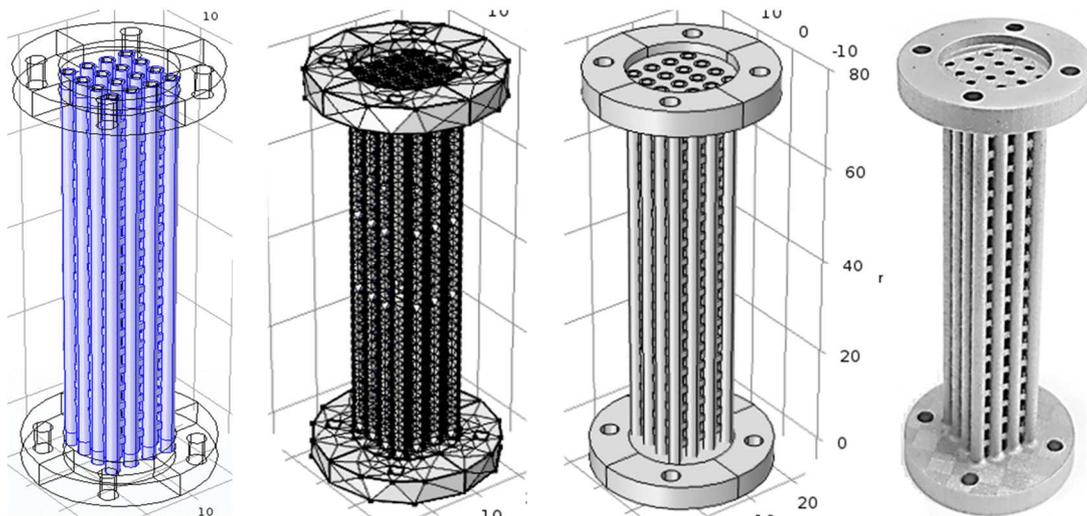


TESIS DOCTORAL

MODELIZACIÓN DE UN REACTOR DE METANACIÓN PARA LA GENERACIÓN DE METANO SINTÉTICO



Memoria presentada para optar al grado de Doctor por:

Susana Pérez Gil

Bilbao, 2020

Directores de tesis: **Dra. Victoria Laura Barrio Cagigal (UPV/EHU)** y
Dr. Juan Carlos Múgica Iraola (TECNALIA)

Aunque ya sabéis que obtener el título de Doctora no era un objetivo en mi vida, os lo dedico a vosotros, mis chicos (Markel, Aitor y Gotzon), porque sois lo mejor que me ha pasado y lo que siempre he deseado. Vosotros sois mi objetivo de vida y os quiero.

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que han colaborado en la realización de este trabajo. Especialmente a Eider del Molino, que con su ayuda y constancia me animaba a continuar. En segundo lugar, reconocer su contribución a Jorge, Iñigo, Inés, Marimar, Mikel y Amaya, que con su dedicación han reforzado la investigación llevada a cabo en el presente trabajo. Agradecer también, por supuesto, la ayuda aportada por mis directores de Tesis, Laura y Juan Carlos, que me han acompañado y aconsejado durante estos años. Y, para finalizar, a Tecnalía, donde llevo trabajando 21 años, porque gracias a su aportación he conseguido llevar a cabo el trabajo que se presenta a continuación.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	3
1.1	Motivación.....	8
1.2	Objetivos.....	8
1.3	Alcance.....	10
2	ESTADO DEL ARTE.....	11
2.1	Reacción de metanación o de Sabatier.....	12
2.1.1	Termodinámica de la reacción.....	13
2.1.2	Mecanismo de reacción.....	15
2.1.3	Catalizadores utilizados.....	16
2.1.4	Reactores utilizados en la metanación de CO ₂	19
2.2	Modelado y simulación de un reactor para la metanación de CO ₂	28
2.3	Reactores de micro o milicanales.....	30
2.3.1	Ventajas.....	31
2.3.2	Limitaciones.....	32
2.3.3	Ejemplos de reactores microestructurados.....	34
2.4	Conclusiones del estado del arte.....	38
3	APARTADO EXPERIMENTAL.....	41
3.1	Materiales.....	43
3.2	Equipos.....	44
3.3	Diseño y construcción del reactor de milicanales.....	50
3.3.1	Selección de las dimensiones de un monocanal y del rango de partícula de catalizador.....	50
3.3.2	Diseño de la unidad básica de reacción.....	53
3.3.3	Método de fabricación del reactor miliestructurado.....	55
3.3.4	Tipo de régimen del fluido.....	58
3.4	Modelado del reactor de milicanales.....	59
3.4.1	Desarrollo del modelo.....	61
3.4.2	Geometría del modelo.....	62
3.4.3	Ecuaciones y suposiciones aplicadas al modelo.....	64
3.4.4	Ecuación cinética aplicada al modelo fluidodinámico.....	66
3.5	Preparación del catalizador.....	68
3.5.1	Caracterización del catalizador preparado.....	69

3.6	Procedimiento de ensayo.....	72
3.6.1	Análisis cromatográfico.....	73
3.6.2	Cálculo de la velocidad espacial y conversión de CO ₂	75
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	77
4.1	Resultados experimentales.....	78
4.1.1	Ensayos sin catalizador.....	79
4.1.2	Experimentos en el monocanal.....	80
4.1.3	Experimentos en lecho fijo.....	82
4.1.4	Comparación resultados monocanal vs. lecho fijo.	83
4.2	Resultados del modelado del reactor.	87
4.2.1	Obtención de los parámetros cinéticos y comparación con los datos experimentales.....	87
4.2.2	Aplicación del modelo al reactor de 16 milicanales.....	90
4.3	Condiciones de operación para la inyección directa a la red de GN.....	93
4.4	Perfiles obtenidos en el reactor de 16 milicanales.	95
4.4.1	Perfiles de concentración molar.	95
4.4.2	Perfil de temperatura.....	98
4.4.3	Perfil de presión.	100
4.5	Conclusiones de los resultados obtenidos.....	100
5	ESCALADO DEL REACTOR DE MILICANALES.	103
6	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	109
7	BIBLIOGRAFIA.....	115
	ANEXO 1. MODELO DEL REACTOR DE MILICANALES PARA LA REACCIÓN DE SABATIER.	123
	ANEXO 2. RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ENSAYOS EXPERIMENTALES.....	177
	ANEXO 3. ARTÍCULOS Y PATENTES PUBLICADOS ASOCIADOS CON EL PRESENTE TRABAJO. ...	179
	ANEXO 4. PONENCIAS Y ASISTENCIAS A CONGRESOS O JORNADAS.	183
	ANEXO 5. CURRICULUM VITAE.....	185

1 INTRODUCCIÓN.

Nuestro mundo se enfrenta a un doble desafío: cómo satisfacer la creciente demanda de energía y al mismo tiempo reducir las emisiones de CO₂. El consumo mundial de energía aumenta anualmente en torno a un 2% [1], impulsado por una economía global robusta y unas mayores necesidades de calefacción y refrigeración en algunas partes del mundo. Como resultado del mayor consumo de energía, las **emisiones mundiales de dióxido de carbono** aumentaron un 0,6% en 2019 respecto al año anterior [1] [2], lo que favorece un aumento de la concentración de este gas en la atmósfera (415,26 ppm en mayo de 2019) [3] (Figura 1).

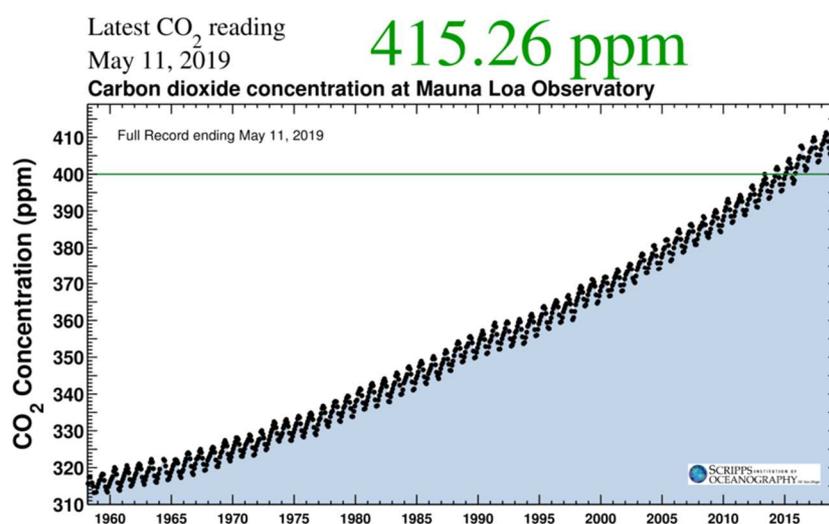


Figura 1. Concentración de CO₂ en la atmósfera en mayo de 2019 [3]

En 2015, 195 países firmaron el acuerdo climático de París que apunta a reducir el calentamiento global a 2°C o, en el mejor de los casos, a 1,5°C para el año 2030, es decir, se necesita capturar y almacenar una masa total acumulada de aproximadamente 12 Giga-toneladas de CO₂. Para conseguirlo, es necesario actuar desde varios puntos en paralelo, como puede ser el aumento de la eficiencia energética de todos los procesos ya implantados, la reducción del consumo de combustibles fósiles y el aumento del uso de energías renovables (EERR) o la captura del CO₂ generado y su uso como materia prima en la industria química.

En este sentido, la Unión Europea ya ha implantado algunas herramientas legislativas para fomentar la integración de las **EERR** en el sistema energético europeo. Entre ellas se encuentra el Renewable Energy Roadmap de la Comisión Europea, donde el objetivo propuesto es que en el año 2030 el 32% de la energía que consumimos debe provenir de EERR [4]. Para lograr este objetivo, es fundamental utilizar de forma eficiente tanto la energía eólica como la solar. Sin embargo, estas energías son fluctuantes e intermitentes, por lo que son incapaces por ellas mismas de proporcionar energía de

forma continua y estable. Debido a ello, es necesario disponer de un sistema de almacenamiento de energía a gran escala que aproveche los excedentes de energía renovable que no pueden ser alimentados a la red eléctrica y que compense sus fluctuaciones, utilizando dicha energía cuando sea requerida.

Hoy en día, los principales **sistemas de almacenamiento de energía** (Figura 2) que se están desarrollando a gran escala son las centrales hidroeléctricas de bombeo, pero su capacidad y el potencial de expansión están estrictamente limitadas por factores geográficos y condiciones medioambientales. Similares a los anteriores, en cuanto a capacidad de almacenamiento, se encuentran los sistemas de aire comprimido, pero hasta ahora estos sistemas se hallan en fase de desarrollo. Por su parte, el almacenamiento electroquímico, como las baterías, suele utilizarse a una escala media y a corto plazo, con tiempo de descarga inferior a 24 horas, siendo su uso limitado por la baja densidad de potencia y energía y por su tiempo de vida útil, necesitando un mayor nivel de desarrollo para su implantación.

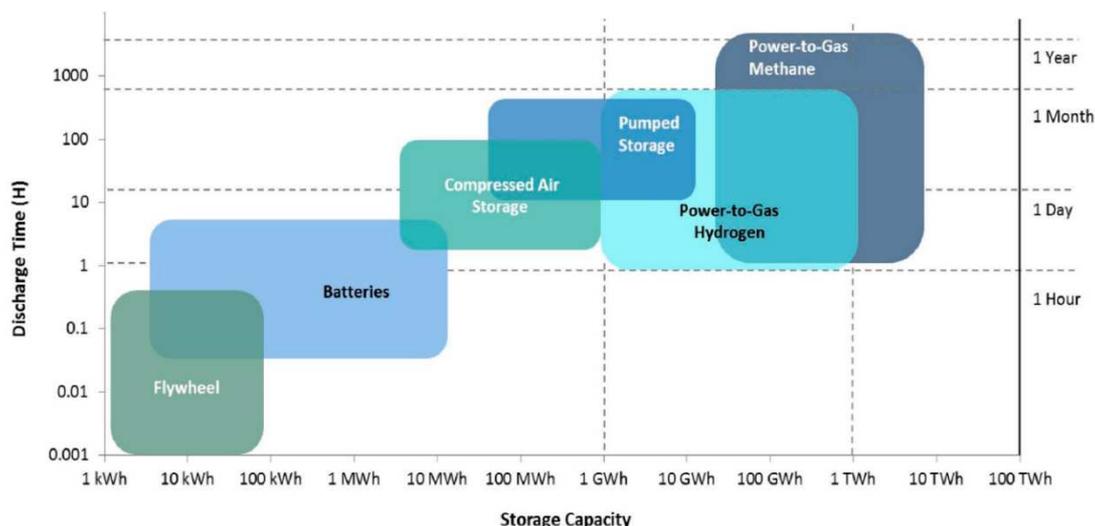


Figura 2: Sistemas de almacenamiento de energía [5]

Sin embargo, los vectores energéticos, entre los que se encuentran principalmente el hidrógeno, se presentan como una alternativa viable para el almacenamiento del excedente generado por las energías renovables, con gran capacidad de almacenamiento y elevados tiempos de descarga mediante su uso en celdas de combustible. La producción de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovable puede ayudar a gestionar mejor estas plantas, con el objetivo de que puedan ser consideradas por el operador de la red como plantas “gestionables” al estilo de las de generación de energía convencionales.

No obstante, el uso de hidrógeno actualmente lleva asociados varios problemas, como son la falta de infraestructura para su distribución y consumo, baja densidad

volumétrica, altos costes de almacenamiento y la falta de seguridad en su uso. En este contexto, la red de gas natural puede jugar una pieza clave hacia el desarrollo de la economía del hidrógeno, siendo una alternativa a los problemas de distribución y uso asociados al H₂, mediante la transformación del hidrógeno en metano y la inyección directa de éste en la infraestructura ya existente de Gas Natural. La transformación del hidrógeno en metano se lleva a cabo mediante la reacción de Sabatier donde el H₂ reacciona con CO₂ para obtener metano gas, también denominado Gas Natural Sintético (GNS).

La transformación de la energía eléctrica en gas, ya sea hidrógeno o metano, para su almacenamiento y posterior uso es lo que se ha denominado como proceso **“Power-to-Gas” (PtG)**.

La conversión de CO₂ e H₂ en metano, o reacción de Sabatier, resuelve, por lo tanto, dos desafíos simultáneamente: el almacenamiento de energía, mediante la producción de un combustible gaseoso (CH₄) que se puede almacenar y transportar fácilmente por la red de gas natural existente, y la reducción de las emisiones de CO₂ por la transformación directa de CO₂ en gas GNS. El GNS puede ser inyectado y distribuido a través de la red de gas natural, ya que, como el gas natural convencional, está constituido principalmente por metano.

El sistema "Power-to-Gas" (PtG) transforma la energía eléctrica en gas, ya sea hidrógeno o metano, para su posterior almacenamiento y uso en diferentes sectores [6]. Si además se utiliza la red de gas natural existente para su distribución, la energía eléctrica se puede “almacenar” a gran escala y puede ser vehiculizada a través de la red. La integración de EERR a través del sistema PtG y sus posibilidades de implementación de la tecnología se ilustran en la Figura 3.

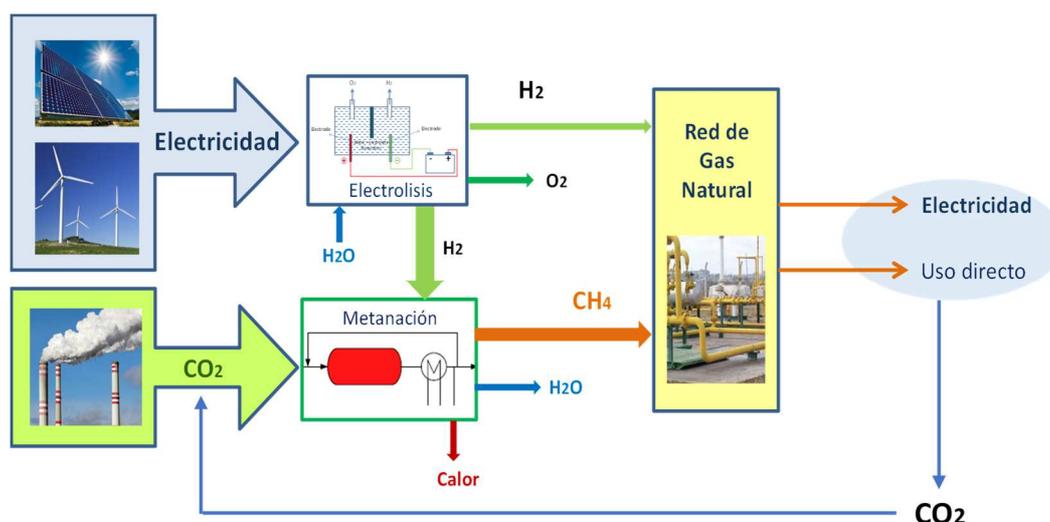


Figura 3. Concepto PtG

Para implementar el concepto de PtG son necesarios dos importantes fases. En la primera, el excedente eléctrico generado por las Energías Renovables (EERR) en las horas valle de demanda energética es utilizado en el proceso de electrolisis de agua para producir hidrógeno renovable (power-to-hydrogen). A continuación, el CO₂ proveniente de una fuente emisora, como una planta de biogás o de un proceso de combustión, es combinado con el H₂ para producir metano mediante la mencionada reacción de Sabatier. De esta forma, la tecnología de PtG provee un método para convertir y almacenar energía renovable en un vector que, además, consume CO₂, promoviendo las soluciones de disminución de emisiones de CO₂.

Con la implementación de la tecnología PtG, el uso de los combustibles fósiles puede reducirse, proporcionando soluciones de energía más limpias. Además, el concepto de PtG puede extenderse a PtX obteniendo a partir de H₂ y CO₂ otros productos químicos como, por ejemplo, gas de síntesis [7], metanol [8], dimetiléter [9], etc.

A pesar de su atractivo, la implementación de la reacción de Sabatier en el sistema PtG requiere de reactores que puedan operar eficientemente en diferentes escenarios de puestas en marcha y paradas frecuentes. Por otro lado, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de Sabatier, los reactores deben de tener una alta capacidad de transferencia de calor. Los reactores convencionales, basados principalmente en reactores de lecho fijo, tienen propiedades de transferencia de calor y masa que limitan la reacción de metanación bajo determinadas condiciones de proceso. Sin embargo, los reactores microestructurados pueden favorecer la transferencia de masa y energía y proporcionar una rápida puesta en marcha. Los reactores microestructurados están basados en tecnologías de intensificación de procesos que permiten favorecer la transferencia de masa y energía debido a su diseño. Por otro lado, los reactores estructurados son generalmente más compactos, con tiempos de arranque cortos y con un escalado más sencillo, ya que se realiza mediante réplicas de la unidad base. De acuerdo con K.P. Brooks y col. (2007) [10] los reactores micro/mili estructurados proporcionan beneficios como una mejor estabilidad del catalizador y un control preciso de la temperatura del reactor. Estas características, proporcionan a los reactores microestructurados mejores rendimientos para periodos largos [11]. Como resultado de su desarrollo no sólo mejoraría el proceso a estudio, sino que se podría aplicar a numerosas reacciones de características similares, generando un gran mercado en cuanto al diseño, construcción y aplicación de estos reactores. En este sentido, Tecnalia ha desarrollado un reactor miliestructurado cuya patente ya ha sido publicada (WO 2018 024764 A1) [12]. Debido al diseño de este reactor se logra una intensificación del proceso al mejorar las propiedades de transferencia de materia y energía.

La innovación de este trabajo es el desarrollo y validación de un modelo para la reacción de Sabatier aplicado al reactor de milicanales desarrollado en Tecnalia.

1.1 Motivación.

La motivación de este trabajo es desarrollar un modelo de simulación del reactor de milicanales desarrollado en Tecnia que ayude a definir los parámetros óptimos de operación para la producción de metano a partir de CO_2 sin necesidad de realizar la experimentación correspondiente. Como se ha visto, esta síntesis posee gran interés, tanto desde el punto de vista energético, al generar un gas ampliamente utilizado (CH_4), como desde el punto de vista medioambiental, al valorizar CO_2 y, por lo tanto, reducir su concentración en la atmósfera.

El uso del milireactor de Tecnia intensifica el proceso, aumentando el rendimiento de la reacción a menores temperaturas en comparación con los reactores convencionales. Además, la gestión del calor en el reactor desarrollado es óptima, lo que hace que no se generen puntos calientes en el lecho catalítico y, por lo tanto, se evita su desactivación y/o la formación de coque.

El objetivo de este trabajo es proporcionar un conocimiento adecuado de diferentes aspectos relacionados con la ingeniería de reactores y la síntesis química aplicados al milireactor desarrollado. Gracias a este trabajo de investigación se comprobarán las mejoras que el reactor desarrollado ofrece frente a un reactor convencional de lecho fijo y se identificarán los parámetros de operación óptimos para obtener un GNS, a partir de CO_2 e H_2 y en una sola etapa, con calidad suficiente para ser inyectado en la red de GN existente.

1.2 Objetivos.

Una vez establecida la importancia de valorizar el CO_2 y de las ventajas que los reactores estructurados ofrecen, el objetivo de esta investigación se centra en el modelado de un reactor miliestructurado para la reacción de metanación de CO_2 . Gracias al modelado a desarrollar, se podrá simular el comportamiento del reactor y fijar las condiciones de reacción óptimas para que el gas obtenido tenga calidad suficiente para que pueda ser alimentado directamente a la red de gas natural existente. Estas condiciones de reacción serán comprobadas experimentalmente para verificar los datos proporcionados por el simulador. Por último, se evaluarán los parámetros de diseño del reactor a partir de la información obtenida por el software de simulación (formación de puntos calientes, pérdida de carga, perfil de concentración, etc.)

Adicionalmente, y con el objetivo de conocer las mejoras que ofrece el uso del reactor de milicanales en el rendimiento de reacción, se realizará un estudio comparativo con un reactor de lecho fijo convencional.

Es importante destacar que el objetivo de este trabajo no es desarrollar un catalizador lo más eficiente posible para la reacción, por lo que para la realización del apartado

experimental se preparará un catalizador base que será común en todos los ensayos que se llevarán a cabo.

Para lograr el objetivo marcado, se desarrollarán los siguientes objetivos parciales:

- Validación de un modelo para la generación de metano mediante el empleo del software COMSOL.
 - o Establecimiento de la ecuación cinética de la reacción.
 - o Observar cómo influyen los diferentes parámetros en la conversión del CO₂ a metano.
 - o Comparar los resultados experimentales y los obtenidos del simulador, hasta validación del modelo.
- Estudiar con el modelado desarrollado las condiciones de reacción óptimas para que el gas obtenido tenga calidad suficiente para que pueda ser alimentado directamente a la red de gas natural existente.
 - o Observar cómo influyen las variables de operación, tales como presión, temperatura y velocidad espacial sobre la conversión de CO₂ a metano.
 - o Observar cómo varía la concentración de los gases a lo largo del reactor a diferentes condiciones de operación.
- Diseñar y construir un reactor de milicanales.
 - o Definir las dimensiones de cada unidad básica (monocanal) que favorezcan la transferencia de materia y energía evitando pérdidas de carga.
 - o Definir el método de construcción que satisfaga las características de diseño.
- Realizar ensayos de metanación de CO₂ en reactores de lecho fijo y en reactor de milicanales.
 - o Preparar un catalizador para la experimentación.
 - o Observar cómo influyen las variables de operación, tales como presión, temperatura y velocidad espacial sobre la conversión de CO₂ a metano en ambos reactores.
 - o Comparar los resultados obtenidos de la reacción de metanación de CO₂ en lecho fijo y en reactor de milicanales.
- Generar conocimiento detallado de estos reactores catalíticos para establecer los desarrollos futuros de esta línea de investigación.

1.3 Alcance.

Para conseguir los objetivos marcados, en el Capítulo 1 se realiza una introducción sobre el marco contextual del presente trabajo y su motivación.

A continuación, el Capítulo 2 analiza el estado del arte de todos los aspectos relacionados con la reacción de Sabatier: termodinámica, mecanismo, catalizadores, reactores y modelado utilizados en la reacción. Asimismo, se describe y se analizan las ventajas y limitaciones de los reactores de micro o milicanales.

El Capítulo 3 expone la parte experimental del presente trabajo. En él se enumeran los equipos y materiales utilizados, tanto para la preparación y caracterización del catalizador como para la realización de los ensayos, se describen los pasos llevados a cabo para el diseño y fabricación del reactor de milicanales y se detalla el procedimiento para la definición del modelado del reactor de milicanales para su aplicación en la reacción de metanación a partir de CO_2 .

El Capítulo 4 está dedicado a mostrar y evaluar los resultados obtenidos tanto de la parte experimental como del modelado. En este apartado se describen los resultados obtenidos de los ensayos realizados en el laboratorio para diferentes condiciones de proceso, tanto para el reactor de lecho fijo como para el reactor monocanal, y los resultados generados por el modelado descrito en el Capítulo 3. Además, se hacen dos comparaciones: una entre los resultados obtenidos en el reactor de lecho fijo y en el monocanal, y otra comparación entre los resultados experimentales y los del modelado. Por último, en base a los resultados ofrecidos por el modelo desarrollado, se definen las mejores condiciones de operación del reactor de milicanales para obtener un GNS a partir de H_2 y CO_2 con calidad suficiente para ser directamente inyectable a la red de GN.

En el Capítulo 5 se hace una breve descripción sobre un caso de éxito en el escalado y aplicación del reactor de milicanales en la metanación de biogás limpio para la obtención directa de GNS.

El Capítulo 6 está reservado para enumerar las principales conclusiones del trabajo realizado y, por último, el Capítulo 7 está reservado para listar la bibliografía utilizada en este trabajo.

Como complemento, se incluyen 5 Anexos. El Anexo 1 recoge todos los pasos llevados a cabo en Comsol Multiphysics® para modelar el reactor de aplicado a la reacción de metanación de CO_2 . El Anexo 2 ofrece los resultados obtenidos en todos los puntos de muestreo en los ensayos realizados. El Anexo 3 es una recopilación de la portada de los artículos y de la patente publicados relacionados con el presente trabajo. El Anexo 4 recoge las ponencias y asistencias a congresos o jornadas que he realizado durante este trabajo. Y, para finalizar, el Anexo 5 muestra un extracto de mi CV.

2 ESTADO DEL ARTE.

En este apartado se realizará una revisión del estado del arte de los aspectos relacionados con el presente trabajo de investigación:

- Reacción de Sabatier: termodinámica, mecanismo, catalizadores y reactores utilizados
- Modelado del reactor y simulación
- Reactores micro/miliestructurados

El objetivo es conocer qué líneas de investigación se están llevando a cabo actualmente en los aspectos mencionados y cuáles son las problemáticas asociadas, para poder plantear mejoras o soluciones viables y que puedan ser llevadas a la industria.

El proceso objeto de desarrollo en este trabajo se basa en el modelado y experimentación de un reactor para la producción de metano a partir de hidrógeno y CO_2 , así como la intensificación del proceso (reactor de milicanales), de manera que se disponga de gas natural sintético (GNS) que pueda ser inyectado directamente en la infraestructura existente de gas natural y que pueda ser distribuido de manera eficiente a los diferentes puntos de consumo. La posibilidad de obtener GNS de forma sostenible e ilimitada utilizando CO_2 , cerraría un ciclo desde el punto de vista energético y medioambiental, y ofrecería grandes posibilidades desde el punto de vista de mercado, además de que se podría seguir utilizando las actuales vías de transporte del gas natural (Figura 4).

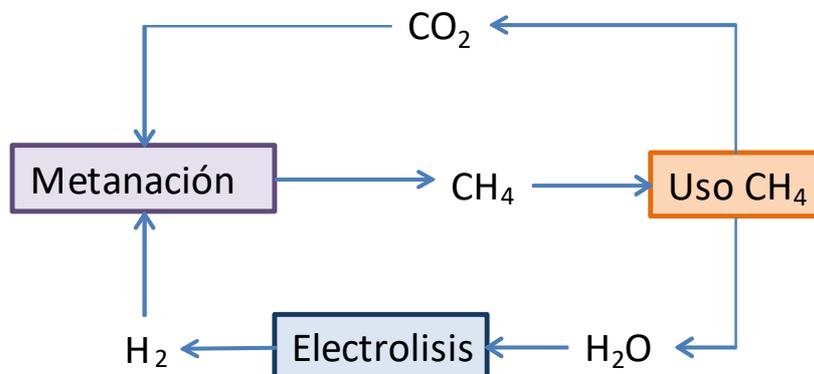


Figura 4. Obtención y uso de metano a través del CO_2

2.1 Reacción de metanación o de Sabatier.

La reacción de metanación o de Sabatier es un proceso disponible a nivel industrial, aplicado en la purificación de bajas concentraciones de CO/CO_2 [13] con corrientes ricas en hidrógeno para la producción de amoníaco, donde se produce la conversión selectiva de los óxidos de carbono a metano (1) y (2).



La reacción de metanación de CO_2 es una reacción reversible, catalítica y exotérmica que se lleva a cabo entre 250-450°C y entre 1-30 bar (2). Los catalizadores más utilizados son catalizadores de Ni ó Ru soportados sobre alúmina o ceria [14], logrando rendimientos de conversión cercanos al termodinámico.



Aunque el primer estudio catalítico de la reacción de metanación se publicó en 1902 por Sabatier y Senderens [15], su uso comenzó a ganar interés en la década de 1970, cuando Lunde y Kester, (1974) [16] la implementaron con éxito a escala de laboratorio. Desde entonces, este proceso se ha utilizado con el objetivo de producir combustible sintético, como método para lograr el almacenamiento de energía renovable a través de aplicaciones PtG, y en aplicaciones espaciales para reutilizar atmósferas confinadas.

2.1.1 Termodinámica de la reacción.

La reacción de metanación o de hidrogenación de CO_2 es exotérmica y termodinámicamente favorable a temperatura ambiente con una entalpía de $\Delta H_{298\text{K}} = -165,1 \text{ kJ/mol}$ y una energía libre de Gibbs de $\Delta G_{298\text{K}} = -113,59 \text{ kJ/mol}$.



Según el principio de Le Chatelier y con el fin de favorecer la producción de metano, la reacción de Sabatier debe de llevarse a cabo a baja temperatura y alta presión. Sin embargo, a baja temperatura la reacción no es cinéticamente favorable, debido a que la reducción del carbono completamente oxidado (+4) a metano (-4) es una reacción que involucra a ocho electrones. En consecuencia, la barrera cinética es alta por lo que requiere el uso de un catalizador para poder llevarse a cabo. Por otro lado, el catalizador debe proporcionar una alta estabilidad térmica, así como una buena resistencia a la formación de coque.

El equilibrio termodinámico de esta reacción, a diferentes presiones y temperaturas, se puede observar en la Figura 5:

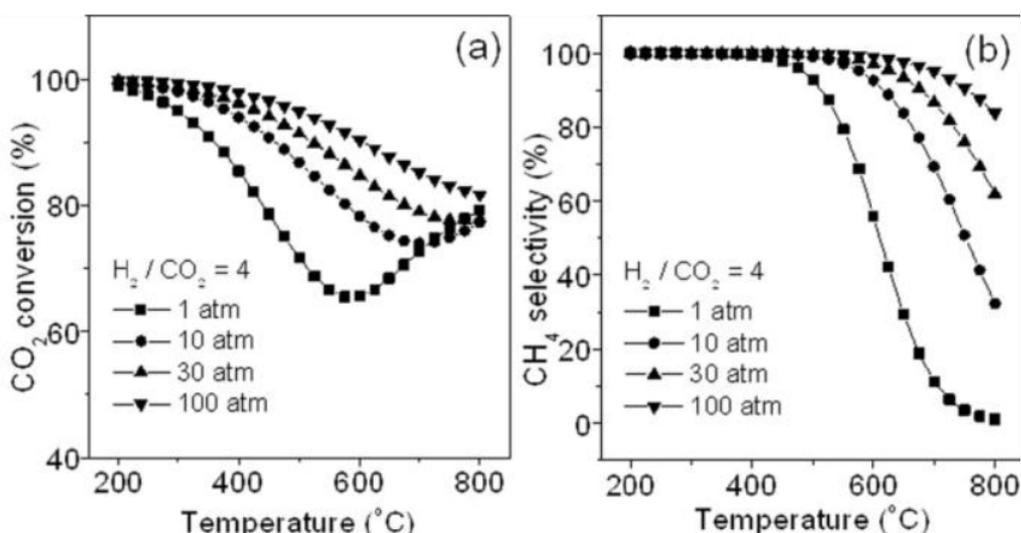


Figura 5. Equilibrio termodinámico de a) conversión de CO₂ y b) selectividad a metano a diferentes presiones y temperaturas según Gao y col., 2012 [17]

Como se puede observar en la Figura 5, el equilibrio termodinámico se ve favorecido a temperaturas superiores a 200°C y altas presiones.

Por otro lado, la energía libre de Gibbs aumenta rápidamente con la temperatura y, sobre los 500°C, se vuelve positiva, haciendo espontánea la reacción opuesta a la metanación, es decir, el reformado de metano. Este efecto hace que a 500°C la conversión de CO₂ disminuya y aumente la formación de CO. Como se puede observar en la Figura 6, por encima de 500°C, la selectividad a CO aumenta significativamente en decremento del CH₄ debido a que se favorece la reacción de desplazamiento del agua inversa.

Como consecuencia, es necesario trabajar entre 200-400°C para obtener una alta conversión de CO₂ y alta selectividad a la formación de CH₄.

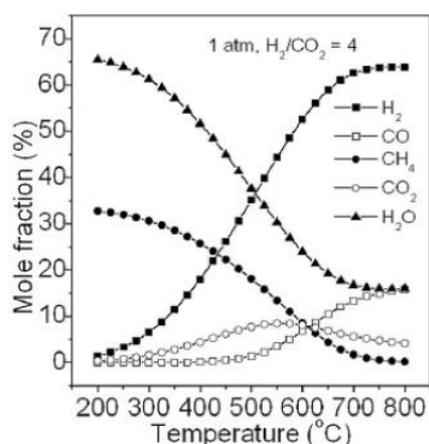


Figura 6. Fracciones de productos en la metanación de CO₂ en el equilibrio a 1 atm (Fuente: Gao y col., 2012) [17]

Por otro lado, debido a la exotermicidad de la reacción, el calor producido debe de ser eliminado continuamente para evitar la desactivación del catalizador y la pérdida tanto de la actividad catalítica como de la selectividad. Por ello, a mayor concentración de CO₂ reaccionado, mayor será el calor liberado por la reacción, lo cual es importante a la hora del diseño del sistema de reacción (1 L de CO₂ convertido genera 1,33 kcal).

Por lo tanto, las principales características de esta reacción son:

- es necesario utilizar un catalizador, ya que la reducción del CO₂ cuenta con fuertes limitaciones cinéticas,
- es exotérmica, debido a lo cual por cada 1 Nm³ de metano sintético producido por hora, se emite 1,7 kW de calor [18], por lo que es necesario eliminar el calor generado para evitar la formación de puntos calientes,
- es necesario un buen control de la temperatura del proceso, ya que la temperatura máxima de reacción no puede superar los 400°C, para evitar la formación de CO, pero no puede ser inferior a 200°C por la limitación cinética que posee.

2.1.2 Mecanismo de reacción.

En las últimas décadas, comprender el mecanismo de la reacción de metanación de CO₂ ha representado un desafío significativo debido a su dependencia de la naturaleza del catalizador utilizado y de las condiciones de reacción.

En general, existen muchos factores a considerar cuando se pretende comprender el mecanismo de la reacción de Sabatier. Las condiciones de reacción, el metal activo y la carga de catalizador utilizada, el soporte catalítico y el método de preparación del catalizador pueden contribuir a que se lleve a cabo un determinado mecanismo de reacción.

En la bibliografía se proponen fundamentalmente dos mecanismos de reacción para describir la reacción de Sabatier (Figura 7).

El primer mecanismo supone la hidrogenación directa del CO₂ a metano, sin la formación de CO como paso intermedio, (Ruta 1) apareciendo especies carbonatadas en la superficie del catalizador [19] [20]. El segundo mecanismo (Ruta 2), propone la disociación del CO₂ a CO antes de la metanación para, seguidamente, convertir el CO en metano al reaccionar con H₂ [17] [21] [22] [23]. Se sugiere además que este segundo mecanismo es completado por dos mecanismos adicionales. El primero apoya la formación de formiato (CHOO⁻) como fase intermedia, para luego descomponerlo en CO, y, el segundo, apunta a la disociación de CO₂ en especies adsorbidas de CO y O sin formación de formiato [24]. En ambos mecanismos, el intermedio formado es el CO adsorbido y la única diferencia es la forma en la que se forma este intermedio.

Consecuentemente, se puede obtener en la reacción tanto CO como productos carbonatados.

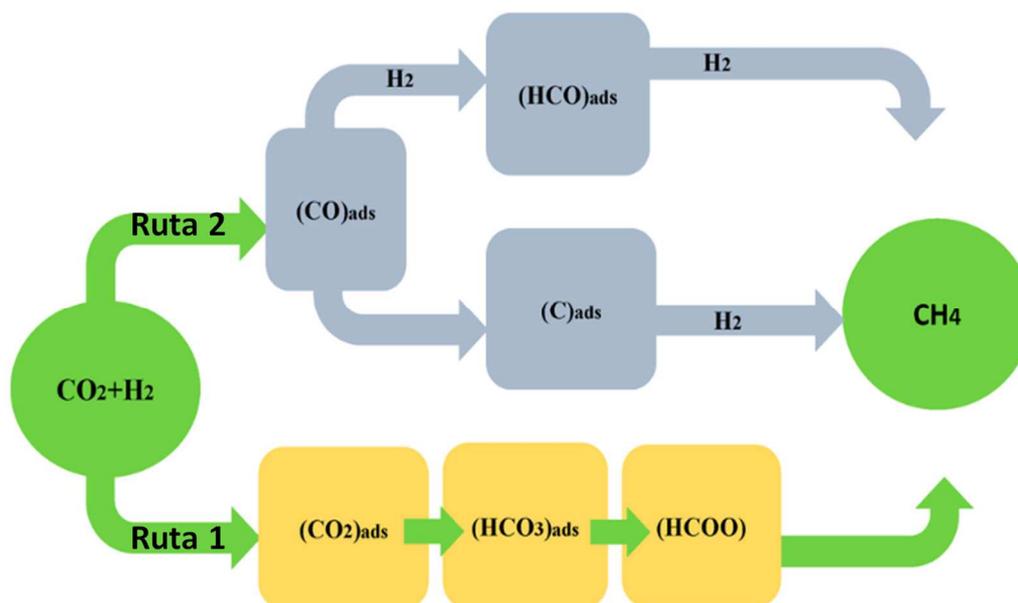


Figura 7. Mecanismo de reacción de la metanación de CO₂. Adaptado de I. Fechete y J.C. Vedrine, 2015. [19]

Con todo ello, se puede afirmar que no se ha alcanzado un consenso en la comunidad científica respecto al mecanismo de reacción en la hidrogenación del CO₂ a metano [25].

2.1.3 Catalizadores utilizados.

Como se ha indicado, la reacción de CO₂ con H₂ para generar CH₄ presenta fuertes limitaciones cinéticas, ya que la reducción del átomo de carbono a CH₄ es un proceso que involucra 8 electrones, por lo que se hace necesaria la utilización de un catalizador que permita alcanzar selectividades y velocidades de reacción aceptables.

La actividad de los catalizadores de metanación está relacionada con la cantidad de metal presente en la superficie, así como con la dispersión metálica. La selección y concentración del elemento activo en los catalizadores de metanación vienen determinadas por la concentración de óxido de carbono a reaccionar y por el grado de conversión exigido. Además, la actividad de un sistema catalítico está influenciada por el material de soporte. Seleccionar el material adecuado es, por lo tanto, un factor importante para lograr una metanación eficiente. El tipo de soporte usado en los catalizadores de metanación tiene un importante papel en el comportamiento de los catalizadores ya que afecta a las interacciones fase activa-soporte, a la dispersión de las fases activas y por consiguiente afecta a la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores.

Uno de los primeros estudios más completos sobre catalizadores para metanación de CO₂ se realizó por Lunde y Kester (1974) [16] que investigaron el rendimiento de la reacción con un catalizador de 0,5% en peso de Ru sobre Al₂O₃. Para ello utilizaron un reactor de lecho fijo, logrando una conversión del CO₂ del 85% a unos 370°C. En este estudio también se realizó el análisis termodinámico y cinético de cuatro catalizadores basados en Ru y Ni ensayados a diferentes condiciones de presión y temperatura.

Desde entonces, el número de estudios catalíticos en la reacción de metanación de CO₂ ha sido muy extenso. Los metales más utilizados se basan en sistemas de Ni (principalmente), Ru, Rh o Pd [24] [25] [26] [27] [28] como fases activas soportados sobre óxidos porosos, habiendo catalizadores disponibles comercialmente fabricados por BASF, Haldor-Topose, Clariant, Unicat o Johnson Matthey [29] [30] [31]. En el estudio realizado por M. Younas y col. (2016) [24] se definió el orden de actividad y selectividad a CH₄ para varios metales en la metanación de CO₂, obteniendo los siguientes resultados:

Actividad: Ru > Rh > Ni > Fe > Co > Os > Pt > Ir > Mo > Pd > Ag > Au

Selectividad a CH₄: Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru > Mo > Ag > Au

Como se puede ver, el Ru, Rh y Ni logran alta actividad. Sin embargo, el Pd presenta la mayor selectividad hacia metano. Sin embargo, los catalizadores basados en Ni son los más utilizados en esta reacción, ya que presentan una buena actividad catalítica, estabilidad y un menor coste frente a las otras alternativas, como el Ru o el Pd [32], siendo el Ru el segundo metal activo más utilizado. La concentración de níquel en los sistemas comerciales varía entre el 10 y el 40% en peso, mientras que en los basados en Ru la concentración se encuentra en el entorno del 0,5-5% en peso, obteniendo una conversión cercana a la termodinámica. Así, Lim y col. (2016) [33] ensayaron un catalizador de 12% en peso de Ni sobre Al₂O₃ en un reactor discontinuo. A 190°C y unos 12 bar de presión se logró una conversión de CO₂ de aproximadamente el 98%. Por otro lado, Türsk y col. (2017) [34] ensayaron catalizadores de Ni, Ru y NiRu sobre un reactor en discontinuo, alcanzando conversiones de CO₂ del 96,8% y selectividad a metano del 99,9% a 10 bar y 325°C. En cuanto a la realización de la reacción a presión atmosférica, Garbarino y col. (2015) [35] evaluaron dos catalizadores utilizando Al₂O₃ como soporte, uno del 3% en peso de Ru y el otro de un 20% en peso de Ni. A 350°C y a una velocidad espacial de 55 000 h⁻¹, el catalizador de Ru mostró una conversión del CO₂ del 86% y el catalizador de Ni del 59%. Sin embargo, el catalizador de Ni operó mejor a 450°C (79% frente a 76% de conversión de CO₂).

Aunque el contenido de Ni habitual en el catalizador no supera el 40%, a nivel de laboratorio también se han ensayado catalizadores de hasta un 70% de Ni con buenos resultados a bajas presiones. Así, Abelló y col. (2013) [36] prepararon un catalizador de alúmina con alta carga de níquel (70% en peso) y lo ensayaron a diferentes condiciones

de presión y temperatura, obteniendo resultados del 99% de conversión de CO₂ y 99,7% selectividad a metano a 350°C y 10 bar.

Por otro lado, en numerosas publicaciones se ha estudiado también la influencia del soporte en la actividad catalítica de la reacción, siendo, la alúmina en fase gamma (γ -Al₂O₃) el soporte más utilizado debido a su elevada área superficial, a su estructura porosa, a sus conocidas propiedades ácido-base superficiales y a su precio relativamente bajo [10] [15]. Pero también se han estudiado otros soportes del tipo CeO₂, TiO₂, ZrO₂, La₂O₃ o SiO₂ [37]. En la investigación de Sciré y col. (1998) [38] se estudió la influencia de los soportes de SiO₂ y de la zeolita H-ZSM-5 en un catalizador de Ru para la metanación de CO₂. El catalizador Ru/ZSM-5 presentó mayor selectividad en la formación de metano que el Ru/SiO₂ a presión atmosférica y 400°C, formándose CO como producto secundario. La conversión alcanzada de CO₂ se acercó al 100%.

Además, la estabilidad es otro de los aspectos que deben cumplir los catalizadores de metanación. Los catalizadores de metanación pueden desactivarse por sinterización térmica, envenenamiento por impurezas (principalmente azufre) o por formación de carbón en su superficie [39]. Es por ello que, el catalizador se suele dopar con otro elemento (Mg, Zr, La) que evita la desactivación de los sitios activos del catalizador y ofrece mejoras en la selectividad [38] [26] [40]. Por otro lado, Rönsch y col. (2016) [18] demostraron que los catalizadores de Ni soportados sobre Al₂O₃ y con MgO como promotor mostraron excelente actividad debido a mejoras en la dispersión y estabilidad térmica de las partículas de níquel. Por último, Alarcón y col. (2019) [25] prepararon un catalizador de 25% en peso de Ni como fase activa, 20% en peso de CeO₂ como promotor y 55% en peso de Al₂O₃ como soporte. La mayor actividad catalítica, medida en reactor de lecho fijo, se consiguió a 300°C, 5 bar y 36.000h⁻¹ y fue un poco superior al 90%. El catalizador presentó gran estabilidad durante 120 horas.

En la Tabla 1 se muestra un resumen de los sistemas catalíticos y de las conversiones de CO₂ alcanzadas en la bibliografía consultada para la reacción de metanación.

Tabla 1. Resumen de sistemas catalíticos consultados en bibliografía para la metanación de CO₂

Catalizador utilizado	Condiciones de reacción	Reactor utilizado	Conversión de CO ₂ alcanzada, %	Referencia
0,5Ru/Al ₂ O ₃	370°C	Lecho fijo	85	Lunde y Kester, 1974
Ru/ZSM-5 Ru/SiO ₂	350-400°C P atmosférica	Lecho fijo	100%	Sciré y col., 1998
Pd	450°C	Lecho fijo	59	Park y McFarland, 2009

12%Ni/Al ₂ O ₃	190°C, 12 bar	Discontinuo	Cercana a la temrodinámica	Lim y col., 2016
70% Ni/Al ₂ O ₃	350°C, 10 bar	Lecho fijo	99%	Abelló y col. 2013
Ni	400°C, 20 bar	Lecho fijo	70	Schaaf y col., 2014
3Ru/Al ₂ O ₃ 20Ni/Al ₂ O ₃	350°C	Lecho fijo	86 59	Garbarino y col., 2015
3Ru/Al ₂ O ₃ 20Ni/Al ₂ O ₃	450°C	Lecho fijo	76 79	Garbarino y col., 2015
Ni, Ru, NiRu	325°C, 10 bar	Discontinuo	96,8	Türsk y col., 2017
25Ni/20CeO ₂ sobre Al ₂ O ₃	300°C, 5 bar	Lecho fijo	90	Alarcón y col., 2019

En resumen, los catalizadores de Ni son activos en la reacción de metanación de CO₂ en el intervalo de temperaturas comprendido entre 250 y 430°C. Los catalizadores de Ru suelen poseer mayor actividad intrínseca por unidad de masa y mayor actividad a menor temperatura de operación, llegando a ser activos a temperaturas inferiores a 200°C, pero como inconveniente presentan su mayor coste. Aunque en general se reconoce que los catalizadores de Ru soportados obtienen mayores conversiones de CO₂ [15] [41], el catalizador base níquel es el más utilizado debido a la buena relación entre la conversión de CO₂ alcanzada y su coste [20] [24] [38].

Como se ha visto, existe un gran campo de investigación para la mejora de las propiedades de los catalizadores con el fin de aumentar su rendimiento y resistencia a la desactivación. El sistema catalítico más utilizado para la reacción de metanación de CO₂ es el de 20-25% de Ni sobre γ -Al₂O₃. Las condiciones de reacción suelen comprender temperaturas entre 200 y 400°C y presiones entre la atmosférica y 30 bar.

2.1.4 Reactores utilizados en la metanación de CO₂.

Además del catalizador, el reactor utilizado en la reacción de metanación juega un papel fundamental. Como se ha comentado, al tratarse de una reacción exotérmica, la eliminación de calor debe de realizarse de forma continua, siendo necesario el diseño de un sistema de reacción donde se favorezca el contacto gas-sólido (CO₂ – catalizador)

y la transferencia de calor. El aumento de la temperatura conduce a puntos calientes que pueden dañar el catalizador a través de la sinterización. Además, a temperaturas superiores a 500°C se favorecen las reacciones secundarias de formación de coque, el cual puede depositarse en el catalizador desactivándolo y una pérdida de la selectividad. Por lo tanto, el principal factor a considerar es la capacidad del reactor para controlar y/o eliminar el calor generado y evitar la desactivación del catalizador. Con el objetivo de minimizar los gradientes de temperatura y la formación de puntos calientes en el lecho catalítico, el sistema de reacción tiene que ser capaz de transferir el calor de forma efectiva, bien aumentando el área de transferencia de energía del reactor o disponiendo de varios reactores en serie con enfriamiento intermedio.

El proceso de metanación de CO₂ ha sido desarrollado comercialmente por Lurgi, Tremp™, Conoco/BGC, HICOM, Linde, RMP e ICI/Koppers utilizando reactores de lecho fijo o fluidizado con refrigeración externa de la corriente gaseosa y, aunque alguno de estos procesos está implantado a nivel industrial, existen ciertas dificultades en cuanto a la eficiencia del proceso y la eliminación de calor [40] [41] [42]. Es por ello que, en los últimos años se han desarrollado otro tipo de reactores, como los de tipo 'slurry' o microestructurados. En la Figura 8 se indica una clasificación de los reactores que se pueden utilizar en la metanación catalítica de CO₂.

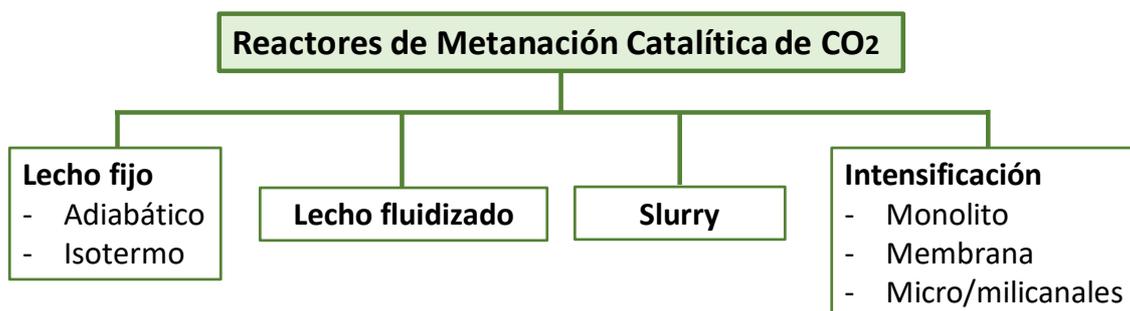


Figura 8. Clasificación de los reactores de metanación catalítica.

Los reactores con mayor implantación para la obtención de metano a partir de la hidrogenación de CO₂ son los reactores de lecho fijo y de lecho fluidizado. Las mayores diferencias entre estos reactores son la forma de realizar el control de la temperatura, la evacuación del calor generado y las condiciones de operación, siendo lo habitual que el lecho fijo siga un régimen adiabático y el fluidizado uno isothermo. Para el proceso adiabático, se alcanzan temperaturas de hasta 700°C [42], mientras que en el isothermo se realiza a unos 300°C. Menores temperaturas de reacción son favorables desde un punto de vista termodinámico, pero, sin embargo, limitan la actividad del catalizador.

La principal ventaja de un reactor de lecho fijo es que su construcción y mantenimiento es más sencillo que el fluidizado. Mientras que la principal ventaja del reactor fluidizado

es su buena transferencia de calor, siendo su desventaja principal la posible atricción del catalizador [43] [44] (Tabla 2).

Tabla 2: Condiciones de operación para reactores de metanación.

Proceso	Adiabático	Isotermo
Reactor	Lecho fijo	Lecho fijo o fluidizado con intercambiadores de calor
Temperatura, °C	240-600	300
Presión, bar	20-50	1-20
Ventajas	Construcción simple	Buena transferencia de calor
Desventajas	Transferencia de calor compleja	Mantenimiento

a) Reactor de lecho fijo

En los reactores de lecho fijo la eliminación del calor generado en la reacción se puede llevar a cabo de dos formas: mediante refrigeración externa (reactores adiabáticos), o mediante refrigeración interna en el propio reactor (reactores isotermos) [43].

En los reactores de lecho fijo adiabáticos se suele disponer de 2 a 5 reactores en serie con intercambio de calor entre ellos y, algunas veces, con recirculación del gas. En el primer reactor, la concentración de reactivos es la mayor de todo el proceso, lo que genera una alta temperatura en el reactor. La concentración de CO₂ e H₂ disminuye en cada etapa, mientras que el contenido de metano aumenta. Antes de alimentar el gas al siguiente reactor, éste debe de ser enfriado y, por lo tanto, se condensa el agua que se ha formado durante la reacción. El propósito de enfriar el gas es disminuir la temperatura de entrada al segundo reactor para favorecer termodinámicamente la formación de metano. Este proceso se repite, hasta que el gas resultante del último reactor tiene un alto contenido en metano. El calor que se elimina del gas producido del último reactor se aprovecha para precalentar el gas que se alimenta al primer reactor.

En la Figura 9 se puede ver un esquema de reactores adiabáticos en serie.

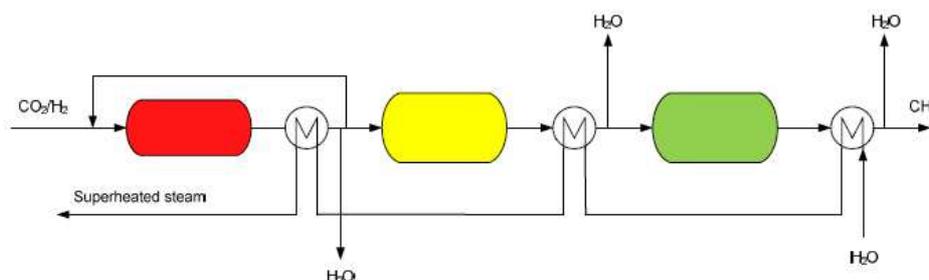


Figura 9: reactores adiabáticos en serie [43]

El reactor de lecho fijo isotermo presenta un perfil de temperatura constante durante la reacción, ya que la refrigeración se produce en el propio lecho catalítico. Debido a ello, la reacción de Sabatier está favorecida para la formación de metano. Existen diferentes tipos de reactores isotermos, siendo el más común el reactor empacado donde el líquido refrigerante circula a través de tubos situados dentro del reactor [43]. Estos tubos pueden ser helicoidales o rectos, tal y como se puede apreciar en la Figura 10 y 11.

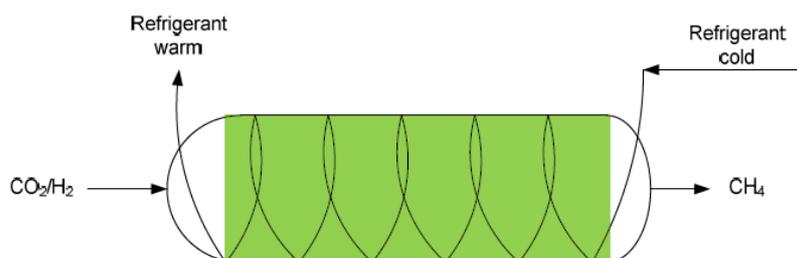


Figura 10. Reactor isotermo con refrigeración helicoidal [43]

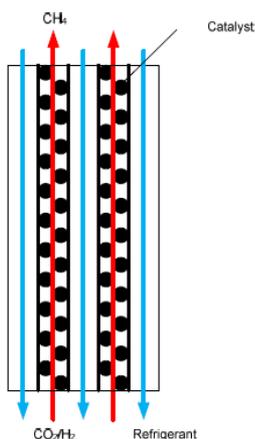


Figura 11. Reactor isotermo con refrigeración vertical [43]

Las características del lecho fijo en la reacción de metanación son las siguientes:

- permite alta carga de catalizador por unidad de volumen
- presenta alta conversión
- no hay problemas de atrición
- existen perfiles de temperatura radial y axial debido a que la transmisión de calor no es buena, lo que puede llevar a la generación de puntos calientes [45]
- muestra un perfil de concentración a lo largo del reactor
- puede haber problemas de pérdida de carga

Entre los desarrollos llevados a cabo en lecho fijo para la reacción de metanación, caben destacar los procesos Lurgi, Tremp™, HICOM, Linde y ZSW, los cuales se describen a continuación:

Proceso Lurgi.

En el año 1960-1970, Lurgi desarrolló una unidad de metanación incluyendo dos reactores de lecho fijo adiabáticos en serie con recirculación y eliminación de calor entre reactores a partir de carbón. El primer reactor funciona a una temperatura de 300°C y el segundo a 260°C. Lurgi y Sasol diseñaron y construyeron una planta piloto en Sasolburg (Sudáfrica) y otra planta piloto en Austria, esta última construida por Lurgi y El Paso Natural Gas a partir de gas de síntesis proveniente de nafta. Con los resultados obtenidos por Lurgi y Sasol, se encargó la primera y única planta comercial para la obtención de gas natural sintético a partir de carbón (Great Plains, Synfuels Plant) en North Dakota USA con una capacidad de 4.800.000 m³/día de GNS [41]. Esta tecnología está disponible a nivel comercial [18].

Proceso Tremp™

El proceso Tremp™ (Topsoe's Recycle Energy-efficient Methanation Process) fue desarrollado por Haldor Topsoe y utiliza una mezcla de CO y CO₂ como gas a hidrogenar. Puede operar a una temperatura entre 250 y 700°C y recupera el calor en forma de vapor a alta presión mediante reactores en lecho fijo adiabáticos dispuestos en serie. El contenido en metano tras los tres reactores es del 96-98%. Gracias al catalizador de metanación MCR-2X, el proceso Tremp™ puede operar a alta temperatura, unos 700°C, favoreciendo la recuperación del calor de reacción en forma de vapor sobrecalentado a alta presión. Este vapor es utilizado en turbinas. El proceso ha sido demostrado a escala semi comercial en la planta de GoBiGas [41].

Proceso Hicom

La British Gas Corporation y Conoco desarrollaron el proceso HICOM, donde se combinan las reacciones shift y de metanación. Previo a su alimentación, el gas es calentado y saturado con agua caliente para, a continuación, pasar a través de una serie de tres reactores de lecho fijo. La temperatura es controlada mediante la recirculación del gas enfriado. Para evitar la formación de carbón, se hace pasar vapor de agua por el reactor. El calor se elimina generando vapor a alta presión. Esta tecnología la comercializa actualmente Johnson Matthey [41].

Proceso Linde

En los años 70, Linde AG (Alemania) desarrolló un reactor isoterma de lecho fijo con eliminación de calor indirecta. En este reactor, los haces de tubos de refrigeración están introducidos en el lecho del catalizador, por lo que el reactor es capaz de producir vapor de las reacciones exotérmicas y una parte de este vapor puede ser añadido al gas de alimentación para minimizar el riesgo de deposición de carbono. Este reactor no está disponible comercialmente para la metanación, pero su desarrollo se ha aplicado a la síntesis de metanol [41].

Proceso ZSW

Desarrollado en el Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW), la planta de demostración consiste en un electrolizador alcalino de alta presión de 250 kWel, una unidad de metanación y un sistema de control de proceso que garantiza un funcionamiento óptimo. Esta planta entró en funcionamiento a finales de 2012. El reactor está compuesto por múltiples tubos que contienen el material catalítico basado en Ni. Los tubos están refrigerados externamente por sales fundidas, lo que hace que la construcción del reactor sea compleja, pero evita la formación de puntos calientes [40] [45].

La tecnología se amplió con éxito y, con el apoyo financiero de Audi AG, se construyó una primera planta de tamaño comercial denominada ETOGAS o Audi e-gas. Esta planta convierte 6 MWel provenientes de fuentes de energía renovable en metano utilizando el CO₂ de una planta de biogás. El CO₂ se separa del biogás por medio de un depurador de aminas ya existente. La eficiencia energética global del proceso es de entre 45-56% [40]. El reactor que constituye la planta está basado en el diseño inicial de ZSW y consta de un haz de platos isotermos que contienen el catalizador. Las placas están introducidas en sales fundidas para la correcta gestión térmica de la reacción [40]. La planta de 6 MW está constituida por tres unidades de 2 MW cada una. El reactor de metanación (Figura 12) tiene una capacidad de producción de 300 Nm³/h de metano, con una pureza del 96%. Para mayores capacidades, se duplican el número de reactores [46].

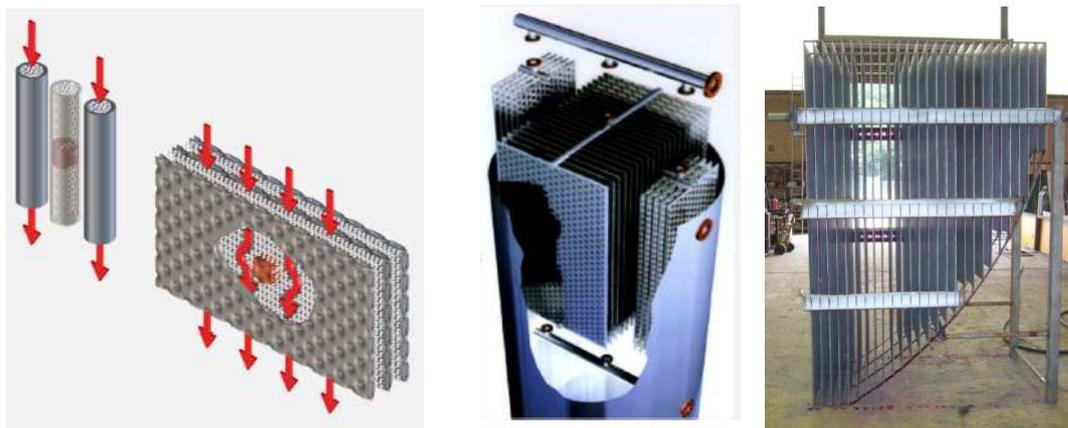


Figura 12. Interior del reactor de metanación de Etogas [46].

b) Reactor de lecho fluidizado

Los reactores de lecho fluidizado no se aplican con frecuencia en procesos catalíticos debido a su complejidad hidrodinámica y la necesidad de disponer de un material catalítico mecánicamente resistente para limitar la pérdida de catalizador por desgaste [13] [47].

La principal ventaja que presenta la utilización del lecho fluidizado en la reacción de metanación es lograr una alta transferencia de calor alcanzando prácticamente el régimen isoterma [13] [44], lo que facilita el control de temperatura del proceso. Pero, por el contrario, se logra una menor conversión y selectividad que el lecho fijo, debido a que el contacto gas-sólido es menor [44].

Entre las características de la utilización de un reactor de lecho fluidizado para la reacción de metanación están las siguientes:

- alta transmisión de calor y temperatura uniforme, permitiendo que se propicien condiciones isotermas
- facilidad para renovar el catalizador
- menor conversión y selectividad que en el lecho fijo, debido a que el contacto gas-sólido es menor
- puede haber atrición del catalizador.

Se han realizado varios proyectos de metanación de CO_2 con reactores de lecho fluidizado, siendo el más destacable el proceso Bi-Gas.

El proceso Bi-Gas data del año 1963 y fue realizado por Bituminous Coal Research Inc. (EEUU) para producir GNS a partir de carbón. El reactor en lecho fluidizado tiene dos intercambiadores de calor en el propio reactor. Se realizaron ensayos experimentales

durante 2.200 horas obteniendo conversiones entre un 70 y un 95%. Tras su publicación en 1979, no se han encontrado más informes en relación a esta tecnología [18].

c) Reactor de tres fases o slurry

En el reactor slurry o de tres fases (Figura 13), la reacción tiene lugar cuando se alimenta el gas a una mezcla de líquido y catalizador que rellena el reactor, por lo que se puede decir que este proceso consta de 3 fases (sólido, líquido y gaseoso), estando el catalizador en suspensión. El líquido donde se suspende el catalizador puede ser un líquido iónico o un fluido refrigerante, tipo dibenziltolueno (DBT), lo cual favorece la transmisión de calor [24]. Este tipo de reactores presenta buena transferencia de calor, pero no de masa, ya que el catalizador está disperso por el fluido que rellena el reactor. Según Götz y col. (2016) [47], la reacción de metanación en este tipo de reactores se suele llevar a cabo a unos 300°C y 20 bar y el calor de reacción es eliminado mediante la generación de vapor en el propio reactor.

Este diseño es similar al realizado por Air Products para el proceso de síntesis de metanol LPMEOH™ y el utilizado por SASOL para el proceso de síntesis de Fischer-Tropsch [48].

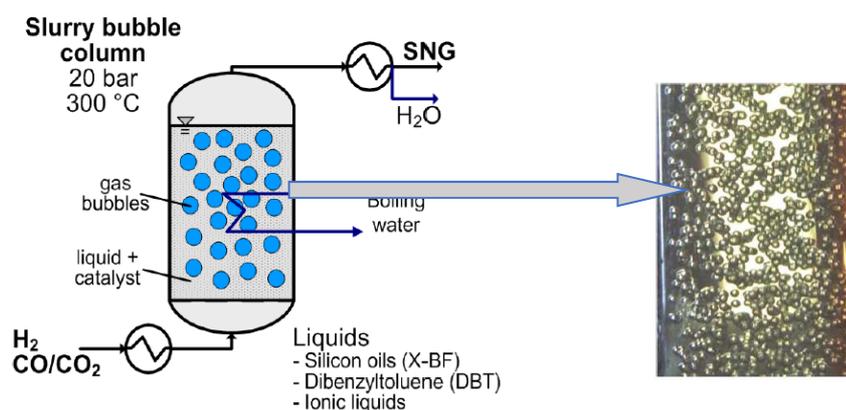


Figura 13: reactor slurry (Götz et al., 2016) [47]

Las principales ventajas de este tipo de reactores son:

- Proceso en una sola etapa con un único reactor
- El líquido tiene alta capacidad calorífica
- La eliminación de calor es sencilla
- Es posible la operación en condiciones isoterma
- Se elimina el efecto de operar con alimentaciones fluctuantes

Y entre las desventajas cabe destacar:

- Evaporación y descomposición parcial del líquido de suspensión del catalizador
- Limitaciones de transferencia de masa en el líquido
- Separación de las fases

d) Reactores para la intensificación de los procesos

Para evitar los problemas detectados en los reactores de lecho fijo o fluidizado en la reacción de metanación de CO₂, actualmente se están estudiando reactores para la intensificación de los procesos que maximizan el contacto gas-sólido y permiten una buena transferencia de energía, con el fin de evitar puntos calientes en el lecho catalítico que lo desactiven.

La intensificación de procesos ha sido una tendencia en desarrollo en el sector de la ingeniería química durante los últimos 30 años. Las tecnologías intensificadas permiten mejoras considerables en los equipos utilizados convencionalmente en procesos unitarios de la industria química. Algunos de los objetivos más relevantes de la intensificación de procesos son lograr un aumento de la eficiencia en la producción y en la energía utilizada, menores costos de operación, procesos más seguros y respetuosos con el medio ambiente y reducción del tamaño de la planta [49]. La reducción de las limitaciones de transferencia de calor en los microrreactores permite un mejor control de la temperatura y de formación de puntos calientes, la reducción de los tiempos de residencia y, por lo tanto, una mayor eficiencia de producción. Además, también ofrecen una disminución de los costos de inversión debido a la reducción del tamaño del reactor y a la menor carga de catalizador necesaria.

La **intensificación de procesos** es un sistema que busca desarrollar procesos:

- más eficientes,
- con menos costes de operación,
- que generen la menor cantidad posible de residuos,
- más seguros,
- de menor tamaño,
- y que obtengan la mayor cantidad de producto con menor consumo de materia prima.

La intensificación de procesos se ha enfocado en la búsqueda de alternativas prometedoras para desarrollar nuevos sistemas no adiabáticos. Los reactores intensificados aportan características intrínsecas, como la reducción de tamaño, las propiedades de transporte mejoradas y el bajo consumo de energía, que son necesarios para la implementación de tecnologías más eficientes [50] [51].

Entre los reactores de intensificación que más se están estudiando en la actualidad cabe destacar los reactores monolíticos, los de membrana y los de micro o milicanales.

Los reactores monolíticos poseen como ventajas un área de superficie específica del catalizador alta, una baja caída de presión y un tiempo de respuesta corto [40]. Como

desventajas presentan una distribución del flujo de gas no uniforme y, por lo tanto, no son altamente efectivos. Los reactores monolíticos están fabricados de materiales cerámicos o metálicos. Sin embargo, el tipo cerámico presenta gran fragilidad, por lo que no puede soportar tensiones mecánicas. Por otro lado, K. Ghaib y F-Z Ben-Fares, (2018) [40] también informan que la deposición del catalizador en el monolito tipo metálico es difícil de realizar.

En cuanto a los reactores de membrana, este tipo de reactores intensifican el proceso de metanación combinando la etapa de reacción con la separación selectiva de algún producto con el objetivo de aumentar la conversión de CO₂ o mejorar el control de la temperatura. Ohya y col. (1997) [52] probaron experimentalmente una membrana perm-selectiva al agua para aumentar la conversión de CO₂. Los resultados obtenidos demuestran que se obtuvo un aumento del 18% de la conversión del CO₂ respecto al reactor sin membrana. La eliminación de agua durante el proceso obliga a desplazar el equilibrio de reacción hacia la formación de los productos, de acuerdo al principio de Le Chatelier, de modo que se favorece la producción de metano. La principal desventaja de estos reactores está relacionada con el costo de las membranas y su bajo coeficiente de transferencia de energía.

Por último, los reactores de micro o milicanales tienen la ventaja de presentar unos altos coeficientes de transferencia de energía y masa que suprimen la formación de puntos calientes y, por lo tanto, la desactivación del catalizador, tal y como mencionan K. Ghaib y F-Z Ben-Fares, 2018 [40]. Este tipo de reactores se explica con más detalle en el punto 2.3.

2.2 Modelado y simulación de un reactor para la metanación de CO₂.

El modelado de un reactor químico supone el empleo de ecuaciones matemáticas que permitan simular el comportamiento del reactor en unas ciertas condiciones de proceso. Para lograrlo, en primer lugar, es necesario identificar los fenómenos que ocurren en el reactor y que influyen en su rendimiento, como puede ser la cinética, la fluidodinámica y la transferencia de masa y energía del sistema. Una vez definido el modelado del reactor, mediante la simulación será posible conocer el rendimiento que se puede lograr en el proceso a estudio para unas condiciones determinadas y sin tener que realizar los ensayos en el laboratorio, así como optimizar el diseño del reactor.

En literatura se pueden encontrar varios estudios sobre el modelado cinético y/o fluidodinámico de la reacción de Sabatier para diferentes tipos de reactores. A continuación, se indican varias referencias con el objetivo de mostrar el tipo de modelado utilizado y los datos de energía de activación logrados en la reacción de metanación de CO₂. Estos datos servirán de base comparativa con los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Lunde y Kester (1974) [16] establecieron un modelo matemático simplificado de la reacción para un catalizador de Ru, considerando las ecuaciones diferenciales parciales de los compuestos. La energía de activación lograda fue de 17 kcal/gmol CO₂.

Ohya y col. (1997) [52] modelaron matemáticamente un reactor con y sin membrana para un catalizador de Ru/Al₂O₃, obteniendo un valor de energía de activación de 69 kJ/mol ligeramente inferior al de la literatura existente en aquellos años y con una mejora de la conversión de CO₂ para el sistema que integra membrana.

Brooks y col. (2007) [10] establecieron un modelo para un reactor de microcanal con catalizador de Ru/TiO₂. Se utilizaron ecuaciones diferenciales parciales para estudiar las variaciones de energía, masa y velocidad, dando un valor de energía de activación de 69 kJ/mol.

Koschany y col. (2016) [37] realizaron la evaluación y comparación de diferentes modelos cinéticos para definir aquel que mejor se adapta a su catalizador (preparado por coprecipitación). El modelo que más se acerca a los resultados experimentales es el de tipo LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson), considerando únicamente órdenes de reacción para el hidrógeno y el CO₂ y los efectos inhibidores del agua o del hidroxilo en el catalizador. La energía de activación varía entre 77 y 83 kJ/mol en función de las suposiciones que establecieron.

Por otro lado, Yang Lim y col. (2016) [33] realizan mediante el solucionador de ecuaciones diferenciales de Matlab (ode45) el modelado de un reactor en discontinuo (autoclave). Los autores proponen diferentes ecuaciones cinéticas en función de la etapa limitante del proceso y del mecanismo de reacción. La energía de activación obtenida es de 92-95 kJ/mol.

Engelbrecht y col. (2017) [53] desarrollaron un modelo fluidodinámico-CFD utilizando COMSOL Multiphysics para describir los fenómenos de transporte y la cinética química en un reactor de microcanales, obteniendo un valor de energía de activación de 69,35 kJ/mol para 10 bar y catalizador comercial de Ru-Cs/Al₂O₃.

Por último, Vidal Vázquez y col. (2018) [54] presentaron una modelización de un reactor de placas con recubrimiento de un catalizador de Ni/Mg/Al para la reacción de metanación de CO₂ y una ley de velocidad para este catalizador. El simulador utilizado fue COMSOL Multiphysics 5.3 considerando flujo laminar. Con este reactor y catalizador obtuvieron un 92% de conversión a 5 bar y 300°C. La modelización con CFD ha permitido establecer los límites de operación de este reactor de microcanales y los fenómenos de transporte en los sistemas con reacción.

A modo de resumen, en la Tabla 3 se muestra el tipo de reactor y la energía de activación obtenida en los trabajos mencionados referente al modelado del reactor para la reacción de metanación de CO₂.

Tabla 3. Resumen bibliográfico sobre modelado de la reacción de metanación

Reactor	Catalizador	Ea obtenida	Referencia
Lecho fijo	Ru/Al ₂ O ₃	17 kcal/gmol CO ₂	Lunde y Kester (1974)
Membrana	Ru/Al ₂ O ₃	69 kJ/mol	Ohya y col. (1997)
Microcanales	Ru/TiO ₂	69 kJ/mol	Brooks y col. (2007)
Lecho fijo	Ni(AlO) _x	77 y 83 kJ/mol	Koschany y col. (2016)
Autoclave	Ni/Al ₂ O ₃	92-95 kJ/mol	Yang Lim y col. (2016)
Microcanales	Ru-Cs/Al ₂ O ₃	69,35 kJ/mol	Engelbrecht y col. (2017)
Placas	Ni / Mg / Al	61,7 kJ/mol	Vidal Vázquez y col. (2018)

Como conclusión, mencionar que los valores de energía de activación (Ea) obtenidos de los modelados realizados en la bibliografía para la reacción de metanación de CO₂ varían entre 61 y 95 kJ/mol, por lo tanto, esta es la mínima energía necesaria para que la reacción se lleve a cabo. Asimismo, se observa que los catalizadores basados en Ru ofrecen menores Ea, por lo que su velocidad de reacción será mayor que los basados en Ni, lo cual corrobora los resultados experimentales observados en bibliografía.

2.3 Reactores de micro o milicanales.

Los reactores microestructurados son unidades discretas utilizadas en los sistemas de intensificación de procesos. Estos reactores están formados por múltiples canales con diámetro interno que puede ser de entre 50 μm a 3 mm. En estos reactores el catalizador se deposita dentro de los canales y los gases de reacción pasan a lo largo de ellos. Gracias al tamaño de diámetro tan reducido que poseen se logran grandes áreas superficiales en relación al volumen [11] [51], lo que aumenta sustancialmente la transferencia de masa y energía, obteniendo además una respuesta rápida [55] y una distribución de temperatura casi uniforme [56] respecto a los lechos fijos. Esta característica minimiza la formación de puntos calientes y logra un aumento del 10-20% en el rendimiento de la reacción en relación con los reactores convencionales [53] [57].

En lo que respecta a la denominación de micro o milireactor no existe un consenso global. Kiwi-Minsker y Renken (2005) [58] definieron los diámetros internos de canal de entre 10 y 100 micras para los reactores de microcanal y entre 1 y 10 milímetros para los reactores de milicanal. Sin embargo, según J. Yue (2018) [56], los milireactores o reactores de milicanales son reactores de flujo continuo con dimensiones de canal en la escala milimétrica (por ejemplo, de 1 a 3 mm).

2.3.1 Ventajas.

Existe numerosa bibliografía que menciona las ventajas del uso de los reactores de mili-micro canales respecto a los convencionales.

Según J. Yue, (2018) [56], los reactores de mili-microcanales ofrecen mejores rendimientos en el proceso en comparación con los de lecho fijo por varias razones. La primera es debida a que los reactores de lecho fijo utilizan un tamaño de partícula mayor, generalmente de unos pocos milímetros, por lo que tienden a sufrir de un área de transferencia de calor insuficiente y una transferencia de calor radial deficiente, lo que dificulta la disipación del calor generado para una reacción altamente exotérmica. Por el contrario, el diámetro interior del canal de los microrreactores de lecho fijo suele ser inferior a 3 mm y el tamaño de las partículas de catalizador cargadas suele oscilar entre 50 y 250 μm , lo que garantiza un área de transferencia de calor radial excepcionalmente alta entre el catalizador, el gas y las paredes del reactor debido a la pequeña sección transversal del microcanal. En segundo lugar, el mismo autor también indica que las tasas de transferencia de masa en los reactores de mili-microcanales son al menos 1 ó 2 órdenes de magnitud más altas que las alcanzadas en reactores convencionales de lecho fijo, por lo que se mejora la velocidad de las reacciones gas-líquido-sólido. Por último, concluye que los micro o milireactores de lecho fijo son prometedores para llevar a cabo de manera eficiente reacciones altamente exotérmicas y / o rápidas en condiciones de reacción relativamente suaves.

Kolb y Hessel, (2004) [59] también mencionan la mayor transferencia de masa que se produce en este tipo de reactores, siendo a veces de varios órdenes de magnitud superior a la de los reactores convencionales. Debido a ello, los reactores de microcanales pueden tener menor tamaño que otros reactores que obtienen el mismo rendimiento

Según Suryawanshi P. L. y col. (2018) [60], el uso de reactores microestructurados permite llevar a cabo reacciones químicas de forma continua, isotérmica y los productos de degradación obtenidos se minimizan.

Por otro lado, Kashid y col. (2015) [61] afirman que, gracias a su tamaño y características cinéticas, su uso es amplio en diferentes áreas como la producción de productos químicos de alta pureza, plantas portátiles, microencapsulación y emulsificación y síntesis de materiales.

Pattison y Baldea (2014) [62] hacen referencia a que los microcanales con diámetros de canal en el rango de 50–5000 μm aumentan significativamente la relación superficie-volumen de los catalizadores, lo que permite la reducción del tamaño del equipo al tiempo que proporciona el mismo rendimiento del reactor.

Por último, Zhihong Liu y col. (2012) [63], mencionan que el adecuado diseño del reactor ofrece la posibilidad de gestionar el calor de forma eficiente y flexible, al poder introducir un fluido refrigerante a lo largo de los huecos de reacción, pero sin entrar en contacto con los gases a reaccionar. De esta forma, la eliminación del calor es continua a lo largo de todo el reactor, lo cual mejora la estabilidad y el rendimiento del catalizador. Estos autores también indican que el escalado del reactor de mili-micro canales es modular, lo que hace que éste se realice multiplicando el número de reactores según las necesidades del proceso, y no aumentando el tamaño del reactor.

Teniendo en cuenta las características de los reactores de micro o milicanales (Tabla 4), su aplicación a la reacción de Sabatier parece adecuada, ya que eliminan de forma efectiva el calor producido en la reacción y favorecen la transferencia de masa, logrando mayores rendimientos a condiciones de operación más suaves respecto a los reactores convencionales. El aspecto más importante para el correcto funcionamiento del reactor microestructurado es su adecuado diseño y la técnica utilizada para su fabricación.

Tabla 4. Resumen de las características más importantes de los micro/milireactores

Características	Ventajas
Contacto íntimo entre el gas y el catalizador	Alta transferencia de masa Disminución del tiempo de residencia Aumento del rendimiento
Alta relación área/volumen	Alta transferencia de calor Baja creación de puntos calientes Limitación en la propagación de una eventual llama
Bajo volumen	Ahorro en material, espacio y energía Baja pérdida de carga Síntesis en continuo
Distancias de difusión reducidas	Baja creación de puntos calientes Alta transferencia de calor Síntesis en continuo
Escalado mediante duplicados	Implementación más rápida del proceso a nivel industrial y mayor flexibilidad

2.3.2 Limitaciones.

Dos son las principales limitaciones que pueden presentar los reactores estructurados: su método de fabricación y la complejidad en la deposición del catalizador en el interior de los canales.

El método de fabricación más utilizado para la construcción de reactores microestructurados se basa en la superposición de placas metálicas. Estas placas contienen surcos o canales realizados mediante micromecanizado de un determinado diámetro (del orden de 100 a 1.000 micras) [64]. En estos surcos es donde se deposita el catalizador. Tras el apilamiento de las placas, se aplica alta temperatura en condiciones de vacío para lograr la soldadura entre placas. Por último, se integra el reactor con los periféricos necesarios, como el suministro de gases (Figura 14). Este

método de fabricación es laborioso y, según menciona Gavriilidis y col. (2002) [57], debido a las condiciones de fabricación es posible que aparezcan grietas o deformidades en los canales, lo cual favorecerá que el sistema no sea estanco o presente puntos frágiles. Además, debido a lo manual del proceso, su escalado es difícil de lograr.

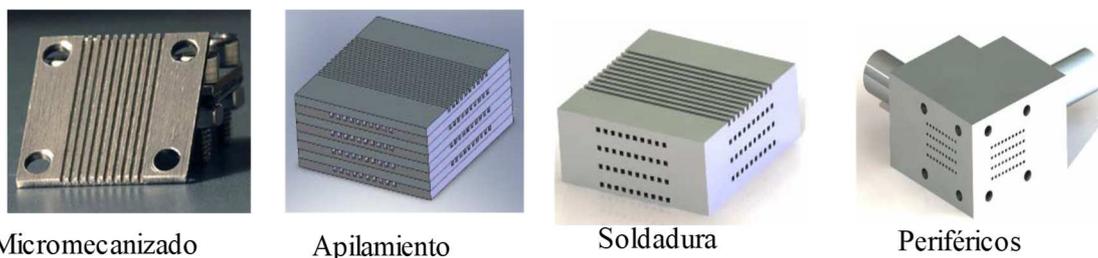


Figura 14. Proceso de construcción de un reactor de microcanales (adaptado de S. Cruz y col. (2011) [64])

Por otro lado, la deposición homogénea del catalizador en cada uno de los surcos de las placas se realiza mediante dip coating o recubrimiento por inmersión. Mediante este procedimiento, el catalizador es disuelto en un medio líquido y depositado en los surcos. A continuación, se realiza el secado del disolvente y la calcinación del catalizador para fijarlo a la superficie metálica. La principal desventaja de esta técnica es el largo tiempo de preparación, por lo que la hace incompatible con su utilización en la industria.

Tanto el método de fabricación descrito como la deposición del catalizador hacen que los reactores de microcanales convencionales sean sistemas de un solo uso. En otras palabras, si el catalizador se desactiva irreversiblemente, todo el reactor tiene que ser reemplazado porque el catalizador está fijado en la superficie interna del reactor.

Por lo tanto, con el objetivo de poder implantar en la industria este tipo de reactores en un futuro, es necesario encontrar o desarrollar un método de fabricación, tanto para la fabricación del reactor como para la deposición del catalizador en los canales, que cumpla las siguientes características:

- tiempos de fabricación reducidos
- que sea automatizado para la reducción de incertidumbres
- que asegure la estanqueidad del sistema
- que sea flexible para poder fabricar diferentes tamaños de reactores en función de la capacidad de producción
- que permita reemplazar el catalizador en caso de desactivación

2.3.3 Ejemplos de reactores microestructurados.

En los últimos años, el número de aplicaciones relacionadas con el diseño y la experimentación de reactores micro o miliestructurados ha aumentado significativamente. En estas aplicaciones, la transferencia de masa o energía pretende ser maximizada para obtener un mejor rendimiento en la reacción ensayada [61] [65]. Las principales aplicaciones de estos reactores son aquellas que requieren un alto grado de intercambio de calor debido a la exotermicidad de la reacción, con el objetivo de evitar la desactivación del catalizador y lograr un buen rendimiento en el proceso [58] [66].

Uno de los primeros reactores microestructurados reportados en la literatura data de 1989 [67]. Desde entonces, muchos grupos de investigación se han dedicado a desarrollar este tipo de reactores para diferentes aplicaciones debido a las grandes ventajas que poseen respecto a los sistemas de reacción habituales. Los grupos de investigación que ensayan este tipo de reactores para la reacción de obtención de metano a partir de CO₂ lo realizan a escala laboratorio y desarrollan tanto el catalizador como el reactor específico para la reacción, proponiendo y ensayando diversos diseños y configuraciones.

El primer reactor de microcanales desarrollado a escala comercial fue construido por la compañía estadounidense Velocys para la síntesis de Fischer-Tropsch, y es capaz de producir 125 barriles por día [68].

A continuación, se mencionan algunos reactores mili-micro estructurados que se han desarrollado y ensayado en la reacción de metanación de CO_x, con el objetivo de mostrar su diseño y las conversiones alcanzadas.

En el estudio de K. P. Brooks y col. (2007) [10] se desarrolla tanto el catalizador de Ru/TiO₂ como su aplicación en un reactor de microcanales en la reacción de Sabatier. El microrreactor (Figura 15) consta de dos columnas con 15 canales cada una y con una longitud de cada canal de 7 cm. Está fabricado de acero inoxidable 316 y tienen un volumen de 40,8 cm³ y un peso de 90 g. Al lado de los canales de reacción se sitúan los canales de refrigeración, por los cuales circulan el aceite térmico para el control de la temperatura de reacción. El catalizador está depositado en cada canal en forma de capa. Las condiciones de reacción han sido 250-400°C, 14,6-150,9 cm/s y relaciones molares H₂:CO₂ de 4-6, obteniendo conversiones de CO₂ del 99,8% a una temperatura del gas de 338°C y con una relación molar H₂:CO₂ de 6.

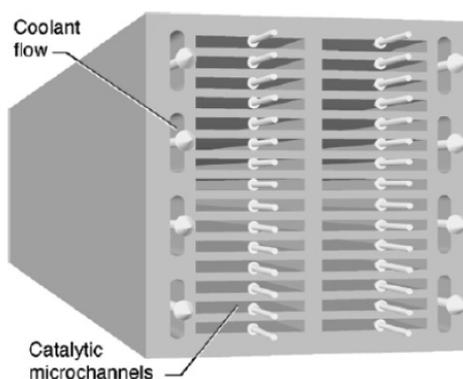


Figura 15. Sección del reactor de milicanales utilizado por Brooks y col. (2007) [10].

Y. Men y col. (2007) [65] estudiaron la metanación de CO_x en un reactor de microcanales con catalizadores basados en Ru o Ni sobre alúmina. El reactor está formado por dos placas con 14 canales cada una de 25 mm de longitud, 500 micras de anchura y 250 micras de profundidad (Figura 16). El catalizador es depositado en los canales de forma manual. Las dos placas se superponen y se sueldan mediante láser. Los ensayos se realizan a 60 L/min de caudal total y a temperatura entre 150-350°C. El catalizador que ha demostrado mayor rendimiento es el Ni/CaO/ Al_2O_3 a 250°C.

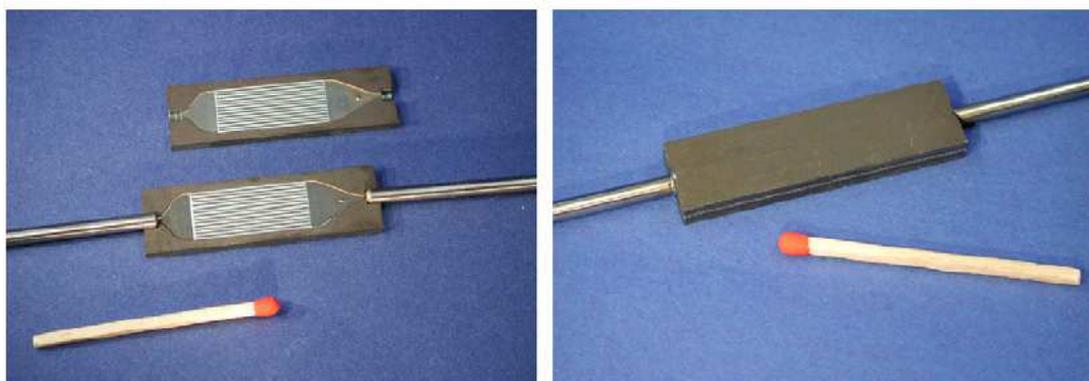


Figura 16. Reactor de microcanales tipo sándwich ensayado por Y. Men y col (2007) [65]

N. Engelbrecht y col. (2017) [53] depositaron un catalizador de Ru/ Al_2O_3 en un microrreactor que se construyó utilizando una lámina con 80 microcanales grabados utilizando un método de grabado químico húmedo (Figura 17). Cada canal tiene un ancho de 450 μm , una altura de 150 μm y una longitud de 50 mm. Los canales estaban separados por una aleta con un ancho de 250 μm . Para permitir el flujo a través de los canales, se fabricaron colectores de distribución de entrada y salida con formas triangulares. El reactor de microcanal fue soldado con láser con una segunda plaqueta, del mismo tamaño con múltiples distribuidores, pero sin microcanales grabados en su cara.

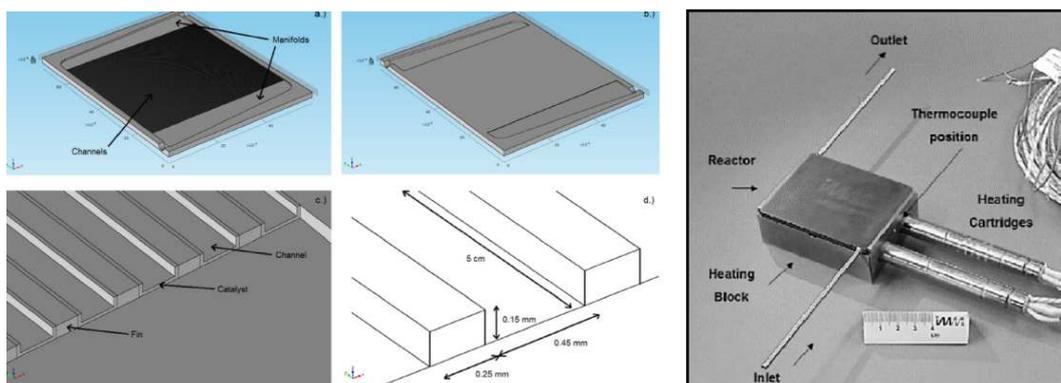


Figura 17. Reactor desarrollado por Engelbrecht y col. (2017) [53]

Los ensayos se realizaron a temperaturas entre 250-400°C, 5-10 bar y 32,6-97,8 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹. Se alcanzó la máxima conversión de CO₂ (96,8%) a 375°C, 10 bar y 32,6 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.

Por otro lado, Zhihong Liu y col. (2012) [63] estudiaron la metanación de syngas (CO+H₂) sobre un catalizador de Ni depositado en un reactor de microcanales. A 550°C y 30 atm, la conversión de CO y la selectividad a CH₄ han sido del 98% y 92%, respectivamente, a 71.000 h⁻¹, donde el tiempo de residencia correspondiente es de solo 50 ms. El microrreactor está formado por dos láminas de 2x5,5 cm a las cuales se les ha depositado el catalizador de Ni desarrollado (Figura 18). El espacio entre las láminas es de 0,8 mm.



Figura 18. Reactor de microcanales desarrollado por Zhihong Liu (2012) [63]

O. Gorke y col. (2005) [69] aplicaron un reactor de microcanales para reducir el contenido de CO por metanación en una mezcla de gases que contenía CO, CO₂, O₂ e H₂. Se utilizaron microcanales recubiertos con un catalizador Ru/SiO₂ y Ru/Al₂O₃ a tiempos de residencia de aproximadamente 300 ms. El reactor de microcanal consta de 27 láminas de acero inoxidable con 17 microcanales grabados. Cada lámina tiene una longitud de 78 mm y una anchura de 20 mm (Figura 19). Las láminas se recubrieron mediante sol-gel con los catalizadores preparados y posteriormente se apilan. Debido a

las dimensiones internas y los coeficientes de transferencia de calor del reactor de microcanales, la temperatura se puede controlar con precisión. La conversión del CO es máxima (cercana al 100%) a 300°C, pero con una selectividad a metano del 84%. Los experimentos demuestran que el reactor de microcanal es una herramienta excelente para estudiar la reacción de metanación de CO en presencia de oxígeno, CO₂ e hidrógeno sin limitación de transferencia de calor.

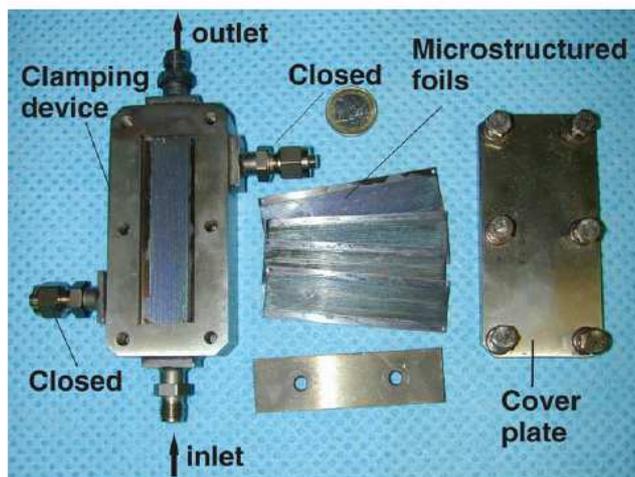


Figura 19. Reactor de microcanales desarrollado por Gorke y col. (2005) [69]

M. Frey y col. (2015) [28] estudiaron la conversión de CO₂ a metano a través del desarrollo de un catalizador en forma de espuma que se ensayó en un reactor miliestructurado. El reactor está formado por una cámara de 18 mm x 5 mm x 24 mm (Figura 20). La máxima conversión de CO₂ alcanzada fue del 82,2% con una selectividad a metano del 99,3% a 400°C.

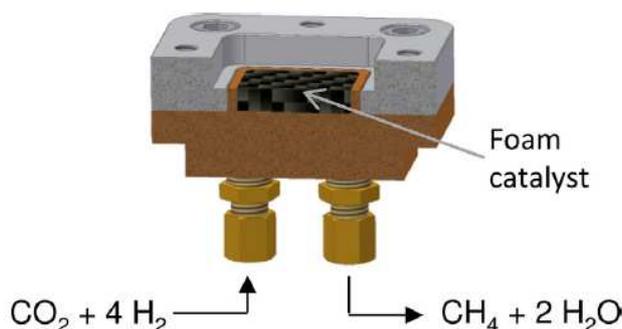


Figura 20. Reactor desarrollado por Frey (2015) [28]

M. Neubert y col. (2018) [70] desarrollaron un reactor en colaboración con Ineratec para la metanación de CO₂ y aplicaciones PtG. El reactor está compuesto por un cuerpo metálico, que está perforado por canales para el precalentamiento interno de gas,

canales de reacción y espacios para la incorporación de tubos de eliminación de calor. El reactor contiene 9 canales de reacción con diámetro de 8 mm y una longitud de 118 mm cada uno de ellos y 16 canales de refrigeración (Figura 21). Los primeros experimentos con un prototipo de 5 kW demuestran que la temperatura máxima se mantiene por debajo de las temperaturas de síntesis adiabáticas calculadas. A 4,5 bar y 277°C, la conversión de H₂ es del 88% y la selectividad a CH₄ del 100% con un catalizador de 50%Ni/Al₂O₃.

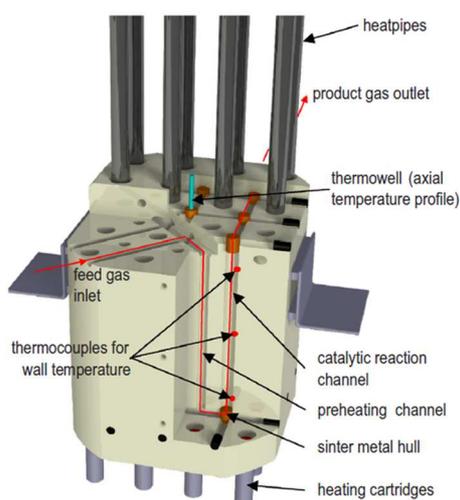


Figura 21. Reactor desarrollado por M. Neubert y col. (2018) [70]

Como se puede apreciar en las Figuras mostradas, los reactores de micro/milicanales desarrollados encontrados en bibliografía son equipos de varias piezas que requieren varias fases de montaje, siendo su fabricación ardua y su escalado complicado.

2.4 Conclusiones del estado del arte.

En esta sección se han presentado las características que presenta la reacción de Sabatier y los desarrollos de catalizadores, reactores y modelados llevados a cabo para esta reacción. Las conclusiones más destacables son las siguientes:

- La reacción de Sabatier es una hidrogenación de CO₂ para la obtención CH₄. Es una reacción exotérmica que requiere de un catalizador
- El catalizador más utilizado es el (25%) Ni soportado en γ -Al₂O₃
- Para que el catalizador no se desactive prematuramente, es necesaria una eliminación en continuo del calor generado en la reacción
- Los reactores convencionales utilizados presentan como inconvenientes una baja transferencia de energía y/o masa en la reacción de metanación de CO₂.
- Los reactores micro o miliestructurados permiten la intensificación del proceso y además se favorece la transferencia de materia y energía de los procesos.

- El modelado del reactor para la reacción de Sabatier permitiría evaluar su comportamiento sin la necesidad de realizar ensayos en laboratorio.
- Los valores de energía de activación (E_a) obtenidos de los modelados realizados en bibliografía para la reacción de metanación de CO_2 varían entre 61 y 95 kJ/mol.

Debido a estas conclusiones, se plantea la definición de un diseño, método de construcción, modelado y experimentación de un reactor de milicanales para la reacción de Sabatier. Este reactor será ensayado con un catalizador convencional de (25%) Ni soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para verificar los resultados del modelado. Asimismo, el catalizador se ensayará en un lecho fijo convencional para poder comparar los resultados obtenidos con el reactor de milicanal y comprobar si existen mejoras en su rendimiento.

3 APARTADO EXPERIMENTAL.

Sujeto a confidencialidad por la autora

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este apartado se describirán los resultados obtenidos de los ensayos realizados en el laboratorio para diferentes condiciones de proceso, tanto para el reactor de lecho fijo como para el reactor monocanal, y los resultados generados por el modelado descrito en el apartado 3. Además, se hará una comparación entre los resultados obtenidos el reactor de lecho fijo y el monocanal, para comprobar la mejora que ofrece el reactor diseñado, y otra comparación entre los resultados experimentales y los del modelado, para comprobar el ajuste del modelo. Por último, en base a los resultados ofrecidos por el modelo desarrollado, se definirán las mejores condiciones de operación del reactor de milicanales para obtener un GNS a partir de H_2 y CO_2 con calidad suficiente para ser directamente inyectable a la red de GN existente.

4.1 Resultados experimentales.

Se han realizado ensayos de síntesis química variando las condiciones de proceso de temperatura, presión y velocidad espacial con el catalizador preparado utilizando un reactor de lecho fijo convencional (diámetro interno de 9 mm) y con un reactor monocanal (diámetro interno de 1,75 mm). El objetivo de estos ensayos es doble: por un lado, obtener resultados experimentales con el reactor de monocanal para poder ajustar el modelo del reactor y, por otro lado, comparar si existe alguna mejora en el rendimiento de la reacción usando el monocanal respecto al reactor convencional de lecho fijo. Los resultados obtenidos han demostrado un aumento del rendimiento de la reacción de hasta un 22% respecto al reactor de lecho fijo convencional utilizado, lo que abre un gran campo de oportunidades en la aplicación de este tipo de reactores.

En este punto se presentan los resultados de los ensayos llevados a cabo satisfactoriamente (sin problemas de caída de presión, paradas de flujo de gases, etc.) en reactor monocanal y en lecho fijo. Se incluyen también los resultados de los ensayos sin catalizador (blanco) en monocanal para comprobar si existe alguna conversión de CO_2 a las condiciones de operación a estudio.

De forma resumida, los ensayos realizados, las condiciones de reacción empleadas y las comparativas llevadas a cabo en el presente trabajo se listan a continuación:

ENSAYOS REALIZADOS:

- Blanco (sin catalizador): 6 ensayos
- Monocanal 1,75 mm: 14 + 5 repeticiones
- Lecho fijo 9 mm: 10 + 4 repeticiones
- 16 milicanales: 1

CONDICIONES DE REACCIÓN:

La actividad catalítica se mide en un rango de temperatura de 200-400°C en incrementos de 50°C, la presión del reactor de 5 a 25 bar en incrementos de 5 bar y la velocidad espacial (GHSV) de 60 a 120 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ con incrementos de 20. La relación molar H₂/CO₂ se ha mantenido constante en 4 y la masa de catalizador ha sido de 0,16 g.

COMPARATIVAS:

Se han realizado dos comparativas:

- Resultados experimentales en lecho fijo vs monocanal
- Resultados experimentales en monocanal vs resultados del modelado

4.1.1 Ensayos sin catalizador.

Se realizan ensayos alimentando la mezcla H₂/CO₂ con relación molar 4/1, para una presión de 15 bar, caudal de 9,6 NL/h y sin catalizador (blanco) a diferentes temperaturas en el monocanal para comprobar si existe alguna conversión en dichas condiciones (Tabla 10 y 11).

Tabla 10. Conversión de CO₂ obtenida sin catalizador a diferentes temperaturas, 15 bar; H₂/CO₂=4; 9,6 NL/h

	B-1	B-2	B-3
T, °C	200	300	400
Conversión CO ₂ , %	0	0	0

De igual forma, se realizan ensayos a diferentes presiones y 300°C manteniendo constantes el resto de las variables que se mencionan en el punto anterior.

Tabla 11. Conversión de CO₂ obtenida sin catalizador a diferentes presiones, 300°C, H₂/CO₂=4, 60 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹

	B-4	B-5	B-6
P, bar	5	15	25
Conversión CO ₂ , %	0	0	0

Como se aprecia en las Tablas 10 y 11, no existe conversión de CO₂ a las condiciones ensayadas en los blancos realizados.

4.1.2 Experimentos en el monocal.

A través de la experimentación, se quiere comprobar el efecto de la variación de la velocidad espacial, temperatura y presión en la conversión de CO₂ utilizando el reactor de monocal con el catalizador preparado de Ni/Al₂O₃. Todos los ensayos llevados a cabo con el reactor de monocal se han realizado en el equipo Microactivity (Figura 25).

En primer lugar, se selecciona el valor de velocidad espacial al que se obtiene mayor grado de conversión de CO₂ para luego realizar los siguientes ensayos con dicho valor.

Para ello, se han llevado a cabo ensayos a 15 bar y 300°C a velocidades espaciales comprendidas entre 60 y 120 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ a intervalos de 20. Estas velocidades espaciales corresponden a los caudales de CO₂ e H₂ que se indican en la Tabla 12.

Tabla 12. Correspondencia entre los valores de velocidad espacial y los caudales de CO₂ e H₂ alimentados.

	60 NL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	80 NL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	100 NL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	120 NL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹
CO ₂ , ml/min	32	42,5	53	64
H ₂ , ml/min	128	170,5	213	256
Total, ml/min	160	213	266	320

En la Tabla 13 se indican los resultados obtenidos y en la Figura 47 una representación de los mismos.

Tabla 13. Resultados obtenidos en el monocal, 15 bar, 300°C, H₂/CO₂=4

	MC-1	MC-2	MC-3	MC-4
Velocidad espacial, NL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	60	80	100	120
Conversión CO ₂ , %	73,8	90,0	82,7	69,1

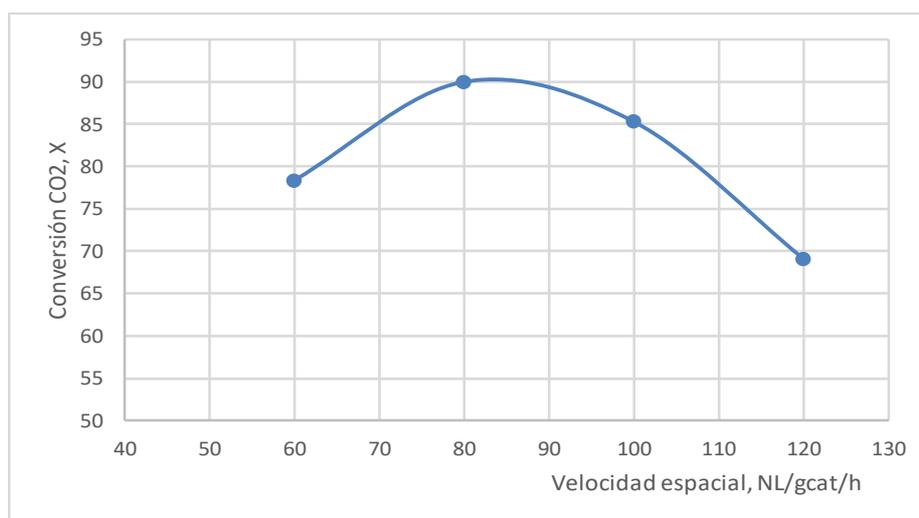


Figura 47. Efecto de la velocidad espacial en la conversión de CO₂ en monocanal

Como se puede observar en la Figura 47, a 80 NL.g⁻¹.h⁻¹ aparece un máximo en la conversión de CO₂ en monocanal, por lo que se selecciona este valor para llevar a cabo los siguientes ensayos.

En la caracterización realizada se aprecian bajas cantidades de CO (<0,5%), por lo que se considera que la selectividad a CH₄ es prácticamente total.

Seguidamente, se estudió la influencia de la temperatura en el rendimiento catalítico del milireactor con el catalizador de Ni/Al₂O₃ preparado. Para ello, se llevan a cabo ensayos en el reactor de monocanal a cinco temperaturas entre 200-400°C, con una masa de catalizador de 0,16 g, una relación molar H₂/CO₂ de 4/1, presión de 15 bar y a la velocidad espacial seleccionada anteriormente de 80 NL.g⁻¹.h⁻¹. Los resultados se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Resultados obtenidos en el monocanal, 15 bar, 80 NL.g⁻¹.h⁻¹, H₂/CO₂=4

	MC-5	MC-6	MC-7	MC-8	MC-9
T, °C	200	250	300	350	400
Conversión CO ₂ , %	68,8	82,3	97,5	96,1	95,6

Como se puede observar, la conversión de CO₂ en las condiciones ensayadas con el reactor monocanal va aumentando con la temperatura hasta tener un máximo a 300°C (97,5%), siendo el termodinámico del 99% según Gao Jiajian y col. (2012) [17]. Este resultado de máxima conversión de CO₂ a una temperatura de 300°C concuerda con el resultado ofrecido por K. P. Brooks y col. (2007) [10]. La selectividad a CH₄ es superior a 99%, obteniendo concentraciones despreciables de CO (<0,5%), que concuerda con los

resultados ofrecidos por otros autores como S. Abelló y col. (2013) [36]; Türsk y col. (2017) [34]; M. Neubert y col. (2018) [70]; A. Alarcón y col. (2019) [25].

Por lo tanto, se selecciona la temperatura de 300°C para realizar el estudio del efecto de la presión.

Seguidamente, se estudia la influencia de la presión en el rendimiento catalítico del monocanal, mostrando los resultados en la Tabla 15. Para realizar este estudio se fija la temperatura en 300°C, la relación molar H₂/CO₂ en 4 y la velocidad espacial en 80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.

Tabla 15. Resultados obtenidos en el monocanal a diferentes presiones y 300°C, 80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, H₂/CO₂=4

	MC-10	MC-11	MC-12	MC-13	MC-14
P, bar	5	10	15	20	25
Conversión CO ₂ , %	75,0	90,0	97,5	97,5	97,8

Como se puede observar, la conversión de CO₂ en las condiciones ensayadas con el reactor monocanal va aumentando con la presión hasta tener un máximo a 25 bar (97,8%), siendo la conversión termodinámica cercana al 100% según Gao Jiajian y col. (2012) [17]. Igual que en los anteriores ensayos, la selectividad a CH₄ es superior al 99%, obteniendo concentraciones despreciables de CO (<0,5%).

4.1.3 Experimentos en lecho fijo.

Igual que con el reactor de monocanal, se quiere comprobar experimentalmente el efecto de la variación de la velocidad espacial, temperatura y presión en la conversión de CO₂ en el reactor de lecho fijo con el catalizador Ni/Al₂O₃ preparado. Todos los ensayos llevados a cabo con el reactor de lecho fijo se han realizado en el equipo Microactivity (Figura 25).

El efecto de la temperatura (200-400°C) en la conversión de CO₂ se estudia en el reactor de lecho fijo a 15 bar, 80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, relación molar H₂/CO₂ de 4 y 0,16 gramos de catalizador. Los resultados se muestran en la Tabla 16. Para evitar la formación de puntos calientes en el lecho catalítico (0,28 cm), el catalizador de níquel se mezcla con SiC (inerte a la reacción y con tamaño de partícula similar al catalizador) en una relación catalizador/SiC de 1/3, logrando así una mayor altura del lecho catalítico (1,12 cm) y una reducción de la dispersión axial.

Tabla 16. Resultados obtenidos en el reactor de lecho fijo a diferentes temperaturas y 15 bar, $80 \text{ NL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$

	LF-1	LF-2	LF-3	LF-4	LF-5
T, °C	200	250	300	350	400
Conversión CO_2 , %	56,5	65,7	75,4	81,9	83,2

Como se puede apreciar en la Tabla 16, al aumentar la temperatura aumenta la conversión de CO_2 , siendo el mayor valor obtenido a 400°C (83,2%).

En la Tabla 17 se pueden ver los resultados obtenidos para el estudio del efecto de la presión sobre la conversión de CO_2 y el rendimiento a metano a 300°C , $80 \text{ NL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, relación molar H_2/CO_2 de 4 y 0,16 gramos de catalizador y 0,48 g de SiC.

Tabla 17. Resultados obtenidos en el reactor de lecho fijo a diferentes presiones y 300°C , $80 \text{ NL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$

	LF-6	LF-7	LF-8	LF-9	LF-10
P, bar	5	10	15	20	25
Conversión CO_2 , %	58,2	62,3	75,4	86,1	91,1

Como se puede apreciar en la Tabla 17, al aumentar la presión aumenta la conversión de CO_2 , siendo el mayor valor obtenido a 25 bar (91,1%). Estos datos concuerdan con la bibliografía consultada (Türsk y col. 2017) [34].

4.1.4 Comparación resultados monocanal vs. lecho fijo.

Las pruebas de hidrogenación catalítica de CO_2 con el catalizador preparado de Ni sobre alúmina se realizaron en el equipo Microactivity utilizando como reactores un lecho fijo y el monocanal. En primer lugar, se estudió la influencia de la temperatura en el rendimiento catalítico del catalizador a base de Ni preparado en ambos reactores. Como se puede observar en los resultados obtenidos (Figura 48), la conversión de CO_2 aumenta en el monocanal respecto al lecho fijo, de forma general para el rango de temperaturas estudiado y para el catalizador ensayado.

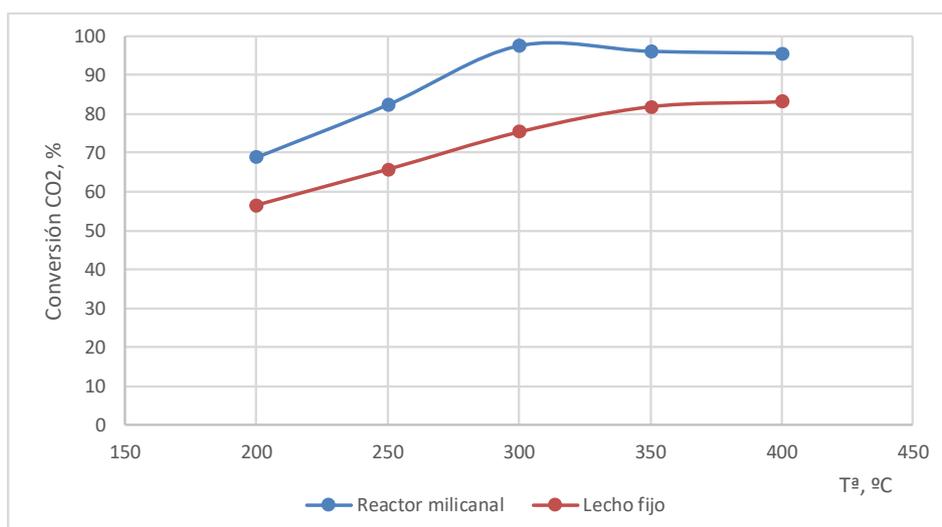


Figura 48. Comparativa de la conversión de CO₂ obtenida a diferentes temperaturas entre lecho fijo y monocanal a 15 bar y 80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹

Como se puede observar, cuando se usó un reactor de lecho fijo, la conversión de CO₂ aumentó desde un 56,5 % a un 83,2% para un incremento de la temperatura desde 200°C a 400°C. Por otro lado, cuando el reactor de lecho fijo se sustituyó por el monocanal, la conversión de CO₂ aumentó claramente a la misma temperatura de reacción. La mejor conversión de CO₂ con el catalizador de Ni se logró en el monocanal a 300°C y 15 bar (97,5%). Es decir, el uso del monocanal mejoró la conversión un 22% respecto al lecho fijo a 300°C y 15 bar, lo cual puede ser debido al efecto que el aumento de la relación A/V tiene sobre la transferencia de masa en el reactor.

Por otro lado, se estudia asimismo el efecto de la presión en el reactor de monocanal y de lecho fijo a una temperatura de reacción de 300°C. Con un aumento en la presión del reactor, se ha observado un aumento general en la conversión de CO₂ (Figura 49) en ambos reactores. El efecto del aumento de la presión del reactor es significativo a partir de una presión de 10 bar.

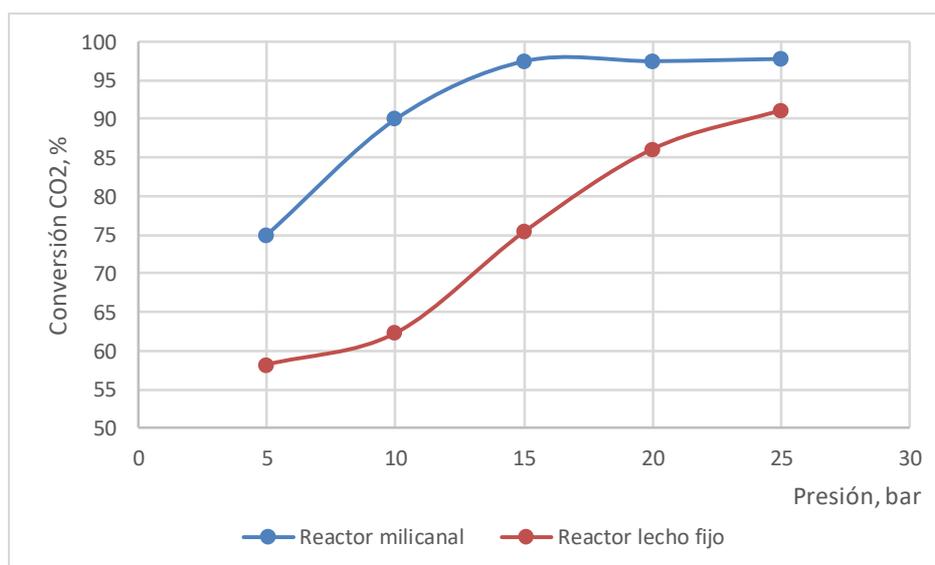


Figura 49. Comparativa de la conversión de CO₂ obtenida a diferentes presiones entre lecho fijo y monocanal a 300°C y 80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹

Como se puede observar, cuando se usó un reactor de lecho fijo, la conversión de CO₂ aumentó de 58,2 % a 91,1% al incrementar la presión de 5 a 25 bar. Por otro lado, cuando el reactor de lecho fijo se sustituyó por el monocanal, la conversión de CO₂ aumentó claramente siguiendo la misma tendencia. La mejor conversión de CO₂ con el catalizador de Ni a 300°C se logró en el reactor monocanal a 15 bar (97,8%), siendo la conversión en el lecho fijo de 75,4% a dichas condiciones. Es decir, el uso del monocanal mejoró la conversión un 22,4% respecto al lecho fijo a 300°C y 15 bar. De igual forma que en el estudio de la temperatura, esta mejora puede ser debida al aumento de la transferencia de masa en el reactor debido a su mayor relación A/V con respecto al lecho fijo.

Cabe destacar, asimismo, el gran aumento de la conversión de CO₂ a 10 bar al utilizar el reactor de monocanal con respecto al lecho fijo, apreciándose un aumento del 27,7%.

En el análisis realizado para todos los ensayos se aprecian cantidades despreciables de CO (<0,5%), por lo que se considera que la selectividad a CH₄ es total. Para comprobar si ha habido formación de carbono sobre el catalizador, tras los ensayos de metanación se realiza sobre el catalizador recuperado la determinación de carbono orgánico total (TOC) mediante el equipo correspondiente, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Resultados obtenidos del análisis TOC sobre el catalizador usado

	Catalizador tras ensayo LF-7	Catalizador tras ensayo MC-7
TOC (%)	< 0,5	< 0,5

La cantidad de carbono en el catalizador es despreciable.

En la Figura 50 se puede comprobar el aspecto del catalizador una vez terminados los ensayos.



Figura 50. Aspecto del catalizador de Ni/Al₂O₃ tras los ensayos

Como conclusión del estudio de temperatura y presión para la reacción de Sabatier, se puede deducir indudablemente que el rendimiento general del catalizador preparado es entre un 6-27,7% superior en el monocanal en comparación con el rendimiento en las mismas condiciones en el reactor convencional de lecho fijo. Esto puede ser debido a que la mayor relación área/volumen que presenta el monocanal respecto al lecho fijo favorece el contacto gas-sólido y, por lo tanto, aumenta la transferencia de materia, tal y como se ha visto en el análisis del estado del arte.

4.2 Resultados del modelado del reactor.

En esta sección se presentan los resultados experimentales y de modelado de fluidodinámico con su discusión. Los parámetros cinéticos para la reacción de metanación de CO₂ se determinaron ajustando los valores de conversión de CO₂ del modelo fluidodinámico desarrollado teniendo en cuenta los resultados experimentales. Además, se presenta la validación del modelo a partir de los datos de la conversión de CO₂ y una evaluación de las diferentes variables del proceso a lo largo del reactor de 16 milicanales. Estos resultados han sido publicados en "Journal of Chemical Reactor Engineering" 2019, *Modelling and testing of a milli-structured reactor for carbon dioxide methanation*. DOI: 10.1515/ijcre-2018-0238 [77].

4.2.1 Obtención de los parámetros cinéticos y comparación con los datos experimentales.

Usando el parámetro $n = 0,3$, una energía de activación de $E_a = 83.000 \text{ J/mol}$ y un factor preexponencial de $A = 4,5 \times 10^7$ en $\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ en la ecuación cinética aplicada al modelo fluidodinámico descrito en la sección 3, se obtuvieron los resultados de la Tabla 19 y 20.

Tabla 19. Resultados obtenidos en el modelado del monocanal a diferentes temperaturas, 15 bar, $80 \text{ NL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$

	Mod-1	Mod-2	Mod-3	Mod-4	Mod-5	Mod-6	Mod-7
T, °C	200	250	280	300	325	350	400
Conversión CO ₂ , %	57	75	97	97	97,2	95,8	92,7

Tabla 20. Resultados obtenidos en el modelado del monocanal a diferentes presiones y 300°C, $80 \text{ NL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$

	Mod-8	Mod-9	Mod-10	Mod-11	Mod-12
P, bar	5	10	15	20	25
Conversión CO ₂ modelado, %	68	92,5	97	97,6	98
Conversión CO ₂ experimental, %	75	90	97,5	97,5	97,8

En la Figura 51 y 52, se compara la conversión de CO₂ del modelo con los datos experimentales obtenidos en el monocanal a cinco temperaturas diferentes (200, 250, 300, 350 y 400°C), a similar presión (15 bar) y velocidad espacial (80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹).

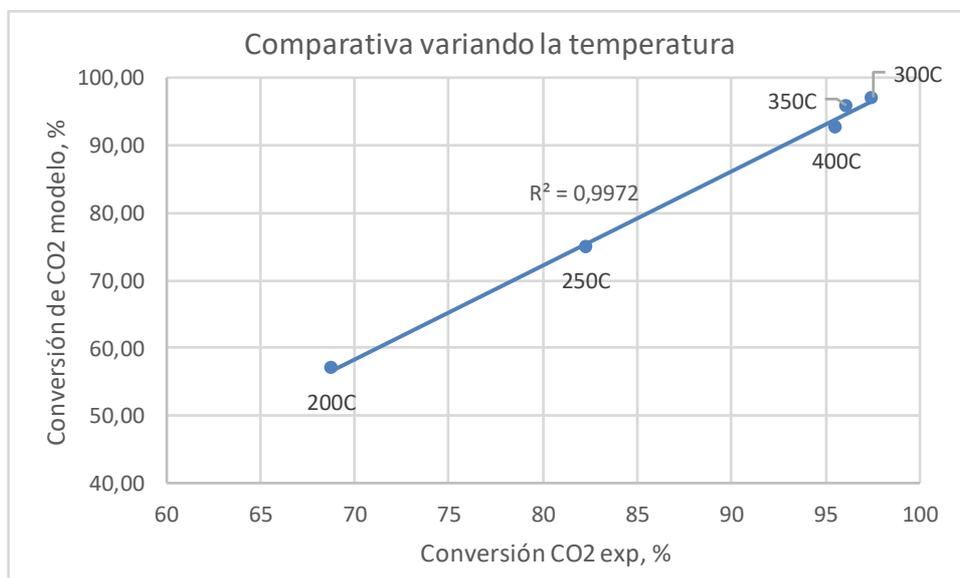


Figura 51. Conversión de CO₂ del modelado frente a los resultados experimentales a 15 bar y 80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ para cinco temperaturas (200, 250, 300, 350 y 400°C)

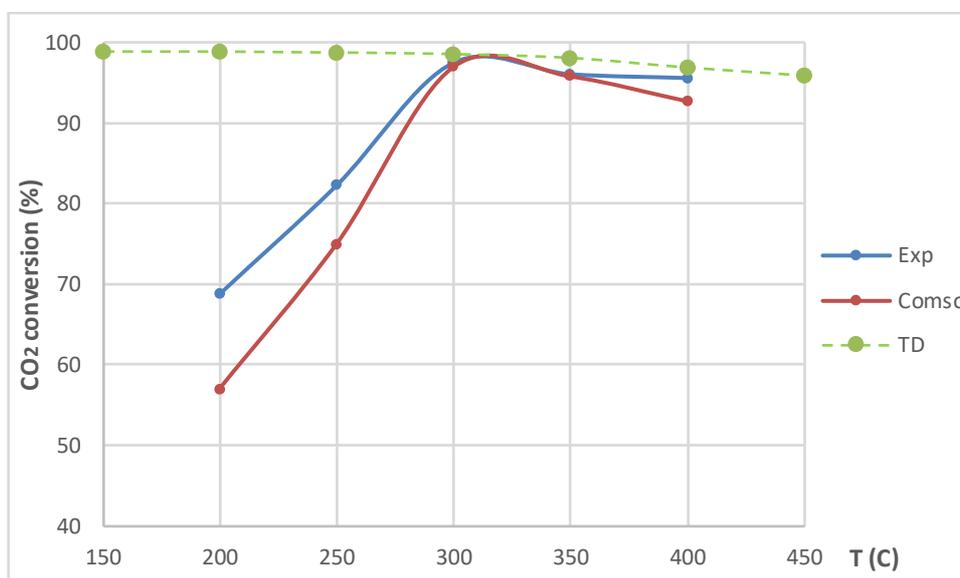


Figura 52. Comparativa de datos experimentales y los simulados por el modelado a diferentes temperaturas a 15 bar y 80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.

Como se puede observar en ambas figuras, se logró un muy buen ajuste a los datos experimentales, obteniendo un factor de determinación R² de 0,9972.

En la Figura 53 y 54, se compara la conversión de CO₂ del modelo con los datos experimentales obtenidos en el monocanal a cinco presiones diferentes (5, 10, 15, 20 y 25 bar), a similar temperatura (300°C) y velocidad espacial (80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹).

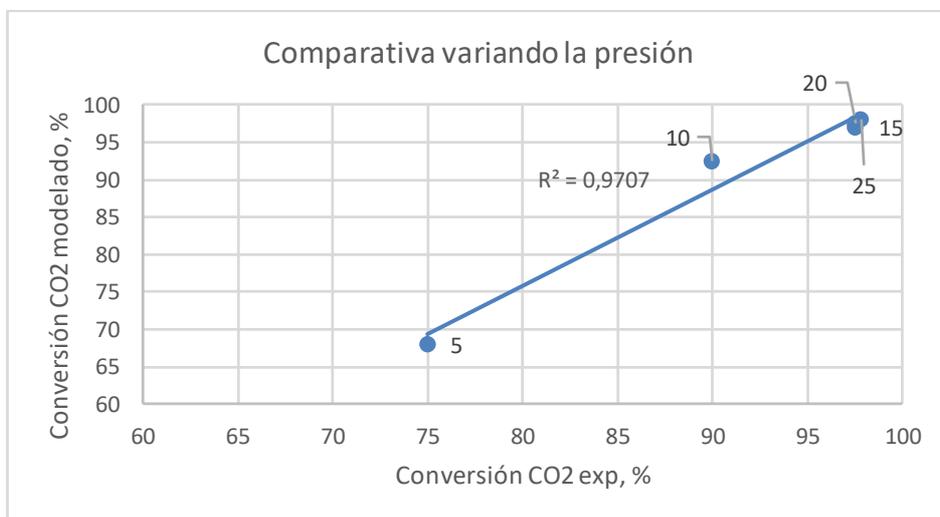


Figura 53. Conversión de CO₂ del modelado frente a los resultados experimentales a 300°C y 80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ para cinco presiones (5, 10, 15, 20 y 25 bar)

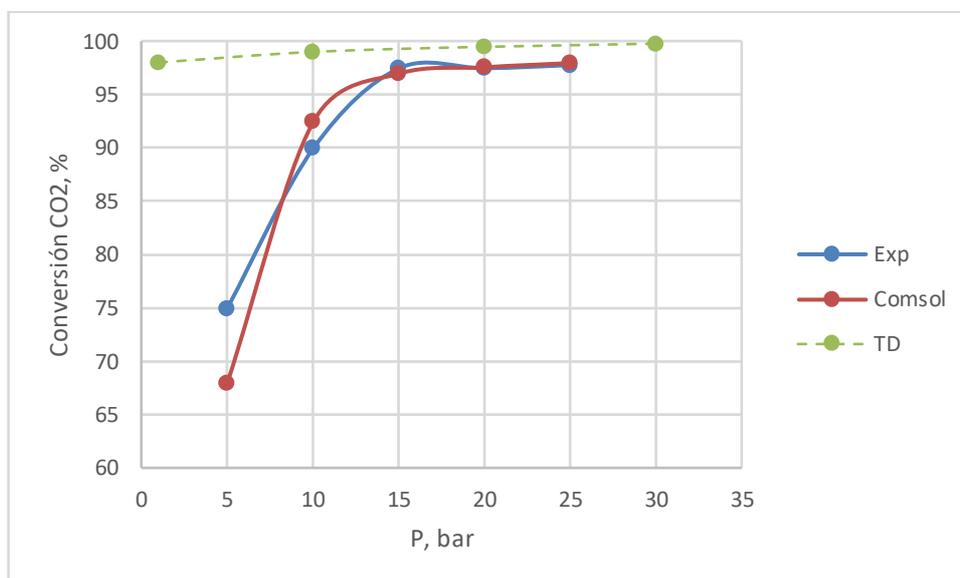


Figura 54. Comparativa de datos experimentales y los simulados por el modelado a diferentes presiones, 300°C y 80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.

Como se puede observar en ambas figuras, se logró un buen ajuste a los datos experimentales, obteniendo un factor de determinación R² de 0,9707.

Los resultados obtenidos de los parámetros cinéticos son similares a los obtenidos por otros autores. Así, Engelbrecht y col. (2017) [53] estimaron el parámetro n en 0,222 para una presión de 10 bar, Ohya y col. (1997) [52] evaluaron el factor empírico n en 0,85 en experimentos similares utilizando catalizadores Ru/Al₂O₃ y una Ea de 69,06 kJ/mol. Para los catalizadores Ru/TiO₂ y K.P. Brooks y col. (2007) [10] encontraron que el factor n era 0,30 y la Ea de 69,06 kJ/mol. El resultado que más se acerca al obtenido en el modelado del presente trabajo es el de F. Koschany y col. (2016) [37], los cuales determinaron que la energía de activación era de 83.000 J/mol, independiente de la presión total, usando un catalizador de Ni/Al₂O₃.

4.2.2 Aplicación del modelo al reactor de 16 milicanales.

En esta sección se aplica el modelo validado en monocanal al diseño del reactor de 16 milicanales, con el objetivo de obtener las condiciones de operación óptimas que permitan la inyección directa del GNS obtenido en la red de GN existente. Para ello, se realiza un análisis de los efectos de la presión, temperatura y velocidad espacial en la reacción de Sabatier con el reactor de 16 milicanales según el modelado desarrollado y el diseño de la Figura 46. Una vez obtenidas dichas condiciones, se verificará la validez del modelo mediante su comparación con los datos experimentales obtenidos a esas condiciones.

El modelo desarrollado permitió estudiar el efecto de cinco presiones (5, 10, 15, 20 y 25 bar) y cinco temperaturas (200, 250, 300, 350 y 400°C).

4.2.2.1 Efecto de la presión.

En este punto se estudió el efecto de la presión aplicando el modelado desarrollado al reactor de 16 milicanales.

Como se puede ver en la Figura 55, la conversión de CO₂ mejoró con la presión, como es lógico para una reacción con disminución en el número de moles, obteniendo los mejores resultados a 25 bar. Este aumento es más notable en el rango entre 5 y 10 bar y a las temperaturas más bajas, como era de esperar según la termodinámica de la reacción. Por otro lado, la conversión de CO₂ es prácticamente la misma para presiones entre 10 y 25 bar a las temperaturas más altas, por lo que se podría recomendar trabajar a 10 bar para reducir los costos económicos de la presurización de gas.

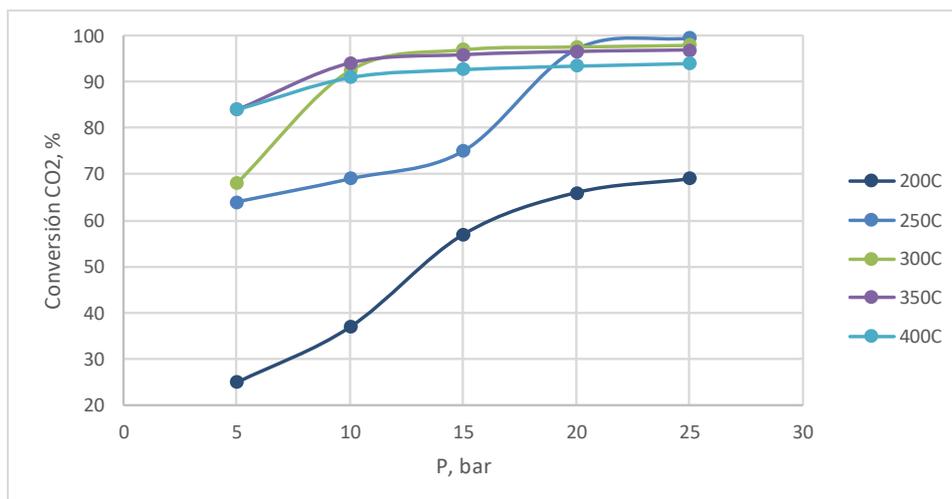


Figura 55. Efecto de la presión en la conversión de CO₂ a diferentes temperaturas para una velocidad espacial de 80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ utilizando el modelado desarrollado con el reactor de 16 milicanales.

4.2.2.2 Efecto de la temperatura.

En este punto se estudió el efecto de la temperatura aplicando el modelado desarrollado al reactor de 16 milicanales.

Para una reacción exotérmica, se espera que la conversión disminuya al aumentar la temperatura y esto es lo que sucede en todo el rango de presiones, donde la conversión claramente disminuye con la temperatura. Es necesario mencionar que las conversiones obtenidas no son muy altas a 5 bar, sea cual sea la temperatura utilizada, por lo que se descartaría operar a esta presión. Los resultados se muestran en la Figura 56.

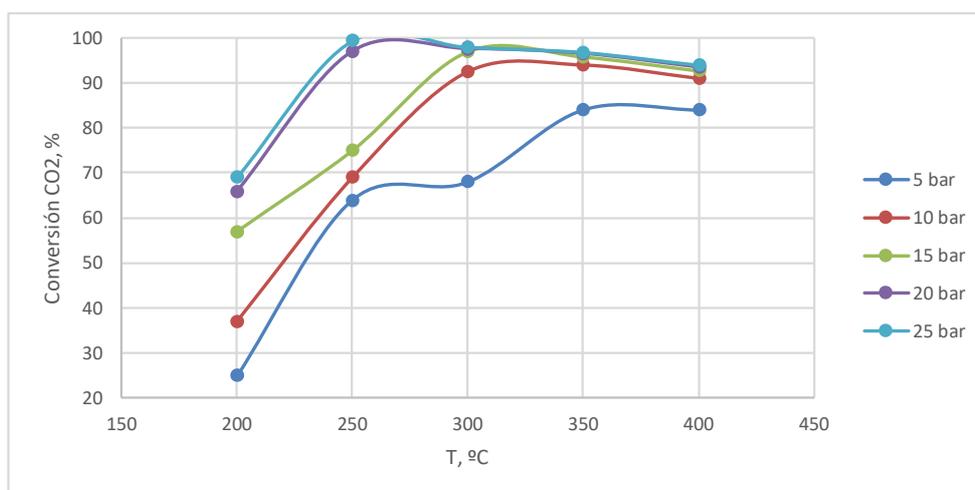


Figura 56. Efecto de la temperatura en la conversión de CO₂ a diferentes presiones para una velocidad espacial de 80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ utilizando el modelado desarrollado con el reactor de 16 milicanales

En los resultados obtenidos se aprecia que hay un máximo de conversión de CO₂ a 280°C y 25 bar.

4.2.2.3 Efecto de la velocidad espacial.

De cara al escalado del reactor, es importante conocer el dato del máximo caudal de gas que puede ser tratado por milicanal. Así, en este punto se estudió el efecto de la velocidad espacial aplicando el modelado desarrollado al reactor de 16 milicanales.

En la Figura 57, se representa el efecto de la velocidad espacial en la conversión de CO₂ a 280°C para el reactor de 16 milicanales a diferentes presiones. Como era de esperar, a medida que aumenta la velocidad espacial, la conversión de CO₂ disminuye. La tendencia es la misma independientemente de la presión utilizada.

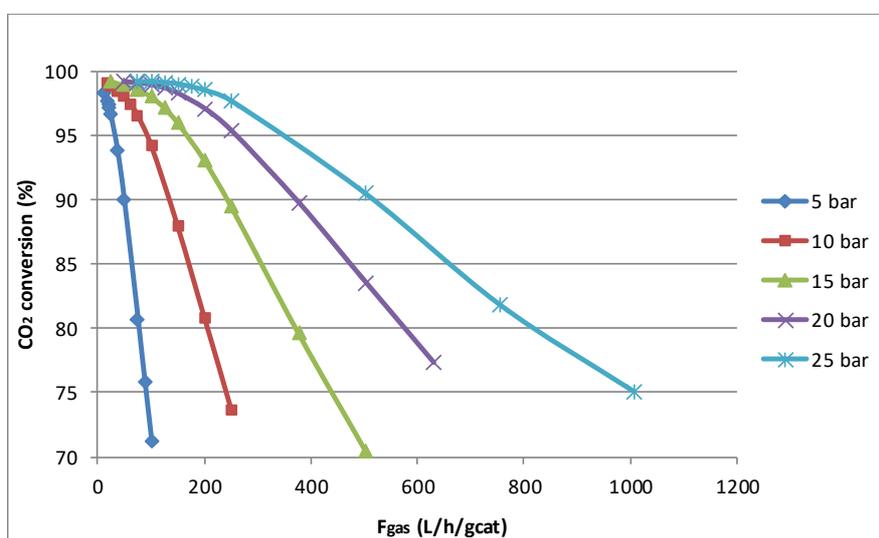


Figura 57. Efecto del caudal de gas en la conversión de CO₂ a diferentes presiones y 280°C

Con estos datos, se puede obtener la velocidad espacial máxima que se puede tratar garantizando una conversión superior al 97%. Así, a 280°C y 25 bares, el reactor de 16 milicanales podría tratar hasta $250 \text{ NL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ asegurando una conversión superior al 97% de CO₂. Si se tiene en cuenta que un canal con las dimensiones especificadas anteriormente contiene 0,16 g de catalizador, un milicanal podría tratar hasta 40 NL/h. No se ha podido verificar este valor en el laboratorio debido ya que no se dispone de caudalímetro de hidrógeno capaz de suministrar este caudal (8,53 NL/min H₂).

4.3 Condiciones de operación para la inyección directa a la red de GN.

Para poder ser inyectado en la red de gas natural existente, el gas natural sintético debe de cumplir con los requisitos y especificaciones de los gases no convencionales para ser inyectados en la red de gas en España ($\geq 95\% \text{ CH}_4$; $\leq 5\% \text{ H}_2$; $\leq 2,5\% \text{ CO}_2$) [78].

A partir de los resultados obtenidos del modelado del reactor de 16 milicanales, las condiciones de funcionamiento recomendadas para obtener un gas natural sintético (GNS) directamente inyectable en la red de gas natural, es decir que cumple con los requisitos indicados, se definen en la Tabla 21.

Tabla 21. Condiciones de operación óptimas obtenidas a través del modelado para la producción de CH_4 a partir de CO_2 que cumplen con los requerimientos para la inyección a la red de gas natural

Masa de catalizador por canal, g		0,16
Masa catalizador 16 canales		2,56
Fracción molar $\text{H}_2:\text{CO}_2$		4:1
Temperatura del reactor, °C		280
Presión del reactor, bar		20
GHSV, $\text{NL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$		62,5
Conversión de CO_2 , %		99,63
Composición del gas de salida en base seca, %	CH_4	95,49
	H_2	4,29
	CO_2	0,22

Para verificar el ajuste de los datos ofrecidos por el modelado con los datos experimentales, se realiza un ensayo experimental con el reactor de 16 milicanales a las mejores condiciones ofrecidas por el modelo (280°C , 20 bar y $62,5 \text{ NL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Seguidamente, en la Tabla 22 se comparan los resultados de conversión de CO_2 ofrecidos por el modelado con los datos obtenidos experimentalmente. Este ensayo se realiza en la unidad de ensayo con refrigeración por aceite térmico (Figura 27) por requerirse 2,13 NL/min de H_2 y 0,53 NL/min de CO_2 .

Tabla 22. Comparación de los resultados de conversión de CO₂ obtenidos en el modelado y en los ensayos experimentales

Condiciones del proceso	Conversión de CO ₂ según el modelo (%)	Conversión de CO ₂ experimental (%)	Desviación del modelo vs experimental (%)
280°C; 20 bar; 62,5 NL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	99,63	98,0	0,983

El desvío observado de la conversión de CO₂ obtenida por el modelo y la obtenida experimentalmente (Tabla 22) entra dentro del error especificado en la Figura 53 respecto a la desviación de los resultados ofrecidos del modelado respecto a los datos experimentales cuando se varía la presión (factor de determinación R² de 0,9707), por lo que se puede concluir que los resultados experimentales entran dentro del error respecto a los ofrecidos por el modelo desarrollado.

Para concluir, en la Tabla 23 se indican una serie de ejemplos de número de canales necesarios para el escalado del reactor en función del caudal a tratar teniendo en cuenta el flujo especificado en la Tabla 22. Como se ha mencionado en la descripción de las propiedades de los reactores micro/mili estructurados, el escalado de este tipo de reactores es proporcional.

Tabla 23. Ejemplos para el escalado del reactor

Caudal, NL/h	Masa catalizador, g	Nº canales necesarios
10	0,16	1
160	2,56	16
1000	16	100
5000	80	500

4.4 Perfiles obtenidos en el reactor de 16 milicanales.

El programa COMSOL Multiphysics® ofrece la posibilidad de reproducir los datos obtenidos en el modelado de una forma visual a través de la representación de los perfiles de las diferentes variables a lo largo del reactor. Así, a continuación, se representan los perfiles de concentración molar, de temperatura y de presión a diferentes velocidades espaciales.

4.4.1 Perfiles de concentración molar.

En las Figuras 58 a 61 se muestran los perfiles de concentración molar de los compuestos en el reactor de 16 milicanales correspondientes a unas condiciones de operación de 280°C y 20 bar a diferentes velocidades espaciales.

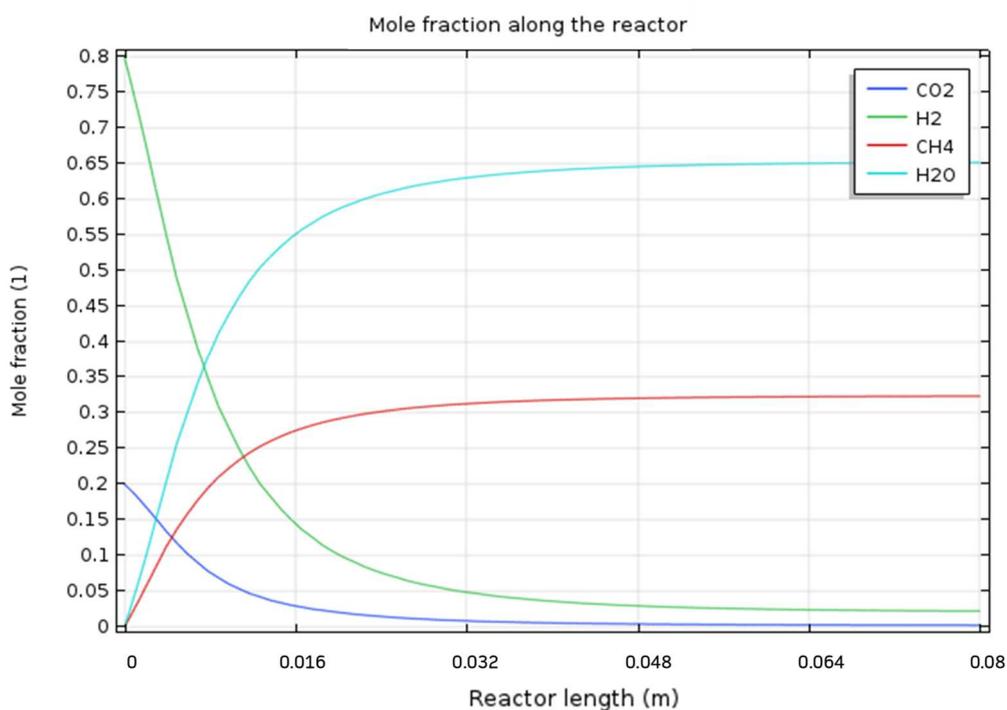


Figura 58. Fracción molar de los diferentes compuestos obtenida a lo largo del reactor a 280°C, 20 bar y $25 \text{ NL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

Como se puede observar en la Figura 58, la máxima concentración de metano se alcanza a una longitud de reactor de 5-6 cm, es decir, el reactor está sobredimensionado para las condiciones ensayadas.

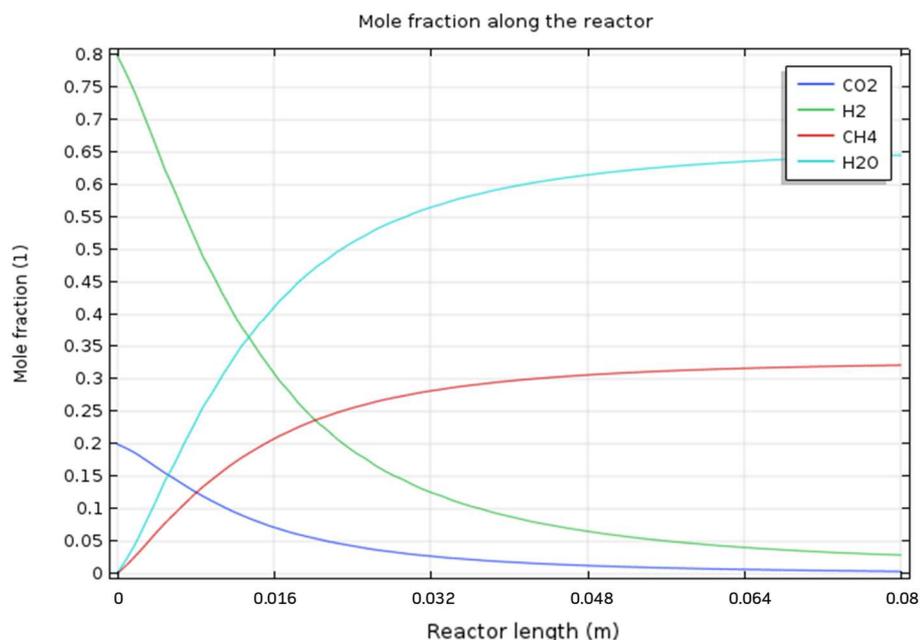


Figura 59. Fracción molar de los diferentes compuestos obtenida a lo largo del reactor a 280°C, 20 bar y $62,5 \text{ NL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

Como se puede observar en la Figura 59, la concentración de metano para su inyección a red se alcanza a una longitud de reactor de 7,5 cm, es decir, el reactor está correctamente dimensionado para las condiciones ensayadas.

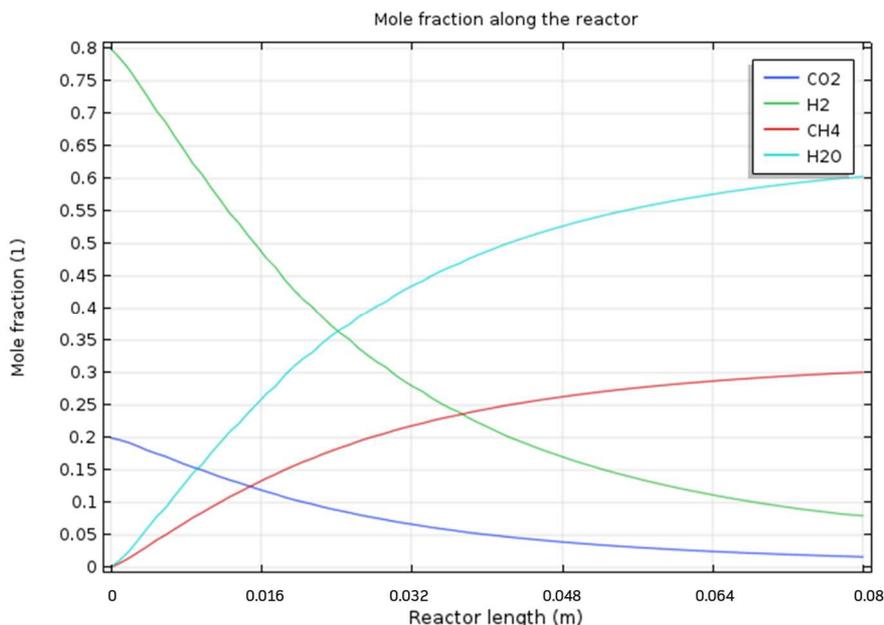


Figura 60. Fracción molar de los diferentes compuestos obtenida a lo largo del reactor a 280°C, 20 bar y $100 \text{ NL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

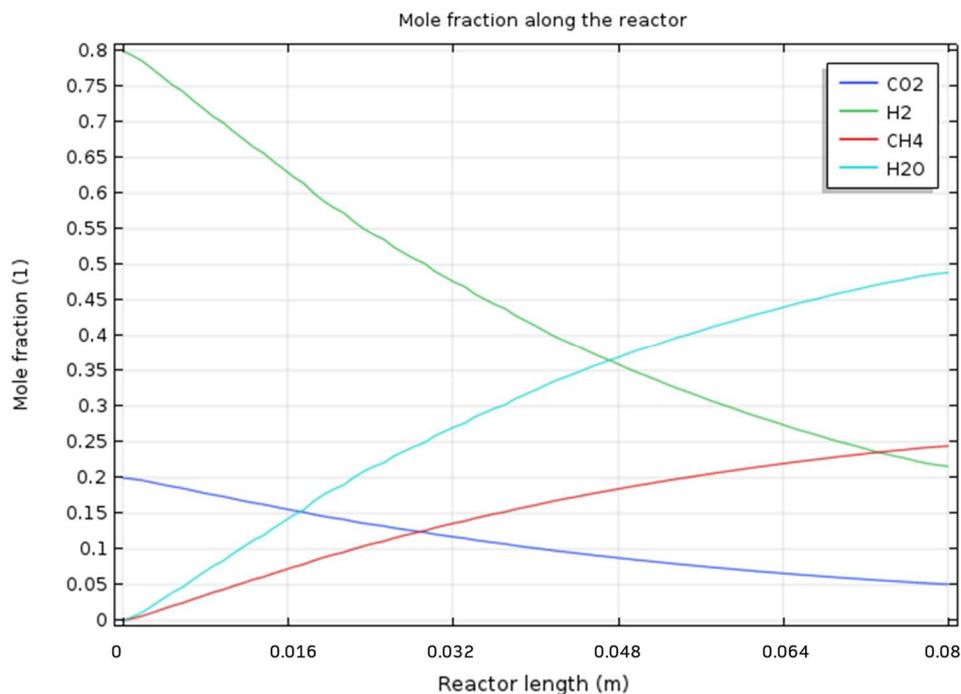


Figura 61. Fracción molar de los diferentes compuestos obtenida a lo largo del reactor a 280°C, 20 bar y $130 \text{ NL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

Como se puede observar en la Figura 60 y 61, no se alcanza la máxima concentración de metano posible en los 8 cm de reactor, es decir, el reactor está sub-dimensionado para lograr la máxima concentración de metano a las condiciones ensayadas, debido al aumento de la velocidad espacial.

Como era de esperar, se puede ver que a medida que aumenta el flujo de gas, la reacción necesita más longitud de reactor para alcanzar la misma conversión. Como se puede ver en la Figura 59, la mayor concentración de metano alcanzada (0,32) se obtiene a una velocidad espacial de $62,5 \text{ NL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

En la Figura 62 se puede ver la distribución en 3D de la concentración de metano a lo largo del reactor de 16 milicanales para 280°C, 20 bar y $62,5 \text{ NL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

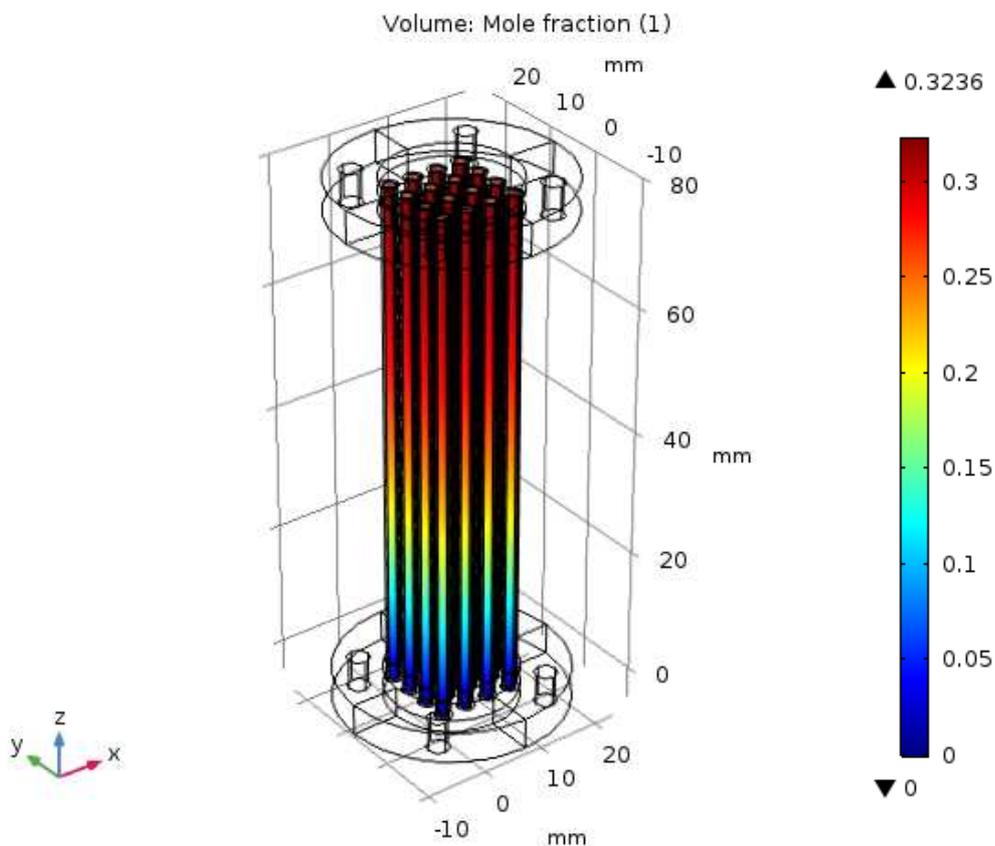


Figura 62. Representación en 3D de la concentración molar de metano obtenida a lo largo del reactor a 280°C, 20 bar y $62,5 \text{ NL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

4.4.2 Perfil de temperatura.

En la Figura 63 se muestran los perfiles de temperatura (en Kelvin) en el reactor de 16 milicanales correspondientes a unas condiciones de operación de 280°C y 20 bar a diferentes velocidades espaciales.

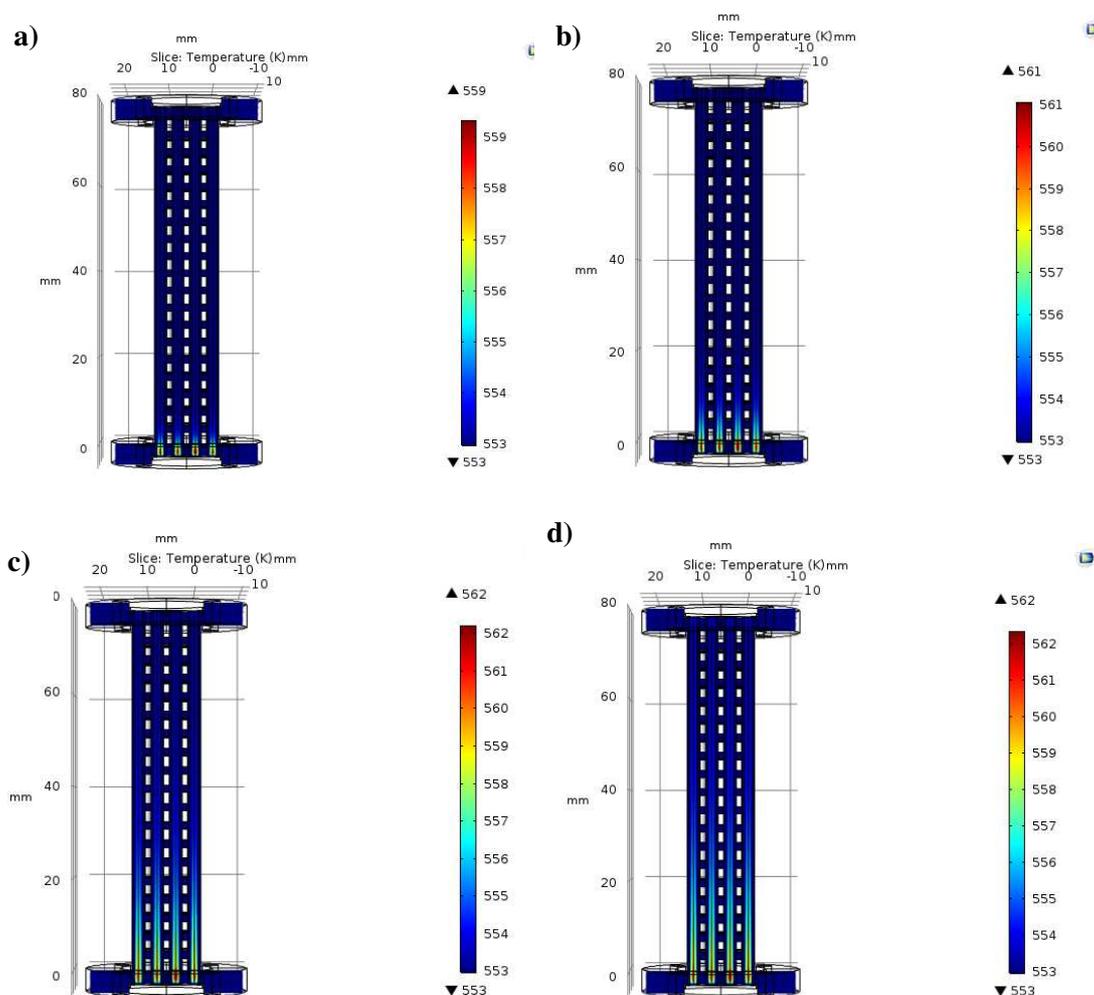


Figura 63. Perfil de temperatura a lo largo del reactor para 280°C y 20 bar para diferentes velocidades espaciales: a) GHSV = 25 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, b) GHSV = 62,5 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, c) GHSV = 100 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, d) GHSV = 130 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹

Como se puede ver, a mayor concentración de H₂ y CO₂, mayor es el incremento de temperatura debido a la exotermicidad de la reacción. Es decir, inicialmente la temperatura del reactor aumenta, cuando tiene lugar la reacción, y posteriormente vuelve a la temperatura inicial debido a que se ha el modelado se ha realizado suponiendo un régimen isoterma (similar al que se encontraría trabajando el reactor sumergido en un fluido térmico para la evacuación del calor). El aumento de temperatura no fue superior a 5 grados, lo que permite operar sin formación de puntos calientes.

4.4.3 Perfil de presión.

En la Figura 64 se muestra el perfil de presión en el reactor de 16 milicanales correspondientes a unas condiciones de operación de 280°C, 20 bar y 130 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.

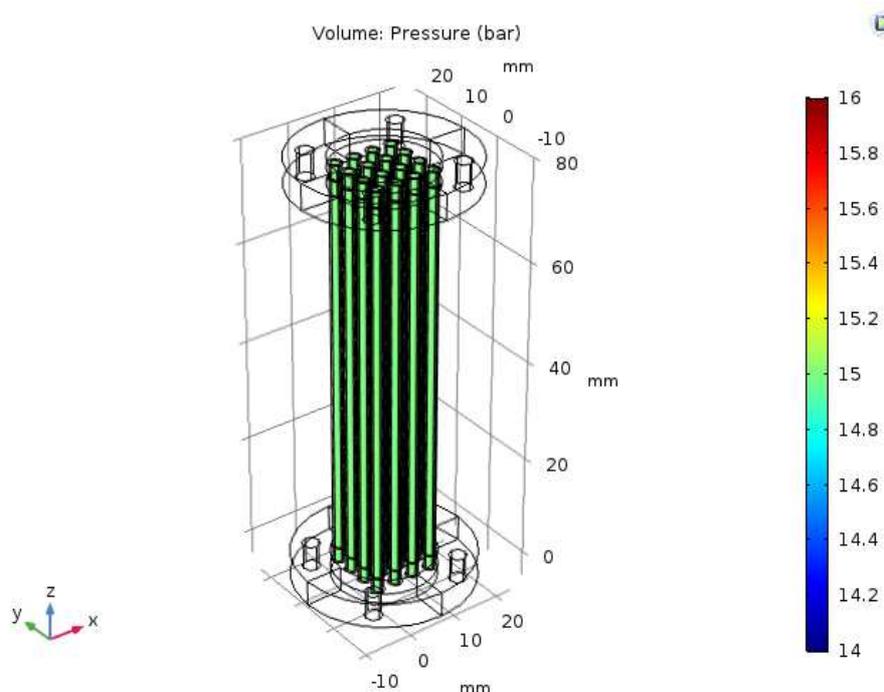


Figura 64. Perfil de presión a lo largo del reactor para 280°C, 20 bar y 130 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹

Como se puede ver, el modelado del reactor no aprecia un aumento de la pérdida de carga a lo largo del reactor a las condiciones indicadas.

4.5 Conclusiones de los resultados obtenidos.

- Se ha desarrollado un modelo fluidodinámico para el reactor de milicanales utilizando el software COMSOL Multiphysics® con el objetivo de predecir los resultados experimentales. Este modelo se ha ajustado, obteniéndose los siguientes parámetros: $n=0,3$, una energía de activación de $Ea = 83$ kJ/mol y un valor del factor preexponencial de $A = 4,5 \times 10^7$ cm.mol⁻¹.s⁻¹. Estos valores se asemejan a los encontrados en bibliografía.
- El modelo desarrollado se ha estudiado para un rango de temperaturas de 200-400°C, un rango de presiones de 5-25 bar, relación H₂/CO₂ de 4/1 y una velocidad espacial de 0-400 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.

- Se ha logrado un buen ajuste entre la simulación y los experimentos reales.
- Con el modelado realizado al reactor de milicanales se han obtenido unas condiciones de operación para generar un GNS directamente inyectable en la red de gas natural y con la capacidad de operar hasta $40 \text{ NL}\cdot\text{h}^{-1}$ con una conversión de CO_2 del 97%.
- Los resultados experimentales han validado los resultados ofrecidos por el modelado.
- El reactor de monocanal ha mostrado un buen rendimiento en términos de conversión de CO_2 y producción de CH_4 , con los mejores resultados obtenidos a 25 bar y 300°C para una velocidad espacial de $80 \text{ NL}\cdot\text{gcat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.
- Los resultados de conversión logrados son similares a los obtenidos por otros autores, como S. Abelló y col. (2013) [36]; Türsk y col. (2017) [34]; A. Alarcón y col. (2019) [25]; M. Neubert y col. (2018) [70].
- El rendimiento del catalizador preparado es entre un 6 y un 27,7% superior en el monocanal en comparación con el rendimiento en las mismas condiciones en el reactor convencional de lecho fijo. Esto puede ser debido a que la mayor relación área/volumen que presenta el monocanal respecto al lecho fijo favorece el contacto gas-sólido y, por lo tanto, aumenta la transferencia de materia.
- El diseño de este reactor permite operar con altos caudales, obteniendo grandes conversiones de CO_2 y evitando la formación de puntos calientes y de caídas de presión.

5 ESCALADO DEL REACTOR DE MILICANALES.

Sujeto a confidencialidad por la autora

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Este capítulo presenta un resumen del concepto general del trabajo realizado y de las principales conclusiones obtenidas. Además, se propone una serie de recomendaciones para futuros desarrollos.

El sistema PtG está llamado a ser un medio de producción y almacenamiento energético autónomo. La implantación de este sistema puede aportar grandes beneficios a la sociedad: medioambientales, al valorizar CO_2 y por lo tanto reducir su emisión a la atmósfera, y económicos, al aprovechar los excedentes de energía generados por las EERR y transformarlos en GNS. Pero el aspecto más importante de su implantación es que, gracias a este sistema, se une la red de energía eléctrica con la red de gas, asegurando así la estabilidad del suministro energético y posibilitando la utilización de la energía tanto de forma distribuida como integrada en la red eléctrica. Además, los productos de la combustión del GN se pueden aprovechar en el propio sistema: el agua para alimentar el electrolizador y el CO_2 para el proceso de metanación (Figura 68).

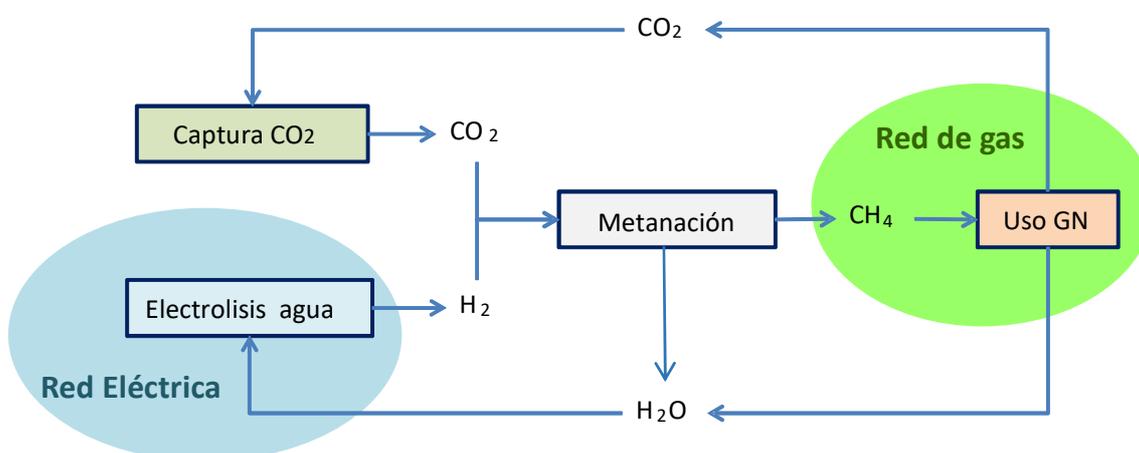


Figura 68. Unión de la red eléctrica y de gas mediante el concepto PtG

Adicionalmente, el gas natural sintético obtenido mediante el proceso PtG puede llegar a ser totalmente renovable si se utiliza el CO_2 contenido en el biogás procedente de plantas de digestión anaerobia.

Dentro de los desarrollos que se están realizando en este campo, cabe destacar las investigaciones que se están llevando a cabo tanto en el diseño de nuevos reactores más eficientes, como en catalizadores innovadores para el proceso de metanación.

La consecución de este trabajo ha establecido un mejor entendimiento del reactor, núcleo central de la etapa de generación de metano mediante la reacción de Sabatier, y el conocimiento generado podrá ser aplicado en otras numerosas síntesis con el fin de mejorar la eficiencia del proceso. Además, ha proporcionado un conocimiento adecuado de diferentes aspectos relacionados con la ingeniería de reactores y la síntesis química aplicados al milireactor desarrollado.

Por lo tanto, las **conclusiones principales** que se pueden extraer del trabajo realizado son las siguientes:

- La **innovación principal** de este trabajo es el desarrollo y validación de un modelo de la reacción de Sabatier aplicado al reactor de milicanales desarrollado en Tecnalia, cuya patente ha sido publicada (WO 2018 024764 A1) [12].
- Gracias al desarrollo del modelo se puede simular el comportamiento del reactor en la reacción de Sabatier y obtener la conversión de CO₂ en la reacción a unas condiciones determinadas sin tener que realizar la experimentación, lo cual conlleva un ahorro de materiales y tiempo.
- Esta investigación ha demostrado con éxito el diseño, modelado y experimentación de un reactor de milicanales desarrollado por Tecnalia a escala de laboratorio con un catalizador de Ni/Al₂O₃ a diferentes condiciones de proceso para la reacción de metanación de CO₂. El diseño del reactor de milicanales favorece la transferencia de masa y energía en la reacción de metanación de CO₂, evitando la generación de puntos calientes. En este sentido, se ha comprobado que el reactor de milicanales ofrece mayor rendimiento en la reacción de Sabatier que el de lecho fijo a igualdad de condiciones de proceso.
- El conocimiento alcanzado durante esta investigación sirve para ampliar la posibilidad de aplicación de la tecnología de reactores microestructurados a diferentes síntesis químicas.

Otras conclusiones destacables son las siguientes:

- *Conclusiones referentes a la bibliografía consultada.*
 - La conversión de CO₂ en metano mediante su hidrogenación (reacción de Sabatier) es posible a bajas temperaturas y altas presiones. Esta reacción es catalítica y exotérmica. Debido a la exotermicidad de la reacción es necesario eliminar en continuo el calor generado para evitar el aumento de la temperatura en el lecho, lo que conllevaría a la desactivación del catalizador y a la reacción inversa de reformado de metano.
 - El equilibrio termodinámico de la reacción de Sabatier se ve favorecido a temperaturas superiores a 200°C y altas presiones. Por otro lado, la energía libre de Gibbs se vuelve positiva sobre los 500°C, haciendo espontánea la reacción opuesta a la metanación, es decir, el reformado de metano. Como

consecuencia, es necesario trabajar entre 200-400°C para obtener una alta conversión de CO₂ y alta selectividad a la formación de CH₄.

- El sistema catalítico más utilizado para la reacción de metanación de CO₂ es el de 20-25% de Ni sobre γ -Al₂O₃. Las condiciones de reacción suelen comprender temperaturas entre 200 y 400°C y presiones entre la atmosférica y 30 bar.
 - Los reactores mayormente utilizados en la reacción de Sabatier son de lecho fijo y fluidizado. Para evitar los problemas detectados en estos reactores, se están desarrollando reactores para la intensificación del proceso que maximicen el contacto gas-sólido y permitan una buena transferencia de energía y materia.
 - Aunque se ha encontrado algún estudio del uso de reactores microestructurados en la metanación con CO₂, estos han sido escasos y solamente uno a nivel nacional.
- *Conclusiones referentes al desarrollo del modelo del reactor de milicanales y su validación.*
- Se ha desarrollado un modelo fluidodinámico para el reactor de milicanales utilizando el software COMSOL Multiphysics® con el objetivo de predecir los resultados experimentales obtenidos en el reactor de milicanales desarrollado en Tecnia. Este modelo se ha ajustado, obteniéndose los siguientes parámetros: $n=0,3$, una energía de activación de $E_a = 83$ kJ/mol y un valor del factor preexponencial de $A = 4,5 \times 10^7$ cm.mol⁻¹.s⁻¹. Estos valores se asemejan a los encontrados en bibliografía.
 - El modelo desarrollado se ha estudiado para un rango de temperaturas de 200-400°C, un rango de presiones de 5-25 bar, relación H₂/CO₂ de 4/1 y una velocidad espacial de 0-400 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.
 - Para la definición del modelo no se ha tenido en cuenta la reacción inversa a la metanación (reformado de gas natural), favorable a temperaturas superiores a 500°C. Es por ello por lo que la temperatura de trabajo superior se ha limitado a 400°C.
 - Tecnia ha desarrollado un reactor de milicanales basado en la réplica de un canal básico en función de la producción deseada. Las dimensiones del canal básico (monocanal) para la reacción de metanación son de 7,5 mm de diámetro interno y 75 mm de longitud. El reactor está fabricado en acero inoxidable 316

mediante la tecnología SLM. Debido al diseño de este reactor se logra una intensificación del proceso al mejorar las propiedades de transferencia de materia y energía.

- Para la definición del modelo se ha utilizado la unidad básica de reacción o monocanal. Este reactor se encuentra relleno completamente con catalizador Ni/Al₂O₃.
 - Se ha aplicado el modelo desarrollado a un reactor de 16 milicanales. Este estudio concluye que el comportamiento de los 16 milicanales es similar al observado en el modelo de un solo canal.
 - El modelo matemático desarrollado se ha verificado en el laboratorio mediante la realización de ensayos experimentales. La comparación de los resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos con el modelo determina que dicho modelo desarrollado es capaz de predecir el comportamiento del sistema real para el rango de condiciones de operación diseñado.
 - El modelo desarrollado se ajusta en gran medida a los resultados experimentales: $R^2 > 0,997$, para el rango 200-400°C, 15 bar y 80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ y $R^2 > 0,97$, para el rango 5-25 bar, 300°C y 80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ Las condiciones aportadas por el modelo se han verificado a nivel experimental ofreciendo un error inferior al 2%.
 - Gracias al modelo desarrollado, se han determinado las mejores condiciones del proceso para obtener un GNS con calidad suficiente para ser inyectado directamente en la red de gas natural existente sin un tratamiento posterior. Estas condiciones son: 280°C, 20 bar y 62,5 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.
 - El modelo desarrollado ha proporcionado un conocimiento de los fenómenos de transporte dentro del reactor, lo cual podría ayudar a futuros estudios sobre el diseño y operación de reactores catalíticos de milicanales.
- *Conclusiones referentes a la comparación del rendimiento ofrecido por un reactor de lecho fijo y un reactor monocanal.*
- El reactor de monocanal ha mostrado un buen rendimiento en términos de conversión de CO₂ y producción de CH₄, con los mejores resultados obtenidos a 25 bar y 300°C para una velocidad espacial de 80 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.

- El reactor de milicanales ofrece mejores conversiones de CO₂ y rendimiento en comparación con un reactor de lecho fijo convencional, en las condiciones estudiadas. Así, el uso del monocanal mejoró la conversión hasta un 27,7% respecto al lecho fijo debido a su mayor relación área/volumen, lo que permite una mejora en la transferencia de materia.
- No se observa pérdida de carga significativa en los ensayos experimentales llevados a cabo.

Recomendaciones.

- Se recomienda realizar un estudio de desarrollo de catalizadores para la metanación de CO₂ con el objetivo de lograr un catalizador con alta actividad a menor presión (<25 bar). El estudio debería de incluir una caracterización pormenorizada para determinar las propiedades exactas del catalizador.
- Para futuras investigaciones, se recomienda modelar la reacción de Sabatier utilizando biogás (CO₂ + CH₄) libre de impurezas (H₂S, etc.) y en régimen no isoterma para estudiar el comportamiento del sistema de refrigeración. De esta forma, se modelizaría el proceso de generación de GNS partiendo de fuentes totalmente renovables.

7 BIBLIOGRAFIA

1. <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html>
2. R. B **Jackson**, C Le Quéré, R M Andrew, J G Canadell, J I Korsbakken, Z Liu, G P Peters and B Zheng. **2018**. Global energy growth is outpacing decarbonization Environmental Research Letters. Vol 13, nº 12. DOI: 10.1088/1748-9326/aaf303.
3. https://www.tendencias21.net/El-CO2-alcanza-limites-ineditos-en-la-historia-humana_a45252.html
4. Eurostat- Share of energy from renewable sources; https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Renewable_energy_statistics
5. J. **Moore** and B. Shabani. **2016**. A Critical Study of Stationary Energy Storage Policies in Australia in an International Context: The Role of Hydrogen and Battery Technologies. Energies 9, 674; DOI:10.3390/en9090674.
6. S. **Pérez** and M. Belsué. **2018**. Advanced Power Engineering SECTION II. Advances in renewable energy-based thermal technologies. Chapter 12. Power-to-Gas conversion technologies and related systems. ISBN-13: 978-1138705852; ISBN-10: 1138705853.
7. E. **Alper**, O. Yuksel Orhan. **2017**. CO₂ utilization: Developments in conversion processes. Petroleum. DOI: 10.1016/j.petlm.2016.11.003.
8. Sayan **Kar**, Jotheeswari Kothandaraman, Alain Goeppert, G.K. Surya Prakash. **2018**. Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol. Journal of CO₂ Utilization 23. 212–218. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.10.023.
9. **Stavros** Michailos, Stephen McCord, Volker Sick, Gerald Stokes, Peter Styring. **2019**. Dimethyl ether synthesis via captured CO₂ hydrogenation within the power to liquids concept: A techno-economic assessment. Energy Conversion and Management 184. 262–276. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.01.046.
10. K. P. **Brooks**, J. Hu, H. Zhu, R. J. Kee. **2007**. Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. Chemical Engineering Science 62. 1161 – 1170. DOI:10.1016/j.ces.2006.11.020.
11. **Almeida**, L.C., Sanz, O., D’Olhaberriague, J., Yunes, S., Montes, M., **2013**. Microchannel reactor for Fischer–Tropsch synthesis: Adaptation of a commercial unit for testing microchannel blocks. Fuel. 110, 171-177. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.09.063.
12. A. Artech Calvo, Jorge. J. Aragón Puy, I. Peciña Carril, S. Pérez Gil, E. Ipiñazar, WO/2018/024764, Reactor for Multiphasic Reactions.
13. Tanja **Schaaf**, Jochen Grünig, Markus Roman Schuster, Tobias Rothenfluh, Andreas Orth. **2014**. Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system. Energy, Sustainability and Society, 4: 2. DOI:10.1186/s13705-014-0029-1.
14. Hezhi **Liu**, Xiujing Zou, Xueguang Wang, Xionggang Lu, Weizhong Ding. **2012**. Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. Journal of Natural Gas Chemistry 21: 703–707. DOI:10.1016/S1003-9953(11)60422-2.
15. P. **Sabatier** and J.B. Senderens. **1902**. Hydrogénation directe des oxydes du carbone en présence de divers métaux divisés. Comptes rendus de l'Académie des Sciences. 134, 514.

16. Peter J. **Lunde** and Frank L. Kester. **1974**. Kinetics of carbon dioxide methanation on a ruthenium catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*. 13, 1, 27-33.
17. Jiajian **Gao**, Yingli Wang, Yuan Ping, Dacheng Hu, Guangwen Xu, Fangna Gu, Fabing Su. **2012**. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*, 2, 2358–2368.
18. Stefan **Rönsch**, Jens Schneider, Steffi Matthischke, Michael Schlüter, Manuel Götz, Jonathan Lefebvre, Praseeth Prabhakaran, Siegfried Bajohr. **2016**. Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel* 166: 276–296. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.10.111.
19. Ioana **Fechete**, Jacques C. Vedrine. **2015**. Nanoporous Materials as New Engineered Catalysts for the Synthesis of Green Fuels. *Molecules* 20, 5638-5666; DOI:10.3390/molecules20045638.
20. P.A. **Ussa**, Aldana F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A.C. Roger. **2013**. Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. *Catalysis Today* 215. 201–207.
21. **Park**, J., McFarland, E.W. **2009**. A highly dispersed Pd–Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂. *Journal of Catalysis*, 266, 92-97.
22. **Weatherbee**, G.D.; Bartholomew, C.H. **1982**. Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel. *Journal of Catalysis*, 77, 460–472.
23. **Marwood**, M.; Doepper, R.; Renken, A. **1997**. In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions. The catalytic hydrogenation of CO₂. *Applied Catalysis A*, 151, 223–246.
24. M. **Younas**, L. L. Kong, M. J. K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad, S. Sethupathi. **2016**. Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂. *Energy Fuels*, 30, 11, 8815-8831. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01723.
25. Andreina **Alarcón**, Jordi Guilera, Jose Antonio Diaz, Teresa Andreu. **2019**. Optimization of nickel and ceria catalyst content for synthetic natural gas production through CO₂ methanation. *Fuel Processing Technology* 193. 114–122. DOI:10.1016/j.fuproc.2019.05.008.
26. **Wang W.**, Gong J. **2011**. Methanation of carbon dioxide: an overview. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 5(1): 2–10. DOI:10.1007/s11705-010-0528-3.
27. **Liu H.**, Zou X., Wang X., Lu X., Ding W., **2012**. Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. *Journal of Natural Gas Chemistry* 21, 703–707.
28. M. **Frey**, D. Édouard, A.C. Roger. **2015**. Optimization of structured cellular foam-based catalysts for low-temperature carbon dioxide methanation in a platelet milli-reactor. *Comptes Rendus Chimie* 18, 283–292.

29. <https://www.clariant.com/es/Corporate/News/2013/10/Clariant-Supplies-SNG-Catalyst-for-First-Commercial-CO2-Methanation-Plant>
30. <https://matthey.com/en/products-and-services/chemical-processes/chemical-catalysts/methanation-catalysts>
31. <https://www.topsoe.com/processes/sng/sng-methanation>
32. Mei-Ting **Fan**, Kun-Peng Miao, Jing-Dong Lin, Hong-Bin Zhang, Dai-Wei Liao. **2014**. Mg-Al oxide supported Ni catalysts with enhanced stability for efficient synthetic natural gas from syngas. *Applied Surface Science*, 307, 682-688 DOI:10.1016/j.apsusc.2014.04.098.
33. Jin **Yang** Lim, J. McGregor, A.J. Sederman, J.S. Dennis. **2016**. Kinetic studies of CO₂ methanation over a Ni/γ-Al₂O₃ catalyst using a batch reactor. *Chemical Engineering Science* 141. 28–45. DOI:10.1016/j.ces.2015.10.026.
34. Daniel **Türks**, Hesham Mena, Udo Armbruster, Andreas Martin. **2017**. Methanation of CO₂ on Ni/Al₂O₃ in a Structured Fixed-Bed Reactor—A Scale-Up Study. *Catalyst*, 7, 152. DOI:10.3390/catal7050152.
35. Gabriella **Garbarino**, Daria Bellotti, Paola Riani, Loredana Magistri, Guido Busca. **2015**. Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability. *International Journal of Hydrogen Energy* 40. 9171-9182.
36. Sonia **Abelló**, Cesar Berrueco, Daniel Montane. **2013**. High-loaded nickel–alumina catalyst for direct CO₂ hydrogenation into synthetic natural gas (SNG). *Fuel* 113. 598–609. DOI:10.1016/j.fuel.2013.06.012.
37. Franz **Koschany**, David Schlereth, Olaf Hinrichsen. **2016**. On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x. *Applied Catalysis B: Environmental* 181. 504–516. DOI:10.1016/j.apcatb.2015.07.026.
38. S. **Sciré**, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Minicó, S. Galvagno. **1998**. Influence of the support on CO₂ methanation over Ru catalysts: an FT-IR study. *Catalysis Letters* 51. 41–45.
39. **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, 4378–4387.
40. Karim **Ghaib**, Fatima-Zahrae Ben-Fares. **2018**. Power-to-Methane: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81. 433–446. DOI:10.1016/j.rser.2017.08.004.
41. **Kopyscinski** J., Tilman J. Schildhauer S., Biollaz M.A. **2010**. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. *Fuel* Volume 89, Issue 8, 1763–1783.
42. Maria **Sudiro**, Alberto Bertucco. **2010**. Synthetic Natural Gas (SNG) from Coal and Biomass: A Survey of Existing Process Technologies, Open Issues and Perspectives, *Natural Gas*. ISBN: 978-953-307-112-1. <http://www.intechopen.com/books/natural-gas/synthetic-natural-gas-sng-from-coal-and-biomass-a-survey-of-existing-process-technologies-open-issue>.

43. Gunnar **Benjaminsson**, Johan Benjaminsson, Robert Boogh Rudberg. **2013**. Power-to-Gas – A technical review. SGC Rapport 2013:284. http://www.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/SGC284_eng.pdf.
44. F M. **Iborra**, J. Tejero, F. Cunill. **2013**. Reactores multifásicos. Universidad de Barcelona. <http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/33262/1/APUNTES%20RM.pdf>.
45. **Schildhauer**, Tilman J., Biollaz, Serge M. A. **2015**. Reactors for Catalytic Methanation in the Conversion of Biomass to Synthetic Natural Gas (SNG). CHIMIA International Journal for Chemistry, Volume 69, 10, 603-607(5). DOI:10.2533/chimia.2015.603.
46. S. **Bajohr**. **2013**. Development of a methanation process for PtG appliances. EDGaR/DVGW Conference.
47. Manuel **Götz** Jonathan Lefebvre, Friedemann Mörs, Amy McDaniel Koch, Frank Graf, Siegfried Bajohr, Rainer Reimert, Thomas Kolb. **2016**. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. Renewable Energy 85: 1371-1390. DOI:10.1016/j.renene.2015.07.066.
48. https://www.sasol.com/sites/sasol/files/presentations_speeches/GTL_Technology_Advancements_WPC_SGodorr_Sasol_1323236922976_0.pdf
49. Z. **Anxionnaz**, M. Cabassud, C. Gourdon, P. Tochon. **2008**. Heat exchanger/reactors (HEX reactors): Concepts, technologies: State-of-the-art. Chemical Engineering and Processing, 47, 12. 2029-2050. DOI:10.1016/j.cep.2008.06.012.
50. D. **Schlereth**, O. Hinrichsen. **2014**. A fixed-bed reactor modelling study on the methanation of CO₂. Chemical Engineering Research and Design, 92, 702-712. DOI:10.1016/j.cherd.2013.11.014.
51. **Yao X.**, Zhang Y., Du L., Liu J., Yao J, **2015**. Review of the applications of microreactors. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 47, 519–539.
52. Haruhiko **Ohya**, Jun Fun, Hironori Kawamura, Koutarou Itoh, Hirofumi Ohashi, Masahiko Aihara, Shigeharu Tanisho, Youichi Negishi. **1997**. Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis. Journal of Membrane Science 131. 237-247. DOI:10.1016/S0376-7388(97)00055-0.
53. **Engelbrecht**, N., Chiuta, S., Everson, R.C., Neomagus, H.W.J.P., Bessarabov, D.G. **2017**. Experimentation and CFD modelling of a microchannel reactor for carbon dioxide methanation. Chemical Engineering Journal, 313. 847-857. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.131.
54. **Vidal Vázquez**, F., Kihlman, J., Mylvaganam, A., Simell, P., Koskinen-Soivi, M.L., Alopaeus, V., **2018**. Modeling of nickel-based hydrotalcite catalyst coated on heat exchanger reactors for CO₂ methanation. Chemical Engineering Journal, 349. 694-707. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.119.
55. A. **Pohar** and I. Plazl. **2009**. Process Intensification through Microreactor Application. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 23 (4) 537–544.

56. Jun **Yue**. **2018**. Multiphase flow processing in microreactors combined with heterogeneous catalysis for efficient and sustainable chemical synthesis. *Catalysis Today*, 308. 3-19. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.09.041.
57. A. **Gavriilidis**, P. Angeli, E. Cao, K. Yeong, Y. Wan. **2002**. Technology and applications of microengineered reactors. *Chemical Engineering Research and Design*, 80. 3-30. DOI: 10.1205/026387602753393196.
58. **Kiwi-Minsker**, L., Renken, A., **2005**. Microstructured reactors for catalytic reactions. *Catalysis Today*. 110, Issues 1-2. 2-14. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.09.011.
59. Gunther **Kolb**, Volker Hessel. **2004**. Micro-structured reactors for gas phase reactions. *Chemical Engineering Journal* 98. Issues 1-2. 1-38. DOI: 10.1016/j.cej.2003.10.005.
60. L. **Suryawanshi**, S.P. Gumfekar, B. A. Bhanvase, S. H. Sonawane, M. S. Pimplapure. **2018**. A review on microreactors: Reactor fabrication, design, and cutting-edge applications. *Chemical Engineering Science*, 189, 431-448. DOI: 10.1016/j.ces.2018.03.026.
61. **Madhvanand** N. Kashid, Albert Renken and Liubov Kiwi-Minsker. **2015**. Overview of Micro Reaction Engineering, in *Microstructured Devices for Chemical Processing*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. DOI: 10.1002 / 9783527685226.ch1.
62. **Pattison**, R. C., Baldea, M. **2014**. Robust autothermal microchannel reactors. In *Computer Aided Chemical Engineering*. Vol. 34. 399-404. DOI: 10.1016/B978-0-444-63433-7.50051-1.
63. Zhihong **Liu**, Bozhao Chu, Xuli Zhai, Yong Jin, Yi Cheng. **2012**. Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor. *Fuel* 95. 599-605. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.12.045.
64. **Cruz**, S., Sanz, O., Poyato, R., Laguna, O.H., Echave, F.J., Almeida, L.C., Centeno, M.A., Arzamendi, G., Gandia, L.M., Souza-Aguiar, E.F., Montes, M., Odriozola, J.A., **2011**. Design and testing of a microchannel reactor for the PROX reaction. *Chemical Engineering Journal*. 167, 634-642. DOI: 10.1016/j.cej.2010.08.088.
65. **Men** Y.; Kolb G., Zapf R., Hessel V., Lowe H. **2007**. Selective methanation of carbon oxides in a microchannel reactor—Primary screening and impact of gas additives. *Catalysis Today* 125. 81-87. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.02.017.
66. **Belimov**, M., Metzger, D., Pfeifer, P. **2017**. On the Temperature Control in a Microstructured Packed Bed Reactor for Methanation of CO/CO₂ Mixtures. *AIChE Journal*, 63. 120-129. DOI: 10.1002/aic.15461.
67. E. R. **Delsman**. **2003**. Design of an integrated microstructured reactor – heat exchanger: a selective co oxidation device for a portable fuel processor. *Proceedings of the 7th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 7)*, 74-76.
68. <https://www.globalsyngas.org/uploads/downloads/2015-8-1-Velocys.pdf>;
http://wiki.gekgasifier.com/f/ptq_2q_microchannel_reactors.pdf.
69. O. **Gorke**, P. Pfeifer, K. Schubert. **2005**. Highly selective methanation by the use of a microchannel reactor. *Catalysis Today* 110. 132-139. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.09.009

70. Michael **Neubert**, Alexander Hauser, Babak Pourhossein, Marius Dillig, Juergen Karl. **2018**. Experimental evaluation of a heat pipe cooled structured reactor as part of a two-stage catalytic methanation process in power-to-gas applications. *Applied Energy* 229. 289–298. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.08.002.
71. I. **Martín**, R. Salcedo, R. Font. **2011**. Mecánica de fluidos -Tema4. Transporte cantidad movimiento sólido-fluido. Universidad de Alicante. https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/20299/9/tema4_flujo%20externo.pdf
72. <http://hxx.es/2015/01/17/tecnologias-de-impresion-3d-iv-fusion-de-lecho-de-polvo-slm>
73. **McBride**, B.J., Gordon, S., Reno, M.A., **1993**. Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species. NASA Report TM-4513.
74. G. **Leofanti**, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. **1998**. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41. 207-219. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00050-9.
75. J. A. **Schwarz**, C. Contescu, A. Contescu, **1995**. Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chemical Review*, 95, 3. 477-510. DOI: 10.1021/cr00035a002.
76. H. Scott **Fogler**. **2006**. From Elements of Chemical Reaction Engineering, Fourth Edition. Sec 12.5, p 839.
77. S. **Pérez**, E. del Molino, V.L. Barrio. **2019**. Modelling and testing of a milli-structured reactor for carbon dioxide methanation. *Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17. 1-12. DOI: 10.1515/ijcre-2018-0238.
78. Normas de Gestión Técnica del Sistema; Protocolo de Detalle 01, aprobado por Orden ITC / 3126/2005 del Ministerio de Industria, Turismo y Comercio de España.
79. E.J. **García-Suarez**, S. Pérez. **2018**. Improved CO₂ methanation by new microstructured reactor concept 4th International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry – CCESC.
80. J.A. **Lana**, J. Modrego, J. Chamberlain, M.P. Martínez, M. Martín, R. Cano, J. Rubio, R.M. Navarro, S. Pérez, M. Sánchez. **2017**. RENOVAGAS project: power to methane. International Gas Union Research Conference 2017 Proceedings.
81. S. **Pérez**, J.J. Aragón, I. Peciña, E.J. García-Suarez. **2019**. Enhanced CO₂ methanation by new microstructured reactor concept and design. *Topics in Catalysis* 62, 518–523. DOI: 10.1007/s11244-019-01139-4.
82. Jose Ramón Ochoa Gómez, Susana Pérez Gil, María del Mar Diaz de Guereñu Zabarte, Inés Rincón Arroyo. EP-3483138-A1. Method for continuous production of 2,3-butanediol.

ANEXO 1. MODELO DEL REACTOR DE MILICANALES PARA LA REACCIÓN DE SABATIER.

Kinetics and energy balance

Modeling Instructions

From the **File** menu, choose **New**.

NEW

In the **New** window, click **Model Wizard**.

MODEL WIZARD

1 In the **Model Wizard** window, click **0D**.

2 In the **Select Physics** tree, select **Chemical Species Transport>Reaction Engineering (re)**.

3 Click **Add**.

4 Click **Study**.

5 In the **Select Study** tree, select **Preset Studies>Stationary Plug Flow**.

6 Click **Done**.

GLOBAL DEFINITIONS

Parameters

1 On the **Home** toolbar, click **Parameters**.

2 In the **Settings** window for **Parameters**, locate the **Parameters** section.

3 In the table, enter the following settings:

Name	Expression	Value	Description
T_in	673[K]	673 K	Inlet temperature
T_coolant	673[K]	673 K	Coolant temperature
rad	0.875[mm]	8.75E-4 m	Channel radius
L	10[cm]	0.1 m	Reactor length
A	pi*rad^2	2.4053E-6 m ²	Channel cross section area
R_vol	L*A	2.4053E-7 m ³	Reactor Volume
v_av	vrate/A	0.34872 m/s	Average gas velocity
vrate	F_CO2_in*M_CO2*1[kg]/1000[g]/rho_CO2+F_H2_in*M_H2*1[kg]/1000[g]/rho_H2	8.3876E-7 m ³ /s	Volumetric flow
F_CO2_in	3e-5[mol/s]	3E-5 mol/s	Inlet molar flow CO2
F_H2_in	F_CO2_in*X0	1.2E-4 mol/s	Inlet molar flow H2
X0	4	4	Ratio H2 to CO2 at inlet
M_CO2	44[g/mol]	0.044 kg/mol	Molar weight, CO2
M_H2	2[g/mol]	0.002 kg/mol	Molar weight, H2
M_CH4	16[g/mol]	0.016 kg/mol	Molar weight, CH4
M_H2O	18[g/mol]	0.018 kg/mol	Molar weight, H2O
p_in	10[bar]	1E6 Pa	Inlet pressure
rho_CO2	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_CO2/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	7.8688 kg/m ³	Density, CO2
rho_H2	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_H2/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	0.35767 kg/m ³	Density, H2
rho_CH4	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_CH4/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	2.8614 kg/m ³	Density, CH4
rho_H2O	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_H2O/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	3.219 kg/m ³	Density, H2O
U	1300[W/(m^2*K)]	1300 W/(m ² .K)	Heat transfer coefficient
A_transfer	2*pi*rad*L	5.4978E-4 m ²	Transfer area
A_vol	A_transfer/R_vol	2285.7 1/m	Volumetric area

Or click **Load from File** and browse to COMSOL folder and double-click the file **parámetros.txt**.

REACTION ENGINEERING (RE)

Reaction 1

1 On the **Reaction Engineering** toolbar, click **Reaction**.

2 In the **Settings** window for **Reaction**, locate the **Reaction Formula** section.

3 In the **Formula** text field, type $\text{CO}_2+4\text{H}_2\rightleftharpoons\text{CH}_4+2\text{H}_2\text{O}$.

4 Locate the **Reaction Rate** section. From the **Reaction rate** list, choose **User defined**.

5 In the r text field, type:

$$\begin{aligned} & ((\text{re.kf}_1[\text{s}^*\text{mol}^4/\text{m}^{12}])^{0.30}(\text{re.c}_{\text{CO}_2}[\text{m}^3/\text{mol}])^{0.30}(\text{re.c}_{\text{H}_2}[\text{m}^3/\text{mol}])^{4*0.30}- \\ & (\text{re.kr}_1[\text{s}^*\text{mol}^2/\text{m}^6])^{0.30}(\text{re.c}_{\text{CH}_4}[\text{m}^3/\text{mol}]+0.0001)^{0.30}(\text{re.c}_{\text{H}_2\text{O}}[\text{m}^3/\text{mol}]+0.000 \\ & 1)^{(2*0.30)})[\text{mol}/(\text{m}^3*\text{s})] \end{aligned}$$

6 Locate the **Rate Constants** section. Select the **Use Arrhenius expressions** check box.

7 In the A^f text field, type $4.5*10^7$

8 In the n^f text field, type 0

9 In the E^f text field, type 83000

10 Locate the **Rate Constants** section. Select the **Specify equilibrium constant** check box.

11 In the **Model Builder** window, click **Reaction Engineering (re)**.

- 12 In the **Settings** window for **Reaction Engineering**, locate the **Reactor** section.
- 13 From the **Reactor type** list, choose **Plug flow**.
- 14 In the **Settings** window for **Reaction Engineering**, locate the **Energy Balance** section.
- 15 From the list, choose **Include**.
- 16 In the Q text field, type $(T_{\text{coolant-re.T}})*U*A_{\text{vol}}$.
- 17 Locate the **Mixture Properties** section. In the p text field, type p_{in} .
- 18 Locate the **Calculate Transport Properties** section. Select the **Calculate Mixture Properties** check box.
- 19 Locate the **Mass Balance** section. From the **Volumetric rate** list, choose **User defined**.
- 20 In the v text field, type v_{rate} .
- 21 In the **Settings** window for **Reaction Engineering**, click to expand the **CHEMKIN Import for Species Property** section.
- 22 Locate the **Thermo input file** section. Click **Browse**.
- 23 Browse to the COMSOL folder and double-click the file thermo.txt.
- 24 Click **Import**.
- 25 Locate the **Transport input file** section. Click **Browse**.
- 26 Browse to the COMSOL folder and double-click the file transport.txt.
- 27 Click **Import**.

Initial Values

- 1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)>Reaction Engineering (re)** click **Initial Values 1**.
- 2 In the **Settings** window for **Initial Values**, locate the **General Parameters** section.
- 3 In the **Inlet temperature** text field, type T_{in}
- 4 In the **Settings** window for **Initial Values**, locate the **Volumetric Species Initial Value** section.
- 5 In the table, enter the following settings:

Species	Molar flow rate (mol/s)
CH4	0
CO2	F_CO2_in
H2	F_H2_in
H2O	0

Species: CO2

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)>Reaction Engineering (re)** click **Species: CO2**.

2 Locate **General Parameters** section. In the *M* text field, type M_CO2.

Species: H2

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)>Reaction Engineering (re)** click **Species: H2**.

2 Locate **General Parameters** section. In the *M* text field, type M_H2.

Species: CH4

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)>Reaction Engineering (re)** click **Species: CH4**.

2 Locate **General Parameters** section. In the *M* text field, type M_CH4.

Species: H2O

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)>Reaction Engineering (re)** click **Species: H2O**.

2 Locate **General Parameters** section. In the *M* text field, type M_H2O.

STUDY 1

Solution 1 (sol1)

1 On the **Study** toolbar, click **Show Default Solver**.

Step 1: Stationary Plug Flow

1 In the **Model Builder** window, under **Study 1** click **Step 1: Stationary Plug Flow**.

2 Locate **Study Settings** section.

3 In the **Volumes** text field, type 0 R_vol.

4 From the **Tolerance** list check **User controlled**.

5 In the **Relative tolerance** text field, type 1e-7.

6 On the **Study** toolbar, click **Compute**.

RESULTS

Temperature

1 On the **Results** toolbar, click **1 D Plot Group**.

2 In the **Settings** window for **1 D Plot Group**, type **Temperature** in the **Label** text field.

3 In the **Model Builder** window, under **Results** right-click **Temperature** and choose **Global**.

3 In the **Settings** window for **Global**, locate the **y-Axis Data** section.

4 In the table, click **Clear Table** and enter the following settings:

» Expression	Unit	Description
comp1.re.T	K	Temperature

5 On the **Temperature** toolbar, click **Plot**.

Kinetics

Modeling Instructions

From the **File** menu, choose **New**.

NEW

In the **New** window, click **Model Wizard**.

MODEL WIZARD

1 In the **Model Wizard** window, click **0D**.

2 In the **Select Physics** tree, select **Chemical Species Transport>Reaction Engineering (re)**.

3 Click **Add**.

4 Click **Study**.

5 In the **Select Study** tree, select **Preset Studies>Stationary Plug Flow**.

6 Click **Done**.

GLOBAL DEFINITIONS

Parameters

1 On the **Home** toolbar, click **Parameters**.

2 In the **Settings** window for **Parameters**, locate the **Parameters** section.

3 In the table, enter the following settings:

Name	Expression	Value	Description
T_in	673[K]	673 K	Inlet temperature
T_coolant	673[K]	673 K	Coolant temperature
rad	0.875[mm]	8.75E-4 m	Channel radius
L	10[cm]	0.1 m	Reactor length
A	pi*rad^2	2.4053E-6 m ²	Channel cross section area
R_vol	L*A	2.4053E-7 m ³	Reactor Volume
v_av	vrate/A	0.34872 m/s	Average gas velocity
vrate	F_CO2_in*M_CO2*1[kg]/1000[g]/rho_CO2+F_H2_in*M_H2*1[kg]/1000[g]/rho_H2	8.3876E-7 m ³ /s	Volumetric flow
F_CO2_in	3e-5[mol/s]	3E-5 mol/s	Inlet molar flow CO2
F_H2_in	F_CO2_in*X0	1.2E-4 mol/s	Inlet molar flow H2
X0	4	4	Ratio H2 to CO2 at inlet
M_CO2	44[g/mol]	0.044 kg/mol	Molar weight, CO2
M_H2	2[g/mol]	0.002 kg/mol	Molar weight, H2
M_CH4	16[g/mol]	0.016 kg/mol	Molar weight, CH4
M_H2O	18[g/mol]	0.018 kg/mol	Molar weight, H2O
p_in	10[bar]	1E6 Pa	Inlet pressure
rho_CO2	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_CO2/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	7.8688 kg/m ³	Density, CO2
rho_H2	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_H2/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	0.35767 kg/m ³	Density, H2
rho_CH4	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_CH4/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	2.8614 kg/m ³	Density, CH4
rho_H2O	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_H2O/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	3.219 kg/m ³	Density, H2O
U	1300[W/(m^2*K)]	1300 W/(m ² *K)	Heat transfer coefficient
A_transfer	2*pi*rad*L	5.4978E-4 m ²	Transfer area
A_vol	A_transfer/R_vol	2285.7 1/m	Volumetric area

Or click **Load from File** and browse to COMSOL folder and double-click the file **parámetros.txt**.

DEFINITIONS

Variables 1

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)** right-click **Definitions** and choose **Variables**.

2 In the **Settings** window for **Variables**, locate the **Variables** section.

3 In the table, enter the following settings:

Name	Expression	Unit	Description
Keq	137*(re.T[1/K])^-3.998*exp(158/0.008314/re.T[1/K])		equilibrium constant

REACTION ENGINEERING (RE)

Reaction 1

1 On the **Reaction Engineering** toolbar, click **Reaction**.

2 In the **Settings** window for **Reaction**, locate the **Reaction Formula** section.

3 In the **Formula** text field, type $\text{CO}_2+4\text{H}_2\rightleftharpoons\text{CH}_4+2\text{H}_2\text{O}$.

4 Locate the **Reaction Rate** section. From the **Reaction rate** list, choose **User defined**.

5 In the r text field, type:

$$\left((re.kf_1[s \cdot mol^4/m^{12}])^{0.30} (re.c_CO2[m^3/mol])^{0.30} (re.c_H2[m^3/mol])^{(4 \cdot 0.30)} - (re.kr_1[s \cdot mol^2/m^6])^{0.30} (re.c_CH4[m^3/mol] + 0.0001)^{0.30} (re.c_H2O[m^3/mol] + 0.0001)^{(2 \cdot 0.30)} \right) [mol/(m^3 \cdot s)]$$

6 Locate the **Rate Constants** section. Select the **Use Arrhenius expressions** check box.

7 In the A^f text field, type $4.5 \cdot 10^7$

8 In the n^f text field, type 0

9 In the E^f text field, type 83000

10 Locate the **Rate Constants** section. Select the **Specify equilibrium constant** check box.

11 Locate the **Equilibrium Settings** section. From the **Equilibrium expression** list, choose **User defined**.

12 In the K_{eq0} text field, type Keq

13 In the **Model Builder** window, click **Reaction Engineering (re)**.

14 In the **Settings** window for **Reaction Engineering**, locate the **Reactor** section.

15 From the **Reactor type** list, choose **Plug flow**.

16 Locate the **Energy Balance** section. In the T text field, type T_{in} .

17 Locate the **Mixture Properties** section. In the p text field, type p_{in} .

18 Locate the **Mass Balance** section. From the **Volumetric rate** list, choose **User defined**.

19 In the v text field, type v_{rate} .

Initial Values

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)**>**Reaction Engineering (re)** click **Initial Values 1**.

2 In the **Settings** window for **Initial Values**, locate the **Volumetric Species Initial Value** section.

3 In the table, enter the following settings:

Species	Molar flow rate (mol/s)
CH4	0
CO2	F_CO2_in
H2	F_H2_in
H2O	0

Species: CO2

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)>Reaction Engineering (re)** click **Species: CO2**.

2 Locate **General Parameters** section. In the *M* text field, type M_CO2.

Species: H2

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)>Reaction Engineering (re)** click **Species: H2**.

2 Locate **General Parameters** section. In the *M* text field, type M_H2.

Species: CH4

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)>Reaction Engineering (re)** click **Species: CH4**.

2 Locate **General Parameters** section. In the *M* text field, type M_CH4.

Species: H2O

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)>Reaction Engineering (re)** click **Species: H2O**.

2 Locate **General Parameters** section. In the *M* text field, type M_H2O.

STUDY 1

Solution 1 (sol1)

1 On the **Study** toolbar, click **Show Default Solver**.

Step 1: Stationary Plug Flow

1 In the **Model Builder** window, under **Study 1** click **Step 1: Stationary Plug Flow**.

2 Locate **Study Settings** section.

3 In the **Volumes** text field, type 0 R_vol.

4 From the **Tolerance** list check **User controlled**.

5 In the **Relative tolerance** text field, type 1e-7.

6 On the **Study** toolbar, click **Compute**.

RESULTS

Temperature

- 1 On the **Results** toolbar, click **1 D Plot Group**.
- 2 In the **Settings** window for **1 D Plot Group**, type Temperature in the **Label** text field.
- 3 In the **Model Builder** window, under **Results** right-click **Temperature** and choose **Global**.
- 3 In the **Settings** window for **Global**, locate the **y-Axis Data** section.
- 4 In the table, click **Clear Table** and enter the following settings:

» Expression	Unit	Description
comp1.re.T	K	Temperature

- 5 On the **Temperature** toolbar, click **Plot**.

2D millichannel

Modeling Instructions

From the **File** menu, choose **New**.

NEW

In the **New** window, click **Model Wizard**.

MODEL WIZARD

- 1 In the **Model Wizard** window, click **2D axisymmetric**.
- 2 In the **Select physics** tree, select **Chemical Species Transport>Chemistry (chem)**.
- 3 Click **Add**.
- 4 In the **Select physics** tree, select **Chemical Species Transport>Transport of Concentrated Species (tcs)**.
- 5 Click **Add**.
- 6 In the **Number of species** text field, type 4.
- 7 In the **Concentrations** table, enter the following settings:

wCO2
wH2
wCH4
wH2O

- 8 In the **Select physics** tree, select **Heat Transfer>Heat Transfer in Porous Media (ht)**.

9 Click **Add**.

10 In the **Select physics** tree, select **Fluid Flow>Single-Phase Flow>Laminar Flow (spf)**.

11 Click **Add**.

12 Click **Study**.

13 In the **Select study** tree, select **Preset Studies for Selected Physics Interfaces>Stationary**.

14 Click **Done**.

GLOBAL DEFINITIONS

Parameters

1 On the **Home** toolbar, click **Parameters**.

2 In the **Settings** window for **Parameters**, locate the **Parameters** section.

3 In the table, enter the following settings:

Name	Expression	Value	Description
T_in	673[K]	673 K	Inlet temperature
T_coolant	673[K]	673 K	Coolant temperature
rad	0.875[mm]	8.75E-4 m	Channel radius
L	10[cm]	0.1 m	Reactor length
A	pi*rad^2	2.4053E-6 m ²	Channel cross section area
R_vol	L*A	2.4053E-7 m ³	Reactor Volume
v_av	vrate/A	0.34872 m/s	Average gas velocity
vrate	F_CO2_in*M_CO2*1[kg]/1000[g]/rho_CO2+F_H2_in*M_H2*1[kg]/1000[g]/rho_H2	8.3876E-7 m ³ /s	Volumetric flow
F_CO2_in	3e-5[mol/s]	3E-5 mol/s	Inlet molar flow CO2
F_H2_in	F_CO2_in*X0	1.2E-4 mol/s	Inlet molar flow H2
X0	4	4	Ratio H2 to CO2 at inlet
M_CO2	44[g/mol]	0.044 kg/mol	Molar weight, CO2
M_H2	2[g/mol]	0.002 kg/mol	Molar weight, H2
M_CH4	16[g/mol]	0.016 kg/mol	Molar weight, CH4
M_H2O	18[g/mol]	0.018 kg/mol	Molar weight, H2O
p_in	10[bar]	1E6 Pa	Inlet pressure
rho_CO2	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_CO2/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	7.8688 kg/m ³	Density, CO2
rho_H2	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_H2/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	0.35767 kg/m ³	Density, H2
rho_CH4	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_CH4/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	2.8614 kg/m ³	Density, CH4
rho_H2O	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_H2O/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	3.219 kg/m ³	Density, H2O
U	1300[W/(m^2*K)]	1300 W/(m ² *K)	Heat transfer coefficient
A_transfer	2*pi*rad*L	5.4978E-4 m ²	Transfer area
A_vol	A_transfer/R_vol	2285.7 1/m	Volumetric area

Or click **Load from File** and browse to COMSOL folder and double-click the file **parámetros.txt**.

GEOMETRY 1

Rectangle 1 (r1)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Primitives** and choose **Rectangle**.

2 In the **Settings** window for Rectangle 1, locate the **Size and Shape** section.

3 In the **Width** text field, type rad.

4 In the **Height** text field, type L.

Rectangle 2 (r2)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Primitives** and choose **Rectangle**.

2 In the **Settings** window for Rectangle 2, locate the **Size and Shape** section.

3 In the **Width** text field, type 0.5[mm].

4 In the **Height** text field, type L.

5 In the **Settings** window for Rectangle 2, locate the **Position** section.

6 In the **r** text field, type rad.

7 Click the **Build All Objects** button.

CHEMISTRY (CHEM)

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)** click **Chemistry (chem)**.

2 In the **Settings** window for Chemistry, locate the **Model Inputs** section.

3 From the *T* list, choose **Temperature (ht)**.

4 From the *P* list, choose **Absolute pressure (spf)**.

5 Click to expand the **Mixture** section. From the **Mixture** list, choose **Gas**.

6 Click to expand the **Calculate transport properties** section. Locate the **Calculate Transport Properties** section. Select the **Calculate mixture properties** check box.

Reaction 1

1 On the **Physics** toolbar, click **Domains** and choose **Reaction**.

2 In the **Settings** window for Reaction, locate the **Reaction Formula** section.

3 In the **Formula** text field, type $\text{CO}_2+4\text{H}_2\rightleftharpoons\text{CH}_4+2\text{H}_2\text{O}$.

4 Click **Apply**.

5 Locate the **Reaction Rate** section. From the **Reaction rate** list, choose **User defined**.

6 In the *r* text field, type:

$$\begin{aligned} & ((\text{chem.kf}_1[\text{s}^*\text{mol}^4/\text{m}^{12}])^{0.30}*(\text{chem.c_CO}_2[\text{m}^3/\text{mol}])^{0.30}*(\text{chem.c_H}_2[\text{m}^3/\text{mol}])^{4 \\ & *0.30}- \\ & (\text{chem.kr}_1[\text{s}^*\text{mol}^2/\text{m}^6])^{0.30}*(\text{chem.c_CH}_4[\text{m}^3/\text{mol}]+0.0001)^{0.30}*(\text{chem.c_H}_2\text{O}[\text{m}^3/ \\ & \text{mol}]+0.0001)^{(2*0.30)})[\text{mol}/(\text{m}^3*\text{s})] \end{aligned}$$

7 Locate the **Rate Constants** section. Select the **Use Arrhenius expressions** check box.

8 In the A^f text field, type $4.5 \cdot 10^7$.

9 In the n^f text field, type 0.

10 In the E^f text field, type 83000.

11 Locate the **Rate Constants** section. Select the **Specify equilibrium constant** check box.

12 Locate the **Equilibrium Settings** section. From the *Equilibrium constant* list, choose **Automatic**.

13 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)** click **Chemistry (chem)**.

14 In the **Settings** window for **Chemistry**, locate **Model Input, Concentrations** section.

15 In the table, enter the following settings:

Species	Species type	Concentration input	Reaction rate
CH4	Variable, from Reaction	tcs.c_wCH4	chem.R_CH4
CO2	Variable, from Reaction	tcs.c_wCO2	chem.R_CO2
H2	Variable, from Reaction	tcs.c_wH2	chem.R_H2
H2O	Variable, from Reaction	tcs.c_wH2O	chem.R_H2O

16 In the **Settings** window for **Chemistry**, click to expand the **CHEMKIN Import for Species Property** section.

17 Locate the **Thermo input file** section. Click **Browse**.

18 Browse to the COMSOL folder and double-click the file thermo.txt.

19 Click **Import**.

20 Locate the **Transport input file** section. Click **Browse**.

21 Browse to the COMSOL folder and double-click the file transport.txt.

22 Click **Import**.

TRANSPORT OF CONCENTRATED SPECIES (TCS)

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)** click **Transport of Concentrated Species (tcs)**.

2 Select Domain 1 only.

3 In the **Settings** window for **Transport of Concentrated Species**, locate the **Transport Mechanisms** section.

4 Select the **Mass transfer in porous media** check box.

Initial Values 1

- 1 In the **Model Builder** window, expand the **Transport of Concentrated Species (tcs)** node, then click **Initial Values 1**.
- 2 In the **Settings** window for **Initial Values**, locate the **Initial Values** section.
- 3 From the *Mixture specifications* list, choose **Mole fractions**.
- 4 In the X_{0,WH_2} text field, type 0.8
- 5 In the X_{0,WCH_4} text field, type 0
- 6 In the X_{0,WH_2O} text field, type 0

Reaction Sources 1

- 1 In the **Model Builder** window, right click **Transport of Concentrated Species (tcs)**, and choose **Reaction Sources**.
- 2 Select Domain 1 only.
- 3 Locate the **Reactions** section. Select the **Mass transfer to other phases** check box.
- 4 In the R_{wCO_2} text field, type $M_{CO_2} * chem.R_{CO_2}$.
- 5 In the R_{wH_2} text field, type $M_{H_2} * chem.R_{H_2}$.
- 6 In the R_{wCH_4} text field, type $M_{CH_4} * chem.R_{CH_4}$.
- 7 In the R_{wH_2O} text field, type $M_{H_2O} * chem.R_{H_2O}$.
- 8 Locate the **Reacting Volume** section.
- 9 From the *Reacting Volume* list, choose **Pore Volume**.

Inflow 1

- 1 In the **Model Builder** window, right click **Transport of Concentrated Species (tcs)**, and choose **Inflow**.
- 2 Select Boundary 2 only.
- 3 Locate **Inflow** section. From the *Mixture specifications* list, choose **Mole fractions**.
- 4 In the X_{0,WH_2} text field, type 0.8
- 5 In the X_{0,WCH_4} text field, type 0

6 In the X_{0,wH_2O} text field, type 0

Outflow 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Transport of Concentrated Species (tcs)**, and choose **Outflow**.

2 Select Boundary 3 only.

Porous Media Transport Properties 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Transport of Concentrated Species (tcs)** node, and choose **Porous Media Transport Properties**.

2 Select Domain 1 only.

3 In the **Settings** window for **Porous Media Transport Properties**, locate the **Model Input** section.

4 From the T list, choose **Temperature (ht)**.

5 From the p_A list, choose **Absolute pressure (spf)**.

6 Locate **Matrix Properties** section.

7 In the ϵ_p text field, type 0.352.

8 Locate the **Density** section.

9 From the M_{wCO_2} list, choose **Molar mass (chem/CO2)**.

10 From the M_{wH_2} list, choose **Molar mass (chem/H2)**.

11 From the M_{wCH_4} list, choose **Molar mass (chem/CH4)**.

12 From the M_{wH_2O} list, choose **Molar mass (chem/H2O)**.

13 Locate the **Convection** section.

14 From the u list, choose **Velocity field (spf)**.

15 Locate the **diffusion** section.

16 In the D_{ik} table, enter the following settings:

1	chem.D_CH4_CO2	chem.D_CH4_H2	chem.D_CH4_H2O
chem.D_CH4_CO2	1	chem.D_CO2_H2	chem.D_CO2_H2O
chem.D_CH4_H2	chem.D_CO2_H2	1	chem.D_H2_H2O
chem.D_CH4_H2O	chem.D_CO2_H2O	chem.D_H2_H2O	1

17 From the *Effective diffusivity model* list, choose **No correction**.

HEAT TRANSFER IN POROUS MEDIA (HT)

Porous Medium 1

- 1 In the **Model Builder** window, expand the **Component 2 (comp2)**> **Heat Transfer in Porous Media (ht)** node, then click **Porous Medium 1**.
- 2 In the **Settings** window for **Porous Medium**, locate the **Model Input** section.
- 3 From the p_A list, choose **Absolute pressure (spf)**.
- 4 From the u list, choose **Velocity field (spf)**.
- 5 Locate the **Heat Conduction, Fluid** section.
- 6 From the k list, choose **Thermal conductivity (chem)**.
- 7 Locate the **Thermodynamics, Fluid** section.
- 8 From the *Fluid type* list, choose **Ideal gas**.
- 9 From the *Gas constant type* list, choose **Mean molar mass**.
- 10 From the M_n list, choose **Mean molar mass (chem)**.
- 11 From the C_p list, choose **Mass-averaged mixture specific heat (chem)**.
- 12 Locate the **Immobile Solids** section. In the θ_p text field, type 0.648.
- 13 Locate the **Heat Conduction, Porous Matrix** section.
- 14 From the k_p list, choose **User Defined**.
- 15 In the k_p text field, type 27.
- 16 Locate the **Thermodynamics, Porous Matrix** section.
- 17 From the *Density* list, choose **User Defined**.
- 18 In the ρ_p text field, type 880.
- 19 From the *Specific heat capacity* list, choose **User Defined**.
- 20 In the $C_{p,p}$ text field, type 500.

Initial Values 1

- 1 In the **Model Builder** window, under **Heat Transfer in Porous Media (ht)** node click **Initial Values 1**.
- 2 In the **Settings** window for **Initial Values**, locate the **Override and Contribution** section.

3 In the T text field, type T_{in} .

Solid 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Heat Transfer in Porous Media (ht)**, and choose **Solid**.

2 Select Domain 2 only.

3 Locate the **Heat Conduction, Solid** section.

4 From the *Thermal conductivity* list, choose **User defined**.

5 In the k text field, type 16.3.

6 Locate the **Thermodynamics, Solid** section.

7 From the *Density* list, choose **User defined**.

8 In the ρ text field, type 7960.

9 From the *Heat capacity at constant pressure* list, choose **User defined**.

10 In the C_p text field, type 502.

Heat Source 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Heat Transfer in Porous Media (ht)**, and choose **Heat Source**.

2 Select Domain 1 only.

3 Locate **Heat Source** section.

4 From the *General Source* list, choose **Heat Source of reactions (chem)**.

Heat Source 2

1 In the **Model Builder** window, right click **Heat Transfer in Porous Media (ht)**, and choose **Heat Source**.

2 Select Domain 2 only.

3 Locate **Heat Source** section.

4 In the Q_0 text field, type $(T_{coolant}-T)*U*A_{vol}$

Temperature 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Heat Transfer in Porous Media (ht)**, and choose **Temperature**.

2 Select Boundaries 2, 5 and 7 only.

3 Locate **Temperature** section.

4 In the T_0 text field, type T_in.

LAMINAR FLOW (SPF)

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)** click **Laminar Flow (spf)**.

2 Select Domain 1 only.

3 Locate the **Physical Model** section.

4 From the *Compressibility* list, choose **Compressible Flow (Ma<0.3)**.

Fluid Properties 1

1 In the **Model Builder** window, expand the **Laminar Flow (spf)** node, then click **Fluid Properties 1**.

2 In the **Settings** window for **Fluid Properties**, locate the **Fluid Properties** section.

3 From the ρ list, choose **Density (chem)**.

4 From the μ list, choose **Dynamic viscosity (chem)**.

Initial Values 1

1 In the **Model Builder** window, under **Laminar Flow (spf)** node, click **Initial Values 1**.

2 In the **Settings** window for **Initial Values**, locate the **Initial Values** section.

3 In the u table, enter the following settings:

0	r
v_av	z

4 In the p text field, type p_in.

Inlet 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Laminar Flow (spf)**, and choose **Inlet**.

2 Select Boundary 2 only.

3 In the **Settings** window for **Inlet**, locate the **Velocity** section.

4 In the U_0 text field, type v_av.

Outlet 1

- 1 In the **Model Builder** window, right click **Laminar Flow (spf)**, and choose **Outlet**.
- 2 Select Boundary 3 only.
- 3 In the **Settings** window for **Outlet**, locate the **Pressure Conditions** section.
- 4 In the p_0 text field, type p_in.
- 5 Select the **Normal flow** check box.

MESH 1

- 1 In the **Model builder** window, right click **Mesh 1**, and choose **Free Triangular**.
- 2 In the **Model Builder** window, under **Mesh 1** node, click **Size**.
- 3 From the *Predefined* list, choose **Extra coarse**.
- 4 Click **Build All**.
- 5 On the **Study** toolbar, click **Compute**.

RESULTS

Delete all the results that appeared automatically, except to **Temperature, 3D (ht)** and **Velocity (spf) 1**.

CO₂ Molar fraction

- 1 In the **Results** toolbar, click **3D Plot Group**.
- 2 In the **Settings** window for **3D Plot Group**, type CO₂ Molar fraction in the **Label** text field.
- 3 Locate the **Color Legend** section. Select the **Show maximum and minimum values** check box.
- 4 Locate **Number Format** section. Select the **Manual color legend** check box.
- 5 In the *Precision* text field, type 6.
- 6 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **CO₂ Molar fraction**, and choose **Surface**.
- 7 In the **Settings** window for **Surface 1**, locate the **Expression** section.
- 8 In the *Expression* text field, type tcs.x_wCO₂.
- 9 On the **CO₂ Molar fraction** toolbar, click **Plot**.

H₂ Molar fraction

1 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **CO2 Molar fraction**, and choose **Duplicate**.

2 In the *Label* text field, type H2 Molar fraction.

3 In the **Model Builder**, expand **H2 Molar fraction** node, then click **Surface 1**.

4 In the **Settings** window for **Surface 1**, locate the **Expression** section.

5 In the *Expression* text field, type `tcs.x_wH2`.

6 On the **H2 Molar fraction** toolbar, click **Plot**.

CH₄ Molar fraction

1 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **CO2 Molar fraction**, and choose **Duplicate**.

2 In the *Label* text field, type CH4 Molar fraction.

3 In the **Model Builder**, expand **CH4 Molar fraction** node, then click **Surface 1**.

4 In the **Settings** window for **Surface 1**, locate the **Expression** section.

5 In the *Expression* text field, type `tcs.x_wCH4`.

6 On the **CH4 Molar fraction** toolbar, click **Plot**.

H₂O Molar fraction

1 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **CO2 Molar fraction**, and choose **Duplicate**.

2 In the *Label* text field, type H2O Molar fraction.

3 In the **Model Builder**, expand **H2O Molar fraction** node, then click **Surface 1**.

4 In the **Settings** window for **Surface 1**, locate the **Expression** section.

5 In the *Expression* text field, type `tcs.x_wH2O`.

6 On the **H2O Molar fraction** toolbar, click **Plot**.

Pressure

1 In the **Results** toolbar, click **3D Plot Group**.

- 2 In the **Settings** window for **3D Plot Group**, type Pressure in the **Label** text field.
- 3 Locate the **Color Legend** section. Select the **Show maximum and minimum values** check box.
- 4 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **Pressure**, and choose **Surface**.
- 5 In the **Settings** window for **Surface 1**, locate the **Expression** section.
- 6 In the *Expression* text field, type p.
- 7 From the *Unit* list, choose **bar**.
- 8 On the **Pressure** toolbar, click **Plot**.

Mole fraction

- 1 On the **Results** toolbar, click **1 D Plot Group**.
- 2 In the **Settings** window for **1 D Plot Group**, type Mole fraction in the **Label** text field.
- 3 In the **Model Builder** window, under **Results** right-click **Mole fraction** and choose **Line Graph**.
- 4 In the **Settings** window for **Line Graph**, type CO₂ in the **Label** text field.
- 5 Select the Boundary 1 only.
- 6 Locate the **y-Axis Data** section.
- 7 In the *Expression* text field, type tcs.x_wCO₂.
- 8 In the **Model Builder** window, under **Results** right-click **Mole fraction** and choose **Line Graph**.
- 9 In the **Settings** window for **Line Graph**, type H₂ in the **Label** text field.
- 10 Select the Boundary 1 only.
- 11 Locate the **y-Axis Data** section.
- 12 In the *Expression* text field, type tcs.x_wH₂.
- 13 In the **Model Builder** window, under **Results** right-click **Mole fraction** and choose **Line Graph**.
- 14 In the **Settings** window for **Line Graph**, type CH₄ in the **Label** text field.
- 15 Select the Boundary 1 only.
- 16 Locate the **y-Axis Data** section.

- 17 In the *Expression* text field, type `tcs.x_wCH4`.
- 18 In the **Model Builder** window, under **Results** right-click **Mole fraction** and choose **Line Graph**.
- 19 In the **Settings** window for **Line Graph**, type H2O in the **Label** text field.
- 20 Select the Boundary 1 only.
- 21 Locate the **y-Axis Data** section.
- 22 In the *Expression* text field, type `tcs.x_wH2O`.
- 23 On the **Mole fraction** toolbar, click **Plot** button.

3D Millichannel

Modeling Instructions

From the **File** menu, choose **New**.

NEW

In the **New** window, click **Model Wizard**.

MODEL WIZARD

- 1 In the **Model Wizard** window, click **3D**.
- 2 In the **Select physics** tree, select **Chemical Species Transport>Chemistry (chem)**.
- 3 Click **Add**.
- 4 In the **Select physics** tree, select **Chemical Species Transport>Transport of Concentrated Species (tcs)**.
- 5 Click **Add**.
- 6 In the **Number of species** text field, type 4.
- 7 In the **Concentrations** table, enter the following settings:

wCO2
wH2
wCH4
wH2O

- 8 In the **Select physics** tree, select **Heat Transfer>Heat Transfer in Porous Media (ht)**.
- 9 Click **Add**.
- 10 In the **Select physics** tree, select **Fluid Flow>Single-Phase Flow>Laminar Flow (spf)**.

11 Click **Add**.

12 Click **Study**.

13 In the **Select study** tree, select **Preset Studies for Selected Physics Interfaces>Stationary**.

14 Click **Done**.

GLOBAL DEFINITIONS

Parameters

1 On the **Home** toolbar, click **Parameters**.

2 In the **Settings** window for **Parameters**, locate the **Parameters** section.

3 In the table, enter the following settings:

Name	Expression	Value	Description
T_in	673[K]	673 K	Inlet temperature
T_coolant	673[K]	673 K	Coolant temperature
rad	0.875[mm]	8.75E-4 m	Channel radius
L	10[cm]	0.1 m	Reactor length
A	pi*rad^2	2.4053E-6 m ²	Channel cross section area
R_vol	L*A	2.4053E-7 m ³	Reactor Volume
v_av	vrate/A	0.34872 m/s	Average gas velocity
vrate	F_CO2_in*M_CO2*1[kg]/1000[g]/rho_CO2+F_H2_in*M_H2*1[kg]/1000[g]/rho_H2	8.3876E-7 m ³ /s	Volumetric flow
F_CO2_in	3e-5[mol/s]	3E-5 mol/s	Inlet molar flow CO2
F_H2_in	F_CO2_in*X0	1.2E-4 mol/s	Inlet molar flow H2
X0	4	4	Ratio H2 to CO2 at inlet
M_CO2	44[g/mol]	0.044 kg/mol	Molar weight, CO2
M_H2	2[g/mol]	0.002 kg/mol	Molar weight, H2
M_CH4	16[g/mol]	0.016 kg/mol	Molar weight, CH4
M_H2O	18[g/mol]	0.018 kg/mol	Molar weight, H2O
p_in	10[bar]	1E6 Pa	Inlet pressure
rho_CO2	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_CO2/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	7.8688 kg/m ³	Density, CO2
rho_H2	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_H2/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	0.35767 kg/m ³	Density, H2
rho_CH4	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_CH4/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	2.8614 kg/m ³	Density, CH4
rho_H2O	(p_in*0.986923)[atm/bar]*M_H2O/(0.082[atm*l/(mol*K)]*T_in)	3.219 kg/m ³	Density, H2O
U	1300[W/(m^2*K)]	1300 W/(m ² *K)	Heat transfer coefficient
A_transfer	2*pi*rad*L	5.4978E-4 m ²	Transfer area
A_vol	A_transfer/R_vol	2285.7 1/m	Volumetric area

Or click **Load from File** and browse to COMSOL folder and double-click the file **parámetros.txt**.

GEOMETRY 1

Cylinder 1 (cyl1)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.

2 In the **Settings** window for Cylinder 1, locate the **Size and Shape** section.

3 In the **Radius** text field, type 1.375[mm].

4 In the **Height** text field, type L.

5 Locate the **Layers** section.

6 In the table, enter the following settings:

Layer name	Thickness (m)
Layer 1	0.5[mm]

7 Click the **Build All Objects** button.

CHEMISTRY (CHEM)

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)** click **Chemistry (chem)**.

2 In the **Settings** window for Chemistry, locate the **Model Inputs** section.

3 From the *T* list, choose **Temperature (ht)**.

4 From the *P* list, choose **Absolute pressure (spf)**.

5 Click to expand the **Mixture** section. From the **Mixture** list, choose **Gas**.

6 Click to expand the **Calculate transport properties** section. Locate the **Calculate Transport Properties** section. Select the **Calculate mixture properties** check box.

Reaction 1

1 On the **Physics** toolbar, click **Domains** and choose **Reaction**.

2 In the **Settings** window for Reaction, locate the **Reaction Formula** section.

3 In the **Formula** text field, type $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

4 Click **Apply**.

5 Locate the **Reaction Rate** section. From the **Reaction rate** list, choose **User defined**.

6 In the *r* text field, type:

$$\begin{aligned} & ((\text{chem.kf}_1[\text{s} \cdot \text{mol}^4/\text{m}^{12}])^{0.30} \cdot (\text{chem.c}_{\text{CO}_2}[\text{m}^3/\text{mol}])^{0.30} \cdot (\text{chem.c}_{\text{H}_2}[\text{m}^3/\text{mol}])^{4 \cdot 0.30}) - \\ & (\text{chem.kr}_1[\text{s} \cdot \text{mol}^2/\text{m}^6])^{0.30} \cdot (\text{chem.c}_{\text{CH}_4}[\text{m}^3/\text{mol}] + 0.0001)^{0.30} \cdot (\text{chem.c}_{\text{H}_2\text{O}}[\text{m}^3/\text{mol}] + 0.0001)^{(2 \cdot 0.30)}) [\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})] \end{aligned}$$

7 Locate the **Rate Constants** section. Select the **Use Arrhenius expressions** check box.

8 In the A^f text field, type $4.5 \cdot 10^7$.

9 In the n^f text field, type 0.

10 In the E^f text field, type 83000.

11 Locate the **Rate Constants** section. Select the **Specify equilibrium constant** check box.

12 Locate the **Equilibrium Settings** section. From the *Equilibrium constant* list, choose **Automatic**.

13 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)** click **Chemistry (chem)**.

14 In the **Settings** window for **Chemistry**, locate **Model Input, Concentrations** section.

15 In the table, enter the following settings:

Species	Species type	Concentration input	Reaction rate
CH4	Variable, from Reaction	tcs.c_wCH4	chem.R_CH4
CO2	Variable, from Reaction	tcs.c_wCO2	chem.R_CO2
H2	Variable, from Reaction	tcs.c_wH2	chem.R_H2
H2O	Variable, from Reaction	tcs.c_wH2O	chem.R_H2O

16 In the **Settings** window for **Chemistry**, click to expand the **CHEMKIN Import for Species Property** section.

17 Locate the **Thermo input file** section. Click **Browse**.

18 Browse to the COMSOL folder and double-click the file thermo.txt.

19 Click **Import**.

20 Locate the **Transport input file** section. Click **Browse**.

21 Browse to the COMSOL folder and double-click the file transport.txt.

22 Click **Import**.

TRANSPORT OF CONCENTRATED SPECIES (TCS)

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)** click **Transport of Concentrated Species (tcs)**.

2 Select Domain 3 only.

3 In the **Settings** window for **Transport of Concentrated Species**, locate the **Transport Mechanisms** section.

4 Select the **Mass transfer in porous media** check box.

Reaction Sources 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Transport of Concentrated Species (tcs)**, and choose **Reaction Sources**.

2 Select Domain 3 only.

3 Locate the **Reactions** section. Select the **Mass transfer to other phases** check box.

4 In the R_{wCO_2} text field, type $M_{CO_2} * chem.R_{CO_2}$.

5 In the R_{wH_2} text field, type $M_{H_2} * chem.R_{H_2}$.

6 In the R_{wCH_4} text field, type $M_{CH_4} * chem.R_{CH_4}$.

7 In the R_{wH_2O} text field, type $M_{H_2O} * chem.R_{H_2O}$.

8 Locate the **Reacting Volume** section.

9 From the *Reacting Volume* list, choose **Pore Volume**.

Inflow 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Transport of Concentrated Species (tcs)**, and choose **Inflow**.

2 Select Boundary 10 only.

3 Locate **Inflow** section. From the *Mixture specifications* list, choose **Mole fractions**.

4 In the X_{0,wH_2} text field, type 0.8

5 In the X_{0,wCH_4} text field, type 0

6 In the X_{0,wH_2O} text field, type 0

Outflow 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Transport of Concentrated Species (tcs)**, and choose **Outflow**.

2 Select Boundary 11 only.

Porous Media Transport Properties 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Transport of Concentrated Species (tcs)** node, and choose **Porous Media Transport Properties**.

2 Select Domain 3 only.

3 In the **Settings** window for **Porous Media Transport Properties**, locate the **Model Input** section.

4 From the T list, choose **Temperature (ht)**.

5 From the p_A list, choose **Absolute pressure (spf)**.

6 Locate **Matrix Properties** section.

- 7 In the ϵ_p text field, type 0.352.
- 8 Locate the **Density** section.
- 9 From the M_{wCO_2} list, choose **Molar mass (chem/CO2)**.
- 10 From the M_{wH_2} list, choose **Molar mass (chem/H2)**.
- 11 From the M_{wCH_4} list, choose **Molar mass (chem/CH4)**.
- 12 From the M_{wH_2O} list, choose **Molar mass (chem/H2O)**.
- 13 Locate the **Convection** section.
- 14 From the **u** list, choose **Velocity field (spf)**.
- 15 Locate the **diffusion** section.
- 16 In the D_{ik} table, enter the following settings:

1	chem.D_CH4_CO2	chem.D_CH4_H2	chem.D_CH4_H2O
chem.D_CH4_CO2	1	chem.D_CO2_H2	chem.D_CO2_H2O
chem.D_CH4_H2	chem.D_CO2_H2	1	chem.D_H2_H2O
chem.D_CH4_H2O	chem.D_CO2_H2O	chem.D_H2_H2O	1

- 17 From the *Effective diffusivity model* list, choose **No correction**.

HEAT TRANSFER IN POROUS MEDIA (HT)

Porous Medium 1

- 1 In the **Model Builder** window, expand the **Component 2 (comp2)**> **Heat Transfer in Porous Media (ht)** node, then click **Porous Medium 1**.
- 2 In the **Settings** window for **Porous Medium**, locate the **Model Input** section.
- 3 From the p_A list, choose **Absolute pressure (spf)**.
- 4 From the **u** list, choose **Velocity field (spf)**.
- 5 Locate the **Heat Conduction, Fluid** section.
- 6 From the k list, choose **Thermal conductivity (chem)**.
- 7 Locate the **Thermodynamics, Fluid** section.
- 8 From the *Fluid type* list, choose **Ideal gas**.
- 9 From the *Gas constant type* list, choose **Mean molar mass**.
- 10 From the M_n list, choose **Mean molar mass (chem)**.
- 11 From the C_p list, choose **Mass-averaged mixture specific heat (chem)**.

12 Locate the **Immobile Solids** section. In the θ_p text field, type 0.648.

13 Locate the **Heat Conduction, Porous Matrix** section.

14 From the k_p list, choose **User Defined**.

15 In the k_p text field, type 27.

16 Locate the **Thermodynamics, Porous Matrix** section.

17 From the *Density* list, choose **User Defined**.

18 In the ρ_p text field, type 880.

19 From the *Specific heat capacity* list, choose **User Defined**.

20 In the $C_{p,p}$ text field, type 500.

Initial Values 1

1 In the **Model Builder** window, under **Heat Transfer in Porous Media (ht)** node click **Initial Values 1**.

2 In the **Settings** window for **Initial Values**, locate the **Override and Contribution** section.

3 In the T text field, type T_{in} .

Solid 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Heat Transfer in Porous Media (ht)**, and choose **Solid**.

2 Select Domains 1, 2, 4 and 5 only.

3 Locate the **Heat Conduction, Solid** section.

4 From the *Thermal conductivity* list, choose **User defined**.

5 In the k text field, type 16.3.

6 Locate the **Thermodynamics, Solid** section.

7 From the *Density* list, choose **User defined**.

8 In the ρ text field, type 7960.

9 From the *Heat capacity at constant pressure* list, choose **User defined**.

10 In the C_p text field, type 502.

Heat Source 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Heat Transfer in Porous Media (ht)**, and choose **Heat Source**.

2 Select Domain 3 only.

3 Locate **Heat Source** section.

4 From the *General Source* list, choose **Heat Source of reactions (chem)**.

Heat Source 2

1 In the **Model Builder** window, right click **Heat Transfer in Porous Media (ht)**, and choose **Heat Source**.

2 Select Domains 1, 2, 4 and 5 only.

3 Locate **Heat Source** section.

4 In the Q_0 text field, type $(T_{\text{coolant}}-T)*U*A_{\text{vol}}$

Temperature 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Heat Transfer in Porous Media (ht)**, and choose **Temperature**.

2 Select Boundaries 2, 3, 4, 5, 10, 13, 14, 19 and 21 only.

3 Locate **Temperature** section.

4 In the T_0 text field, type T_{in} .

LAMINAR FLOW (SPF)

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)** click **Laminar Flow (spf)**.

2 Select Domain 1 only.

3 Locate the **Physical Model** section.

4 From the *Compressibility* list, choose **Compressible Flow (Ma<0.3)**.

Fluid Properties 1

1 In the **Model Builder** window, expand the **Laminar Flow (spf)** node, then click **Fluid Properties 1**.

2 In the **Settings** window for **Fluid Properties**, locate the **Fluid Properties** section.

3 From the ρ list, choose **Density (chem)**.

4 From the μ list, choose **Dynamic viscosity (chem)**.

Initial Values 1

1 In the **Model Builder** window, under **Laminar Flow (spf)** node, click **Initial Values 1**.

2 In the **Settings** window for **Initial Values**, locate the **Initial Values** section.

3 In the u table, enter the following settings:

0	x
0	y
v_av	z

4 In the p text field, type p_in.

Inlet 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Laminar Flow (spf)**, and choose **Inlet**.

2 Select Boundary 10 only.

3 In the **Settings** window for **Inlet**, locate the **Velocity** section.

4 In the U_0 text field, type v_av.

Outlet 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Laminar Flow (spf)**, and choose **Outlet**.

2 Select Boundary 11 only.

3 In the **Settings** window for **Outlet**, locate the **Pressure Conditions** section.

4 In the p_0 text field, type p_in.

5 Select the **Normal flow** check box.

STUDY 1

1 In the **Model Builder** window, under **Study 1**, right click **Solver Configuration**, and choose **Show Default Solver**.

2 Expand **Solution** node, right click **Stationary Solver 1** and choose **Fully Coupled**.

3 In the **Settings** window for **Fully Coupled**, locate the **General** section.

4 From the *Linear Solver* list, choose **Direct**.

5 In the **Settings** window for **Direct**, from the *Solver* list, choose **PARDISO**.

6 On the **Study** toolbar, click **Compute**.

RESULTS

Delete all the results that appeared automatically.

CO₂ Molar fraction

1 In the **Results** toolbar, click **3D Plot Group**.

2 In the **Settings** window for **3D Plot Group**, type CO₂ Molar fraction in the **Label** text field.

3 Locate the **Color Legend** section. Select the **Show maximum and minimum values** check box.

4 Locate **Number Format** section. Select the **Manual color legend** check box.

5 In the *Precision* text field, type 6.

6 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **CO₂ Molar fraction**, and choose **Surface**.

7 In the **Settings** window for **Surface 1**, locate the **Expression** section.

8 In the *Expression* text field, type `tcs.x_wCO2`.

9 On the **CO₂ Molar fraction** toolbar, click **Plot**.

H₂ Molar fraction

1 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **CO₂ Molar fraction**, and choose **Duplicate**.

2 In the *Label* text field, type H₂ Molar fraction.

3 In the **Model Builder**, expand **H₂ Molar fraction** node, then click **Surface 1**.

4 In the **Settings** window for **Surface 1**, locate the **Expression** section.

5 In the *Expression* text field, type `tcs.x_wH2`.

6 On the **H₂ Molar fraction** toolbar, click **Plot**.

CH₄ Molar fraction

1 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **CO₂ Molar fraction**, and choose **Duplicate**.

2 In the *Label* text field, type CH₄ Molar fraction.

3 In the **Model Builder**, expand **CH4 Molar fraction** node, then click **Surface 1**.

4 In the **Settings** window for **Surface 1**, locate the **Expression** section.

5 In the *Expression* text field, type `tcs.x_wCH4`.

6 On the **CH4 Molar fraction** toolbar, click **Plot**.

H₂O Molar fraction

1 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **CO2 Molar fraction**, and choose **Duplicate**.

2 In the *Label* text field, type H2O Molar fraction.

3 In the **Model Builder**, expand **H2O Molar fraction** node, then click **Surface 1**.

4 In the **Settings** window for **Surface 1**, locate the **Expression** section.

5 In the *Expression* text field, type `tcs.x_wH2O`.

6 On the **H2O Molar fraction** toolbar, click **Plot**.

Pressure

1 In the **Results** toolbar, click **3D Plot Group**.

2 In the **Settings** window for **3D Plot Group**, type Pressure in the **Label** text field.

3 Locate the **Color Legend** section. Select the **Show maximum and minimum values** check box.

4 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **Pressure**, and choose **Surface**.

5 In the **Settings** window for **Surface 1**, locate the **Expression** section.

6 In the *Expression* text field, type `p`.

7 From the *Unit* list, choose **bar**.

8 On the **Pressure** toolbar, click **Plot**.

Temperature

1 In the **Results** toolbar, click **3D Plot Group**.

2 In the **Settings** window for **3D Plot Group**, type Temperature in the **Label** text field.

3 Locate the **Color Legend** section. Select the **Show maximum and minimum values** check box.

4 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **Temperature**, and choose **Slice**.

5 In the **Settings** window for **Slice 1**, locate the **Expression** section.

6 In the *Expression* text field, type T.

7 Locate **Plane Data** section.

8 In the *Planes* text field, type 1.

9 On the **Temperature** toolbar, click **Plot**.

Velocity

1 In the **Results** toolbar, click **3D Plot Group**.

2 In the **Settings** window for **3D Plot Group**, type Velocity in the **Label** text field.

3 Locate the **Color Legend** section. Select the **Show maximum and minimum values** check box.

4 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **Velocity**, and choose **Slice**.

5 In the **Settings** window for **Slice 1**, locate the **Expression** section.

6 In the *Expression* text field, type spf.U.

7 Locate **Plane Data** section.

8 In the *Planes* text field, type 1.

9 On the **Velocity** toolbar, click **Plot**.

16 channel geometry

Modeling Instructions

From the **File** menu, choose **New**.

NEW

In the **New** window, click **Model Wizard**.

MODEL WIZARD

1 In the **Model Wizard** window, click **3D**.

2 Click **Done**.

GEOMETRY 1

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1**, click **Geometry**.

2 In the **Settings** window for **Geometry**, locate the **Units** section.

3 From the **Length Unit** list, choose **mm**.

Cylinder 1 (cyl1)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.

2 In the **Settings** window for **Cylinder**, locate the **Size and Shape** section.

3 In the **Radius** text field, type 1.375.

4 In the **Height** text field, type 81.

5 Locate the **Position** section. In the **z** text field, type -3.

6 Locate the **Layers** section.

7 In the table, enter the following settings:

» Layer name	Thickness (m)
Layer 1	0.5[mm]

8 Click **Build Selected**.

Cylinder 2 (cyl2)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.

2 In the **Settings** window for **Cylinder**, locate the **Size and Shape** section.

3 In the **Radius** text field, type 1.375.

4 In the **Height** text field, type 81.

5 Locate the **Position** section. In the **x** text field, type 4.

6 In the **z** text field, type -3.

7 Locate the **Layers** section.

8 In the table, enter the following settings:

» Layer name	Thickness (m)
Layer 1	0.5[mm]

9 Click **Build Selected**.

Cylinder 3 (cyl3)

- 1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.
- 2 In the **Settings** window for **Cylinder**, locate the **Size and Shape** section.
- 3 In the **Radius** text field, type 1.375.
- 4 In the **Height** text field, type 81.
- 5 Locate the **Position** section. In the **x** text field, type 8.
- 6 In the **z** text field, type -3.
- 7 Locate the **Layers** section.
- 8 In the table, enter the following settings:

Layer name	Thickness (m)
Layer 1	0.5[mm]

- 9 Click **Build Selected**.

Cylinder 4 (cyl4)

- 1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.
- 2 In the **Settings** window for **Cylinder**, locate the **Size and Shape** section.
- 3 In the **Radius** text field, type 1.375.
- 4 In the **Height** text field, type 81.
- 5 Locate the **Position** section. In the **x** text field, type 12.
- 6 In the **z** text field, type -3.
- 7 Locate the **Layers** section.
- 8 In the table, enter the following settings:

Layer name	Thickness (m)
Layer 1	0.5[mm]

- 9 Click **Build Selected**.

Copy 1 (copy1)

- 1 On the **Geometry** toolbar, click **Transforms** and choose **Copy**.
- 2 Select all the objects.
- 3 Locate the **Displacement** section. In the **y** text field, type range(4,4,12).

4 Click **Build Selected**.

Hexahedron 1 (hex1)

1 On the **Geometry** toolbar, click **More Primitives** and choose **Hexahedron**.

2 Locate the **Vertices** section and enter the following settings:

	x:	y:	z:	
1:	<input type="text" value="2.625"/>	<input type="text" value="0.2"/>	<input type="text" value="2.495"/>	mm
2:	<input type="text" value="2.625"/>	<input type="text" value="-0.2"/>	<input type="text" value="2.495"/>	mm
3:	<input type="text" value="1.25"/>	<input type="text" value="-0.2"/>	<input type="text" value="2.495"/>	mm
4:	<input type="text" value="1.25"/>	<input type="text" value="0.2"/>	<input type="text" value="2.495"/>	mm
5:	<input type="text" value="2.625"/>	<input type="text" value="0.2"/>	<input type="text" value="3.995"/>	mm
6:	<input type="text" value="2.625"/>	<input type="text" value="-0.2"/>	<input type="text" value="3.995"/>	mm
7:	<input type="text" value="1.25"/>	<input type="text" value="-0.2"/>	<input type="text" value="3.995"/>	mm
8:	<input type="text" value="1.25"/>	<input type="text" value="0.2"/>	<input type="text" value="3.995"/>	mm

3 Click **Build Selected**.

Hexahedron 2 (hex2)

1 On the **Geometry** toolbar, click **More Primitives** and choose **Hexahedron**.

2 Locate the **Vertices** section and enter the following settings:

	x:	y:	z:	
1:	<input type="text" value="6.625"/>	<input type="text" value="0.2"/>	<input type="text" value="3.995"/>	mm
2:	<input type="text" value="6.625"/>	<input type="text" value="-0.2"/>	<input type="text" value="3.995"/>	mm
3:	<input type="text" value="5.375"/>	<input type="text" value="-0.2"/>	<input type="text" value="3.995"/>	mm
4:	<input type="text" value="5.375"/>	<input type="text" value="0.2"/>	<input type="text" value="3.995"/>	mm
5:	<input type="text" value="6.625"/>	<input type="text" value="0.2"/>	<input type="text" value="2.495"/>	mm
6:	<input type="text" value="6.625"/>	<input type="text" value="-0.2"/>	<input type="text" value="2.495"/>	mm
7:	<input type="text" value="5.375"/>	<input type="text" value="-0.2"/>	<input type="text" value="2.495"/>	mm
8:	<input type="text" value="5.375"/>	<input type="text" value="0.2"/>	<input type="text" value="2.495"/>	mm

3 Click **Build Selected**.

Hexahedron 3 (hex3)

1 On the **Geometry** toolbar, click **More Primitives** and choose **Hexahedron**.

2 Locate the **Vertices** section and enter the following settings:

	x:	y:	z:	
1:	10.625	0.2	2.495	mm
2:	10.625	-0.2	2.495	mm
3:	9.375	-0.2	2.495	mm
4:	9.375	0.2	2.495	mm
5:	10.625	0.2	3.995	mm
6:	10.625	-0.2	3.995	mm
7:	9.375	-0.2	3.995	mm
8:	9.375	0.2	3.995	mm

3 Click **Build Selected**.

Copy 2 (copy2)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Transforms** and choose **Copy**.

2 Select the objects **hex1**, **hex2** and **hex3** only.

3 Locate the **Displacement** section. In the **y** text field, type range(4,4,12).

4 Click **Build Selected**.

Copy 3 (copy3)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Transforms** and choose **Copy**.

2 Select the objects **hex1**, **hex2**, **hex3**, **copy2 (1)**, **copy2 (2)**, **copy2 (3)**, **copy2 (4)**, **copy2 (5)**, **copy2 (6)**, **copy2 (7)**, **copy2 (8)** and **copy2 (9)** only.

3 Locate the **Displacement** section. In the **z** text field, type range(3.995,4.03,71.755).

4 Click **Build Selected**.

Hexahedron 4 (hex4)

1 On the **Geometry** toolbar, click **More Primitives** and choose **Hexahedron**.

2 Locate the **Vertices** section and enter the following settings:

	x:	y:	z:	
1:	0.2	2.625	2.495	mm
2:	0.2	1.375	2.495	mm
3:	-0.2	1.375	2.495	mm
4:	-0.2	2.625	2.495	mm
5:	0.2	2.625	3.995	mm
6:	0.2	1.375	3.995	mm
7:	-0.2	1.375	3.995	mm
8:	-0.2	2.625	3.995	mm

3 Click **Build Selected**.

Hexahedron 5 (hex5)

1 On the **Geometry** toolbar, click **More Primitives** and choose **Hexahedron**.

2 Locate the **Vertices** section and enter the following settings:

	x:	y:	z:	
1:	0.2	6.625	2.495	mm
2:	0.2	5.375	2.495	mm
3:	-0.2	5.375	2.495	mm
4:	-0.2	6.625	2.495	mm
5:	0.2	6.625	3.995	mm
6:	0.2	5.375	3.995	mm
7:	-0.2	5.375	3.995	mm
8:	-0.2	6.625	3.995	mm

3 Click **Build Selected**.

Hexahedron 6 (hex6)

1 On the **Geometry** toolbar, click **More Primitives** and choose **Hexahedron**.

2 Locate the **Vertices** section and enter the following settings:

	x:	y:	z:	
1:	0.2	10.625	2.495	mm
2:	0.2	9.375	2.495	mm
3:	-0.2	9.375	2.495	mm
4:	-0.2	10.625	2.495	mm
5:	0.2	10.625	3.995	mm
6:	0.2	9.375	3.995	mm
7:	-0.2	9.375	3.995	mm
8:	-0.2	10.625	3.995	mm

3 Click **Build Selected**.

Copy 4 (copy4)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Transforms** and choose **Copy**.

2 Select the objects **hex4**, **hex5** and **hex6** only.

3 Locate the **Displacement** section. In the **x** text field, type range(4,4,12).

4 Click **Build Selected**.

Copy 5 (copy5)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Transforms** and choose **Copy**.

2 Select the objects **hex4**, **hex5**, **hex6**, **copy4 (1)**, **copy4 (2)**, **copy4 (3)**, **copy4 (4)**, **copy4 (5)**, **copy4 (6)**, **copy4 (7)**, **copy4 (8)** and **copy4 (9)** only.

3 Locate the **Displacement** section. In the **z** text field, type range(3.995,4.03,71.755).

4 Click **Build Selected**.

Cylinder 5 (cyl5)

- 1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.
- 2 In the **Settings** window for **Cylinder** locate the **Object type** section.
- 3 From the **Type** list choose **Surface**.
- 4 Locate the **Size and Shape** section.
- 5 In the **Radius** text field, type 17.5.
- 6 In the **Height** text field, type 5.
- 7 Locate the **Position** section. In the **x** text field, type 6.
- 8 In the **y** text field, type 6.
- 9 In the **z** text field, type -5.
- 10 Locate the **Layers** section.
- 11 In the table, enter the following settings:

Layer name	Thickness (mm)
Layer1	7.5

12 Click **Build Selected**.

Cylinder 6 (cyl6)

- 1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.
- 2 In the **Settings** window for **Cylinder** locate the **Object type** section.
- 3 From the **Type** list choose **Surface**.
- 4 Locate the **Size and Shape** section.
- 5 In the **Radius** text field, type 17.5.
- 6 In the **Height** text field, type 5.
- 7 Locate the **Position** section. In the **x** text field, type 6.
- 8 In the **y** text field, type 6.
- 9 In the **z** text field, type 75.
- 10 Locate the **Layers** section.
- 11 In the table, enter the following settings:

Layer name	Thickness (mm)
Layer 1	7.5

12 Click **Build Selected**.

Cylinder 7 (cyl7)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.

2 In the **Settings** window for **Cylinder**, locate the **Size and Shape** section.

3 In the **Radius** text field, type 1.75.

4 In the **Height** text field, type 5.

5 Locate the **Position** section. In the **x** text field, type -3.723.

6 In the **y** text field, type -3.723.

7 In the **z** text field, type -5.

8 Click **Build Selected**.

Cylinder 8 (cyl8)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.

2 In the **Settings** window for **Cylinder**, locate the **Size and Shape** section.

3 In the **Radius** text field, type 1.75.

4 In the **Height** text field, type 5.

5 Locate the **Position** section. In the **x** text field, type -3.723.

6 In the **y** text field, type 15.723.

7 In the **z** text field, type -5.

8 Click **Build Selected**.

Cylinder 9 (cyl9)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.

2 In the **Settings** window for **Cylinder**, locate the **Size and Shape** section.

3 In the **Radius** text field, type 1.75.

4 In the **Height** text field, type 5.

5 Locate the **Position** section. In the **x** text field, type 15.723.

6 In the **y** text field, type 15.723.

7 In the **z** text field, type -5.

8 Click **Build Selected**.

Cylinder 10 (cyl10)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.

2 In the **Settings** window for **Cylinder**, locate the **Size and Shape** section.

3 In the **Radius** text field, type 1.75.

4 In the **Height** text field, type 5.

5 Locate the **Position** section. In the **x** text field, type 15.723.

6 In the **y** text field, type -3.723.

7 In the **z** text field, type -5.

8 Click **Build Selected**.

Copy 6 (copy6)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Transforms** and choose **Copy**.

2 Select the objects **cyl7**, **cyl8**, **cyl9** and **cyl10** only.

3 Locate the **Displacement** section. In the **z** text field, type 80.

4 Click **Build Selected**.

Difference 1 (dif1)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Booleans and Partitions** and choose **Difference**.

2 In the **Objects to add** section, select the objects **cyl5** and **cyl6** only.

3 In the **Objects to subtract** section, select the objects **cyl7**, **cyl8**, **cyl9**, **cyl10**, **copy6(1)**, **copy6(2)**, **copy6(3)** and **copy6(4)** only.

4 Click **Build Selected**.

Cylinder 11 (cyl11)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.

2 In the **Settings** window for **Cylinder**, locate the **Size and Shape** section.

3 In the **Radius** text field, type 10.

4 In the **Height** text field, type 3.

5 Locate the **Position** section. In the **x** text field, type 6.

6 In the **y** text field, type 6.

7 In the **z** text field, type -3.

8 Click **Build Selected**.

Cylinder 12 (cyl12)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.

2 In the **Settings** window for **Cylinder**, locate the **Size and Shape** section.

3 In the **Radius** text field, type 10.

4 In the **Height** text field, type 3.

5 Locate the **Position** section. In the **x** text field, type 6.

6 In the **y** text field, type 6.

7 In the **z** text field, type 75.

8 Click **Build Selected**.

Cylinder 13 (cyl13)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.

2 In the **Settings** window for **Cylinder**, locate the **Size and Shape** section.

3 In the **Radius** text field, type 0.875.

4 In the **Height** text field, type 3.

5 Locate the **Position** section. In the **z** text field, type -3.

6 Click **Build Selected**.

Cylinder 14 (cyl14)

1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.

2 In the **Settings** window for **Cylinder**, locate the **Size and Shape** section.

3 In the **Radius** text field, type 0.875.

4 In the **Height** text field, type 3.

5 Locate the **Position** section. In the **x** text field, type 4.

6 In the **z** text field, type -3.

7 Click **Build Selected**.

Cylinder 15 (cyl15)

- 1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.
- 2 In the **Settings** window for **Cylinder**, locate the **Size and Shape** section.
- 3 In the **Radius** text field, type 0.875.
- 4 In the **Height** text field, type 3.
- 5 Locate the **Position** section. In the **x** text field, type 8.
- 6 In the **z** text field, type -3.
- 7 Click **Build Selected**.

Cylinder 16 (cyl16)

- 1 On the **Geometry** toolbar, click **Cylinder**.
- 2 In the **Settings** window for **Cylinder**, locate the **Size and Shape** section.
- 3 In the **Radius** text field, type 0.875.
- 4 In the **Height** text field, type 3.
- 5 Locate the **Position** section. In the **x** text field, type 12.
- 6 In the **z** text field, type -3.
- 7 Click **Build Selected**.

Copy 7 (copy7)

- 1 On the **Geometry** toolbar, click **Transforms** and choose **Copy**.
- 2 Select the objects **cyl13**, **cyl14**, **cyl15** and **cyl16** only.
- 3 Locate the **Displacement** section. In the **y** text field, type range(4,4,12).
- 4 Click **Build Selected**.

Copy 8 (copy8)

- 1 On the **Geometry** toolbar, click **Transforms** and choose **Copy**.
- 2 Select the objects **cyl13**, **cyl14**, **cyl15**, **cyl16**, **copy7(1)**, **copy7(2)**, **copy7(3)**, **copy7(4)**, **copy7(5)**, **copy7(6)**, **copy7(7)**, **copy7(8)**, **copy7(9)**, **copy7(10)**, **copy7(11)** and **copy7(12)** only.
- 3 Locate the **Displacement** section. In the **z** text field, type 78.
- 4 Click **Build Selected**.

Difference 1 (dif1)

- 1 On the **Geometry** toolbar, click **Booleans and Partitions** and choose **Difference**.
- 2 In the **Objects to add** section, select the objects **cyl11** and **cyl12** only.
- 3 In the **Objects to subtract** section, select the objects **cyl13, cyl14, cyl15, cyl16, copy7(1), copy7(2), copy7(3), copy7(4), copy7(5), copy7(6), copy7(7), copy7(8), copy7(9), copy7(10), copy7(11), copy7(12), , copy8(1), copy8(2), copy8(3), copy8(4), copy8(5), copy8(6), copy8(7), copy8(8), copy8(9), copy8(10), copy8(11), copy8(12), copy8(13), copy8(14), copy8(15) and copy8(16)** only.
- 4 Click **Build All Objects**.

16 channel

Modeling Instructions

From the **File** menu, choose **New**.

NEW

In the **New** window, click **Model Wizard**.

MODEL WIZARD

- 1 In the **Model Wizard** window, click **3D**.
- 2 In the **Select physics** tree, select **Chemical Species Transport>Chemistry (chem)**.
- 3 Click **Add**.
- 4 In the **Select physics** tree, select **Chemical Species Transport>Transport of Concentrated Species (tcs)**.
- 5 Click **Add**.
- 6 In the **Number of species** text field, type 4.
- 7 In the **Concentrations** table, enter the following settings:

wCO2
wH2
wCH4
wH2O

- 8 In the **Select physics** tree, select **Heat Transfer>Heat Transfer in Porous Media (ht)**.
- 9 Click **Add**.
- 10 In the **Select physics** tree, select **Fluid Flow>Single-Phase Flow>Laminar Flow (spf)**.
- 11 Click **Add**.

12 Click **Study**.

13 In the **Select study** tree, select **Preset Studies for Selected Physics Interfaces>Stationary**.

14 Click **Done**.

GLOBAL DEFINITIONS

Parameters

1 On the **Home** toolbar, click **Parameters**.

2 In the **Settings** window for **Parameters**, locate the **Parameters** section.

3 In the table, enter the following settings:

Name	Expression	Value	Description
T_in	673[K]	673 K	Inlet temperature
T_coolant	673[K]	673 K	Coolant temperature
rad	0.875[mm]	8.75E-4 m	Channel radius
L	7.5[cm]	0.075 m	Reactor length
A	$\pi \cdot \text{rad}^2 \cdot 16$	3.8485E-5 m ²	Channel cross section area
R_vol	L*A	2.8863E-6 m ³	Reactor Volume
v_av	vrate/A	0.43339 m/s	Average gas velocity
vrate	$\frac{F_{\text{CO}_2\text{ in}} \cdot M_{\text{CO}_2} + F_{\text{H}_2\text{ in}} \cdot M_{\text{H}_2}}{1000[\text{g}]/\rho_{\text{CO}_2} + F_{\text{H}_2\text{ in}} \cdot M_{\text{H}_2} + 1000[\text{g}]/\rho_{\text{H}_2}}$	1.6679E-5 m ³ /s	Volumetric flow
F_CO2_in	4.2e-5*16[mol/s]	6.72E-4 mol/s	Inlet molar flow CO2
F_H2_in	F_CO2_in*X0	0.002688 mol/s	Inlet molar flow H2
X0	4	4	Ratio H2 to CO2 at inlet
M_CO2	44[g/mol]	0.044 kg/mol	Molar weight, CO2
M_H2	2[g/mol]	0.002 kg/mol	Molar weight, H2
M_CH4	16[g/mol]	0.016 kg/mol	Molar weight, CH4
M_H2O	18[g/mol]	0.018 kg/mol	Molar weight, H2O
p_in	15[bar]	1.5E6 Pa	Inlet pressure
rho_CO2	8.856[kg/m^3]	8.856 kg/m ³	Density, CO2
rho_H2	0.403[kg/m^3]	0.403 kg/m ³	Density, H2
rho_CH4	3.220[kg/m^3]	3.22 kg/m ³	Density, CH4
rho_H2O	3.623[kg/m^3]	3.623 kg/m ³	Density, H2O
U	1300[W/(m^2*K)]	1300 W/(m ² ·K)	Heat transfer coefficient
A_transfer	2*pi*rad*L*16	0.0065973 m ²	Transfer area
A_vol	A_transfer/R_vol	2285.7 1/m	Volumetric area

Or click **Load from File** and browse to COMSOL folder and double-click the file **parámetros 16 canales.txt**.

GEOMETRY 1

1 On the **Geometry** toolbar click **Import**.

2 Locate **Import** section. Under **Filename** click **Browse**.

3 Browse to the COMSOL folder and double-click the file **geometría_16_canales.mphbin**.

4 Click **Import**.

CHEMISTRY (CHEM)

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)** click **Chemistry (chem)**.

2 In the **Settings** window for Chemistry, locate the **Model Inputs** section.

- 3 From the T list, choose **Temperature (ht)**.
- 4 From the P list, choose **Absolute pressure (spf)**.
- 5 Click to expand the **Mixture** section. From the **Mixture** list, choose **Gas**.
- 6 Click to expand the **Calculate transport properties** section. Locate the **Calculate Transport Properties** section. Select the **Calculate mixture properties** check box.

Reaction 1

- 1 On the **Physics** toolbar, click **Domains** and choose **Reaction**.
- 2 In the **Settings** window for Reaction, locate the **Reaction Formula** section.
- 3 In the **Formula** text field, type $\text{CO}_2+4\text{H}_2\rightleftharpoons\text{CH}_4+2\text{H}_2\text{O}$.
- 4 Click **Apply**.
- 5 Locate the **Reaction Rate** section. From the **Reaction rate** list, choose **User defined**.
- 6 In the r text field, type:

$$\begin{aligned} & ((\text{chem.kf}_1[\text{s}^*\text{mol}^4/\text{m}^{12}])^{0.30}*(\text{chem.c_CO}_2[\text{m}^3/\text{mol}])^{0.30}*(\text{chem.c_H}_2[\text{m}^3/\text{mol}])^{4 \\ & *0.30}- \\ & (\text{chem.kr}_1[\text{s}^*\text{mol}^2/\text{m}^6])^{0.30}*(\text{chem.c_CH}_4[\text{m}^3/\text{mol}]+0.0001)^{0.30}*(\text{chem.c_H}_2\text{O}[\text{m}^3/ \\ & \text{mol}]+0.0001)^{(2*0.30)})[\text{mol}/(\text{m}^3*\text{s})] \end{aligned}$$
- 7 Locate the **Rate Constants** section. Select the **Use Arrhenius expressions** check box.
- 8 In the A^f text field, type $4.5*10^7$.
- 9 In the n^f text field, type 0.
- 10 In the E^f text field, type 83000.
- 11 Locate the **Rate Constants** section. Select the **Specify equilibrium constant** check box.
- 12 Locate the **Equilibrium Settings** section. From the *Equilibrium constant* list, choose **Automatic**.
- 13 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)** click **Chemistry (chem)**.
- 14 In the **Settings** window for **Chemistry**, locate **Model Input, Concentrations** section.
- 15 In the table, enter the following settings:

Species	Species type	Concentration input	Reaction rate
CH4	Variable, from Reaction	tcs.c_wCH4	chem.R_CH4
CO2	Variable, from Reaction	tcs.c_wCO2	chem.R_CO2
H2	Variable, from Reaction	tcs.c_wH2	chem.R_H2
H2O	Variable, from Reaction	tcs.c_wH2O	chem.R_H2O

16 In the **Settings** window for **Chemistry**, click to expand the **CHEMKIN Import for Species Property** section.

17 Locate the **Thermo input file** section. Click **Browse**.

18 Browse to the COMSOL folder and double-click the file thermo.txt.

19 Click **Import**.

20 Locate the **Transport input file** section. Click **Browse**.

21 Browse to the COMSOL folder and double-click the file transport.txt.

22 Click **Import**.

TRANSPORT OF CONCENTRATED SPECIES (TCS)

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)** click **Transport of Concentrated Species (tcs)**.

2 Select Domains 31, 32, 33, 34, 353, 354, 355, 356, 535, 536, 537, 538, 713, 714, 715 and 716 only.

3 In the **Settings** window for **Transport of Concentrated Species**, locate the **Transport Mechanisms** section.

4 Select the **Mass transfer in porous media** check box.

Reaction Sources 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Transport of Concentrated Species (tcs)**, and choose **Reaction Sources**.

2 Select Domains 31, 32, 33, 34, 353, 354, 355, 356, 535, 536, 537, 538, 713, 714, 715 and 716 only.

3 Locate the **Reactions** section. Select the **Mass transfer to other phases** check box.

4 In the R_{wCO2} text field, type $M_{CO2} * chem.R_{CO2}$.

5 In the R_{wH2} text field, type $M_{H2} * chem.R_{H2}$.

6 In the R_{wCH4} text field, type $M_{CH4} * chem.R_{CH4}$.

7 In the R_{wH2O} text field, type $M_{H2O} * chem.R_{H2O}$.

8 Locate the **Reacting Volume** section.

9 From the *Reacting Volume* list, choose **Pore Volume**.

Inflow 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Transport of Concentrated Species (tcs)**, and choose **Inflow**.

2 Select Boundaries 113, 121, 129, 137, 1985, 1993, 2001, 2009, 3233, 3241, 3249, 3257, 4457, 4465, 4473 and 4481 only.

3 Locate **Inflow** section. From the *Mixture specifications* list, choose **Mole fractions**.

4 In the X_{0,WH_2} text field, type 0.8

5 In the X_{0,CH_4} text field, type 0

6 In the X_{0,WH_2O} text field, type 0

Outflow 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Transport of Concentrated Species (tcs)**, and choose **Outflow**.

2 Select Boundaries 118, 126, 134, 142, 1990, 1998, 2006, 2014, 3238, 3246, 3254, 3262, 4462, 4470, 4478 and 4486 only.

Porous Media Transport Properties 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Transport of Concentrated Species (tcs)** node, and choose **Porous Media Transport Properties**.

2 Select Domains 31, 32, 33, 34, 353, 354, 355, 356, 535, 536, 537, 538, 713, 714, 715 and 716 only.

3 In the **Settings** window for **Porous Media Transport Properties**, locate the **Model Input** section.

4 From the T list, choose **Temperature (ht)**.

5 From the p_A list, choose **Absolute pressure (spf)**.

6 Locate **Matrix Properties** section.

7 In the ϵ_p text field, type 0.352.

8 Locate the **Density** section.

9 From the M_{wCO_2} list, choose **Molar mass (chem/CO2)**.

- 10 From the M_{wH_2} list, choose **Molar mass (chem/H2)**.
- 11 From the M_{wCH_4} list, choose **Molar mass (chem/CH4)**.
- 12 From the M_{wH_2O} list, choose **Molar mass (chem/H2O)**.
- 13 Locate the **Convection** section.
- 14 From the **u** list, choose **Velocity field (spf)**.
- 15 Locate the **diffusion** section.
- 16 In the D_{ik} table, enter the following settings:

1	chem.D_CH4_CO2	chem.D_CH4_H2	chem.D_CH4_H2O
chem.D_CH4_CO2	1	chem.D_CO2_H2	chem.D_CO2_H2O
chem.D_CH4_H2	chem.D_CO2_H2	1	chem.D_H2_H2O
chem.D_CH4_H2O	chem.D_CO2_H2O	chem.D_H2_H2O	1

- 17 From the *Effective diffusivity model* list, choose **No correction**.

Porous Medium 1

- 1 In the **Model Builder** window, expand the **Component 2 (comp2)> Heat Transfer in Porous Media (ht)** node, then click **Porous Medium 1**.
- 2 In the **Settings** window for **Porous Medium**, locate the **Model Input** section.
- 3 From the p_A list, choose **Absolute pressure (spf)**.
- 4 From the **u** list, choose **Velocity field (spf)**.
- 5 Locate the **Heat Conduction, Fluid** section.
- 6 From the k list, choose **Thermal conductivity (chem)**.
- 7 Locate the **Thermodynamics, Fluid** section.
- 8 From the *Fluid type* list, choose **Ideal gas**.
- 9 From the *Gas constant type* list, choose **Mean molar mass**.
- 10 From the M_n list, choose **Mean molar mass (chem)**.
- 11 From the C_p list, choose **Mass-averaged mixture specific heat (chem)**.
- 12 Locate the **Immobile Solids** section. In the θ_p text field, type 0.648.
- 13 Locate the **Heat Conduction, Porous Matrix** section.
- 14 From the k_p list, choose **User Defined**.

15 In the k_p text field, type 27.

16 Locate the **Thermodynamics, Porous Matrix** section.

17 From the *Density* list, choose **User Defined**.

18 In the ρ_p text field, type 880.

19 From the *Specific heat capacity* list, choose **User Defined**.

20 In the $C_{p,p}$ text field, type 500.

Initial Values 1

1 In the **Model Builder** window, under **Heat Transfer in Porous Media (ht)** node click **Initial Values 1**.

2 In the **Settings** window for **Initial Values**, locate the **Override and Contribution** section.

3 In the T text field, type T_{in} .

Solid 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Heat Transfer in Porous Media (ht)**, and choose **Solid**.

2 Select **All domains** and **Remove from Selection** the Domains 31, 32, 33, 34, 353, 354, 355, 356, 535, 536, 537, 538, 713, 714, 715 and 716 only.

3 Locate the **Heat Conduction, Solid** section.

4 From the *Thermal conductivity* list, choose **User defined**.

5 In the k text field, type 16.3.

6 Locate the **Thermodynamics, Solid** section.

7 From the *Density* list, choose **User defined**.

8 In the ρ text field, type 7960.

9 From the *Heat capacity at constant pressure* list, choose **User defined**.

10 In the C_p text field, type 502.

Heat Source 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Heat Transfer in Porous Media (ht)**, and choose **Heat Source**.

2 Select Domain 31, 32, 33, 34, 353, 354, 355, 356, 535, 536, 537, 538, 713, 714, 715 and 716 only.

3 Locate **Heat Source** section.

4 From the *General Source* list, choose **Heat Source of reactions (chem)**.

Heat Source 2

1 In the **Model Builder** window, right click **Heat Transfer in Porous Media (ht)**, and choose **Heat Source**.

2 Select **All domains** and **Remove from Selection** the Domains 1, 2, 3, 4, 5, 6, 31, 32, 33, 34, 353, 354, 355, 356, 507, 508, 509, 510, 535, 536, 537, 538, 713, 714, 715 and 716 only.

You can do that with the help of the **Select Box**  and **Deselect Box**  icons.

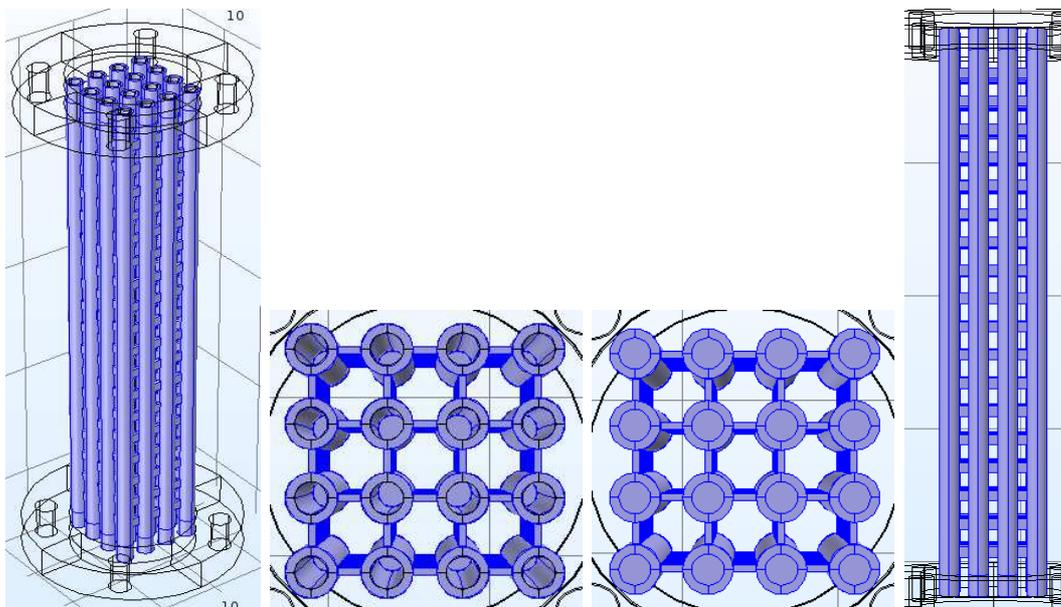
3 Locate **Heat Source** section.

4 In the Q_0 text field, type $(T_{coolant}-T)*U*A_{vol}$.

Temperature 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Heat Transfer in Porous Media (ht)**, and choose **Temperature**.

2 Select Boundaries 44-57, 60-74, 77-91, 94-108, 111-117, 119-125, ...



You can do that with the help of the **Select Box**  and **Deselect Box**  icons.

3 Locate **Temperature** section.

4 In the T_0 text field, type T_{in} .

LAMINAR FLOW (SPF)

1 In the **Model Builder** window, under **Component 1 (comp1)** click **Laminar Flow (spf)**.

2 Select Domains 31, 32, 33, 34, 353, 354, 355, 356, 535, 536, 537, 538, 713, 714, 715 and 716 only.

3 Locate the **Physical Model** section.

4 From the *Compressibility* list, choose **Compressible Flow (Ma<0.3)**.

Fluid Properties 1

1 In the **Model Builder** window, expand the **Laminar Flow (spf)** node, then click **Fluid Properties 1**.

2 In the **Settings** window for **Fluid Properties**, locate the **Fluid Properties** section.

3 From the ρ list, choose **Density (chem)**.

4 From the μ list, choose **Dynamic viscosity (chem)**.

Initial Values 1

1 In the **Model Builder** window, under **Laminar Flow (spf)** node, click **Initial Values 1**.

2 In the **Settings** window for **Initial Values**, locate the **Initial Values** section.

3 In the u table, enter the following settings:

0	x
0	y
v_av	z

4 In the p text field, type p_{in} .

Inlet 1

1 In the **Model Builder** window, right click **Laminar Flow (spf)**, and choose **Inlet**.

2 Select Boundaries 113, 121, 129, 137, 1985, 1993, 2001, 2009, 3233, 3241, 3249, 3257, 4457, 4465, 4473 and 4481 only.

3 In the **Settings** window for **Inlet**, locate the **Velocity** section.

4 In the U_0 text field, type v_av.

Outlet 1

- 1 In the **Model Builder** window, right click **Laminar Flow (spf)**, and choose **Outlet**.
- 2 Select Boundaries 118, 126, 134, 142, 1990, 1998, 2006, 2014, 3238, 3246, 3254, 3262, 4462, 4470, 4478 and 4486 only.
- 3 In the **Settings** window for **Outlet**, locate the **Pressure Conditions** section.
- 4 In the p_0 text field, type p_{in} .
- 5 Select the **Normal flow** check box.

STUDY 1

- 1 In the **Model Builder** window, under **Study 1**, right click **Solver Configuration**, and choose **Show Default Solver**.
- 2 Expand **Solution 1** node, right click **Stationary Solver 1** and choose **Fully Coupled**.
- 3 In the **Settings** window for **Fully Coupled**, locate the **General** section.
- 4 From the *Linear Solver* list, choose **Direct**.
- 5 In the **Settings** window for **Direct**, from the *Solver* list, choose **PARDISO**.
- 6 On the **Study** toolbar, click **Compute**.

RESULTS

Delete all the results that appeared automatically.

CO₂ Molar fraction

- 1 In the **Results** toolbar, click **3D Plot Group**.
- 2 In the **Settings** window for **3D Plot Group**, type **CO₂ Molar fraction** in the **Label** text field.
- 3 Locate the **Color Legend** section. Select the **Show maximum and minimum values** check box.
- 4 Locate **Number Format** section. Select the **Manual color legend** check box.
- 5 In the *Precision* text field, type 6.
- 6 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **CO₂ Molar fraction**, and choose **Surface**.
- 7 In the **Settings** window for **Surface 1**, locate the **Expression** section.
- 8 In the *Expression* text field, type $tcs.x_wCO_2$.
- 9 On the **CO₂ Molar fraction** toolbar, click **Plot**.

H₂ Molar fraction

- 1 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **CO₂ Molar fraction**, and choose **Duplicate**.
- 2 In the *Label* text field, type H₂ Molar fraction.
- 3 In the **Model Builder**, expand **H₂ Molar fraction** node, then click **Surface 1**.
- 4 In the **Settings** window for **Surface 1**, locate the **Expression** section.
- 5 In the *Expression* text field, type tcs.x_wH₂.
- 6 On the **H₂ Molar fraction** toolbar, click **Plot**.

CH₄ Molar fraction

- 1 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **CO₂ Molar fraction**, and choose **Duplicate**.
- 2 In the *Label* text field, type CH₄ Molar fraction.
- 3 In the **Model Builder**, expand **CH₄ Molar fraction** node, then click **Surface 1**.
- 4 In the **Settings** window for **Surface 1**, locate the **Expression** section.
- 5 In the *Expression* text field, type tcs.x_wCH₄.
- 6 On the **CH₄ Molar fraction** toolbar, click **Plot**.

H₂O Molar fraction

- 1 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **CO₂ Molar fraction**, and choose **Duplicate**.
- 2 In the *Label* text field, type H₂O Molar fraction.
- 3 In the **Model Builder**, expand **H₂O Molar fraction** node, then click **Surface 1**.
- 4 In the **Settings** window for **Surface 1**, locate the **Expression** section.
- 5 In the *Expression* text field, type tcs.x_wH₂O.
- 6 On the **H₂O Molar fraction** toolbar, click **Plot**.

Temperature

- 1 In the **Results** toolbar, click **3D Plot Group**.
- 2 In the **Settings** window for **3D Plot Group**, type Temperature in the **Label** text field.
- 3 Locate the **Color Legend** section. Select the **Show maximum and minimum values** check box.
- 4 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **Temperature**, and choose **Slice**.
- 5 In the **Settings** window for **Slice 1**, locate the **Expression** section.
- 6 In the *Expression* text field, type T.
- 7 Locate **Plane Data** section.
- 8 In the *Planes* text field, type 1.
- 9 Select the **Interactive** check box.
- 10 In the *Shift* text field, type -0.006
- 11 On the **Temperature** toolbar, click **Plot**.

Velocity

- 1 In the **Results** toolbar, click **3D Plot Group**.
- 2 In the **Settings** window for **3D Plot Group**, type Velocity in the **Label** text field.
- 3 Locate the **Color Legend** section. Select the **Show maximum and minimum values** check box.
- 4 In the **Model Builder**, under **Results**, right click **Velocity**, and choose **Slice**.
- 5 In the **Settings** window for **Slice 1**, locate the **Expression** section.
- 6 In the *Expression* text field, type spf.U.
- 7 Locate **Plane Data** section.
- 8 In the *Planes* text field, type 1.
- 9 Select the **Interactive** check box.
- 10 In the *Shift* text field, type -0.006
- 11 On the **Velocity** toolbar, click **Plot**.

ANEXO 2. RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ENSAYOS EXPERIMENTALES

Valores de conversión de CO₂ con el tiempo obtenidos en los ensayos realizados en cada punto de análisis mediante GC/MS.

ENSAYOS REALIZADOS EN EL REACTOR DE MONOCAL

Resultados obtenidos a 15 bar, 300°C, H₂/CO₂=4 variando la velocidad espacial (VE)

Ensayo	V.E.*	Tiempo, horas								Media
		1	2	3	4	5	6	7	8	
MC-1	60	69,2	70,5	74,1	75,4	75,8	75,7	74,9	74,6	73,8
MC-2	80	80,5	87,2	92,4	91,1	92,8	93,7	93,1	89,5	90,0
MC-3	100	78,4	88,1	88,8	89,9	88,6	82,7	75,9	69,2	82,7
MC-4	120	75,4	77,8	77,2	75,2	68,1	64,7	59,3	55,4	69,1

*V.E.: velocidad espacial, NL.g⁻¹.h⁻¹

Resultados obtenidos a 15 bar, 80 NL.g⁻¹.h⁻¹, H₂/CO₂=4 variando la temperatura del proceso

Ensayo	T, °C	Tiempo, horas								Media
		1	2	3	4	5	6	7	8	
MC-5	200	64,2	66,8	67,5	68,3	72,1	70,4	69,9	70,8	68,8
MC-6	250	78,9	82,6	83,3	82,7	82,9	82,4	82,7	82,5	82,3
MC-7	300	96,5	97,8	97,9	98,8	98,7	97,7	96,7	96,1	97,5
MC-8	350	95,9	96,3	96,7	96	96,3	96,4	95,8	95,5	96,1
MC-9	400	95,1	95,6	95,7	95,7	95,6	95,5	95,7	95,5	95,6

Resultados obtenidos a 300°C, 80 NL.g⁻¹.h⁻¹, H₂/CO₂=4 variando la presión del proceso

Ensayo	P, bar	Tiempo, horas								Media
		1	2	3	4	5	6	7	8	
MC-10	5	72,8	75,1	74,8	75,6	75,8	75,1	75,2	75,3	75,0
MC-11	10	82,6	88,8	90,4	92,3	92	91,9	91,6	90,1	90,0
MC-12	15	97,1	97,6	97,9	97,4	97,7	97,6	97,6	97,4	97,5
MC-13	20	97,3	97,6	97,8	97,8	97,6	97,6	97,3	97,3	97,5
MC-14	25	97,7	97,9	98	98	97,9	97,8	97,8	97,6	97,8

ENSAYOS REALIZADOS EN EL REACTOR DE LECHO FIJO

Resultados obtenidos a 15 bar, 80 NL.g⁻¹.h⁻¹, H₂/CO₂=4 variando la temperatura del proceso

Ensayo	T, °C	Tiempo, horas								Media
		1	2	3	4	5	6	7	8	
LF-1	200	55,6	55,8	56,4	57,3	56,8	56,6	56,4	56,7	56,5
LF-2	250	65,3	65,5	65,7	65,8	65,6	65,7	65,8	65,8	65,7
LF-3	300	73,4	75,8	75,8	75,9	75,6	75,6	75,7	75,5	75,4
LF-4	350	80,4	81,2	82,5	82,3	82,1	82,3	82,1	82	81,9
LF-5	400	83	83,3	83,6	83,4	83,4	83,2	83,5	82,5	83,2

Resultados obtenidos a 300°C, 80 NL.g⁻¹.h⁻¹, H₂/CO₂=4 variando la presión del proceso

Ensayo	P, bar	Tiempo, horas								Media
		1	2	3	4	5	6	7	8	
LF-6	5	55,6	58,8	58,6	58,6	58,7	58,9	57,9	58,1	58,2
LF-7	10	61,1	63,6	62,1	61,5	62,8	62,8	62,7	62,1	62,3
LF-8	15	74,9	77,7	76,2	76,3	74,2	75,5	74,8	73,4	75,4
LF-9	20	81,7	87,5	87,3	87,4	87	84,3	86,7	87,2	86,1
LF-10	25	90,8	93,5	91	91,6	90,2	90,8	91,1	89,9	91,1

ENSAYO REALIZADO EN EL REACTOR DE 16 MILICANALES

Resultados obtenidos a 280°C, 20 bar, 62,5 NL.g⁻¹.h⁻¹, H₂/CO₂=4

Ensayo	Tiempo, horas								Media
	1	2	3	4	5	6	7	8	
1	97,8	98,3	98,6	98,4	98,3	97,7	97,7	97,5	98,0

ANEXO 3. ARTÍCULOS Y PATENTES PUBLICADOS ASOCIADOS CON EL PRESENTE TRABAJO.

DEGRUYTER

International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2019, 2(1)80238

S. Pérez¹ / E. Del Molino² / V. L. Barrio²

Modeling and Testing of a Milli-Structured Reactor for Carbon Dioxide Methanation

¹ Fundacion Tecnalia Research and Innovation, San Sebastián, Guipuzcoa, Spain, E-mail: susana.perez@tecnalia.com² Ingeniería Química y el Medio Ambiente, Universidad del País Vasco, Paseo Rafael Moreno "Pitxitxi", 3, 48013 Bilbao, Vizcaya, Bilbao, 48080, Vizcaya, Spain

Abstract:

The methanation of carbon dioxide (CO₂) via the Sabatier reaction is an exothermic process that needs the continuous removal of the heat produced for avoiding the sintering of the catalyst. A novel milli-channel reactor with internal diameter of each channel in the millimeter size has been designed, manufactured and tested for the Sabatier reaction. Thanks to its configuration, this reactor could control effectively the heat generated by the reaction, attaining an intensification of the process. A CFD model was used to study the reaction phenomena occurring inside the reactor and the corresponding heat transfers. The kinetic parameters of the reaction have been obtained, and employing different process condition (different temperatures, pressures and gas flow rates) the results obtained have been studied. At the evaluated parameters, the CFD model fits the experimental results in the developed reactor.

Keywords: methanation, Sabatier reaction, structured reactor, CFD modeling

DOI: 10.1515/ijcre-2018-0238

Received: September 17, 2018; **Revised:** June 24, 2019; **Accepted:** July 24, 2019

1 Introduction

In recent years, the number of applications concerning the design and testing of millistructured reactors has significantly increased. In these applications, the mass or energy transfer has to be maximized to get a better yield in the tested reaction (Kashid, Renken, and Kiwi-Minsker 2015, 3; Men et al. 2007, 82). The main applications of such reactors are those that require a high degree of heat exchange due to the exothermicity of the reaction, with the aim of avoiding the deactivation of the catalyst and achieving a good performance (Beltramini, Metzger, and Pfeifer 2017, 122; Kiwi-Minsker and Renken 2005, 2).

Based on new additive laser technologies and with the principles of process intensification, Tecnalia R & I has developed a new concept of microstructured reactor, consisting of several tubes with internal diameter on the order of millimeters and has been patented by WO 2018/024764 *Reactor for multiphasic reactions*. This milli-structured reactor allows an intimate contact between gas and solid phases, which ensures a high mass and heat transfer in the reaction zone. This new reactor has been tested for the Sabatier or methanation reaction for the production of methane from hydrogen and CO₂.

The methanation reaction is a hydrogenation process which has been implemented commercially for obtaining methane from syngas eq. (1)



This reaction, also called selective methanation of carbon oxides, is carried out at 250–550 °C and 1–50 bars. Ni or Ru catalysts are often used, achieving conversion efficiencies close to 90% (Dace et al. 2014; Su et al. 2016, 559). This reaction is used in an industrial process to get a gas flow free of carbon oxides, finding these oxides at low concentrations (about 2%). An application example is the removal of CO from the hydrogen feed for ammonia synthesis.

Similarly, methane can be generated using CO₂ as a feedstock, according to the Sabatier reaction eq. (2), where one molecule of CO₂ is combined with four molecules of H₂.



S. Pérez is the corresponding author.
© 2019 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston.

Automatically generated rough PDF by ProofCheck from River Valley Technologies Ltd

Brought to you by | provisional account
Unauthenticated
Download Date | 1/12/20 5:47 PM



Enhanced CO₂ Methanation by New Microstructured Reactor Concept and Design

Susana Pérez¹ · Jorge J. Aragón¹ · Iñigo Peciña¹ · Eduardo J. García-Suarez^{1,2}Published online: 20 February 2019
© The Author(s) 2019

Abstract

A novel multichannel minireactor with channel internal diameter in the range of millimeters has been conceptually designed and constructed. Its configuration confers to the new concept reactor some features and advantages compared to conventional fixed-bed reactors *e.g.* better mass-transfer, avoid hot-spots formation, increased performance (10–20%). Consequently, this new reactor concept is ideal to be applied to exothermic reactions such as the Sabatier reaction that demands continuous removal of the heat produced to avoid hot-spot formation and the sintering of the catalyst. Thanks to its configuration, this reactor could control effectively the heat generated by the reaction and several tests were carried out to validate the reactor features. The results obtained demonstrate that the catalysts activity in the reaction is improved with the application of the novel reactor respect the conventional fixed- and fluidized-bed ones and neither catalyst sintering, nor pressure drop was appreciated during the catalytic tests. At the best reaction conditions, Tecnalia's multichannel minireactor can handle 820 Nm³/h of CO₂ per square meter of channel section showing the enormous potential of the new reactor concept.

Keywords Sabatier reaction · Microstructured reactor · Continuous-flow chemistry · CO₂ · Natural gas · Heterogeneous catalysis

1 Introduction

Currently, anthropogenic CO₂ emissions area of a huge environmental concern. While CO₂ capture and sequestration (CCS) technology is well studied and technologically mature, the CO₂ use as C1 feed-stock as well as its efficient and selective conversion into chemicals and/or fuels is still hampered by mainly by technical issues. In this regard, the Sabatier or methanation reaction [1] for methane production by CO₂ reduction with H₂ in the presence of a heterogeneous, mainly Ru or Ni-based, catalyst (Scheme 1) has gained more interest in the last years due to its application in power-to-gas technology and biogas upgrading [2, 3]. Sabatier reaction usually takes place at temperatures from 200 to 400 °C and pressure from 1 to 30 bar, achieving conversions from 80 to 90% in the presence of supported on alumina (Al₂O₃)

Ni or Ru catalysts [4]. It is noteworthy to say that at temperatures above 500 °C the favored reaction is the reverse water gas-shift (RWGS) to produce syngas. However, at low temperatures, the reaction isn't kinetically favorable, so it is necessary the use of a catalyst for carrying out the reaction. Due to its exothermicity, the heat produced during the reaction should be removed continuously to avoid the hot spots and catalyst sintering.

Although Ru-based catalysts are so far, the more active and selective catalysts in the Sabatier reaction and they are active even at low temperatures (< 200 °C), the Ni-based ones, that show good activity and selectivity but at higher temperatures, are widely used mainly due to their lower cost in comparison with Ru-based catalysts. On the other hand, it is well known that the metal dispersion of the support is a key parameter to minimize catalytic sintering, thus support material selection is highly important [5]. In this sense, Al₂O₃ is the most often used support in the preparation of Ni methanation catalysts but also other support materials such as SiO₂, MgO, MgAl₂O₄ or CaAl₂O₄ are employed by the major catalysts manufacturers namely, The Badische Anilin- und Soda-Fabrik (BASF), Haldor-Topsoe A/S,

✉ Susana Pérez
Susana.perez@tecnalia.com

¹ Tecnalia R&I, Energy and Environment Division, Leonardo Da Vinci, 11, 01510 Miñano, Spain

² IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, Maria Diaz de Haro 3, 48013 Bilbao, Spain

Tecnologías asociadas al sistema power to gas

Technologies related to power-to-gas

Susana Pérez-Gil y Mikel Belsué-Echevarría
Tecnalia R&D (España)

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/8446>

1. INTRODUCCIÓN

Según el objetivo propuesto en el *Renewable Energy Roadmap* de la Comisión Europea, en el año 2020 el 20% de la energía que consumimos debe de provenir de Energías Renovables (*Commission Communication of 10 January 2007: "Renewable Energy Road Map. Renewable energies in the 21st century: building a more sustainable future"; Energy Roadmap 2050. European Commission. ISBN 978-92-79-21798-2; DOI: <http://dx.doi.org/10.2833/10759>*).

Para lograr este objetivo, es fundamental utilizar de forma eficiente tanto la energía eólica como la solar. Sin embargo, estas energías son fluctuantes e intermitentes, por lo que son incapaces por ellas mismas de proporcionar energía de forma continua y estable. Debido a ello, es necesario disponer de un sistema de almacenamiento de energía a gran escala que aproveche los excedentes de energía renovable que no pueden ser alimentados a la red eléctrica y que compense sus fluctuaciones, utilizando dicha energía cuando sea requerida. Los sistemas actuales de almacenamiento de energía se basan en sistemas de baterías, pero su alto coste y los problemas medioambientales que presentan los hacen inviables a corto plazo, necesitando un mayor nivel de desarrollo para su implantación.

Otra forma de almacenar energía eléctrica es convertirla en energía química a través de su transformación en un vector energético como el hidrógeno o el metano. Al proceso de conversión de energía eléctrica en hidrógeno o metano se denomina "Power-to-Gas". En este artículo se va a realizar una revisión de los diferentes procesos que forman el sistema PtG y las diferentes tecnologías que pueden utilizarse en cada uno de ellos.

2. SISTEMA POWER TO GAS

El sistema "Power-to-Gas" (PtG) transforma la energía eléctrica en gas, ya

sea hidrógeno o metano, para su posterior almacenamiento y uso. Si además se utiliza la red de gas natural existente, la energía eléctrica se puede "almacenar" a gran escala y puede ser vehiculizada a través de la red.

Para que este sistema sea ventajoso, el hidrógeno debe producirse aprovechando el excedente eléctrico generado por las Energías Renovables (EERR) en las horas valle de demanda energética y generarse electricidad, a partir del vector energético almacenado, en las horas pico de demanda, donde el precio de venta es superior.

Dentro del sistema PtG se pueden dar dos opciones para la conversión y aprovechamiento de la energía eléctrica, tal y como se puede apreciar en la Figura 1:

- Producción de H₂ e inyección a red de GN
- Producción de H₂, conversión a Gas Natural Sintético e inyección en red de gas natural (GN)

Gracias a esta conversión, las plantas de energía renovable pueden ser administradas de forma más adecuada y ser consideradas plantas gestionables.

un máximo del 12% en volumen. (Manuel Götz et al. 2016)

2.2. PRODUCCIÓN DE H₂, CONVERSIÓN A CH₄ E INYECCIÓN EN RED DE GN

El uso y distribución de hidrógeno como vector energético lleva asociado problemas de falta de infraestructura para su distribución y consumo, baja densidad volumétrica y falta de garantía de seguridad. En este contexto, la conversión del hidrógeno en metano y la inyección directa de éste en la red existente de gas natural, puede jugar una pieza clave en el aprovechamiento de los excedentes de EERR.

El hidrógeno se puede convertir en metano mediante el proceso de metanación y ser inyectado y distribuido por la red de gas natural de forma ilimitada, siempre y cuando el metano generado cumpla los requerimientos de calidad exigidos. Así, el hidrógeno y el metano pueden servir como enlace entre la red eléctrica y la de gas.

El proceso de metanación produce metano a partir de hidrógeno y CO₂, y es denominado también reacción de Sabatier.

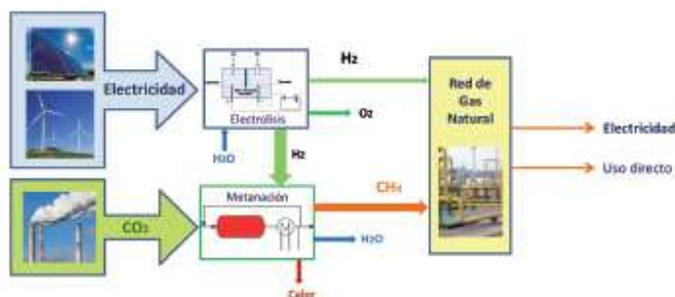


Figura 1: Concepto PtG

2.1. PRODUCCIÓN DE H₂ E INYECCIÓN A RED DE GN

La producción de hidrógeno utilizando energía eléctrica se lleva a cabo mediante la electrolisis del agua con electrolizadores. El hidrógeno generado puede ser inyectado directamente en la red de GN para su distribución y uso. Sin embargo, la cantidad de hidrógeno que puede admitir la red de gas está limitada por las normas y reglamentos específicos de cada país. De forma general, esta cantidad suele ser de

Mediante este proceso se puede valorizar el CO₂ proveniente de procesos térmicos o de plantas de generación de biogás, lo que supone un gran beneficio medioambiental, y generar Gas Natural Sintético (GNS) sin restricciones técnicas o de seguridad, como ocurre en el caso de la distribución de hidrógeno.

A continuación, se realizará una descripción de las diferentes tecnologías necesarias para poder llevar a cabo las diferentes opciones de los sistemas PtG.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(10) International Publication Number
WO 2018/024764 A1

(43) International Publication Date
08 February 2018 (08.02.2018)

(51) International Patent Classification:
B01J 8/06 (2006.01) *C10G 2/00* (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)

Parque Científico y Tecnológico de Bizkaia, C. Geldo, Edificio 700, 48160 DERIO (ES).

(21) International Application Number:
PCT/EP2017/069508

(74) Agent: ZBM PATENTS - ZEA, BARLOCCI & MARKVARDSEN; Pl. Catalunya, 1 2nd floor, 08002 BARCELONA (ES).

(22) International Filing Date:
02 August 2017 (02.08.2017)

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
16382388.3 04 August 2016 (04.08.2016) EP

(71) Applicant: FUNDACION TECNALIA RESEARCH & INNOVATION [ES/ES]; Parque Científico y Tecnológico de Gipuzkoa, Mikeletegi Pasealekua, 2, 20009 DONOSTIA - SAN SEBASTIÁN (ES).

(72) Inventors: ARTECHE CALVO, Amaya; Parque Científico y Tecnológico de Bizkaia, C. Geldo, Edificio 700, 48160 DERIO (ES). ARAGÓN PUY, Jorge; Parque Científico y Tecnológico de Bizkaia, C. Geldo, Edificio 700, DERIO 48160 (ES). PECIÑA CARRIL, Iñigo; Parque Científico y Tecnológico de Bizkaia, C. Geldo, Edificio 700, 48160 DERIO (ES). PÉREZ GIL, Susana; Parque Científico y Tecnológico de Bizkaia, C. Geldo, Edificio 700, 48160 DERIO (ES). IPIÑAZAR ALONSO, Enrique;

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: REACTOR FOR MULTIPHASIC REACTIONS

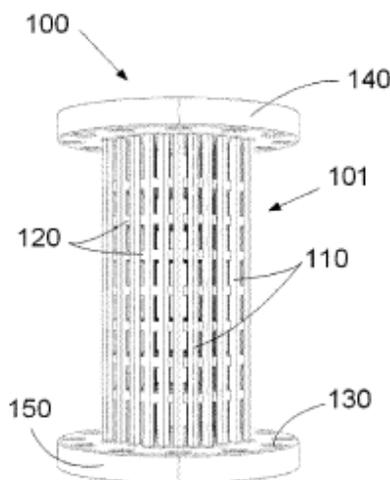


Fig. 1

(57) Abstract: A reactor for multiphase reactions which comprises a body manufactured in a single part which comprises a plurality of parallel tubes is provided. The parallel tubes are arranged for containing a catalyst and also for circulation of reactant in contact with the catalyst and wherein the internal diameter of such tubes is less than 4 mm. A reaction unit which comprises a reactor, a housing, inlets and outlets and a preheater is also provided. Methods for manufacturing such reactor are also provided.

WO 2018/024764 A1

ANEXO 4. PONENCIAS Y ASISTENCIAS A CONGRESOS O JORNADAS.

- Seminario COMSOL Modelado multifísico - modelos basados en ecuaciones y optimización. Bilbao. Junio 2016.
- Feria Internacional de Energía y Medio Ambiente GENERA - Madrid. Presentación proyecto *RENOVAGAS "PROCESO DE GENERACIÓN DE GAS NATURAL RENOVABLE"*. J. Rubio, P. Cortés, M.T. Escudero, P. Icarán, J.A, Lana, R. Navarro, S. Pérez and M. Sánchez. Junio 2016.
- Asistencia jornada "Aportando valor al CO₂". Tarragona. Mayo 2017.
- Asistencia a jornada "Cálculo de costes y proyecciones financieras para tecnólogos". Derio. Julio 2017.
- Asistencia y presentación de poster en el World Congress of Chemical Engineering (WCCE) – Barcelona. *New millireactor for exothermic reactions*. Octubre 2017.
- Seminario COMSOL. Modelado multifísico. Bilbao. Noviembre 2017.
- Asistencia a Congreso EHEC con la presentación de un poster "Modelling of a milli-structured reactor for PtG application". Málaga. Marzo 2018.
- Ponencia *Intensificación de procesos en síntesis química en Taller de Química Sostenible*. San Sebastián. Abril 2018.
- Presentación oral en la jornada organizada por la PTECO₂, *Usos y transformación del CO₂: del laboratorio a la empresa*. Madrid. Junio 2018.
- Asistencia al CCESC -4th International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry. Bilbao. Julio 2018.
- Asistencia al Workshop Membrane Development and Membrane Reactors. San Sebastián. Julio 2018.
- Ponencia oral: "Minireactor catalítico para la conversión de CO₂: Desarrollo y aplicaciones" en la jornada Desarrollo de membranas e intensificación de procesos. San Sebastián. Diciembre 2018.
- Asistencia y presentación póster *Milistructured reactor for continuous production of 2,3-butanediol* en el congreso International Congress on Chemical Engineering - ANQUE-ICCE-CIBIQ. Santander. Junio 2019.
- Asistencia y ponencia oral en la jornada organizada por la PTECO₂ "Aportando valor al CO₂". Proyecto CO₂Fokus: Síntesis Directa de DME a partir de CO₂. Móstoles. Octubre 2019.

ANEXO 5. CURRICULUM VITAE.

SUSANA PÉREZ GIL. Licenciada en Ciencias Químicas por la Universidad del País Vasco en 1996. Trabaja en TecNALIA Research and Innovation desde 1999 donde ha desarrollado su actividad en el desarrollo de prototipos, reactores para la intensificación de procesos, síntesis química (térmica y catalítica), procesos químicos, diseño de procesos para el tratamiento de efluentes gaseosos, tecnologías de tratamiento/limpieza de gases, tecnologías de tratamiento de biomasa (gasificación y pirólisis), reactores estructurados, tecnologías y procesos para la valorización de CO₂ y tecnologías y procesos para la producción de H₂. Durante el 2007, representa la secretaria técnica de la Plataforma Tecnológica Española de la Biomasa. En 2009 realiza el Master en Ingeniería de Procesos Químicos y Desarrollo Sostenible de la Universidad del País Vasco, master previo a la realización del Doctorado. Es miembro de la Plataforma tecnológica española de la biomasa (BIOPLAT) y de la Asociación Española del Hidrógeno (AeH2). Actualmente trabaja en la Plataforma de Química Sostenible de la División de Energía y Medioambiente de TECNALIA, especializándose en el campo de microreactores aplicados a síntesis química y valorización de CO₂. Desde el año 2010 ha participado en proyectos de investigación relacionados con la fabricación de catalizadores estructurados y en el diseño y construcción de reactores catalíticos basados en la tecnología de microcanales y de membrana. Actualmente, también está participando en proyectos de tratamiento de aguas mediante procesos electroquímicos y/o de filtración (ultra-nano filtración) para la recuperación de compuestos de alto valor añadido.

Ha publicado 15 artículos, un capítulo en el libro “Advances in Power Engineering. SECTION II. Advances in renewable energy-based thermal technologies” (ISBN-10: 1138705853), 2 patentes y ha participado en numerosos congresos y jornadas. Es, además, evaluadora de artículos en la revista de ingeniería DYNA.

Asimismo, ha participado en más de 40 proyectos de investigación, tanto nacionales como internacionales, siendo los más destacables los siguientes:

- Proyecto Europeo CO2Fokus: CO₂ utilisation focused on market relevant dimethyl ether production, via 3D printed reactor- and solid oxide cell based technologies.
- Proyecto Hazitek estratégico LOWCO2: Investigación y desarrollo de tecnologías innovadoras y competitivas de captura y valorización de CO₂ industrial.
- Proyecto Nacional RENOVAGAS: Proceso de generación de gas natural renovable.

- Proyecto Hazitek FASTNANO: Fabricación avanzada sostenible de materiales y componentes multifuncionales nano.
- Proyecto Europeo DEMCAMER: DEsign and Manufacturing of CAlytic Membrane Reactors by developing new nano-architected catalytic and selective membrane materials.
- Proyecto Nacional BEYONDWASTE: Obtención de nanocelulosa a partir de derivados de residuos de depuradoras.
- Proyecto Nacional SPHERA: Soluciones para la producción de Hidrogeno Energético y Reconversión asociada.
- Proyecto Hazitek estratégico RECYGAS: Valorización material de residuos sólidos urbanos mediante producción de gas de síntesis reciclado.
- Proyecto Elkartek MALTA: Mini-reactores para la generación de productos de alto valor añadido.
- Proyecto Hazitek NEWGAS: Obtención de combustible líquido a partir de un proceso avanzado de tratamiento de residuos de rechazo.
- Proyecto Nacional Smart Green Gas: Producción y utilización de biometano.
- Proyecto Europeo CERES: Cereal Excess as a Renewable Energy Source.
- Proyecto Europeo WWTREAT: Waste Water Treatment Improvement and Efficiency in Small Communities.

