas las simulaciones realizadas en cada uno de los softwares utilizados, era necesario especificar como variables de entrada; la temperatura y presión de trabajo, la relación de reactivos y las dimensiones del reactor, además de especificar para ANSYS Fluent el gas hourly space velocity ( $Q_{(H_2 + CO_2) st} / V_r$ ) y para Chemkin los archivos con las reacciones químicas del mecanismo detallado y propiedades termodinámicas de las especies; para así obtener composición de reactivos y productos, perfil de temperatura y presión, para finalmente realizar el análisis de selectividad (S) y conversión (X).

$$S = \frac{N_{\text{producto de interes}}}{N_{\text{entran,reactivo ref}} - N_{\text{salen,reactivo ref}}} \quad \text{ec. (13)}$$

$$X = \frac{N_{\text{entran,reactivo ref}} - N_{\text{salen,reactivo ref}}}{N_{\text{entran,reactivo ref}}} \quad \text{ec. (14)}$$

## 5. Resultados y análisis

### 5.1. Modelos de reacción

La producción de gas natural sintético a partir de  $CO_2$  se ha estudiado por medio de diferentes modelos de mecanismos de reacción, los estudios de esta cinética fueron inicialmente basados en una única reacción de interés ( $CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ ). El desarrollo de la cinética está directamente relacionado con el catalizador, debido a que los modelos representativos están basados en las isothermas de adsorción (mecanismos de superficie) para cada uno de los compuestos que es adsorbido durante la reacción.

A continuación, se muestran algunos resultados correspondientes a estudios cinéticos basados en el mecanismo de reacción de superficie de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) con las cuales se representa la velocidad de reacción, los rangos en los cuales se determinaron y el tipo de tecnología usada.

**Tabla 1.** Cinéticas para la metanación a partir de CO<sub>2</sub>. (Koytsoumpa & Karellas, 2018)

P	T (°C)	Catalizador/ Recator	Alimento	Velocidad de reacción
1 atm	200 – 220	1)80% Ni y NiO on kieselguhr, 2) 0.5% Ru, 3) 0.5% Rodio, 4) 0.5% Cobalto en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , en Reactor diferencial	P <sub>CO2</sub> < 0,02 atm	$r = \frac{1,36 * 10^{12} \exp(-25300/RT) P_{CO2}}{(1 + 1270) P_{CO2}}$ (Lunde & Kester, 1974)
1 atm	204 – 371	Ni-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en un Reactor diferencial e integral	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> ≥ 2- 4.1	$r = k \exp(-E/RT) (P_{CO2}^n P_{H2}^{4n} - \frac{P_{CH4}^n P_{H2O}^{2n}}{(KT)^n})$ (Kai, Takahashi, & Furusaki, 1988)
1 bar	240 – 320	59.4% Ni, 18.2% Si, 5% C, 0.067% S y trazas de hierro y aluminio en un reactor de flujo	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4	$r = \frac{k P_{CO2}^{0,5} P_{H2}^{1/3}}{(1 + K_{H2} P_{H2}^{0,5} + K'_{CO2} P_{CO2}^{1/3} + K''_{CO2} P_{CO2}^{2/3} + K_{H2O} P_{H2O})^2}$ (Dew, White, & Sliepceovich, 1955)
2 – 30 atm	282 – 399	58% Ni soportado en kieselguhr en reactor de flujo	X <sub>CO2</sub> = 5 – 90%	$r = \frac{k P_{CO2} P_{H2}^4}{(1 + K_{H2} P_{H2} + K_{CO2} P_{CO2})^5}$ (Chiang & Hopper, 1983)
7,9 - 18,3 bar	276 – 318	NKM-4A catalizador de níquel	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4	$r = 1,19 * 10^6 \exp(-14600/RT) (P_{CO2}^{0,66} P_{H2}^{0,21})$ (Ibraeva et al., 1991)
1 atm	225 – 270	Ni (100) catalizador de cristal en el reactor de flujo	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 24	$r = \frac{1,46 * 10^9 \exp\left(-\frac{9460}{RT}\right) (P_{CO2} * P_{H2}^{0,5})}{1,18 * 10^{-3} \exp\left(\frac{3710}{T}\right) (P_{CO2} + P_{H2}^{0,5})}$ (Peebles, Goodman, & White, 1983)

Las cinéticas reportadas en la tabla 1 son estudios que fueron desarrollados en reactores diferenciales, este tipo de reactores es usado únicamente para la determinación de modelos de velocidad de reacción debido a que su configuración (dimensiones pequeñas) permite la operación a concentraciones bajas, generando una conversión completa de los reactivos.

Los estudios fueron desarrollados usando diferentes catalizadores los cuales tienen como compuesto activo en mayor proporción al níquel, sin embargo, cada una de las relaciones de velocidad representa un mecanismo diferente de interacción entre la fase gaseosa y el

catalizador. Los modelos son desarrollados basados en la reacción de metanación con la cual se establecen diferentes etapas de reacción, generalmente corresponden a 3 etapas: adsorción, reacción y desorción, en la cual se establece una etapa limitante que gobierna el comportamiento de la reacción (usualmente corresponde a la etapa de reacción) y las especies adsorbidas y desorbidos.

Para determinar la ecuación de velocidad de reacción inicialmente se modelan las reacciones como si tuvieran un comportamiento correspondiente a ley de potencia, para las cuales las velocidades de avance serán nulas en las etapas de adsorción y desorción debido a que se consideran como etapas rápidas por lo cual la constante de reacción tiende a ser grande.

Las velocidades de reacción están en términos de las constantes de reacción las cuales se encuentran generalmente en el numerador y las constantes de adsorción que se encuentran en el denominador. Las constantes son una función de la temperatura y representan la tendencia que tiene la reacción a desplazarse en una dirección determinada (constante de reacción) y la interacción de las fuerzas intermoleculares que existen entre la fase gaseosa y el catalizador (constantes de adsorción). La expresión correspondiente al denominador es conocida como la isoterma de Langmuir la cual representa la cantidad de especies adsorbidas en función de la presión hasta alcanzar el valor límite.

Los estudios cinéticos son generalmente desarrollados en condiciones de operación en las cuales la reacción se da de manera espontánea y son ajustadas con datos experimentales para brindar menor incertidumbre en la representación del desarrollo de la reacción, sin embargo, una de las limitaciones de los modelos presentados es que representan únicamente la etapa de reacción de metanación, por lo que hace que el uso de este tipo de cinéticas de reacción proporcione datos limitados desviados de la realidad de la reacción.

La reacción de metanación a partir de dióxido de carbono es mostrada como un mecanismo de diferentes pasos con reacciones intermedias de velocidades rápidas, sin embargo, durante el desarrollo se dan reacciones secundarias adicionales a las proporcionadas por el mecanismo de reacción de superficie, a continuación, se muestran los modelos cinéticos correspondientes a diferentes autores.

La cinética proporcionada por (Champon et al., 2019) involucra las reacciones de metanación a partir de CO<sub>2</sub> y CO, además de la reacción de RWGS, (reacciones 4, 5 y 6), el estudio fue desarrollado en un rango de temperatura de 623K a 723 K, con catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con porcentaje en peso de metal activo entre 13-17%, a presión atmosférica, el modelo proporcionado funciona para simulación de sistemas isotérmicos.

A continuación, se muestran las velocidades de reacción correspondientes para cada una de las reacciones involucradas.

$$r_{CO_2\ meth} = \frac{k_{CO_2\ meth} K_{H_2} K_{CO_2} P_{H_2} P_{CO_2} \left( 1 - \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^4 P_{CO_2} K_{eq,CO_2\ meth}} \right)}{\left( 1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO} \right)^2}$$

$$Y_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} K_{CO_2} P_{CO_2} \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{CO_2} K_{eq,RWGS}}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO}\right)}$$

$$Y_{CO\ meth} = \frac{k_{CO,meth} K_{H_2} K_{CO} P_{H_2} P_{CO} \left(1 - \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3 P_{CO} K_{eq,COMeth}}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO}\right)^2}$$

Donde:

$k_{CO_2,meth}$ ,  $k_{RWGS}$  y  $k_{CO,meth}$ : constantes de reacción.

$K_{CO_2}$ ,  $K_{H_2}$ ,  $K_{H_2O}$  y  $K_{CO}$ : constantes de adsorción.

$P_{CO_2}$ ,  $P_{H_2}$ ,  $P_{H_2O}$ ,  $P_{CO}$  y  $P_{CH_4}$ : Presiones parciales.

Las constantes de reacción y de adsorción para las velocidades de reacción se encuentran representadas por el modelo de Arrhenius y Van Hoff respectivamente, a continuación, se muestran las expresiones correspondientes.

$$k_i = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \quad \text{ec. (15)}$$

$$K_j = K_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{Rj}}{RT}\right) \quad \text{ec. (16)}$$

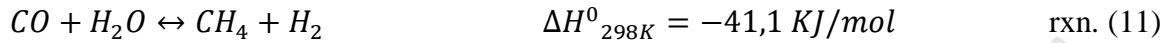
Los valores correspondientes para cada una de las constantes cinéticas y de adsorción se reportan en la tabla 2.

**Tabla 2.** Parámetros correspondientes modelo Champon. (Champon et al., 2019)

<b>Constantes de adsorción</b>				
<b>Compuesto</b>	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
<b>K<sub>0</sub> (1/Pa)</b>	2,39E-08	6,E-06	1,E-05	5,2E-10
<b>Q (KJ/mol)</b>	40,6	14,5	9,72	52
<b>Constantes cinéticas</b>				
<b>Compuesto</b>	CO <sub>2</sub> Meth	RWGS	Cometh	
<b>k<sub>0</sub> (kmol/kg s)</b>	1,9,E+06	29666,7	3716666,7	
<b>Ea (KJ/mol)</b>	110	97,1	97,2	

Otro modelo cinético importante es el proporcionado por Xu y Froment, en la cual representa el desarrollo de la reacción de metanación a partir de monóxido de carbono y la reacción de

agua inversa (reacciones 5 y 6), además de RWGS representada de forma inversa como se muestra en la reacción 11.



Este modelo cinético fue diseñado para rangos de 200 a 450 °C y presiones moderadas a altas con el catalizador  $Ni/MgAl_2O_3$ , a continuación, se presentan las ecuaciones correspondientes al modelo Xu y Froment.

Reacción de metanación CO:

$$\gamma_1 = \frac{\frac{k_1}{P_{H_2}^{2,5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{eq,1}} \right)}{\left( 1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2}$$

Reacción de agua inversa:

$$\gamma_2 = \frac{\frac{k_2}{P_{H_2}} \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO}}{K_{eq,2}} \right)}{\left( 1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2}$$

Reacción de metanación con  $CO_2$ :

$$\gamma_3 = \frac{\frac{k_1}{P_{H_2}^{3,5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO}}{K_{eq,1}} \right)}{\left( 1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2}$$

Donde:

$k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$ : constantes de reacción.

$K_{CO_2}$ ,  $K_{H_2}$ ,  $K_{H_2O}$  y  $K_{CH_4}$ : constantes de adsorción.

$P_{CO_2}$ ,  $P_{H_2}$ ,  $P_{H_2O}$ ,  $P_{CO}$  y  $P_{CH_4}$ : Presiones parciales.



Las constantes de reacción y de adsorción para las velocidades de reacción también se encuentran representadas por el modelo de Arrhenius y Van Hoff respectivamente, en la siguiente tabla se muestran los parámetros correspondientes para cada constante.

**Tabla 3.** Parámetros cinéticos correspondiente para el modelo Xu y Froment.

<b>Constantes de adsorción</b>				
	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
<b>K<sub>0</sub> (1/Pa)</b>	6,65E-09	8,23E-10	6,12E-14	177000
<b>Q (KJ/mol)</b>	38280	70650	82900	-88680
<b>Constantes cinéticas</b>				
	k1	k2	k3	
<b>k<sub>0</sub> (kmol/kg s)</b>	3,711,E+14	0,00543	8,96,E+13	
<b>Ea (KJ/mol)</b>	240,1	67,13	24,39	
<b>Constantes de equilibrio</b>				
	K1	K2	K3	
<b>k<sub>0eq</sub></b>	1,198E+23	0,01767	2,11687E+21	
<b>E/R</b>	26830,0	-4400,0	22430,0	

Los modelos propuestos por Champon y Xu y Froment, representan las velocidades de las etapas más lentas presentes en el mecanismo de reacción global cada una de ellas aporta restricciones de uso debido a que solo proporcionan una aproximación a la realidad, las condiciones de operación son determinantes para el modelo de reacción por lo cual la presión y la temperatura son los factores más influyentes en el modelo cinético de reacción. La reacción se encuentra representada por medio de presiones parciales debido a la fase de reacción y los parámetros cinéticos son dependientes de la temperatura siendo el efecto que más logre desplazar el equilibrio.

La cinética de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson de manera típica por cada reacción tiene una etapa de adsorción y desorción superficial, en las cuales la interacción se lleva a cabo por medio de difusividad másica haciendo que las características del catalizador sean fundamentales para el buen desarrollo del mecanismo de reacción superficial, ya que cuando el diámetro de partícula es muy pequeño a pesar de que exista mayor área superficial de contacto aumenta la caída de presión y tiende a limitar la difusión interna haciendo que disminuya considerablemente la velocidad de reacción. (Fogjer, n.d.)

Los modelos de ley de potencia son más simplificados por lo cual integran únicamente los parámetros referentes al equilibrio químico, a continuación, se muestra el modelo proporcionado por el cual representa la reacción de metanación de dióxido de carbono como dos reacciones independientes como se muestra a continuación.



El modelo de ley de potencia fue obtenido por medio experimentos realizados el catalizador  $15Ni - 10Ce/Al_2O_3$  alimentando en condiciones estequiometrias en un rango de temperatura de 473K a 673K, las ecuaciones de velocidad de reacción que más se ajustan se muestran a continuación. (Alarcón et al., 2018)

$$\gamma_f(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) = 8,38 * 10^7 \exp\left(\frac{-6,20 * 10^7}{RT}\right) \cdot C_{CO_2}^{0,171} \cdot C_{H_2}^{0,683} \quad \text{ec. (17)}$$

$$\gamma_b(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) = 8,78 * 10^{17} \exp\left(\frac{-2,33 * 10^8}{RT}\right) \cdot C_{CO_2}^{-0,829} \cdot C_{H_2}^{-3,316} \quad \text{ec. (18)}$$

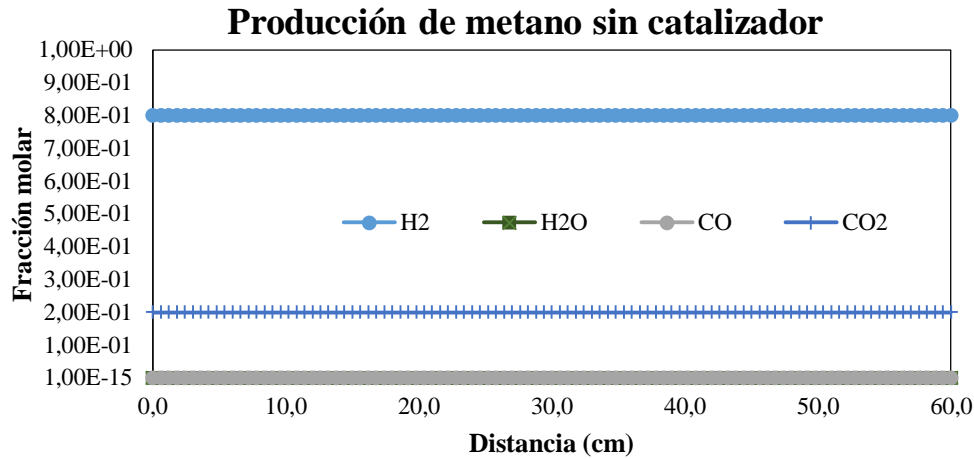
Los mecanismos de reacción muestran dependencia de las concentraciones de los reactivos, los exponentes representan el orden de la reacción, estos valores dependen químicamente del desarrollo de la reacción y de las interacciones presentes, los valores reportados en este modelo representan la reacción en fase heterogénea. (Fogjer, n.d.)

## 5.2. Análisis computacional

### 5.2.1 Chemkin

Sé consideró un reactor PBR (Packed bed reactor; reactor tubular utilizado principalmente en reacciones de fase heterogénea, donde la reacción es en estado gaseoso con un catalizador sólido) (“Reactores de lecho empacado (PBR),” n.d.) con diámetro de 5 cm y longitud de 60 cm (Kirchner, Anolleck, Lösck, & Kureti, 2018), al que ingresa una mezcla de  $H_2$  y  $CO_2$  en relación estequiometrica, empleando dos mecanismos de reacción química; uno de ellos para sistemas catalíticos heterogéneos dado en la superficie de un catalizador de níquel, el otro proporciona una optimización para modelar la cinética química de las reacciones que involucran las especies de metanación (GRI-Mech). (Robert J. Kee, Fran M. Rupley, Ellen Meeks, 2000).

Inicialmente se usa el mecanismo de reacción GRI-Mech y las propiedades termodinámicas correspondientes al modelo en una simulación con las dimensiones descritas anteriormente y la reacción de metanación con dióxido de carbono, en la cual se prueban temperaturas desde 250 a 600°C, presión de 1 a 5 bar y relación de alimentación en las cuales no se obtiene formación del compuesto de interés, como se puede ver en la figura 6, esto se debe a que se inician las modelaciones sin presencia de catalizador.

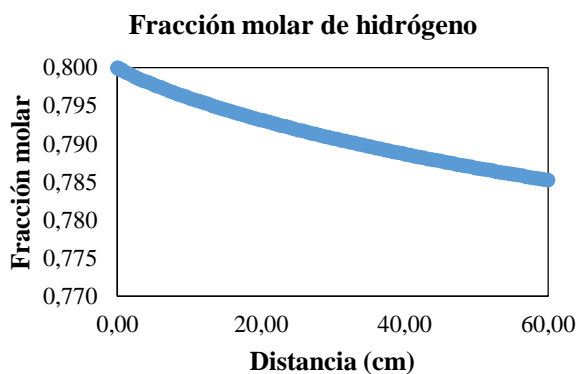


**Figura 6.** Perfil de concentraciones molares para reactor en ausencia de catalizador.

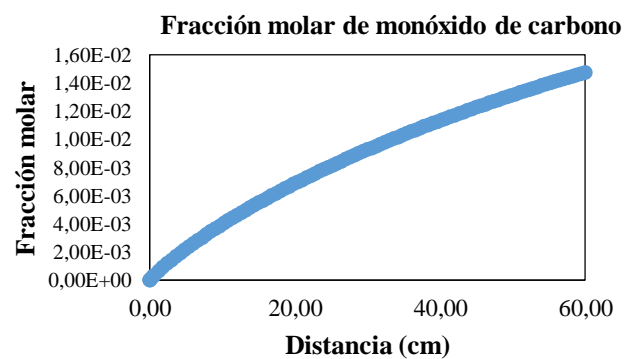
Teniendo en cuenta los resultados reportados en la figura 6, se acopla al mecanismo de reacción de fase gaseosa (GRI-Mech) el mecanismo de reacción de superficie (Reacciones superficiales de oxidación catalítica sobre un catalizador de níquel) (“DETCHEM Detailed Chemistry in CFD | Simulate reacting flows,” n.d.), se ingresan los datos correspondientes al peso de catalizador (5,2 kg) presente en el reactor y su correspondiente área superficial ( $2,15 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) (Kirchner et al., 2018) con los cuales se realizaron simulaciones en los rangos de temperatura y presión mencionados anteriormente.

La producción de metano a temperaturas bajas muestra resultados análogos a la figura 6, la temperatura a la cual se inicia la producción de gas natural es  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por lo cual se continuaron las pruebas hasta  $900^\circ\text{C}$ , esto no es consistente con lo reportado en la literatura debido a que la reacción es favorecida a temperaturas bajas y presiones moderadas, sin embargo, se tomó esta decisión para conocer los efectos que tiene el modelo GRI-Mech acoplado con mecanismo de reacción de superficie para la metanación catalítica en esta herramienta computacional.

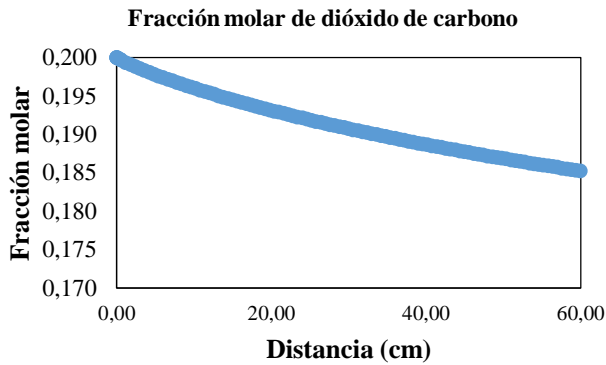
Se realizan simulaciones manteniendo la temperatura en  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  y variando la presión, en las figuras 7 a 10 se representan las variaciones de las fracciones molares de las especies a lo largo del reactor



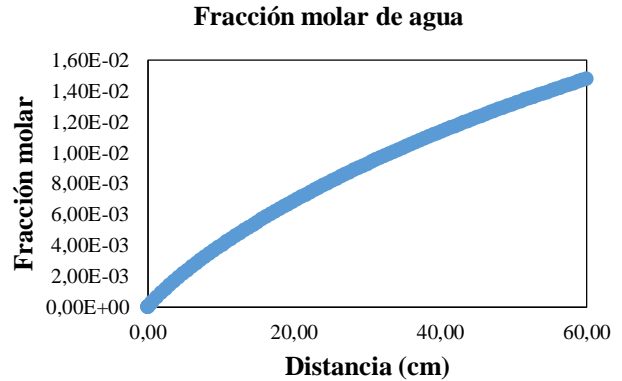
**Figura 7.** Representación perfil de concentración hidrogeno.



**Figura 8.** Representación perfil de concentración monóxido de carbono



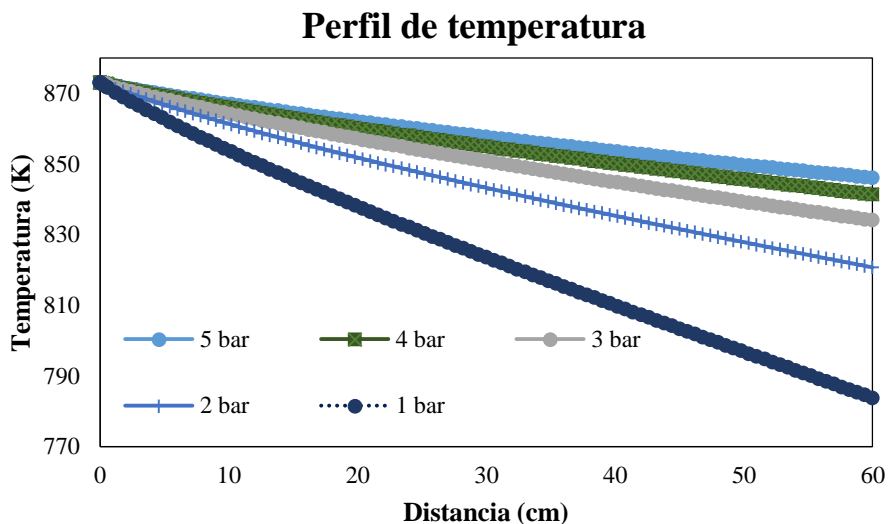
**Figura 9.** Representación perfil de concentración dióxido de carbono.



**Figura 10.** Representación perfil de fracción molar de agua.

El modelo representa de manera adecuada el consumo y la generación de las especies involucradas, sin embargo, no son resultados representativos ya que las fracciones molares correspondientes para cada uno de los compuestos tiene un orden de magnitud pequeña, el mecanismo de reacción GRI-Mech acoplado con un mecanismo reaccionar de superficie tiene un efecto directo cuando se acopla el uso del catalizador.

La figura 11 representa el comportamiento que tiene la temperatura a lo largo del reactor para una especificación inicial correspondiente a 600°C y los efectos representativos de la presión en esta condición.

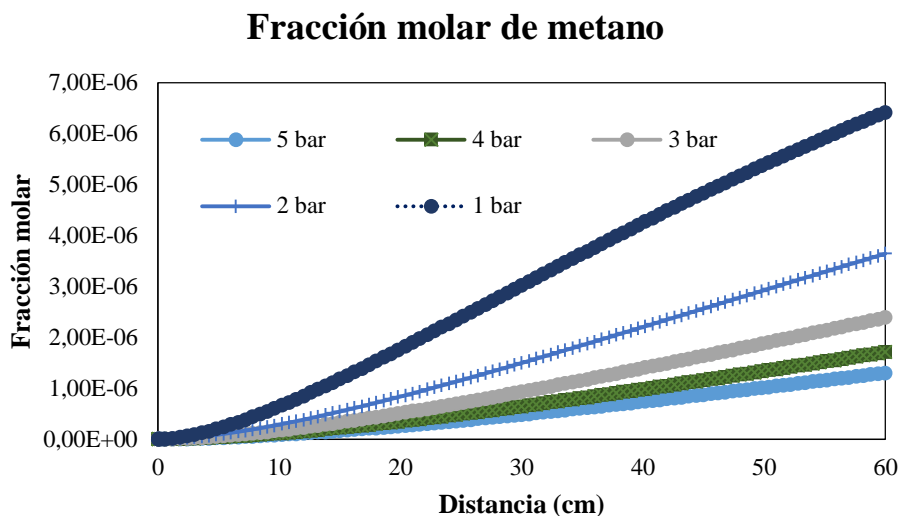


**Figura 11.** Perfil de temperatura realizando variaciones de presión en una simulación con entrada a 600 °C.

El perfil de temperatura resultante corresponde a una reacción endotérmica, lo cual no es consistente con la naturaleza de la reacción de metanación, por lo cual es una razón adicional para reafirmar que el mecanismo de reacción proporcionado en CHEMKIN no representa de manera adecuada la producción de gas natural sintético.

La figura 12 representa el comportamiento de la fracción molar de metano correspondiente a

una temperatura de 600°C y variaciones de presión, en las cuales se puede observar que la presión hace que la producción de metano disminuya considerablemente.



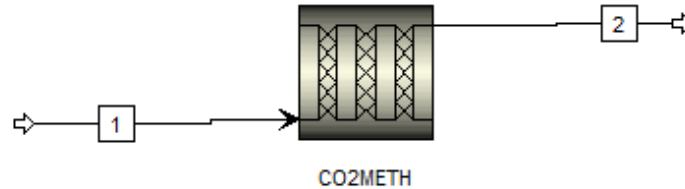
**Figura 12.** Fracción molar de metano con variaciones de presión en una simulación con entrada a 600 °C.

Las simulaciones realizadas por medio de la herramienta computacional CHEMKIN, no generan producción de metano cuando el reactor es modelado únicamente con el mecanismo de reacción en fase gaseosa (GRI-Mech) y las propiedades termodinámicas, (figura 6), cuando se realiza el acople con el mecanismo de superficie y las propiedades del catalizador se inicia la producción de metano a una temperatura que no es consistente con la naturaleza de la reacción debido a que esta es favorecida teóricamente en un rango de temperatura correspondiente a 200 y 450°C, por otro lado el efecto de la presión hace que el equilibrio termodinámico se inhíba debido a que la producción de metano disminuye considerablemente según la representación gráfica ya que teóricamente debería aumentar.

Las razones descritas anteriormente son por las cuales se considera que el mecanismo de reacción GRI-Mech acoplado con la reacción de superficie no representa el comportamiento de la producción de metano sintético, este mecanismo de reacción es usado principalmente para reacciones de combustión en las cuales este presente el metano como combustible, con el paso del tiempo se le han realizado modificaciones para lograr la representación de reacciones de oxidación, la reacción de metanación corresponde a una reacción de hidrogenación en la cual se deben romper los enlaces del dióxido de carbono que es una molécula altamente estable por lo cual se considera que el mecanismo de reacción GRI-Mech no cuenta con las reacciones elementales necesarias para realizar la transición energética en la formación del compuesto de interés. Por otro lado, los mecanismos de reacción de superficie encontrados son representativos para la reacción inversa a la metanación (reformado de metano) por lo cual este mecanismo reaccional de superficie no se encuentra estructurado de manera adecuada para la producción de metano sintético.

## 5.2.2 Aspen Plus V9

Las modelaciones realizadas en Aspen plus están basados en los mecanismos de reacción de superficie propuestos por Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), se usa el modelo del reactor RPlug (reactor de flujo con cinéticas conocidas) el cual brinda una modelación rigurosa con condiciones de entrada especificadas. A continuación, se muestra una representación esquemática del reactor de lecho empacado en el software.



**Figura 13.** Representación reactor de lecho fijo mediante la herramienta Aspen Plus V9.

La cinética a usar en Aspen debe ser especificada en la estructura correspondiente que usa el programa, por lo cual las constantes de adsorción y las constantes que correspondientes a la fuerza motriz de la reacción deben tener la siguiente estructura.

$$\ln K_i = A_i + \frac{B_i}{T} \quad \text{ec. (19)}$$

Considerando la ecuación anterior se hacen ajustes a los parámetros cinéticos de adsorción y desorción del modelo reportado por Champon, complementada con las constantes de equilibrio reportadas por el autor Xu y Froment, sin embargo, los datos obtenidos se muestran en la tabla 4.

**Tabla 4.** Parámetros para constantes de adsorción.

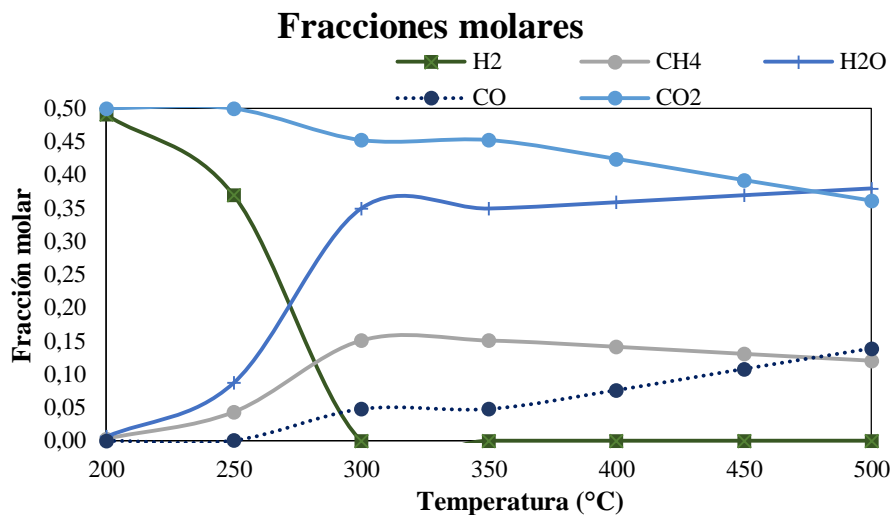
Parámetros de adsorción para Aspen Plus				
cCompuesto	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
A	-17,549	-12,009	-11,445	-21,377
B	4883,33	1744,05	1169,11	6254,51

**Tabla 5.** Parámetros para fuerza motriz para cada una de las reacciones.

Reacción	Combinación	A	B
1	K <sub>H2</sub> *K <sub>CO2</sub>	-32,8	7423,6
	K <sub>H2</sub> *K <sub>CO2</sub> /K <sub>e1</sub>	-86,5	-15006,4
2	K <sub>CO2</sub>	-11,4	1169,1
	K <sub>CO2</sub> /K <sub>e2</sub>	-15,5	-3230,9
3	K <sub>H2</sub> *K <sub>CO</sub>	-38,9	11137,8
	K <sub>H2</sub> *K <sub>CO</sub> /K <sub>e3</sub>	-96,7	-15692,2

Se ingresan al reactor  $0,0012m^3/st$  con una relación de alimentación de reactivos correspondiente a 1 ( $H_2/CO_2$ ), temperatura inicial  $200^\circ C$  y presión 1 bar, debido a que el modelo cinético representa la reacción en condición isotérmica esto se especifica en la información correspondiente al bloque ( $CO_2$  METH) mostrado en la figura 13, las dimensiones del reactor corresponden a 5 cm de diámetro y 60 cm de longitud, además se especifica el cálculo de la caída de presión para el bloque con la ecuación de Ergun y se utiliza una rugosidad de material correspondiente a 0,0045 mm (acero inoxidable) y la carga de catalizador correspondiente a 5,2 kg, posteriormente se realizan aumentos de temperatura en una proporción de  $50^\circ C$  hasta llegar a  $500^\circ C$ .

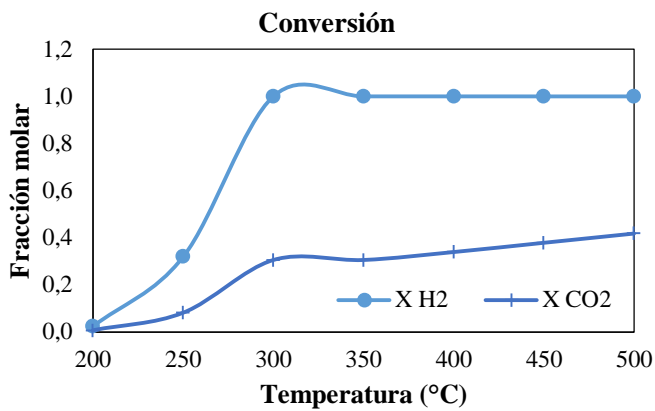
La figura 14 muestra el perfil de comportamiento para las especies que se generan a partir de las reacciones de hidrogenación de  $CO_2$  y  $CO$ , además de la reacción RWGS, con el aumento de temperatura manteniendo la presión y la relación de alimentación constante.



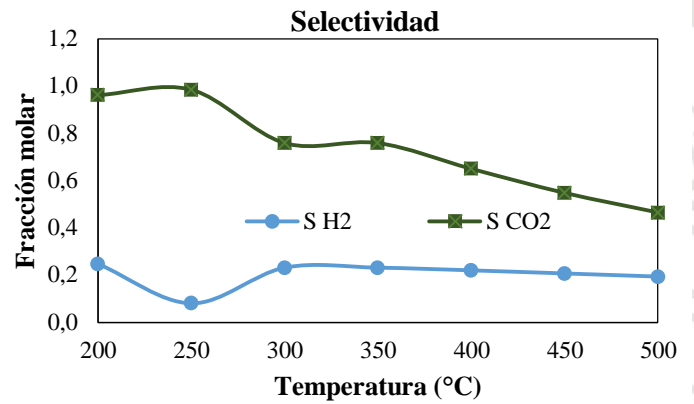
**Figura 14.** Efecto de la temperatura en el perfil de fracciones molares de especies involucradas a relación de alimentación  $H_2/CO_2$  de 1 y presión 1 bar

La figura representa la influencia de la temperatura en la reacción de metanación catalítica, considerando que el mecanismo de reacción considera 3 reacciones diferentes: metanación con dióxido de carbono, metanación con monóxido de carbono y la reacción de agua inversa, se puede ver que cuando la temperatura incrementa lo hace de manera directa hasta alcanzar una temperatura correspondiente a  $350^\circ C$ , a temperaturas mayores a esta manteniendo constante la relación de alimentación y la presión, la producción comienza a disminuir, en este mismo punto la producción de monóxido y agua comienza a incrementar, esto se debe a que son reacciones de equilibrio por lo cual según el principio de Le Chatelier en reacciones exotérmicas el aumento de la temperatura hará que la reacción se inhiba desplazando el equilibrio en el sentido de los reactivos, por lo cual cuando la producción de metano disminuye y la concentración del monóxido aumenta por el mismo principio se favorece el equilibrio para la producción de monóxido en la reacción de agua inversa debido a que su naturaleza es endotérmico.

Las figuras 15 y 16 representan el comportamiento de la conversión y selectividad del monóxido y el hidrogeno, con las mismas condiciones establecidas anteriormente, se evalúa el efecto de la temperatura.



**Figura 15.** Efecto de la temperatura en la conversión de hidrogeno y dióxido de carbono, con relación de alimentación  $H_2/CO_2$  de 1 y presión 1 bar.



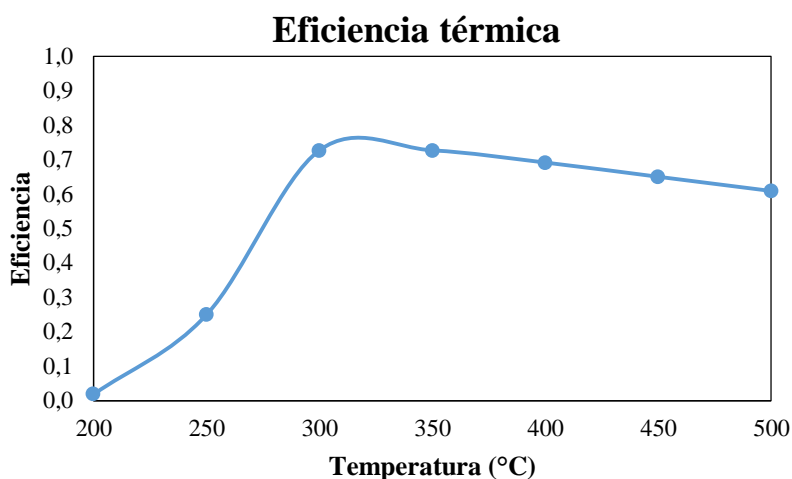
**Figura 16.** Efecto de la temperatura en la selectividad de hidrogeno y dióxido de carbono, con relación de alimentación  $H_2/CO_2$  de 1 y presión 1 bar.

La conversión de hidrogeno manteniendo las condiciones de presión y relación de alimentación constantes e incrementando la temperatura no muestra cambios significativos a partir de 300°C, sin embargo, la selectividad de este compuesto a formar el compuesto de interés disminuye considerablemente, debido a que como se mencionó anteriormente cuando se aumenta la temperatura se favorece la reacción de agua inversa y se inhibe considerablemente la metanación de dióxido de carbono.

El dióxido de carbono presenta un comportamiento similar, sin embargo a las condiciones de presión, temperatura y relación de alimentación la conversión de este compuesto no aumenta considerablemente, a medida que se aumenta la temperatura se favorece la conversión pero no hacia la producción de metano la selectividad de este compuesto con respecto al producto de interés disminuye considerablemente, debido al favorecimiento de la reacción endotérmica presente en el mecanismo de reacción, además que la energía que se debe proporcionar para desplazar el equilibrio en forma directa para la reacción de agua inversa es proporcionado fácilmente por la energía liberada durante la reacción de metanación.

La figura 17 muestra el efecto que tiene la temperatura en la eficiencia térmica del reactor, esta es medida por la potencia proporcionada por el hidrogeno y la potencia útil correspondiente al metano.

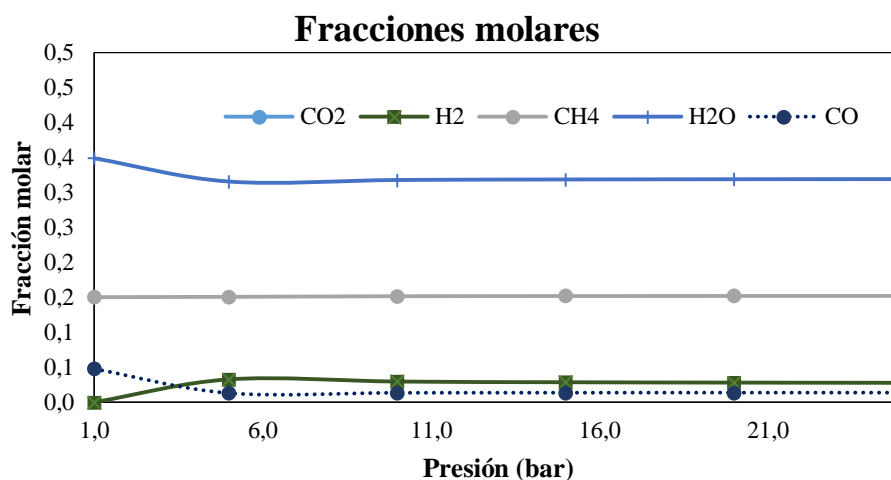




**Figura 17.** Efecto de la temperatura en la eficiencia térmica con relación de alimentación  $H_2/CO_2$  de 1 y presión 1 bar.

La eficiencia térmica está relacionada directamente con el uso de un combustible como el hidrogeno para producir gas natural sintético que también es un combustible de alta energía, considerando la figura 17, cuando la temperatura incrementa la eficiencia térmica tiende a disminuir, debido a que la cantidad de metano producido se encuentra limitado por el equilibrio termodinámico, considerando que la relación de alimentación se mantiene constante y la presión es atmosférica se logra la mayor potencia en la temperatura de 300°C lo cual es consistente con los datos reportados en la literatura debido a que la temperatura reportada se encuentra dentro del rango de viabilidad.

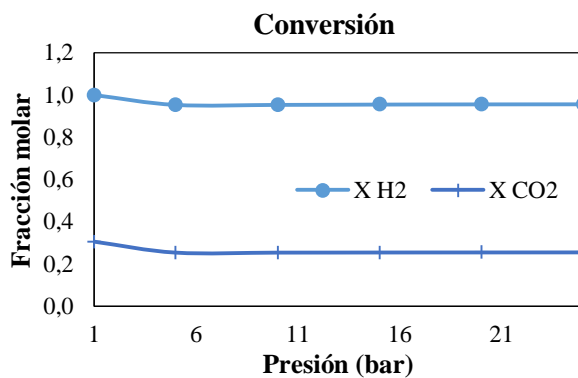
Considerando que la mayor formación de metano se dio en la temperatura de 300°C se considera que en este punto se realizaran las variaciones de presión, con el fin de determinar el comportamiento que esta tiene, se realizan cambios desde 1 a 25 bar, en la siguiente figura 18 reporta el comportamiento que tienen las especies manteniendo una reacción de alimentación  $H_2/CO_2$  de 1 y la temperatura en el límite establecido.



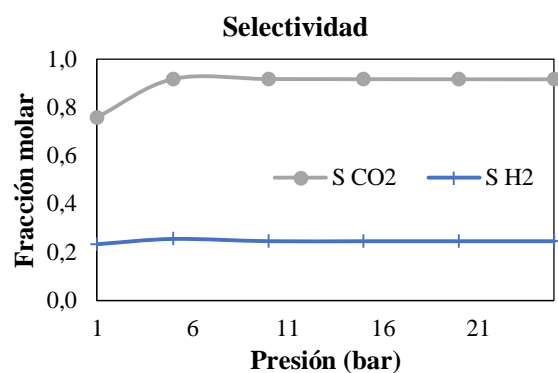
**Figura 18.** Efecto de la presión en el perfil de fracciones molares de especies involucradas con relación de alimentación  $H_2/CO_2$  de 1 y temperatura de 300 °C.

La figura 18 muestra que la presión no tiene una influencia significativa en el comportamiento de la concentración de las especies a partir de un valor de 5 bar, sin embargo, la formación de monóxido de carbono disminuye con este factor, en el punto correspondiente a temperatura de 300°C, presión de 1 bar y relación de alimentación  $H_2/CO_2$  se producía una fracción de monóxido de 0,05 (fracción molar) que cuando se aumenta la presión esta fracción desaparece a partir de una presión de 5 bar y se mantiene constante hasta el punto final del rango. El efecto de la presión no genera variaciones significativas en los perfiles de concentraciones, pero si previene que el equilibrio se desplace para formar monóxido de carbono.

A continuación las figuras 19 y 20 muestran el comportamiento de la conversión y la selectividad de los compuestos alimentados a las condiciones de 300°C, relación de alimentación  $H_2/CO_2$  de 1 con sus respectivas variaciones de presión.



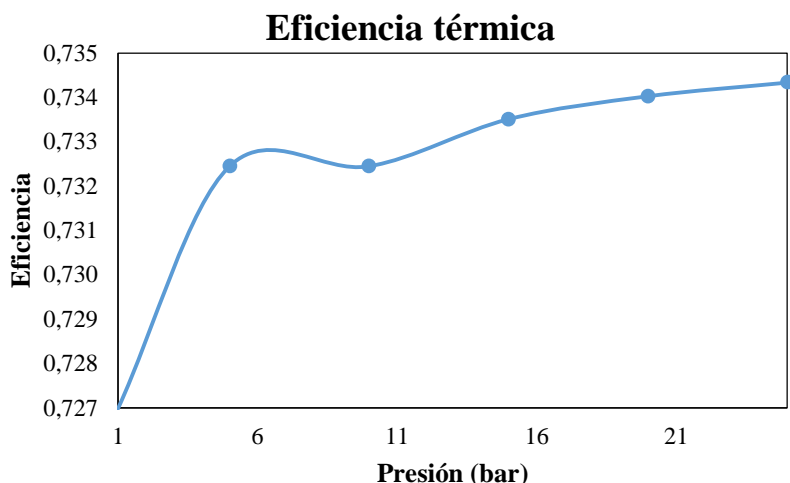
**Figura 19.** Efecto de la presión en la conversión de hidrogeno y dióxido de carbono, con relación de alimentación  $H_2/CO_2$  de 1 y temperatura 300 °C.



**Figura 20.** Efecto de la presión en la selectividad de hidrogeno y dióxido de carbono, con relación de alimentación  $H_2/CO_2$  de 1 y temperatura 300°C.

La conversión y la selectividad para cada uno de los compuestos no tienen cambios significativos, considerando que las condiciones de alimentación se encuentran por debajo de la estequiometricas, la conversión para ambos compuestos disminuyó, pero no de manera significativa y la selectividad del dióxido de carbono aumento significativamente en el rango de 1 a 5 bar, esto se debe a la inhibición de la reacción de agua inversa dando así prioridad a la reacción de metanación.

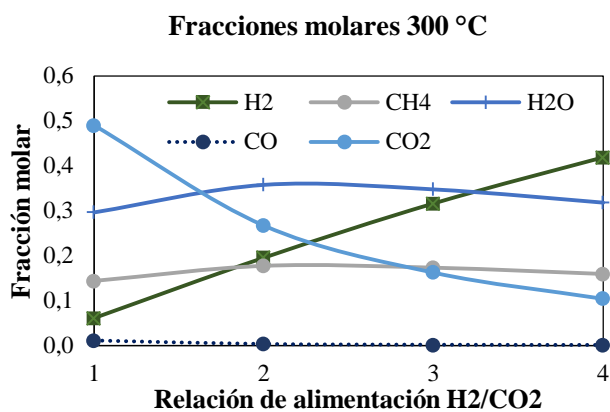
La figura 21 muestra el comportamiento de la eficiencia térmica con la variación de la presión, manteniendo la temperatura y la relación de alimentación constante



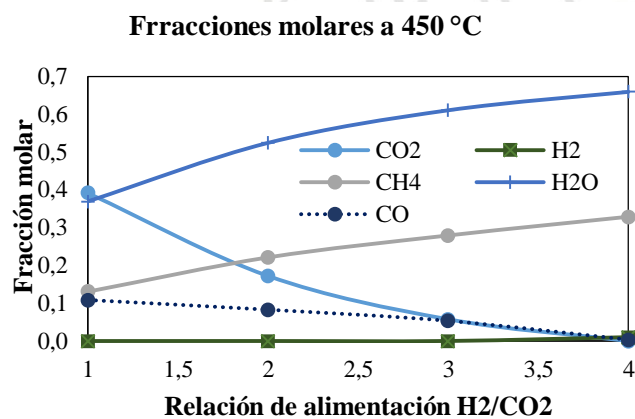
**Figura 21.** Efecto de la presión la eficiencia térmica, con relación de alimentación  $H_2/CO_2$  de 1 y temperatura de  $300^\circ C$ .

La eficiencia térmica aumenta con el aumento de la presión debido a que la producción de metano crece en pequeña proporción al inhibir la reacción de agua inversa, el dióxido de carbono aumenta su selectividad haciendo que el sistema pueda proporcionar mayor cantidad de energía útil para el consumo por medio del metano.

Se evaluará el efecto de la relación de alimentación para dos temperaturas a presión atmosférica debido a que las condiciones no varían significativamente con los aumentos de presión, las condiciones serán  $300^\circ C$  y  $450^\circ C$ , a continuación, se muestran los perfiles de las especies para cada una de las condiciones reportadas



**Figura 22.** Efecto de la relación de alimentación  $H_2/CO_2$  y temperatura  $300^\circ C$



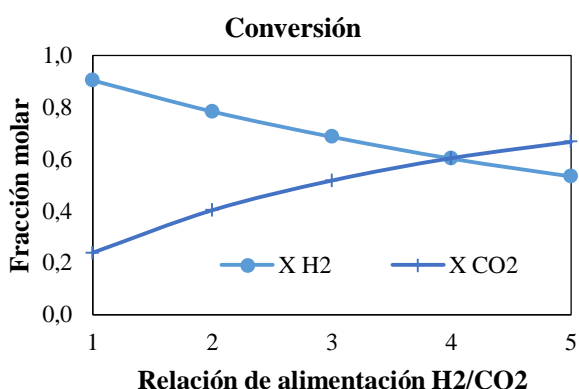
**Figura 23.** Efecto de la relación de alimentación  $H_2/CO_2$  a presión de 1 bar y temperatura de  $450^\circ C$ .

Teniendo en cuenta los resultados anteriores (figuras 22 y 23) para las condiciones de  $300^\circ C$  a presión de 1 bar, cuando se aumenta la relación de alimentación también lo hace significativamente la producción de agua y la fracción de hidrogeno, por lo cual nos indica que no se está consumiendo todo el reactivo; por otro lado, en esta temperatura la producción de

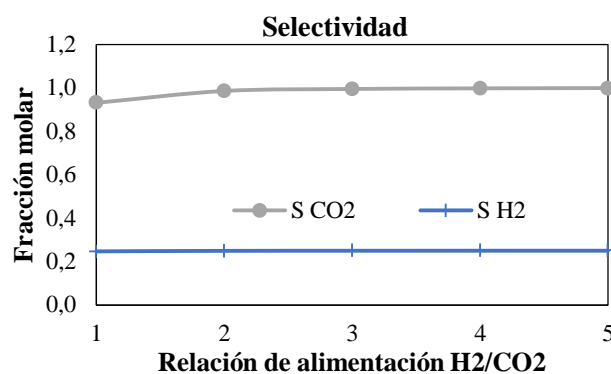
metano permanece estable. A 450°C y presión de un bar se observa que el aumento de la relación de alimentación  $H_2/CO_2$  mejora significativamente la producción de metano y disminuye la tendencia en el sistema a la formación de monóxido de carbono.

La relación de alimentación tiende a mejorar la producción del compuesto de interés debido a que estequiométricamente se requiere más moles de hidrogeno que de dióxido de carbono para producir una mol de metano, por otro lado, el hidrogeno tiene buenas características reactivas, por lo cual se consume rápidamente durante la reacción, además basadas en el principio de Le Chatelier la proporción de los reactivos también tiende a desplazar el equilibrio en dirección favorable con las condiciones de presión y temperatura adecuadas, en ambos casos las condiciones están dentro del rango de operación normal, sin embargo en la temperatura de 300°C los cambios no son muy significativos y la producción de monóxido es reducida.

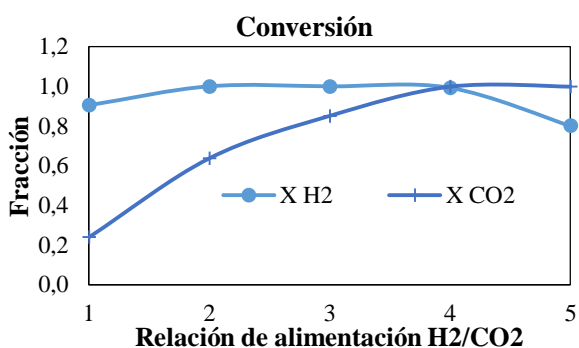
Las figuras 24, 25, 26 y 27 que se presentan a continuación corresponden a la conversión y selectividad de los compuestos base en las temperaturas de 300°C y 450°C a una presión de 1 bar con las respectivas variaciones en la relación de alimentación, manteniendo constante las condiciones catalíticas y geometría del reactor



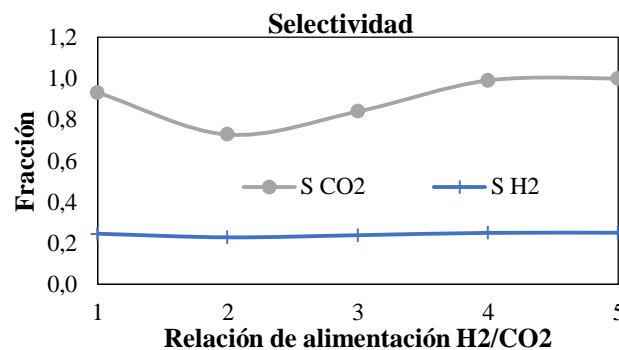
**Figura 24.** Efecto de la relación de alimentación  $H_2/CO_2$  a temperatura de 300°C y presión de 1 bar en la conversión.



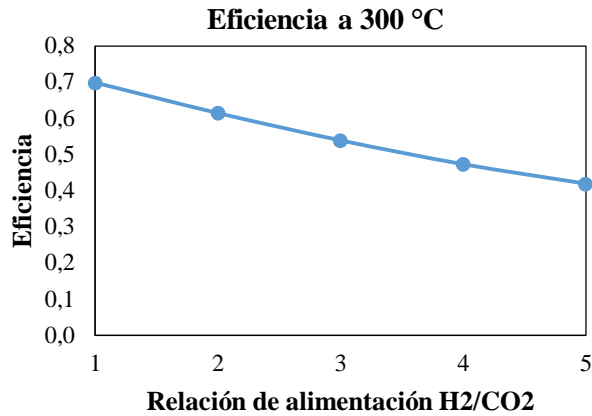
**Figura 26.** Efecto de la relación de alimentación  $H_2/CO_2$  a temperatura de 300°C y presión de 1 bar en la conversión.



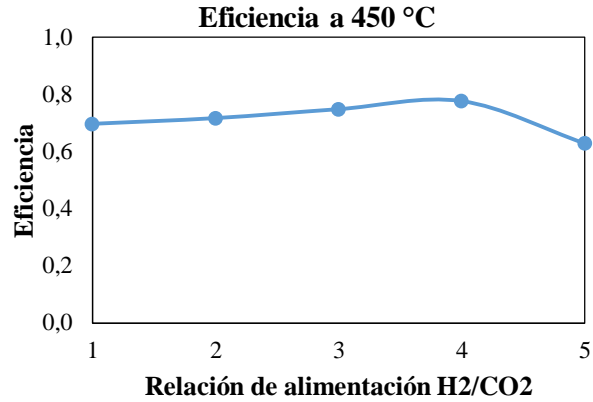
**Figura 25.** Efecto relación de alimentación  $H_2/CO_2$  a temperatura de 450°C y presión de 1 bar en la conversión.



**Figura 27.** Efecto relación de alimentación  $H_2/CO_2$  a temperatura de 450°C y presión de 1 bar en la conversión.



**Figura 27.** Efecto de la relación de alimentación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> a temperatura de 300°C y presión de 1 bar en la eficiencia.



**Figura 28.** Efecto de la relación de alimentación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> a temperatura de 450°C y presión de 1 bar en la eficiencia.

La eficiencia térmica para las condiciones de 300°C y 1 bar (figura 27), disminuye debido a que la producción del gas natural sintético se ve desfavorecida, considerando que el hidrogeno no se convierte totalmente y puede estar haciendo que la reacción avance lentamente, sin embargo, las pruebas realizadas a la temperatura de 300°C con respecto a la relación de alimentación muestran datos atípicos, debido a que la conversión del dióxido de carbono aumenta pero no es proporcional a la producción de metano y tampoco tiende a producirse monóxido de carbono, por lo cual puede que para los rangos empleados de relación de alimentación en estas condiciones el modelo de reacción no se ajuste de manera adecuada. Para las condiciones de 450 °C y 1 bar la reacción de metanación tiene aumentos significativos en la producción de metano, por lo tanto, la potencia útil aumenta haciendo que de manera directa lo haga la eficiencia, siendo en el punto de alimentación estequiometria la mayor eficiencia obtenida.

### 5.2.3 Diseño de experimentos.

Teniendo en cuenta los resultados obtenido con Aspen y manteniendo constante las propiedades catalítica del catalizador y la geometría del reactor, se desarrolla un diseño de experimentos basados en los efectos que tiene cada una de las variables de entrada (presión, temperatura, relación de alimentación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> en las variables de respuesta más relevantes (Fracción de metano, selectividad de hidrogeno y dióxido de carbono con el metano, eficiencia térmica), con el fin de conocer las mejores condiciones para la operación de un reactor de metanación a escala de laboratorio.

Las condiciones para las cuales se desarrolla el diseño de experimentos es 300°C y 450°C, debido a que en este rango es donde se presenta según la evaluación del efecto de la temperatura las mayores proporciones de metano en la fracción de salida, para la presión se usara 1 y 5 bar, considerando que para presiones mayores a 5 bar no genera un efecto significativo en las condiciones de reacción, la relación de alimentación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> muestra efectos significativos en los valores de 3 y 4.

En la siguiente tabla 6 se presentan los experimentos a desarrollar, siendo -1 el valor menor de los escogidos y 1 el valor mayor.

**Tabla 6.** Matriz base para el diseño de experimentos.

Variables			A	B	C
P (bar)	T(°C)	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	P (bar)	T(°C)	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>
-1	-1	-1	1	300	3
1	-1	-1	5	300	3
-1	1	-1	1	450	3
1	1	-1	5	450	3
-1	-1	1	1	300	4
1	-1	1	5	300	4
-1	1	1	1	450	4
1	1	1	5	450	4

La siguiente tabla 7 reporta los datos obtenidos para los experimentos diseñados con las correspondientes variables de respuesta de interés para optimización del proceso.

**Tabla 7.** Resultados de los experimentos realizados con las correspondientes variables de respuesta.

E	T(°C)	P (bar)	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Fracción CH <sub>4</sub>	X H <sub>2</sub>	X CO <sub>2</sub>	SH <sub>2</sub>	SCO <sub>2</sub>	η
1	300,0	1,0	3	0,1733	0,6874	0,5179	0,2496	0,9942	0,54
2	300,0	5,0	3	0,1948	0,7487	0,5638	0,2497	0,9946	0,59
3	450,0	1,0	3	0,2787	0,9999	0,8520	0,2387	0,8402	0,75
4	450,0	5,0	3	0,2808	0,9999	0,8417	0,2398	0,8545	0,75
5	300,0	1,0	4	0,1588	0,6032	0,6045	0,2498	0,7053	0,50
6	300,0	5,0	4	0,1797	0,6614	0,6626	0,2498	0,7243	0,55
7	450,0	1,0	4	0,3280	0,9927	0,9997	0,2494	0,7924	0,83
8	450,0	5,0	4	0,3296	0,9948	0,9998	0,2496	0,7947	0,83

Nota: E significa experimentos.

Considerando que las simulaciones son experimentos computacionales, no se realizan replicas debido a que los resultados serían exactamente los mismos por lo tanto no existe el error entre los datos, esto hace que no sea posible realizar un análisis ANOVA, por lo cual se determinaran los mejores parámetros de reacción considerando los mejores valores para las variables de respuesta que cumplan con los requerimientos establecidos los cuales son:

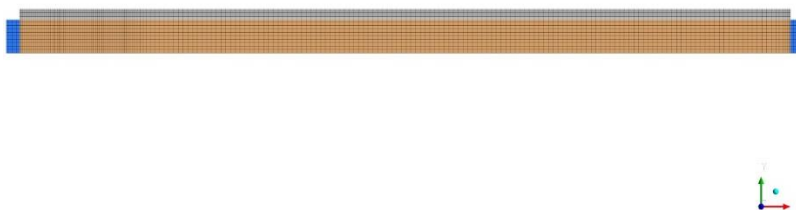
- Alta conversión de reactivos.
- Alta selectividad de reactivos con respecto al producto de interés (metano).
- Alta eficiencia térmica.
- Producción significativa de metano.

- Condiciones acordes a los rangos establecidos en la literatura.

El experimento que cumple con las condiciones establecidas anteriormente es el número 7, debido a que en esta condición se tiene uno de los mayores valores de selectividad del hidrogeno hacia el compuesto de interés y trabaja con la menor presión considerada, se toma este criterio (selectividad) como el más importante debido a que es el compuesto que opera como combustible en la producción de gas natural sintético en consecuencia la eficiencia térmica en este experimento es una de las mayores, finalmente se evalúa la conversión que tienen los compuestos base en los cuales alcanzan la fracción de 0,99.

#### 5.2.4 Análisis dimensional y fluido-dinámico (CFD) ANSYS Fluent

Las modelaciones realizadas en (CFD) ANSYS Fluent están basados en el mecanismo de ley de potencia, ya que no fue posible acoplar el modelo de reacción de superficie, puesto que la simulación siempre mostró errores a pesar que se intentaron varias modificaciones. El mecanismo empleado fue propuesto por Alarcón, Guilera y Andreu; ingresando al software los valores correspondientes a la expresión de cinética tanto de la reacción directa como de la reacción inversa correspondientes a la metanación a partir de CO<sub>2</sub> (ecuación 15 y 16). La simulación está basada en un mallado axisimétrico, estructurado con 7700 elementos que incluye una zona reactiva (donde se encuentra el catalizador, tomado como medio poroso con porosidad de 58%), la pared del reactor (hecha en acero) y dos pequeños volúmenes (no reactivos) a la entrada y salida del reactor, con el fin de conocer el comportamiento de los compuestos en diferentes nodos. (figura 29)



*Figura 29. Mallado axisimétrico*

Se ingresaron ecuaciones de transporte de masa, energía y momentum, se resuelve una ecuación de transporte por cada especie en el mecanismo y se incorpora una especie adicional n<sup>2</sup> (para balancear el error). Se consideró turbulencia y se utilizó el modelo k-epsilon estándar recomendado en el artículo (Alarcón et al., 2018), además se tuvo en cuenta como condición de frontera una velocidad y relación de reactivos constante (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4), asimismo no se considera gradiente de presión a lo largo del reactor.

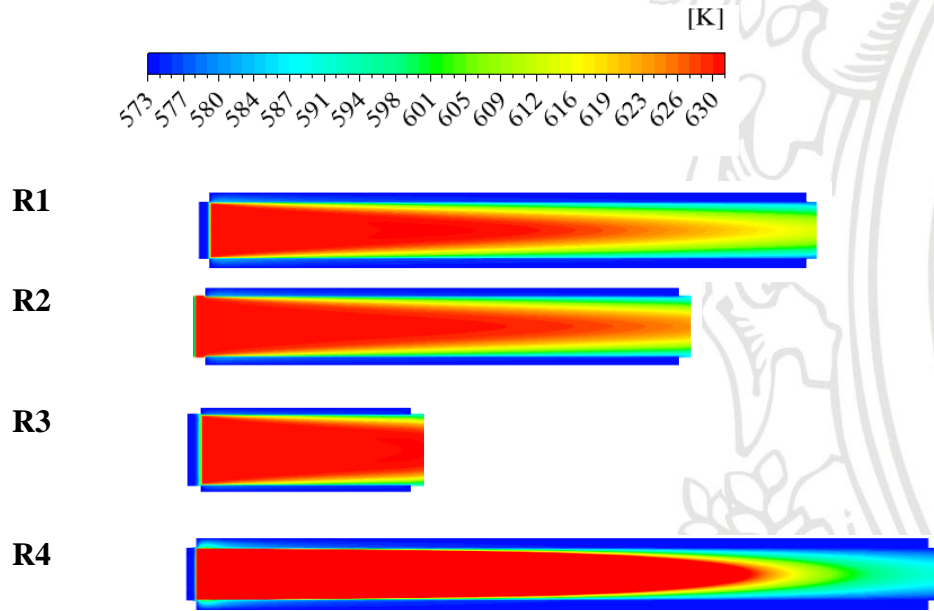
Se realizó también, un cambio en la geometría del reactor manteniendo constante su volumen; de este modo para un GHSV de 3600 h<sup>-1</sup> se tenían 4 diferentes relaciones L/D (Tabla 8), con los que se puede reconocer los cambios en temperatura a lo largo del reactor para cada uno de ellos (Tabla 9) y la concentración de metano (Tabla 10)

**Tabla 8.** Cambios en la geometría y su influencia en la velocidad del fluido.

	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>
<b>V<sub>total</sub> [m<sup>3</sup>]</b>	0,0012			
<b>L [m]</b>	0,6	0,42	0,18	0,76
<b>D [m]</b>	0,05	0,060	0,091	0,045
<b>L/D</b>	12	7	2	17
<b>A [m<sup>2</sup>]</b>	0,0020	0,0028	0,0065	0,0016
<b>Vel [m/s]</b>	0,6000	0,4189	0,1817	0,7568

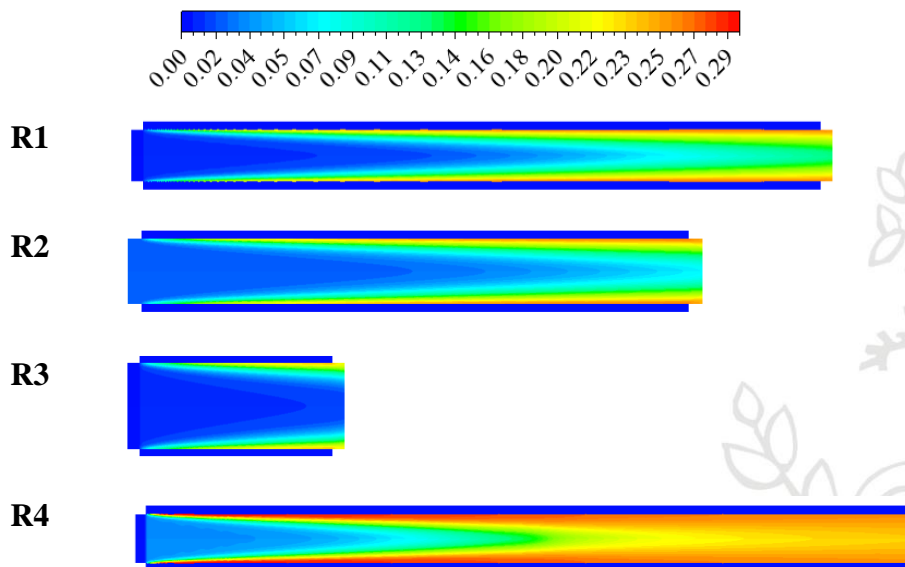
Nota: R significa reactor.

Se realiza la primera prueba a una temperatura de pared correspondiente de 573K en la cual se considera que la temperatura de pared es constante, con una relación de alimentación  $H_2/CO_2$  igual a 4 y presión atmosférica, se realizan inicialmente estas condiciones con el fin de conocer el comportamiento a lo largo del reactor y el posible efecto que esta tiene en la producción de metanación en un modelo CFD.



**Figura 30.** Perfil de temperatura interna a lo largo del reactor  $3600\ h^{-1}$





**Figura 31.** Perfil de concentración molar de metano a lo largo del reactor a GHSV de  $3600\text{ h}^{-1}$

Se conoce, además, para un valor de temperatura máxima en cada uno de los reactores, el mayor valor de metano que se obtiene durante la reacción y su composición en la salida del reactor para cada geometría propuesta.

**Tabla 11.** Máxima temperatura en el reactor y metano obtenido a GHSV de  $3600\text{ h}^{-1}$

	<b>T<sub>máx</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub> máx</b>	<b>CH<sub>4</sub> Out</b>
<b>R1</b>	631,16	0,2633	0,2055
<b>R2</b>	630,13	0,2639	0,1802
<b>R3</b>	631,06	0,2432	0,1181
<b>R4</b>	741,39	0,2935	0,2512

Teniendo en cuenta los resultados reportados en las tablas 9 y 10 en las cuales se encuentran los perfiles de temperatura y la formación de metano, se puede ver que la fracción de metano es máxima en la zona cercana a las paredes del reactor, en donde la temperatura es 616 K, esto se debe a la naturaleza exotérmica de la reacción. Las geometrías propuestas para el desarrollo de la reacción de metanación por medio del modelo de ley de potencia al tener la temperatura de pared constante disminuye la temperatura significativamente cuando la longitud del reactor aumenta (a mayor relación L/D), debido a que se modela como si el reactor tuviera un fluido térmico que mantiene la temperatura en un valor deseado.

Considerando que la reacción de metanación es favorable a temperaturas bajas, se considera como fuera de lo normal que en el reactor 4 al disminuir la temperatura, el equilibrio se desplace hacia los reactivos ya que aun en la condición de 605 K la reacción de metanación es favorable, esto es causado por las limitaciones del modelo, a pesar que se encuentra en su

rango de buena representación, esta no contempla las interacciones con el catalizador y las especies adsorbidas.

Se realiza un cambio en la velocidad espacial por hora de gas (GHSV de 2000 h<sup>-1</sup>) para observar la variabilidad que provocan dichos cambios (tabla 12).

**Tabla 12.** Velocidad en un cambio de GHSV.

	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>
<b>V<sub>total</sub> [m<sup>3</sup>]</b>	0,0012			
<b>L [m]</b>	0,6	0,42	0,18	0,76
<b>D [m]</b>	0,05	0,060	0,091	0,045
<b>L/D</b>	12	7	2	17
<b>Q [m<sup>3</sup>/s]</b>	0,0007			
<b>Vel [m/s]</b>	0,3333	0,2327	0,1010	0,4205

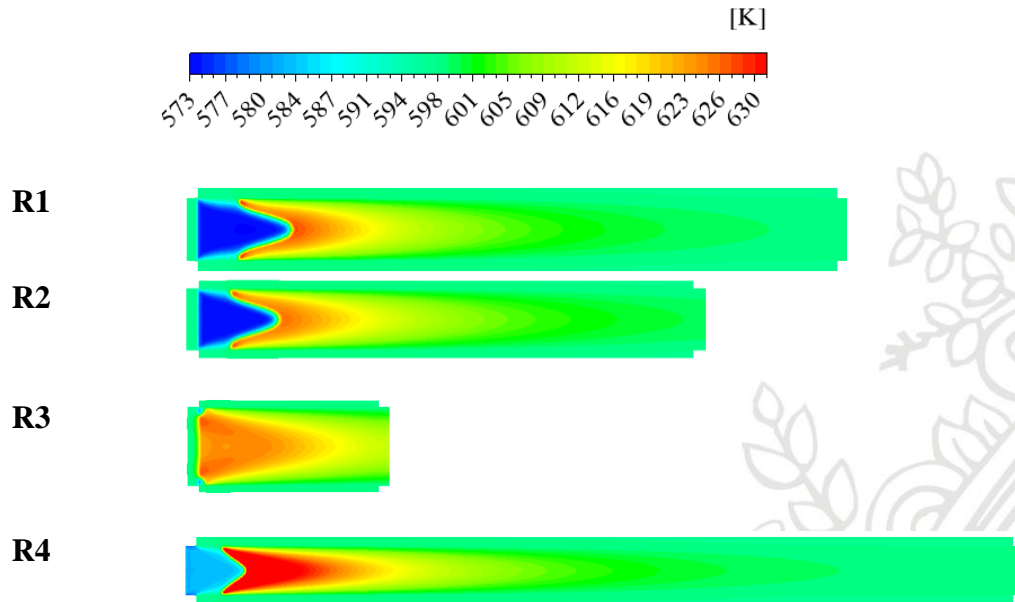
Se observa que, al disminuir la velocidad espacial por hora de gas, la velocidad del proceso lo hace de manera proporcional, lo que se traduce en un mayor tiempo de residencia y por lo tanto existe una interacción mayor entre la fase gaseosa y el catalizador obteniéndose mayor cantidad de metano producido como lo muestra la tabla 13 al compararla con la tabla 8.

**Tabla 13.** Máxima temperatura en el reactor y metano obtenido a GSHV de 2000 h<sup>-1</sup>

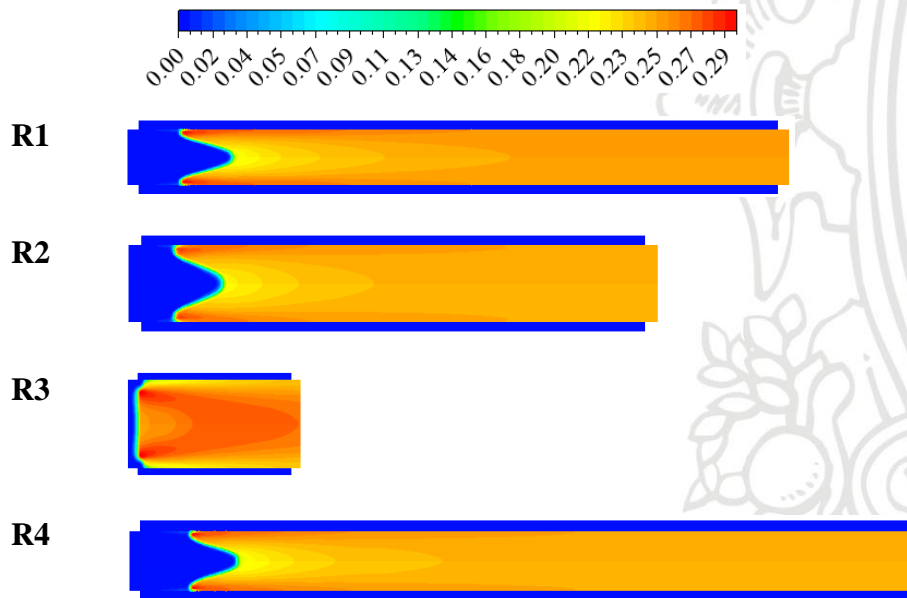
	<b>T<sub>máx</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub> máx</b>	<b>CH<sub>4</sub> Out</b>
<b>R1</b>	631,29	0,2647	0,2347
<b>R2</b>	631,19	0,2657	0,2185
<b>R3</b>	631,18	0,2595	0,1487
<b>R4</b>	742	0,2939	0,2518

Se decide simular otra cinética hallada en la literatura, propuesta por Hanaâ Er-rbib, Chakib, Bouallou (Er-rbib & Bouallou, 2013) y de esta forma comparar diferentes mecanismos de ley de potencia obtenidos experimentalmente, en este caso se llevará a cabo en análisis dimensional con las condiciones encontradas como las mejores para la reacción de metanación (450°C, 1 bar y  $H_2/CO_2 = 4$ ).

Alcanzando de esta forma un nuevo perfil de temperatura y concentración molar a lo largo del reactor, como se muestra en la Tabla 14



**Figura 32.** Perfil de temperatura interna a lo largo del reactor (mecanismo 2)



**Figura 33.** Perfil de concentración molar de metano a lo largo del reactor (Mecanismo 2)

Para este modelo propuesto por Hanaâ Er-rbib, Chakib, Bouallou se usa un mecanismo de reacción que se encuentra reportado para un reactor de lecho fluidizado (Er-rbib & Bouallou, 2013), por lo cual puede existir variaciones en la representación de los parámetros. En la figura 32, se observa el perfil de temperatura que es consistente con la aparición de la especie de interés en los respectivos reactores, por lo cual se considera que el modelo representa de manera adecuada la reacción de metanación en un lecho empacado.

Se percibe para el mecanismo 2 (figura 31) que la temperatura en el reactor disminuye más rápido en comparación con el mecanismo 1 (figura 29), esto puede deberse a que la reacción que se estudia en el primer mecanismo de reacción corresponde únicamente a la metanación de dióxido de carbono, mientras que el mecanismo 2 es una representación de la reacción de agua inversa y la metanación de monóxido de carbono, en la cual la energía proporcionada en el sistema es consumida por medio de la reacción endotérmica (reacción de agua inversa) en la cual se consume el dióxido de carbono e hidrogeno para producir monóxido y transformarlo finalmente en metano, como es un proceso rápido la temperatura se ve altamente regulada.

Considerando las variaciones propuestas en las relaciones L/D y GHSV, manteniendo constante el volumen de reacción, se encuentra que para diámetros menores la producción de metano incrementa de manera proporcional debido a que existe mayor tiempo de residencia. Se encuentra que la mayor proporción de metano se genera en el mecanismo 2 (figura 32), esto se da posiblemente por la cinética utilizada y generalmente esta reacción se da rápidamente debido a su naturaleza espontánea según la energía libre de Gibbs, por lo cual la reacción se da al inicio de la configuración, además, la producción se desplaza hacia las demás reacciones presente en los mecanismos.

Las dimensiones recomendadas para un reactor de metanación catalítica corresponden a una relación L/D de 12, debido a que representa de manera adecuada el perfil de concentración y temperatura a lo largo del reactor, es consistente con la cinética reportada por medio de Aspen Plus y asegura que la fase gaseosa realice el contacto en el tiempo suficiente para obtener la mayor proporción de metano sintético, esta relación fue reportada por

## 6. Conclusiones

Luego de realizar simulaciones en tres softwares diferentes (Chemkin, Aspen plus y ANSYS fluent), para los que se buscaron mecanismos de superficie para la producción de metano a partir de hidrogeno y dióxido de carbono en un catalizador de níquel, en los que se realizaron cambios en parámetros como temperatura y presión (Aspen plus), relación L/D y GHSV (ANSYS fluent), se puede concluir:

- Los mecanismos de reacción de superficie basados en análisis experimentales como el propuesto por Champon, representan de manera adecuada la cinética de reacción para la metanación catalítica, debido a que al realizar las variaciones de las condiciones de operación son consistentes con el comportamiento reportado en la literatura.
- El mecanismo de fase GRI-Mech no representa de manera adecuada la reacción de hidrogenación del dióxido de carbono para obtener gas natural sintético, debido a que este mecanismo de reacción fue diseñado para representar reacciones de combustión en donde el metano es el combustible por defecto.
- El modelo basado en ley de potencia presenta limitaciones para representar el desarrollo de la reacción de metanación ya que esta se da en fase heterogénea, no

tiene en cuenta las interacciones con el catalizador y los compuestos que se encuentran en la fase gaseosa.

- Se corrobora mediante simulación en Aspen Plus y ANSYS-fluent que la producción de metano por medio de la ruta catalítica es favorecida a condiciones de temperaturas bajas, presiones moderadas y relaciones de alimentación de reactivos estequiométricas
- La presión es uno de los factores que favorece el equilibrio, sin embargo, no genera un desplazamiento del equilibrio en grandes magnitudes.
- El factor que más influye en la producción de metano sintético es la relación de alimentación de los reactivos, según los resultados obtenidos al aumentar este parámetro la selectividad del hidrogeno para la producción de metano incrementa.
- Parar asegurar un sistema eficiente térmicamente es necesario tener en cuenta bajas temperaturas, altas presiones y alta relación entre reactivos, donde la relación estequiométrica presenta un mejor desempeño de este factor.
- El parámetro GHSV influye de manera directa en la formación del compuesto de interés ya que su cambio incide en la velocidad del fluido y el tiempo de residencia que este pasa en el reactor, se recomienda trabajar a valores de este parámetro menores a 3600 para incrementar el contacto con el catalizador.
- Las dimensiones del reactor afectan directamente la producción de metano, se recomienda trabajar con dimensiones L/D mayores a 12 ya que se puede tener más control sobre la reacción.
- El parámetro geométrico que tiene mayor influencia en la producción de metano es el diámetro, ya que cuando este disminuye la concentración de metano producido tiende a incrementar debido a que la temperatura no tiene grandes cambios.
- Se concluye que, de acuerdo a las bases teóricas las condiciones óptimas para la reacción de metanación en un reactor de lecho empacado se ve favorecida a bajas presiones (1 bar), una temperatura promedio de 450 °C, relación estequiométrica de los reactivos y un GHSV de 2000 h<sup>-1</sup>, obteniendo eficiencias entre 60 y 80%

## Referencias

- 1) Alarcón, A., Guilera, J., & Andreu, T. (2018). CO<sub>2</sub> conversion to synthetic natural gas: Reactor design over Ni–Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, *140*, 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.10.017>
- 2) Aspen Plus. (n.d.). Retrieved October 11, 2019, from <https://www.utadeo.edu.co/es/continuada/educacion-continua/53376/aspen-plus>
- 3) Bailera, M., Lisbona, P., Romeo, L. M., & Espatolero, S. (2017). Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO<sub>2</sub>. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *69*(January 2016), 292–312. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.130>
- 4) Benzinger, W., Daymo, E., Hettel, M., Maier, L., Antinori, C., Pfeifer, P., & Deutschmann, O. (2019). Reverse water gas shift ( RWGS ) over Ni – Spatially-resolved measurements and simulations. *Chemical Engineering Journal*,

- 362(December 2018), 430–441. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.038>
- 5) Cedrón J.; Landa V.; Robles J. (2001). Velocidad y orden de reacción | Química general. Retrieved October 13, 2019, from <http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/contenido/24-ley-de-velocidad-y-orden-de-reaccion.html>
  - 6) Centro Virtual de Negocios S.A.S. (2018). Extracción de minerales, panorama Colombia 2018. Retrieved October 5, 2019, from <https://www.cvn.com.co/extraccion-de-minerales/>
  - 7) Champon, I., Bengaouer, A., Chaise, A., Thomas, S., & Roger, A. C. (2019). Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 34(March), 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.030>
  - 8) Chiang, J. H., & Hopper, J. R. (1983). Kinetics of the Hydrogenation of Carbon Dioxide over Supported Nickel. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 22(2), 225–228. <https://doi.org/10.1021/i300010a011>
  - 9) Contrato, C. R. U. C. (2018). *Níquel*.
  - 10) Cuevas García, R. (n.d.). *Ingeniería de reactores* .
  - 11) DETCHEM Detailed Chemistry in CFD | Simulate reacting flows. (n.d.). Retrieved October 23, 2019, from <https://www.detchem.com/mechanisms>
  - 12) Dew, J. N., White, R. R., & Slipevich, C. M. (1955). Hydrogenation of Carbon Dioxide on Nickel-Kieselguhr Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry*, 47(1), 140–146. <https://doi.org/10.1021/ie50541a044>
  - 13) Direct Industry. (n.d.). Software de simulación / de modelización / químico - ANSYS Chemkin-Pro - ANSYS. Retrieved October 7, 2019, from <https://www.directindustry.es/prod/ansys/product-9123-1815264.html>
  - 14) Er-rbib, H., & Bouallou, C. (2013). Modelling and simulation of methanation catalytic reactor for renewable electricity storage. *Chemical Engineering Transactions*, 35, 541–546. <https://doi.org/10.3303/CET1335090>
  - 15) esss. (2016). Dinámica de Fluidos Computacional: ¿que es? - ESSS. Retrieved October 7, 2019, from <https://www.esss.co/es/blog/dinamica-de-fluidos-computacional-que-es/>
  - 16) Federico Bacchi, A. S., & Pablo Giacopinelli. (2015). *Introducción a CFD*. Retrieved from <https://losbuhosde-aero.files.wordpress.com/2014/10/introduccion-a-mecanica-de-fluidos-computacional1.pdf>
  - 17) Fogger, H. S. (n.d.). *de las* (4th ed.). Mighigan.
  - 18) GRI-Mech 3.0. (n.d.). Retrieved October 8, 2019, from <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>
  - 19) Guerra, L., Rossi, S., Rodrigues, J., Gomes, J., Puna, J., & Santos, M. T. (2018). Methane production by a combined Sabatier reaction/water electrolysis process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 671–676. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.066>
  - 20) Guilera, J., Ramon Morante, J., & Andreu, T. (2018). Economic viability of SNG production from power and CO<sub>2</sub>. *Energy Conversion and Management*, 162(November 2017), 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.037>
  - 21) Guti, F. (2018). ScienceDirect Power-to-SNG technologies by hydrogenation of CO<sub>2</sub> and biomass resources : A comparative chemical engineering process analysis n. *International Journey of Hydrogen Energy*, 4, 12544–12553.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.168>
- 22) Ibraeva, Z. A., Nekrasov, N. V., Gudkov, B. S., Yakerson, V. I., Beisembaeva, Z. T., Golosman, E. Z., & Kiperman, S. L. (1991). Kinetics of methanation of carbon dioxide on a nickel catalyst. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 26(5), 584–588. <https://doi.org/10.1007/BF00531916>
  - 23) Ingeniería, F. D. E. (2016). *Medellín, Diciembre de 2016*. 1–59.
  - 24) 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. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450660226>
  - 25) Kirchner, J., Anolleck, J. K., Lösch, H., & Kureti, S. (2018). Methanation of CO<sub>2</sub> on iron based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 223, 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.025>
  - 26) Koysoumpa, E. I., & Karellas, S. (2018). Equilibrium and kinetic aspects for catalytic methanation focusing on CO<sub>2</sub> derived Substitute Natural Gas (SNG). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94(June), 536–550. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.051>
  - 27) Lee, B., Lee, H., Kang, S., & Lim, H. (2019). Stochastic techno-economic analysis of power-to-gas technology for synthetic natural gas production based on renewable H<sub>2</sub> cost and CO<sub>2</sub> tax credit. *Journal of Energy Storage*, 24(June), 100791. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100791>
  - 28) Lunde, P. J., & Kester, F. L. (1974). Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 13(1), 27–33. <https://doi.org/10.1021/i260049a005>
  - 29) MARCOS LLAMAZARES LÓPEZ. (2015). ANÁLISIS Y VALIDACIÓN DE VARIOS MECANISMOS DE CINÉTICA QUÍMICA POR COMPARACIÓN CON DATOS EXPERIMENTALES DE UN MOTOR 2T DE AUTOMOCIÓN Y PROPUESTA DE UN NUEVO COMBUSTIBLE DE SUSTITUCIÓN PARA LA GASOLINA DE 98 OCTANOS. Retrieved from [https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/68712/DNI\\_TFG\\_14677905373299217136120898199740.pdf?sequence=3](https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/68712/DNI_TFG_14677905373299217136120898199740.pdf?sequence=3)
  - 30) Martín, M. B., Miguel, L., & Giménez, R. (2014). *Almacenamiento híbrido de energía y CO<sub>2</sub>: Análisis económico y medioambiental de un sistema Power to Gas de metanización catalítica Almacenamiento híbrido de energía y CO<sub>2</sub>: Análisis económico y medioambiental de un sistema Power to Gas de metanización*.
  - 31) Mazza, A., Bompard, E., & Chicco, G. (2018). Applications of power to gas technologies in emerging electrical systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92(May), 794–806. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.072>
  - 32) Peebles, D. E., Goodman, D. W., & White, J. M. (1983). Methanation of carbon dioxide on Ni(100) and the effects of surface modifiers. *Journal of Physical Chemistry*, 87(22), 4378–4387.
  - 33) Reactor Models. (2013). Retrieved October 11, 2019, from [http://www.umich.edu/~elements/course/lectures/eight/aspenv10.2/02\\_reactor\\_models.htm](http://www.umich.edu/~elements/course/lectures/eight/aspenv10.2/02_reactor_models.htm)
  - 34) Reactores de lecho empacado (PBR). (n.d.). Retrieved October 21, 2019, from <http://www.umich.edu/~elements/5e/asyLearn/bits/pbr/index.htm>
  - 35) Robert J. Kee, Fran M. Rupley, Ellen Meeks, and J. A. M. (2000). *CHEMKIN A*

*SOFTWARE PACKAGE FOR THE ANALYSIS OF GAS-PHASE CHEMICAL AND PLASMA KINETICS.* Retrieved from

<https://www3.nd.edu/~powers/ame.60636/chemkin2000.pdf>

- 36) Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., ... Bajohr, S. (2016). Review on methanation - From fundamentals to current projects. *Fuel*, 166, 276–296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>
- 37) Sepehr Sadighi. (2015). How to calculate the GHSV (in h-1) ? Retrieved October 14, 2019, from [https://www.researchgate.net/post/How\\_to\\_calculate\\_the\\_GHSV\\_in\\_h-1\\_of\\_a\\_reaction\\_involving\\_carbon\\_and\\_nitric\\_oxide\\_NO](https://www.researchgate.net/post/How_to_calculate_the_GHSV_in_h-1_of_a_reaction_involving_carbon_and_nitric_oxide_NO)
- 38) Song, C. (2006). Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, 115(1–4), 2–32. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.029>
- 39) Turns, S. R. (2000). An introduction to combustion: concepts and applications. In *System* (Vol. 499). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.121>
- 40) Vidal, E., & Fontalvo, C. (2018). Alternativa para la generación de gas natural sintético a partir de una fuente de energía renovable mediante tecnología “Power to Gas” en Colombia. *Revista Fuentes El Reventón Energético*, 16(1), 71–79. <https://doi.org/10.18273/revfue.v16n1-2018006>
- 41) Wilman, F., Cruz, R., & Rojas, I. F. (n.d.). *El Niquel en Colomiba*.
- 42) Windows, M., Corporation, M., Hori, K., & Sakajiri, A. (n.d.). *No Title 阪大生のためのアカデミック・ライティング入門*.
- 43) Younas, M., Kong, L. L., Bashir, M. J. K., Nadeem, H., Shehzad, A., & Sethupathi, S. (2016). *Recent Advancements , Fundamental Challenges , and Opportunities in Catalytic Methanation of CO<sub>2</sub>*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01723>