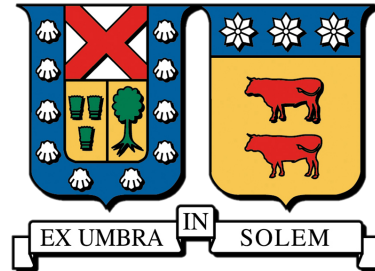


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
VALPARAÍSO - CHILE



SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE UN REACTOR SOLAR

NATALIA PAZ ARANCIBIA ARANCIBIA

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA
CIVIL MECÁNICA MENCIÓN ENERGÍA

PROFESOR GUÍA: DR. ING. MARIO TOLEDO TORRES

PROFESOR CO-REFERENTE: DR. ING. JAIME GÓMEZ LÓPEZ

DICIEMBRE - 2021

Agradecimientos

A mi mamá por su amor y apoyo incondicional

A mi abuela y abuelo presentes en todas las cosas

A las amistades que acompañaron, empujaron y celebraron cada paso

A la niña que creció haciéndole preguntas al mundo para poder comprender el suyo

A todas las mujeres que con convicción y lucha abrieron paso para nosotras
en la educación.

*La primera experiencia política real de las mujeres la constituye la educación, en tanto
salida del enclaustramiento y enfrentamiento a sus opositores: es la primera puerta
derribada por las mujeres en tanto género.*

Julieta Kirkwood

Resumen

En el contexto de emergencia climática, el Hidrógeno aparece como una alternativa interesante para el desplazamiento de los combustibles fósiles. En el presente trabajo se lleva a cabo el desarrollo de un modelo de simulación computacional que permita cuantificar las pérdidas de calor por radiación y convección desde la placa emisora de un reactor de medio poroso inerte que considera un aporte solar a contraflujo del suministro de la premezcla metano-vapor de agua utilizando el software COMSOL-Multiphysics, comenzando por el análisis de distintos tipos de reactores solares, ecuaciones termodinámicas y termoquímicas asociadas al proceso y diversos combustibles utilizados en experimentos anteriores.

Luego, se contrastan 4 casos de los cuales se concluye que destacan las pérdidas de calor por radiación por sobre las de convección. Se incorpora el transporte concentrado de especies, considerando las reacciones de Water Gas Shift y Reformado de Metano para luego optar operar sólo con el Reformado de Metano, obteniendo, para un ingreso de potencia de $600 [kW/m^2]$, un rendimiento de hidrógeno de 86.5 %, eficiencia solar-combustible de 49.5% y una eficiencia energética de 72.3%. Siendo valores bastante positivos y encontrándose cerca del rango esperado.

Se generan recomendaciones respecto a la geometría del reactor y también de los parámetros cinéticos ocupados pues estos dependen de las condiciones de operación. Vale considerar otros factores como la mitigación del impacto ambiental que se podría dar al utilizar combustibles más limpios como el hidrógeno y sus potenciales beneficios económicos en el contexto de auge de un mercado energético global más verde.

Abstract

In the context of a climatic emergency, Hydrogen appears as an interesting alternative for the displacement of fossil fuels. In the present work, the development of a computational simulation model is carried out that allows quantifying the heat losses by radiation and convection from the emitter plate of an inert porous medium reactor that considers a counter-flow solar contribution of the premix supply. methane-water vapor using COMSOL-Multiphysics software, starting with the analysis of different types of solar reactors, thermodynamic and thermochemical equations associated with the process and various fuels used in previous experiments.

Then, 4 cases are contrasted, of which it is concluded that the heat losses by radiation stand out over the convection ones. The concentrated transport of species is incorporated, considering the reactions of Water Gas Shift and Methane Reforming and then opting to operate only with Methane Reforming, obtaining, for a power income of $600[kWh/m^2]$, a hydrogen yield of 86.5 %, solar-fuel efficiency of 49.5 % and an energy efficiency of 72.3 %. Being quite positive and being close to the expected range.

Recommendations are generated regarding the geometry of the reactor and also the occupied kinetic parameters since these depend on the operating conditions. It is worth considering other factors such as the mitigation of the environmental impact that could occur when using cleaner fuels such as hydrogen and its potential economic benefits in the context of the rise of a greener global energy market.

Índice

Agradecimientos	i
Resumen	ii
Abstract	iii
Lista de Figuras	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas	xi
Lista de Tablas	xii
1 Introducción	1
1.1 Energías renovables en Chile	2
1.2 Hidrógeno	4
1.2.1 Métodos de obtención de hidrógeno	4
2 Objetivos	8
3 Estado del arte	9
3.1 Descripción de la producción de hidrógeno a partir de energía solar concentrada y sus tecnologías	9
3.2 Colector solar tipo Cassegrain	14
3.3 Cinética química	15
3.3.1 Análisis Termodinámico de la conversión solar termoquímica	
15	

3.4	Gasificadores solares	16
3.4.1	Tipos de reactores	16
3.4.2	Resultados energéticos de gasificación solar de carbón en distintos reactores	23
3.4.3	Comparativas	35
3.5	Modelación del estudio experimental de la generación de gas de síntesis a partir de carbón sub-bituminoso y vapor de agua con aporte solar	42
3.5.1	Suministro y control de vapor con aporte solar	43
3.5.2	Estructura del dispositivo	44
3.6	Calibración de la caldera	45
4	Modelación	51
4.1	Método de Elementos Finitos	51
4.2	Balances de masa y energía	51
4.3	Transferencia de calor	54
4.3.1	Convección	54
4.3.2	Conducción	57
4.3.3	Radiación	58
4.4	Ecuaciones para la gasificación solar de carbón mediante vapor o CO_2	58
4.4.1	Reacción de Arrhenius	58
4.4.2	Gasificación de carbón	59
4.5	Ecuaciones de Brinkman	61
4.6	Caso de estudio	62
4.6.1	Condiciones iniciales y de borde	63
4.6.2	Mallado	64
4.6.3	Pérdidas de calor de la placa emisora	64
4.7	Ecuaciones químicas	65
4.8	Validación del modelo	66
4.8.1	Energía por unidad de masa	71
4.9	Comparativa	74

5	Análisis y resultados	75
5.1	Sin transporte concentrado de especies	75
5.1.1	Sin pérdidas de calor de la placa emisora	76
5.1.2	Pérdidas de calor por convección	77
5.1.3	Pérdidas de calor por radiación	78
5.1.4	Pérdidas de calor por radiación y convección	79
5.1.5	Conductividad térmica efectiva del medio poroso	80
5.2	Con transporte concentrado de especies	81
5.2.1	Reformado de Metano	87
6	Conclusiones	95
7	Referencias	98

Lista de Figuras

1.1	Matriz energética al año 2020.(5)	3
1.2	Matriz energética al año 2010.(5)	4
1.3	Fuentes de producción de hidrógeno. IEA, 2019. (7)	5
1.4	Articulación de variadas tecnologías basadas en energía solar. (STC: Solar termoquímico, CST: Concentrador solar térmico, PEC: Foto electroquímico, PC: Fotocatalítico). <i>Miller, 2009</i> (8)	7
3.1	Principales conceptos de sistemas concentradores solares a gran escala: (a) canal parabólico, (b) torre central de potencia, (C) plato parabólico y (d) doble concentrador. Fuente: High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels. <i>T. Kodama, 2003</i> (10)	10
3.2	Comparativa eficiencia de Carnot, del sistema y de absorción. <i>T. Kodama, 2003</i> (10)	12
3.3	Procesos termoquímicos en función de la Temperatura. <i>T. Kodama, 2003</i> (10)	13
3.4	Esquema de un colector solar tipo Cassegrain	14
3.5	Diagrama de flujo simplificado del proceso. <i>H.I. Villafán-Vidales et al. 2017</i> (13)	17
3.6	Modelo de lecho compacto. <i>Piatkowski, 2010.</i> (12)	18
3.7	Medición experimental (a) de temperaturas en el reactor solar y entrada de energía radiativa a través de la apertura del reactor y (b) tasas de flujo molar de gases desprendidos y vapor suministrados para la gasificación impulsada por energía solar utilizando un reactor de lecho compacto irradiado indirectamente. <i>Piatkowski, 2010.</i> (12)	19

3.8	Modelo de lecho con flujo de vórtice. <i>Piatkowski, 2010.</i> (12)	20
3.9	Composición del gas resultante de la gasificación de lodo carbonoso. <i>Piatkowski, 2010.</i> (12)	21
3.10	Modelo para un lecho de flujo arrastrado. <i>Piatkowski, 2010.</i> (12)	22
3.11	Comparativa. <i>Piatkowski, 2010.</i> (12)	23
3.12	Esquema del reactor de lecho compacto con una irradiación solar máxima de 2 kW. <i>Taylor et al. 1983</i> (16)	24
3.13	Eficiencia de la gasificación de carbón vegetal vs flujo de CO_2 (Radiación solar = 670 W). <i>Taylor et al. 1983</i> (16)	25
3.14	Evolución de la eficiencia de almacenamiento de energía y reactividad de CO_2 en función del tiempo (Flujo de CO_2 igual a 4,7 L/min, irradiación solar = 1,2 kW) <i>Taylor et al. 1983</i> (16)	26
3.15	Esquema de un reactor de lecho fluidizado. <i>Taylor et al. 1983</i> (16)	28
3.16	Comparación de la eficiencia de almacenamiento de energía de un reactor de lecho compacto y lecho fluidizado en la gasificación de carbón vegetal con CO_2 . <i>Taylor et al. 1983</i> (16)	29
3.17	Eficiencia del almacenamiento de energía solar y utilización de agua en función de la inyección de agua. <i>Taylor et al. 1983</i> (16)	30
3.18	Reactor de lecho compacto para gasificación de biomasa. <i>H.I. Villafán-Vidales et al. 2017</i> (13)	32
3.19	Diagrama de flujo del método. <i>B. Liao, 2015</i>	33
3.20	Producción de gas para distintos combustibles con energía solar de 1 [kW] e inyección de agua de 4.5 [L/min]. <i>Taylor et al. 1983</i> (16)	34
3.21	Comparación de rendimiento entre los diseños de reactores más importantes para la gasificación solar de materias primas carbonáceas. <i>M. Puig-Arnavat et al. (2013)</i> (17)	35
3.22	Esquema del reactor de lecho fluidizado irradiado directamente combinado con un sistema de concentración solar de haz descendente para la gasificación de CO_2 de coque de carbón. <i>Kodama et al. (2010)</i> (10)	39
3.23	Representación esquemática del reactor solar de flujo arrastrado irradiado indirectamente. <i>Lichty et al. (2010)</i> (18)	40
3.24	Detalle del diagrama de sección transversal del montaje del reactor con uso de sal fundida (<i>Hathaway et al., 2011</i>) (20)	41

3.25	Esquema banco de pruebas. Suministro y control de vapor con aporte solar (a), suministro y control de GLP y aire (b), reactor de medios porosos híbrido (c). <i>Urzúa, R. (2016)</i> (21)	43
3.26	Esquema de la caldera dual. <i>Urzúa, R. (2016)</i> (21)	45
3.27	Esquema instalación de laboratorio: (1) Zona de pre-mezcla, (2) Zona de vaporización, (3) Reactor de medios porosos inertes, (4) Toma de muestra, y (5) Adquisición de datos. <i>Espinoza, L. (2018)</i> (22)	46
3.28	Esquema de dispositivo de generación de vapor <i>Espinoza, L. (2018)</i> (22)	48
3.29	Diseño modificado, unidad generadora de vapor: a) Vista lateral, b) Vista frontal. <i>Espinoza, L. (2018)</i> (22)	48
3.30	Curvas de calibración, unidad generadora de vapor: flujo de vapor de agua según voltaje y presión de saturación. <i>Espinoza, L. (2018)</i> (22)	50
4.1	Diagrama del reactor.	52
4.2	Diagrama de dimensiones del reactor. <i>J. Gómez, 2018</i> (25)	56
4.3	Variación de el equilibrio de la fracción molar de acuerdo a la Temperatura. <i>N. Piatkowski, 2010</i> (10)	60
4.4	Mallado del dominio para el caso estudiado	64
4.5	Diseño experimental.(35)	68
4.6	Comportamiento de las temperaturas en función del tiempo para los 5 termopares.(35)	69
4.7	Comparación del modelo con resultados experimentales.(35) . . .	70
4.8	Comportamiento de las temperaturas en función del tiempo para los 5 termopares.	71
4.9	Comportamiento del calor específico para distintas temperaturas .	72
4.10	Energía por unidad de masa para caso de estudio y caso comparativo.	73
5.1	(A) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de $160 [kW/m^2]$ (B) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de $190 [kW/m^2]$	76
5.2	(A) Fracción másica de metano. (B) Fracción másica de hidrógeno.	77

5.3	(A) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de $160 [kW/m^2]$	
	(B) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de $190 [kW/m^2]$	77
5.4	(A) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de $160 [kW/m^2]$	
	(B) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de $190 [kW/m^2]$	78
5.5	(A) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de $160 [kW/m^2]$	
	(B) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de $190 [kW/m^2]$	79
5.6	(A) Conductividad térmica efectiva del caso base comparado con el caso que incorpora pérdidas de calor por convección.	
	(B) Conductividad térmica efectiva del caso base comparado con el caso que incorpora pérdidas de calor por radiación.	81
5.7	(A) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de $190 [kW/m^2]$	
	(B) Calor de la reacción para un ingreso de $190 [kW/m^2]$	
	(C) Velocidad de reacción para el Reformado de Metano	
	(D) Velocidad de reacción para el Water Gas Shift	83
5.8	(A) Constante cinética directa del Reformado de Metano	
	(B) Constante cinética inversa del Reformado de Metano	
	(D) Vista zoom de la constante cinética inversa del Reformado de Metano	
	(E) Constante cinética directa del Water Gas Shift	
	(F) Constante cinética inversa del Water Gas Shift	85
5.9	(A) Fracción másica de metano	
	(B) Fracción másica de vapor de agua	
	(C) Fracción másica de monóxido de carbono	
	(D) Fracción másica de hidrógeno	
	(E) Fracción másica de dióxido de carbono	86

5.10	
(A)	Temperatura del gas y del sólido para 300 kW/m^2 .
(B)	Temperatura del gas y del sólido para 500 kW/m^2 .
(C)	Calor de reacción para 300 kW/m^2 .
(D)	Calor de reacción para 500 kW/m^2 .
(E)	Velocidad de reacción del reformado para 300 kW/m^2 .
(F)	Velocidad de reacción del reformado para 500 kW/m^2 88
5.11	
(A)	Fracción másica de metano para 300 $[kW/m^2]$.
(B)	Fracción másica de metano para 500 $[kW/m^2]$.
(C)	Fracción másica de vapor de agua para 300 $[kW/m^2]$.
(D)	Fracción másica de vapor de agua para 500 $[kW/m^2]$.
(E)	Fracción másica de CO para 300 $[kW/m^2]$.
(F)	Fracción másica de CO para 500 $[kW/m^2]$.
(G)	Fracción másica de H_2 para 300 $[kW/m^2]$.
(H)	Fracción másica de H_2 para 500 $[kW/m^2]$ 90
5.12	Rendimiento de Hidrógeno y eficiencias para distintas potencias. . 93

Lista de Tablas

3.1	Eficiencias en función del flujo de CO ₂ (Radiación solar = 670 W). <i>Taylor et al. 1983</i> (16)	26
3.2	Eficiencia de almacenamiento de energía a varios niveles de irradi- ancia solar. <i>Taylor et al. 1983</i> (16)	27
3.3	Composición química de gas seco producido por gasificación solar de carbón usando inyección de agua. <i>Taylor et al. 1983</i> (16)	34
3.4	Composición química para gas producido por gasificación a vapor de madera y papel. <i>Taylor et al. 1983</i> (16)	35
4.1	Coefficientes de transferencia de calor. (25)	57
4.2	Resumen de los parámetros del caso estudio	63
4.3	Condiciones iniciales para el reactor.	63
4.4	Parámetros cinéticos del Reformado de Metano (37)	65
4.5	Parámetros cinéticos del Water Gas Shift. (39)	66
4.6	Propiedades de los materiales utilizados en las simulaciones. . . .	67
4.7	Parámetros del caso de estudio batch.	67
5.1	Comparativa de temperatura de gas y sólido para el caso en el que se incorpora pérdidas de calor por convección.	78
5.2	Comparativa de temperatura del gas y el sólido para el caso en el que se incorpora pérdidas de calor por radiación.	79
5.3	Comparativa de temperatura del gas y sólido para el caso en el que se incorpora pérdidas de calor por radiación y convección	80
5.4	Condiciones iniciales y de borde para el reactor en el caso que incluye transporte concentrado de especies.	81
5.5	Flujo másico y molar del metano.	92

5.6	Flujo másico y molar del Hidrógeno y el monóxido de carbono. . .	92
5.7	Rendimiento de Hidrógeno, eficiencia solar-combustible y eficiencia energética para distintas potencias de ingreso.	92

Capítulo 1

Introducción

La Revolución Industrial trajo consigo un aumento en el consumo de combustibles fósiles a partir del siglo XIX, acelerando el ya conocido proceso de calentamiento global, debido a la emisión de gases de efecto invernadero como el CO_2 . La tecnología y el avance de la industrialización continúa hasta hoy en día que, junto con la mejora de los estándares de vida en los países más desarrollados, ha provocado un ascenso permanente en el consumo de energía de una gran parte de la población (1). Son pocos los países que han logrado una autonomía de abastecimiento de materias primas, o bien, una diversificación de su matriz energética que les permita tener la suficiente seguridad para no depender del intercambio con otras naciones. Lo anterior, junto con el agotamiento de los combustibles fósiles, ha provocado una lucha entre los países que demandan dichos recursos y quienes lo producen, ocasionando conflictos de carácter bélico y político que afectan la economía mundial(2). Este panorama plantea la necesidad de buscar nuevas formas de generación de energía de la mano del avance hacia una economía más sustentable que base su matriz energética en fuentes menos contaminantes.

En ese sentido, es que el Hidrógeno se ha posicionado como una gran alternativa de descarbonización para algunos países. Chile, particularmente, posee excelentes condiciones para su desarrollo dada la carencia de combustibles fósiles en el territorio nacional, viéndose obligado a la importación de energía. El surgimiento de esta alternativa a la descarbonización ha sido abordada tanto por entidades públicas como privadas, existiendo así las condiciones para la destinación de los

diversos recursos naturales a la producción de un combustible más limpio y que acelere la tan anhelada transición energética.

Existen diversas formas para la producción de Hidrógeno, siendo algunas de ellas altamente contaminantes al provenir de combustibles fósiles. Sin embargo, hay otras alternativas más limpias como lo son la electrólisis, en donde se necesita energía "verde" y agua y, por otro lado, la gasificación solar, en donde se tienen emisiones netas de carbono iguales a cero. Este último proceso lleva más de 30 años siendo estudiado, no obstante se encuentra aún en proceso de desarrollo.

En el presente trabajo, se pretende ahondar en los distintos tipos de reactores que existen para el proceso de gasificación y cuantificar mediante simulación para un caso particular, basado en un prototipo experimental, las pérdidas de calor que se tienen por convección y radiación mediante la utilización del programa COMSOL Multiphysics 5.2.

1.1 Energías renovables en Chile

Se define como energía renovable a las fuentes inagotables de energía como el sol, el viento, el agua y la biomasa, caracterizándose por su naturaleza limpia, ilimitada y de creciente competitividad de acuerdo a lo mencionado anteriormente.

En Chile, las energías renovables poseen una larga data, siendo comúnmente utilizada la energía hidráulica gracias a la valiosa hidrografía del país, sobre todo en las regiones ubicadas al sur en donde los abundantes afluentes de agua han motivado la construcción de grandes represas y centrales de paso que permiten aprovechar la abundancia del recurso hídrico que, debido a la crisis socio-ambiental, se ha tornado cada vez más escaso producto de las sequías en diversos sectores.

Lo anterior, junto con el avance de la tecnología asociada a otro tipo de energías renovables, ha propiciado su introducción y aumento de competitividad en comparación a las energías convencionales, siendo de gran interés la producción de energía eólica a lo largo de todo el territorio y energía solar, principalmente en el sector norte del país.

El año 2003 se propuso, tanto a nivel estatal como privado, el compromiso con el desarrollo y fomento de las Energías Renovables No Convencionales (ERNC). Para el año 2014, el gobierno de Michelle Bachelet instaló una nueva agenda energética para el periodo en donde se consideró un nuevo rol del Estado que propiciara el desarrollo energético en pos de una mayor eficiencia y seguridad energética para el país (3).

Posteriormente, se inicia el proceso denominado “Energía 2050” (4), en donde se introducen metas para el año 2035 y 2050 en torno a la sustentabilidad, desarrollo local, participación de las comunidades, innovación en las tecnologías y mayor coordinación entre el sector público y privado para transitar hacia una economía cimentada en energías limpias, propiciando la diversificación de la matriz energética que, para el año 2020 figura de la siguiente manera:

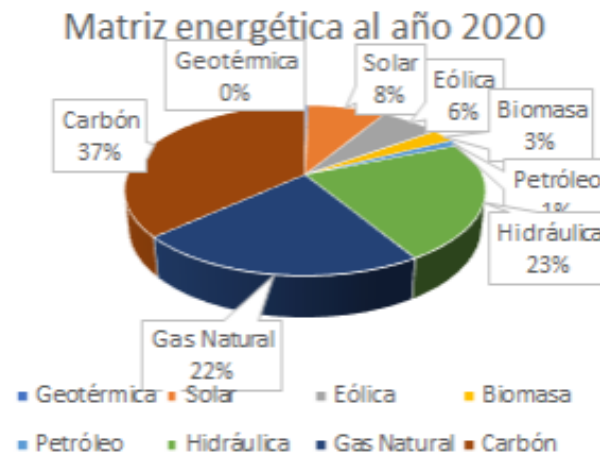


Figura 1.1: Matriz energética al año 2020.(5)

En donde, si bien ha aumentado el consumo de combustibles fósiles en comparación al año 2010, se aprecia una mayor diversificación de la matriz:

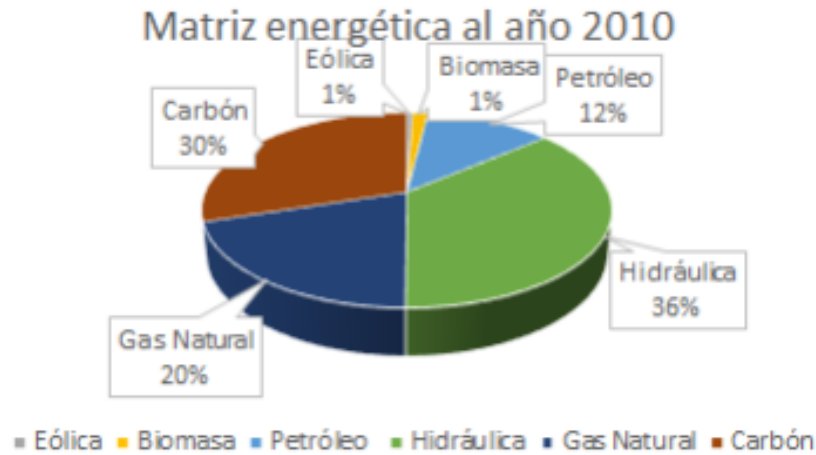


Figura 1.2: Matriz energética al año 2010.(5)

1.2 Hidrógeno

El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica y el más abundante en el planeta Tierra. Es también una fuente de energía secundaria, tal como la electricidad, es decir, se necesita de un proceso previo para poder producir hidrógeno, el cual es posteriormente utilizado en celdas de combustible o en motores de combustión, generando agua como producto.

Dado lo anterior, es que es considerado muchas veces como un combustible limpio. Sin embargo, su forma de obtención puede resultar altamente contaminante dependiendo de la materia prima utilizada para su extracción.

1.2.1 Métodos de obtención de hidrógeno

Según la Internacional Energy Agency, al año 2019, la mayor cantidad del hidrógeno producido actualmente proviene de combustibles fósiles, donde cerca de un 60% se produce en instalaciones cuyo objetivo principal es el hidrógeno, correspondiendo el 40% restante de su producción a un "subproducto". Cabe mencionar que la mayor parte del hidrógeno se produce a partir del gas natural, una parte proviene del carbón y sólo una pequeña fracción es producto de la electrólisis del agua. Lo anterior se traduce en que, hoy en día, el hidrógeno suministra cerca de 830 $MtCO_2$ al año.(7)

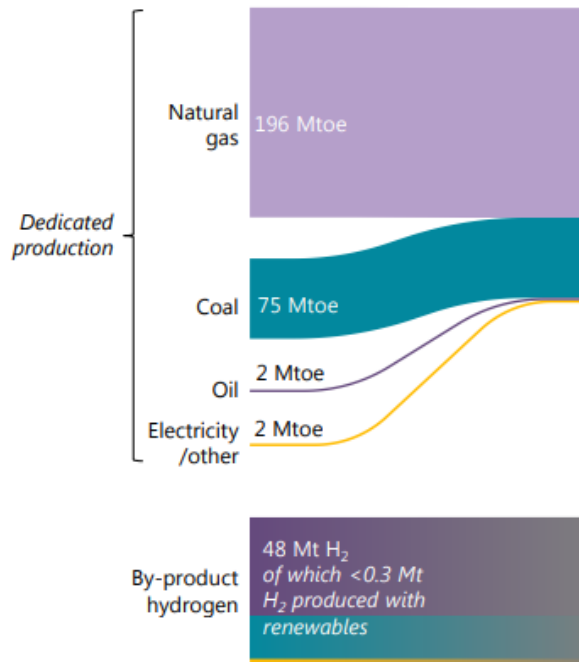


Figura 1.3: Fuentes de producción de hidrógeno. IEA, 2019. (7)

A continuación, se revisarán distintos métodos renovables de producción de H_2 con el fin de reducir las emisiones de CO_2 .

1. **Termoquímica:** Mediante la gasificación es posible procesar distintos insumos de biomasa tales como madera, residuos agrícolas o forestales, desechos animales o municipales, o bien, combustibles carbonosos sólidos. Actualmente este método puede ser utilizado a grandes escalas y con un precio competitivo, considerándose además una tecnología renovable ya que el CO_2 liberado por la oxidación de la biomasa fue recuperado previamente mediante fotosíntesis desde la atmósfera. La eficiencia termodinámica se ve afectada debido al contenido de humedad presente en la biomasa. Una de las desventajas relevantes de esta tecnología es la alta demanda energética causando que la disponibilidad del recurso biomasa debe ser extensa, transformándose en un problema debido al uso de los suelos requeridos para la producción de cultivos energéticos.
2. **Electrólisis:** Mediante la corriente generada por celdas fotovoltaicas agru-

padar en una estructura de panel y en contacto con agua es posible separar las moléculas en H_2 y O_2 . En la producción de hidrógeno, la corriente fluye entre los electrodos separados e inmersos en un electrolito acuoso, requiriendo además de un separador o diafragma para evitar la recombinación del oxígeno e hidrógeno. El agua utilizada durante el proceso debe ser tratada previamente logrando un nivel de pureza tal, que evite la deposición de minerales y el consiguiente deterioro de los elementos de las celdas, consiguiendo con esto, purzas en torno a un 99,999% volumétrico del hidrógeno extraído.

3. **Biológica:** Se considera que el proceso de fermentación de la biomasa para producir hidrógeno utilizando bacterias puede llegar a contribuir de manera significativa el reemplazo de los combustibles fósiles para la generación de energía. De esta manera el proceso se puede dividir en tres grupos: fermentación oscura, fotofermentación y en etapa combinada entre ellas o con bioelectrólisis en celdas microbianas. Es posible obtener un máximo teórico de 12 moles de hidrógeno por 1 mol de glucosa. Este proceso puede verse afectado por diversos factores, y por lo general, compuestos que son producidos en los procesos intermedios tienden a disminuir el rendimiento de producción de H_2 .
4. **Solar:** Utilizando la energía entregada por el sol como fuente es posible emplear distintas tecnologías tales como la energía solar fotovoltaica, termosolar o una articulación entre ellas. La irradiancia del sol que llega a la tierra tiene un valor cercano a $1 \left[\frac{kW}{m^2} \right]$ y un importante parámetro de estudio para aprovechar de manera eficiente de este flujo energético es la concentración energética solar (CSP) permitiendo alcanzar elevadas temperaturas a través de colectores de dicho flujo apuntándolo sobre un receptor solar. Variadas son las tecnologías referidos al proceso solar térmico de altas temperaturas para producir hidrógeno como, por ejemplo, el colector parabólico, el disco solar y el campo de helióstatos, operando en rangos de temperatura de 60 a 300 [°C], 100 a 500 [°C] y 150 a 2000 [°C], respectivamente.

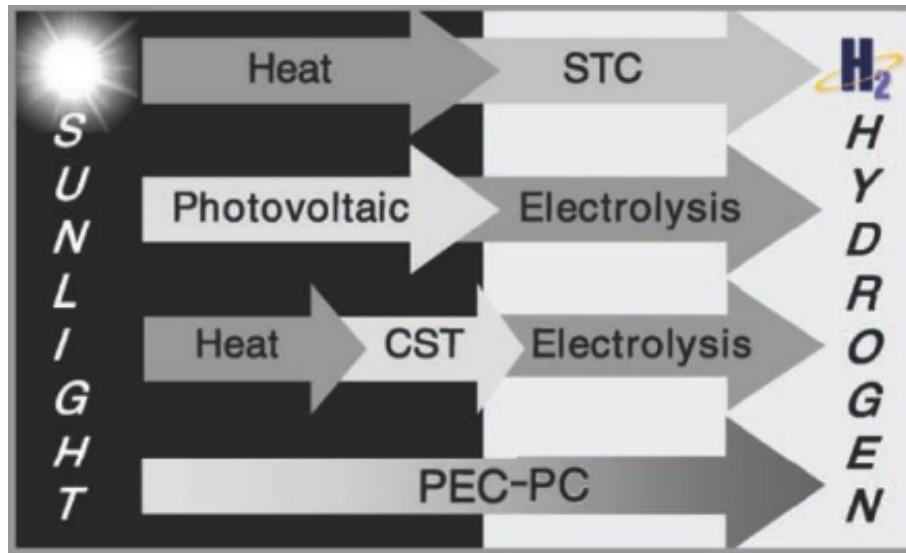


Figura 1.4: Articulación de variadas tecnologías basadas en energía solar. (STC: Solar termoquímico, CST: Concentrador solar térmico, PEC: Foto electroquímico, PC: Fotocatalítico). *Miller, 2009*(8)

Capítulo 2

Objetivos

En el marco del Solar Energy Research Center (SERC-Chile) se lleva a cabo un proyecto que busca producir hidrógeno y gas de síntesis a partir de la reacción de gas natural y vapor de agua con aporte de energía solar. El objetivo general de este trabajo es cuantificar las pérdidas de calor por radiación y convección desde la placa emisora de un reactor de medio poroso inerte que considera un aporte solar a contraflujo del suministro de la premezcla metano-vapor de agua, mediante una simulación computacional. Los objetivos específicos son:

1. Definir el estado del arte de reactores solares para la producción de hidrógeno y gas de síntesis.
2. Desarrollar e implementar un enfoque de modelación para el reactor y proceso propuesto, utilizando COMSOL-Multiphysics.
3. Simular computacionalmente el proceso de producción de gas de síntesis modificando parámetros operacionales de manera de cuantificar las pérdidas de calor por radiación y convección.
4. Comparar con otros resultados de investigación, calcular indicadores de eficiencia del proceso, y entregar recomendaciones para trabajos futuros.

Capítulo 3

Estado del arte

3.1 Descripción de la producción de hidrógeno a partir de energía solar concentrada y sus tecnologías

El proceso de producción de hidrógeno mediante energía solar concentrada consiste en la conversión de la radiación solar a un combustible químico a través del siguiente progreso: radiación solar $\rightarrow$ reflector/colector $\rightarrow$ receptor/reactor $\rightarrow$ calor $\rightarrow$ fluido de trabajo $\rightarrow$ reactantes (H_2O , CO_2 , carbón y/o metano) y/ catalizador (u óxido de metal, ZnO) $\rightarrow$ extracción del combustible producido (H_2 , CO , C_2H_4).

El primer paso de este proceso es la absorción y conversión de la radiación solar en calor a través del reflector/colector, y receptor/reactor. La reflexión y concentración de la radiación es lograda por sistemas denominados colectores o heliostatos, los cuales, ejercen un seguimiento del sol. El desarrollo sistemático de 4 distintos tipos de concentradores solar (canal parabólico, torre de potencia, plato y doble concentración) han guiado un incremento en la capacidad de convertir energía termo solar concentrada en electricidad, calor procesado y combustibles químicos. Los tipos de concentradores son esquematizados a continuación:

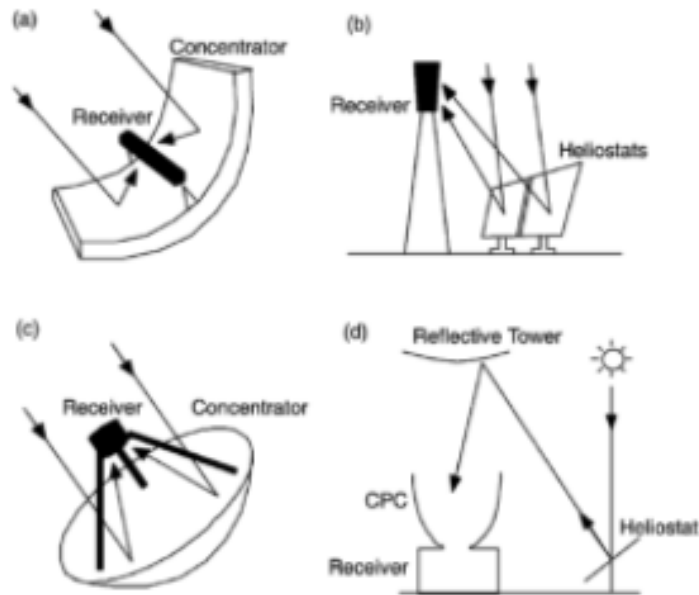


Figura 3.1: Principales conceptos de sistemas concentradores solares a gran escala: (a) canal parabólico, (b) torre central de potencia, (C) plato parabólico y (d) doble concentrador. Fuente: High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels. *T. Kodama, 2003* (10)

Los sistemas de canal parabólico utilizan concentradores lineales parabólicos para focalizar la luz del sol a lo largo de la línea focal del colector por donde se bombea un fluido transportador de calor. El factor de concentración del sistema opera en el rango de 30-100, y el fluido de trabajo se encuentra en el rango de 500-700 K. En la torre central de potencia, un campo de espejos de seguimiento de dos ejes refleja la energía solar a un receptor montado sobre una torre ubicada en el centro del campo. Las torres de potencias generalmente logran ratios de concentración de 300-1500 y son capaces de operar a temperaturas por sobre los 1600 K. Los sistemas de plato parabólico usan un concentrador con forma parabólica para concentrar la luz del sol hacia un receptor térmico. Las relaciones de concentración usualmente oscilan entre 1000-5000 y se han logrado alcanzar temperaturas por sobre 1800 K. El último sistema termo solar a revisar es el sistema de doble concentración, el cual consiste en un campo de heliostatos, la “torre reflexiva” y un receptor terrestre equipado con un concentrador secundario utilizando un reflector hiperboloidal. El reflector ubicado encima del concentrador secundario posee un punto focal que coincide con el punto objetivo del receptor

terrestre. En el suelo, se encuentran los concentradores secundarios del concentrador parabólico compuesto (CPC) dispuesto para mejorar la concentración de la energía solar. Los factores de concentración oscilan entre 5000 – 10000. En el receptor la temperatura puede superar los 1500 K. De esta manera, altas densidades de potencia dentro de un rango de 1000 – 10000 [kW/m²] pueden ser obtenidos por sistemas de torre, plato y doble concentración.

La conversión termoquímica directa de la energía de radiación solar a combustibles químicos es caracterizada por una alta eficiencia ideal. Si la eficiencia química de almacenamiento es definida como el porcentaje de energía solar incidente transferida a combustibles químicos mediante el cambio de entalpía química, es termodinámicamente cercana al 100%. Aun así, a altas temperaturas, la potencia solar absorbida es disminuida principalmente por pérdidas radiativas de los receptores. La eficiencia de absorción del receptor es definida como la relación entre la energía neta absorbida y la potencia solar proveniente del concentrador. En caso no existir convección ni conducción, la eficiencia de absorción viene dada por:

$$\eta_{absorption} = \frac{\alpha_s IC - \epsilon \sigma T^4}{IC} \quad (3.1)$$

Donde I viene siendo la intensidad de la radiación solar; T, la temperatura de operación del receptor; C, el ratio de concentración del sistema concentrador; α_s , y ϵ siendo respectivamente la absorptividad y emisividad del receptor y σ la constante de Stefan-Boltzman. La potencia absorbida puede utilizarse como altas temperaturas para calentar y conducir reacciones químicas endotérmicas. En la siguiente figura, se aprecia la eficiencia del sistema y de absorción en función de la temperatura utilizando valores de $\alpha = \epsilon = 1$ (cuerpo negro), $I = 1 \left[\frac{kW}{m^2} \right]$ y el ratio de concentración igual a 1000 y 10000, respectivamente en a) y b).

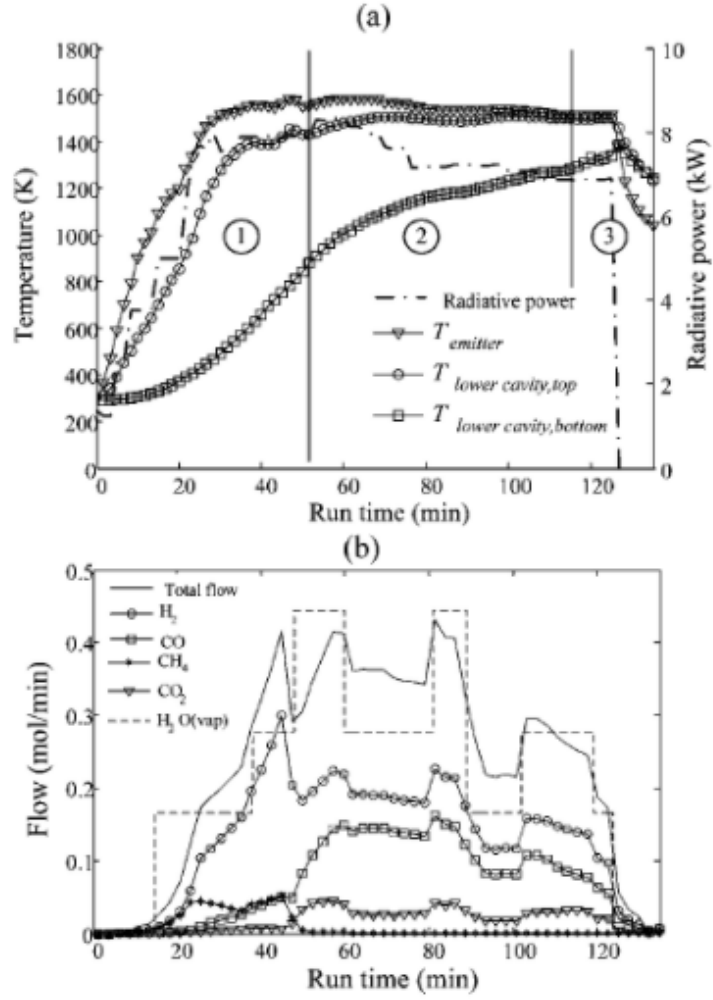


Figura 3.2: Comparativa eficiencia de Carnot, del sistema y de absorción. *T. Kodama, 2003 (10)*

Por otro lado, se define la eficiencia global idealizada del sistema a través de la energía almacenada como energía química libre de los productos), dividido por la energía proveniente del concentrador, se expresa de la siguiente manera:

$$\eta_{system} = \eta_{absorption} \left(\frac{T - T_L}{T} \right) \quad (3.2)$$

Donde T_L es la temperatura del depósito térmico de menor temperatura. La figura anterior también muestra esta eficiencia cuando $T_L = 298$ [K]. Se estima que la temperatura de operación óptima para convertir radiación solar en energía química se encuentra en un rango desde 800 hasta 1500 [K] bajo un peak de in-

tensidad de flujo solar entre 1000 y 10000 $\left[\frac{kW}{m^2}\right]$. Existen rangos de temperatura de variados procesos termoquímicos importantes que pueden realizarse utilizando altas temperaturas a partir del calor suministrado por la energía solar, tal como se muestra a continuación:

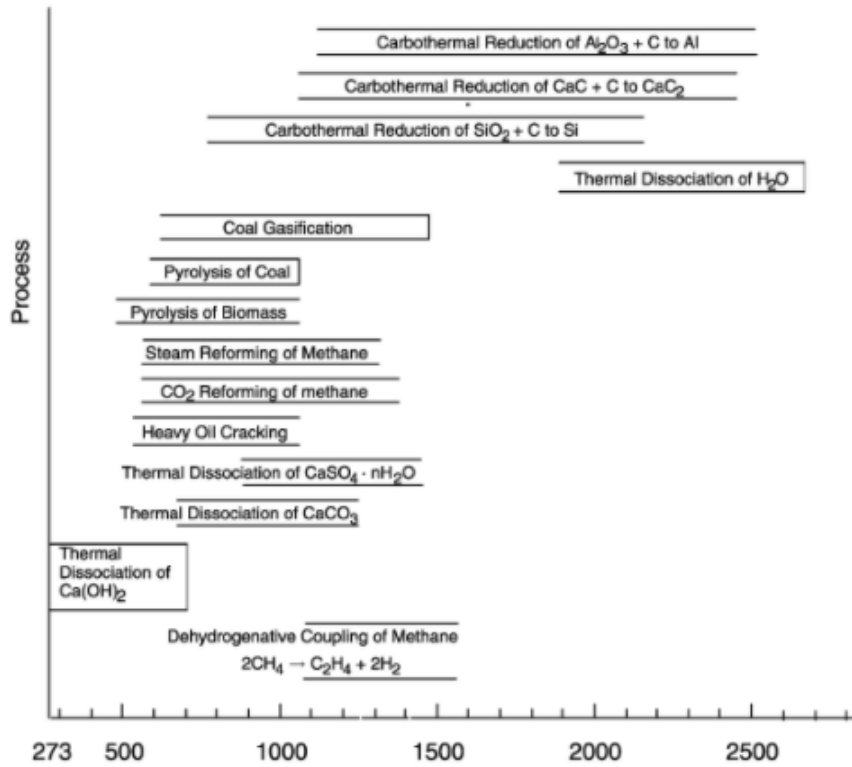


Figura 3.3: Procesos termoquímicos en función de la Temperatura. *T. Kodama, 2003* (10)

Sin embargo, aún se trabaja en algunas peculiaridades en comparación a los procesos termoquímicos convencionales tales como las altas densidades de potencia y los transientes térmicos por la fluctuación de la insolación, razones por las que procesos actualmente utilizados en la industria no son realizados mediante la energía solar concentrada. Aunque la insolación sea intensa y relativamente estable durante horas del día, todavía se requiere de modificaciones específicas en los procesos tecnológicos y diseños de reactores para obtener un proceso solar-termoquímico eficiente.

3.2 Colector solar tipo Cassegrain

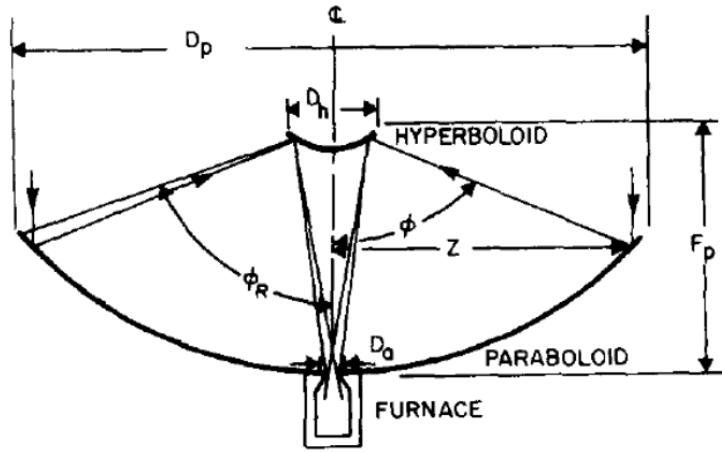


Figura 3.4: Esquema de un colector solar tipo Cassegrain

Tal como se mencionó previamente, existen diversos sistemas capaces de recolectar y concentrar la energía proveniente del sol. En el caso de un colector parabólico, la dificultad consiste en poder concentrar toda la energía en una pequeña cavidad ubicada en el punto focal de la parábola, por otra parte, al tener una configuración tal que el reactor se encuentre a una distancia cercana del colector no significa mayor complicación para rastrear el reactor, pero, el ángulo de incidencia de los rayos se ve disminuido por la cercanía del reactor, en cambio, al ajustar el punto focal de la parábola a una distancia mayor, las dimensiones del sistema comienzan a significar un problema de rastreo e instalación. En síntesis, el aplicar un colector del tipo parabólico significa bastantes costos de instalación para obtener ratios de concentración deseables. Otro sistema que supera los problemas expuestos por el plato parabólico es un campo de heliostatos que refleja los rayos incidentes a un segundo reflector parabólico. Si bien, es una muy buena solución técnica, la implementación de este sistema significa altos costos económicos. Por último, se tiene la configuración Cassegrainiana, la cual consiste en un reflector parabólico que refleja los rayos incidentes a un reflector hiperbólico. El beneficio de este sistema es que, al contener una geometría hiperbólica, se dispone de dos puntos focales, por consecuencia, si el reflector hiperbólico está montado de modo que su primer punto focal coincide con el punto focal de la parábola, todos los rayos paralelos al eje óptico de la parábola pasarán por el segundo punto focal de la hipérbola. Lo

anterior decanta en un sistema compacto y de fácil acceso económico.

3.3 Cinética química

3.3.1 Análisis Termodinámico de la conversión solar termoquímica

En este caso, al ser energía solar la base energética para llevar a cabo el proceso, y por otra parte, al existir un cambio en la energía química de los productos en comparación a la de los reactantes, es posible determinar qué tan bien la energía solar es convertida en energía química en cierto proceso termoquímico, entonces, se define la eficiencia solar a combustible como (9):

$$\eta_{solar-to-fuel} = \frac{-\Delta G}{Q_{solar}} \quad (3.3)$$

Donde ΔG es el trabajo máximo posible que puede ser extraído de los productos al ser convertidos nuevamente a reactantes a una temperatura de 298 K. Es posible encontrar esta eficiencia calculada como el cambio de entalpía en base al poder calorífico superior (HHV) del combustible producido. La ecuación anterior aplica para procesos ideales y sistemas cíclicos cerrados, en cambio, para ciclos materiales abiertos, la conversión de energía solar a combustible es definida como(9):

$$\eta_{solar-to-fuel} = \frac{-\Delta G}{Q_{solar} + HHV_{reactants}} \quad (3.4)$$

Con $HHV_{reactants}$ siendo el poder calorífico superior de los reactivos del proceso. Análogamente a la ecuación ideal, es posible encontrar esta misma ecuación en donde se utiliza el cambio de entalpía del combustible producido. Mientras más alta es la eficiencia de la conversión de energía solar a combustible, menor es el área de recolección solar para la colección de calor y posterior producción de calor, en consecuencia, menores son los costos para incurrir en un sistema de concentración solar.

Cuando se trata de un gas de síntesis, las ecuaciones pueden particularizarse un poco más llegando a(9):

$$\eta_{solartofuel} = \frac{m_{syngas}LHV_{syngas}}{Q_{solar} + m_{feedstock}LHV_{feedstock}} \quad (3.5)$$

Donde Q_{solar} es la energía solar total entregada a través de la apertura del receptor durante la duración de la ejecución experimental, $m_{feedstock}$ y m_{syngas} son la materia prima gasificada y la masa de gas de síntesis evolucionada, respectivamente, integrados durante la duración de la ejecución experimental, y LHV es el poder calorífico inferior de la materia prima.

3.4 Gasificadores solares

3.4.1 Tipos de reactores

Los procesos termoquímicos se desarrollan en un “reactor solar”, el cual combina elementos de los reactores tradicionales con particularidades necesarias para calentar uniformemente las partículas reactivas. Los reactores se dividen en dos categorías: la primera corresponde a una distribución al azar de las partículas y la segunda a sistemas estructurados. También, se pueden clasificar de acuerdo a la forma en la que utilizan la radiación, pudiendo ser directa o indirecta. La primera categoría corresponde a colectores en donde los materiales que reaccionan se exponen directamente a la radiación solar concentrada, en la segunda categoría estos materiales a reaccionar se calientan mediante un material absorbente que absorbe la energía solar concentrada y transfiere el calor ya sea por conducción, convección y/o radiación al lugar de reacción. La elección del tipo de reactor depende del proceso específico debido al rango de temperatura de operación y almacenamiento de calor. (13)

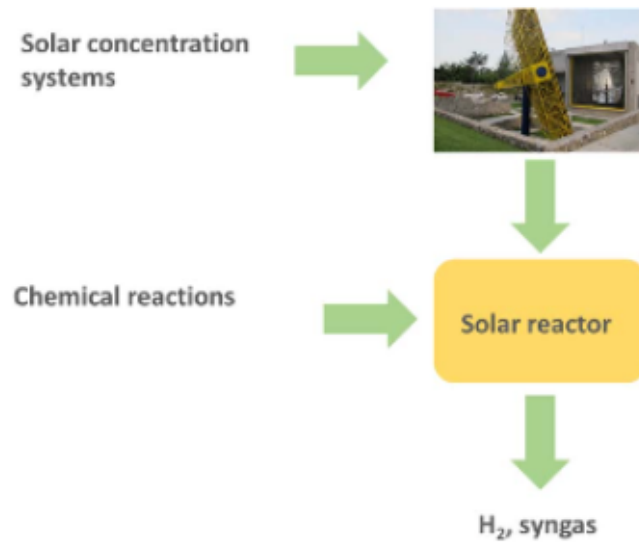


Figura 3.5: Diagrama de flujo simplificado del proceso. *H.I. Villafán-Vidales et al. 2017* (13)

Los reactores de gasificación solar se pueden agrupar en: sistemas de radiación directa o indirecta, lecho compacto o fluidizado y operación en continuo o por lotes.

Estudios de gasificación solar han utilizado reactores de lecho compacto imitando la operación de alimentación por gravedad de un reactor Lurgi en donde la carga de materia prima se moviliza a contraflujo del gas reactante, para que, progresivamente se vaya secando, ocurra la pirólisis, se gasifique, y finalmente, escoriar las cenizas para ser removidas. Los reactores de lecho compacto suelen ser simples, robustos y pueden ser alimentados con una variada selección tamaño y forma de la materia prima haciéndolos competentes económicamente, sin embargo, la gran contraparte de este reactor se relaciona con la escasa transferencia de masa y calor a través de los poros del lecho compacto limitando así a que ocurra la reacción. Adicionalmente, la acumulación de ceniza disminuye la capacidad de absorción de radiación en la superficie del lecho compacto generando un aumento en la escoria. Caso contrario a los reactores de lecho fluidizado que alcanzan una transferencia de calor y masa de manera eficiente, requiriendo así, un pretratamiento de la materia prima disminuyendo su tamaño, generalmente menor a 5 [mm] y una distribución apropiada de partícula.

- **Reactor de lecho compacto irradiado de forma indirecta** Este reactor

solar está específicamente diseñado para recibir la radiación descendente que fue obtenida por un colector de configuración Cassegrain. Consiste en dos cavidades en series, la cavidad superior funciona como el encargado de absorber y contiene una apertura que permite el paso de la energía solar concentrada. La cavidad inferior funciona como la cámara de reacción y contiene el lecho compacto por encima del inyector de vapor. Por otra parte, un colector solar parabólico es instalado en la apertura del reactor para aumentar la incidencia del flujo de radiación solar previo a que atraviese la ventana de cuarzo. Es esencial eliminar el contacto entre la ventana de cuarzo y los reactantes/productos para prevenir la deposición de partículas o la condensación de gases. Un prototipo de 8 kW fue fabricado con una cavidad superior de 6,5 cm de diámetro, una base de 14,3 cm de diámetro y una altura de 16 cm . El plato emisor de 6 mm de grosor que cumple con la tarea de recibir y posteriormente emitir la radiación solar al lecho compacto fue fabricado de una fibra de grafito recubierto de SiC para alcanzar alta conductividad térmica.

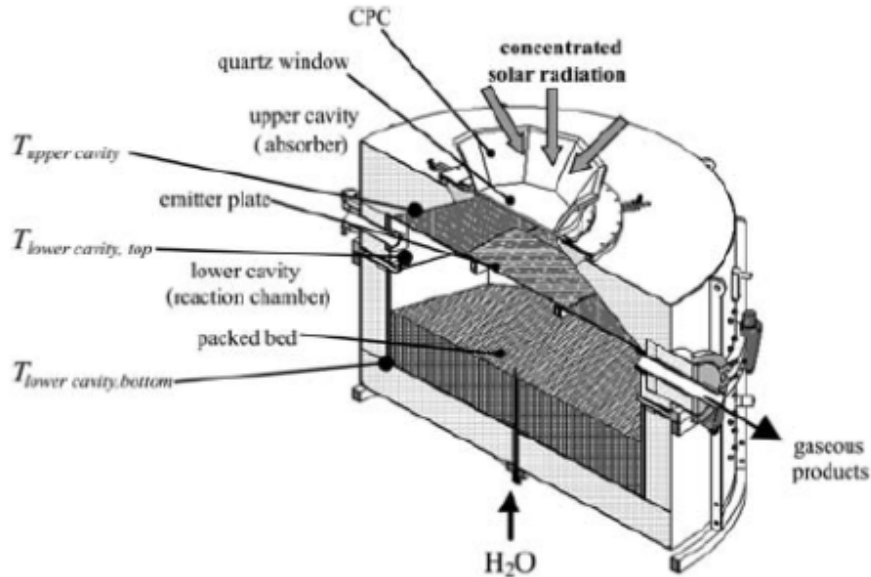


Figura 3.6: Modelo de lecho compacto. *Piatkowski, 2010.* (12)

Los siguientes gráficos muestran tanto la temperatura en las cavidades su-

perior e inferior, la temperatura del plato emisor y la potencia radiativa suministrada a través de la ventana del reactor (a), mientras que en (b), se muestra la fracción molar de los productos en función del tiempo de operación, se puede apreciar que al fin del experimento se ve una brusca caída de las fracciones molares producto del agotamiento de la materia prima.

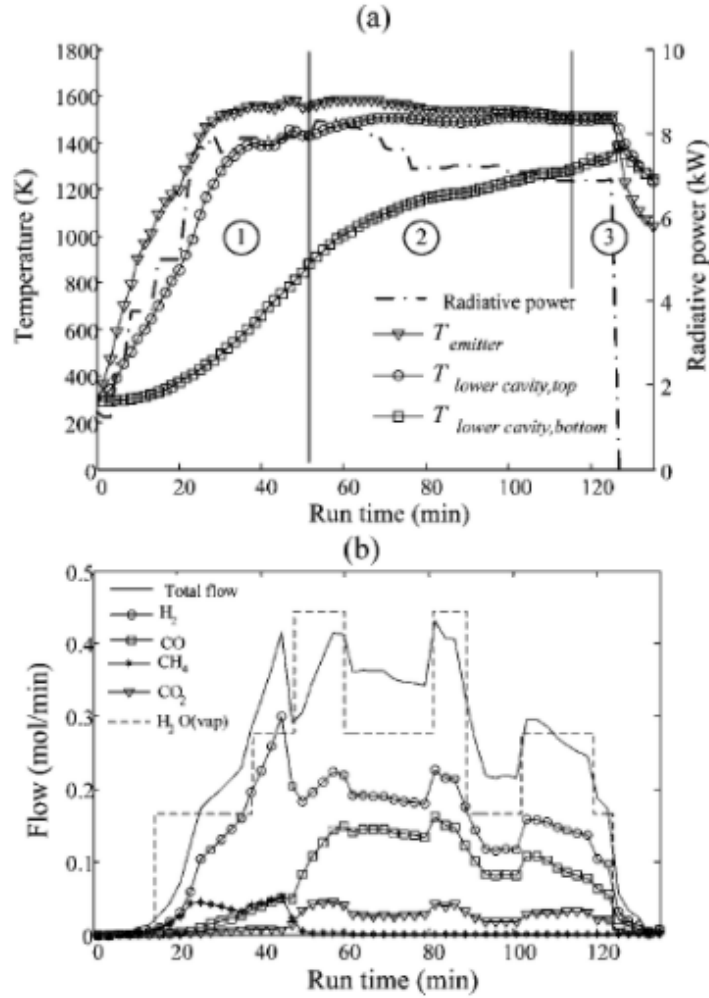


Figura 3.7: Medición experimental (a) de temperaturas en el reactor solar y entrada de energía radiativa a través de la apertura del reactor y (b) tasas de flujo molar de gases desprendidos y vapor suministrados para la gasificación impulsada por energía solar utilizando un reactor de lecho compacto irradiado indirectamente. *Piatkowski, 2010*. (12)

- **Reactor flujo de vórtice directamente irradiado** Consiste en una cavi-

dad receptora de forma cilíndrica capaz de recibir radiación solar concentrada de manera eficiente a través de una abertura. La ventana de cuarzo posee un grosor de 3 mm y se encuentra montado en un anillo de cobre refrigerado que sirve para protegerla de radiación excedente. La ventana es constantemente enfriada y mantenida despejada de partículas producto de una cortina aerodinámica combinando flujos radiales y tangenciales. Para el funcionamiento de este reactor, es inyectada una mezcla de partículas carbonosas y agua a través de un inyector en la cavidad superior mediante un flujo controlado. Dentro de la cavidad, esta mezcla genera un vórtice que avanza hacia el fin de la cámara. Gracias a este arreglo, las partículas son expuestas directamente a la radiación solar concentrada provocando una alta eficiencia de transferencia de calor a la reacción. Por otra parte, la energía absorbida por el reactante es utilizada para evaporar y sobrecalentar el agua, aumentar la temperatura de los reactivos a los 1300 K aproximadamente y generar la gasificación. Un prototipo de 5 kW fue fabricado con una longitud de 210 mm, 120 mm de diámetro interno en la cavidad cilíndrica que está hecha de Inconel-601, forrado con Al_2O_3 , y aislado con espuma cerámica de Al_2O_3/ZrO_2 .

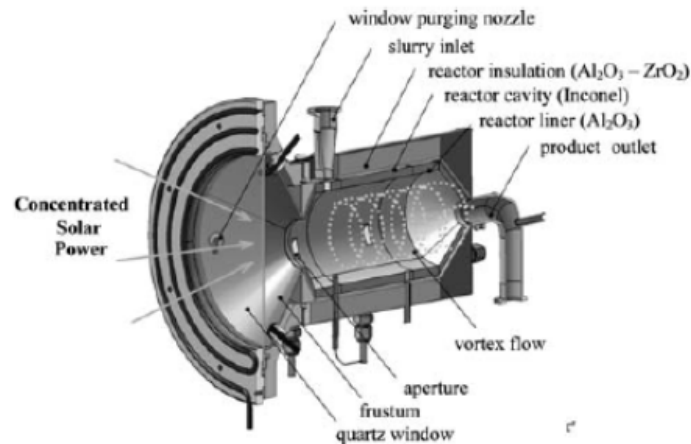


Figura 3.8: Modelo de lecho con flujo de vórtice. *Piatkowski, 2010.* (12)

Experimentos de gasificación de coque de petróleo en polvo seco arrojaron eficiencias solar a combustible de 26% y $U = 1.2$, por otra parte, las pérdidas de calor por re-radiación significa aproximadamente un 16% de la potencia

suministrada, mientras que, un 67% se pierde por conducción en las paredes del reactor. El siguiente gráfico muestra el transcurso de un flujo másico de 2,9 g/min de un lodo carbonoso con una proporción de $H_2O/C = 2$ sometido a un flujo de energía solar concentrada de 3,7 kW. Adicionalmente, 4 g por minuto de H_2O fueron inyectados para proteger la ventana. Los productos principales fueron H_2 , CO y CO_2 . También, es posible encontrar mínimas trazas de metano proveniente de la pirólisis del coque de petróleo. Cabe destacar que el ratio H_2/CO llega aproximadamente $= 2,5$.

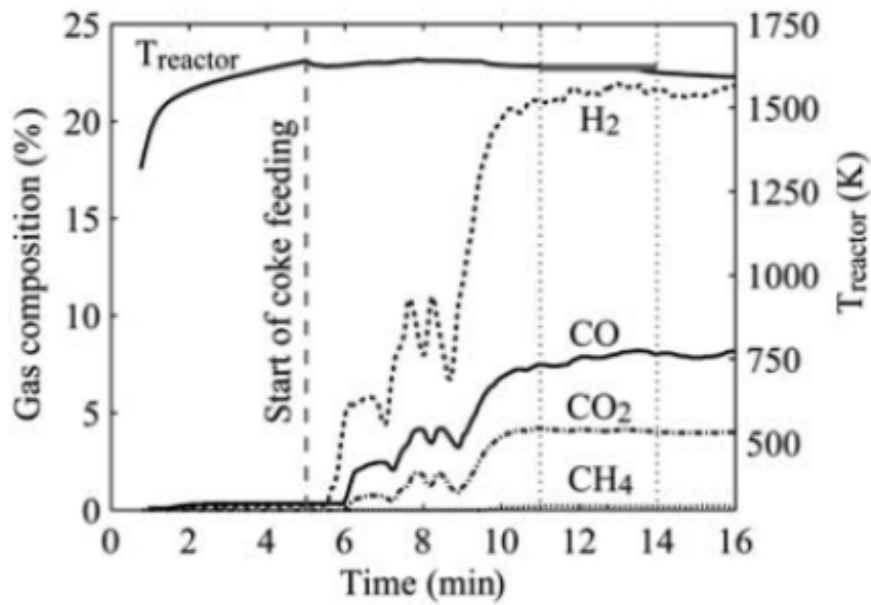


Figura 3.9: Composición del gas resultante de la gasificación de lodo carbonoso. *Piatkowski, 2010*. (12)

- **Reactor de flujo arrastrado irradiado indirectamente:** Consiste en un receptor de cavidad cilíndrico con una abertura sin ventanas que contiene una serie de absorbentes tubulares, a través de los cuales un flujo continuo de dos fases de vapor de agua cargado de partículas carbonosas reacciona para formar gas de síntesis. Se incorpora un CPC (Concentrador parabólico compuesto) en la apertura para aumentar aún más la intensidad del flujo solar incidente, obtener una distribución radiativa más uniforme dentro de la cavidad y minimizar las pérdidas por re-radiación a través de una apertura más pequeña.

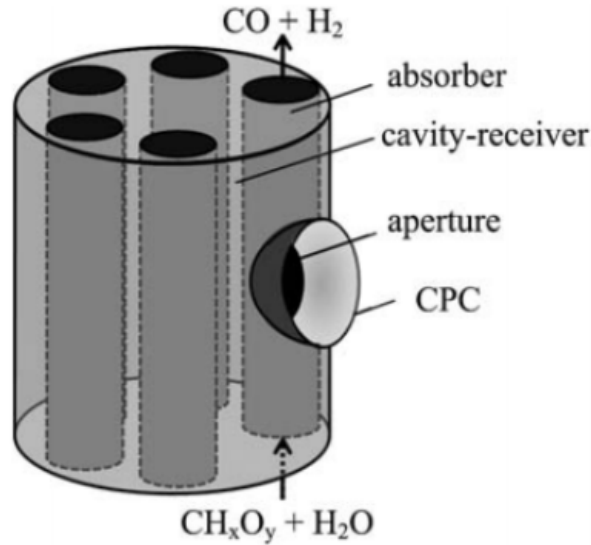


Figura 3.10: Modelo para un lecho de flujo arrastrado. *Piatkowski, 2010*. (12)

En la figura se muestra una potencia radiativa concentrada, la temperatura del absorbedor y la composición del gas producto durante la ejecución experimental. La entrada de potencia radiativa varió en el rango de 0,8 a 1,6 kW, lo que dio como resultado temperaturas del absorbedor que oscilan entre 1100 y 1500 K. Se logró una conversión de carbono máxima del 26% a 1425 K con un tiempo de residencia de 0,08 s. Los gases producto principales fueron H_2 , CO y CO_2 con relaciones $H_2 : CO$ de 3 y relaciones $CO_2 : CO$ de 1. Se detectó una cantidad relativamente pequeña de CH_4 y también de alquitranes.

De los tres conceptos de reactores solares, el que se basa en el lecho empacado es el más flexible en el manejo y procesamiento de materias primas heterogéneas con diferentes composiciones y tamaños de partículas (típicamente 0,1 a 10 mm). Debido a los largos tiempos de permanencia, también puede tolerar materias primas de menor reactividad. Sin embargo, su eficiencia de conversión de energía está limitada por la tasa de transferencia de calor y masa. En contraste, los reactores solares basados en el flujo arrastrado exhiben un transporte más eficiente pero a cambio de ser sensibles a los tamaños de partículas (típicamente ≤ 10 mm). Debido a los cortos tiempos de residencia, son más adecuados para materias primas de alta reactividad.

Se han realizado instalaciones a escala piloto de estos tres tipos de reactores solares, obteniendo de cada uno de ellos 260 kW para un reactor solar de lecho compacto indirectamente irradiado, 300 kW para un reactor de flujo vórtice directamente irradiado y 1MW para un reactor de flujo arrastrado irradiado indirectamente.

Además, cabe mencionar la existencia de **reactores rotatorios** en lo cuales se implementa un sistema de rotación para el reactor con el objetivo de favorecer la recirculación de calor dentro de este mediante el uso de un medio poroso (esferas de alúmina), que redirigen el calor saliente del gas para incorporarlo al interior del lecho y aumentar la gasificación del combustible.

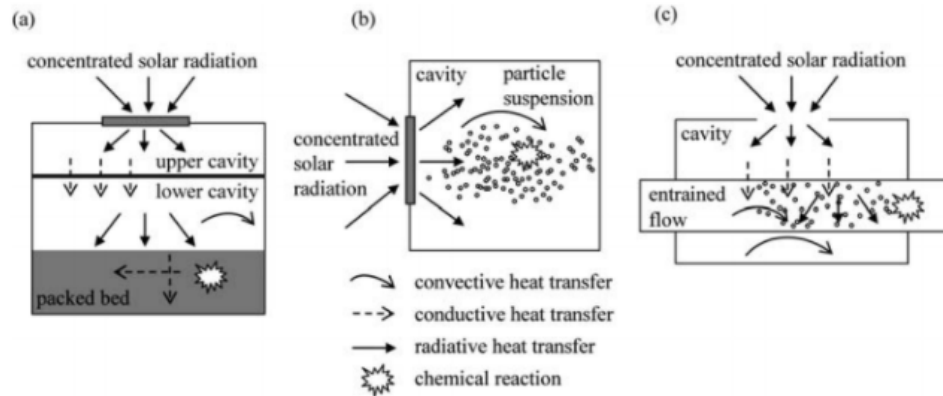


Figura 3.11: Comparativa. *Piatkowski, 2010.* (12)

3.4.2 Resultados energéticos de gasificación solar de carbón en distintos reactores

Gregg et al. (1980)(15), irradió 23 kW directamente a un lecho compacto de carbón a través de una ventana de cuarzo con un reactor con forma de "L". La temperatura fue medida con dos termocuplas 2 cm por debajo de la superficie del lecho y esta varió de 1175 a 1425 K. Con la gasificación mediante vapor, se produjo gas de síntesis con una composición de 54% de H_2 , 25% de CO , 16% de CO_2 , 4% de CH_4 y 1% de hidrocarburos. Más del 40% de la radiación apuntada, externa al reactor, fue almacenada como energía química en el gas producto. Sin embargo, se registró una alta dispersión de la eficiencia química del reactor, eficiencias que variaron de 19 a 48% dentro del rango de radiación térmica de 4-23

kW. Los resultados indican que la formación de ceniza causa una disminución en la eficiencia al incrementar la reflexión de luz solar y reduciendo la concentración de la misma en la zona de reacción. Para la gasificación mediante CO_2 , una radiación solar de 10,7 kW fue utilizada y un 27% de esta potencia fue almacenada como energía química en el gas producto.

Taylor et al. (16) experimentaron la gasificación de carbón vegetal con vapor o CO_2 en un reactor de lecho compacto utilizando un máximo de 2 kW de radiación solar. Además, definen un nivel óptimo de inyección de agua, la mitad del vapor reaccionó con el carbón y un 30% de la radiación incidente fue almacenada como energía química en el gas producto cuando se irradió con una intensidad de 1,2 kW. En la gasificación con CO_2 , la eficiencia de almacenamiento químico varió en un rango de 35 $\pm$ 5%, similar a lo registrado por Gregg et al.(1980)(15), para la gasificación de carbón con vapor, pero, con una potencia solar 10-20 veces mayor.

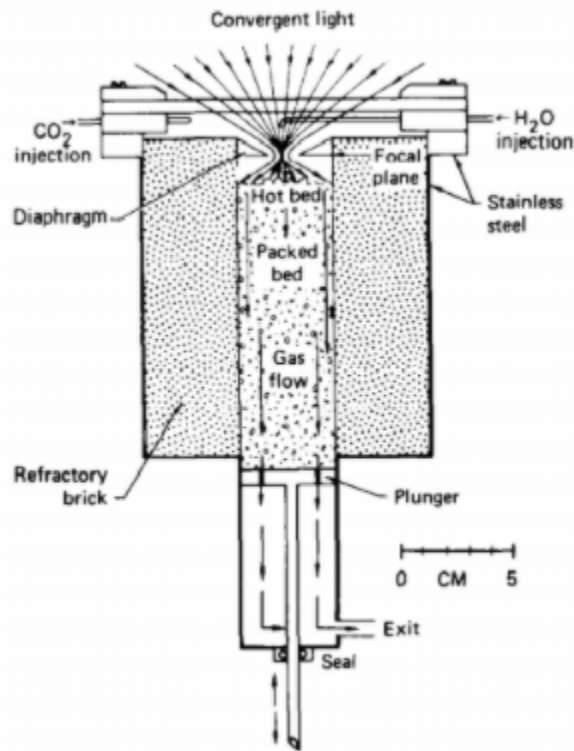


Figura 3.12: Esquema del reactor de lecho compacto con una irradiación solar máxima de 2 kW. *Taylor et al. 1983 (16)*

Resultados energéticos de gasificación solar para distintos combustibles

Las principales variables en la gasificación solar de materiales carbonosos son el tipo de combustible, el diseño del reactor, la composición y el caudal del gas reactivo, el flujo solar en el reactor; y en el caso del reactor de lecho empacado, la relación entre el diámetro del rayo solar y el diámetro del lecho.

- **Gasificación de carbón vegetal:** Reactor de lecho compacto. La máxima eficiencia de almacenamiento de energía solar, alrededor de un 40% con una irradiancia de 670 W es lograda con un flujo de 6,8 L/min de CO_2 tal como se puede apreciar en el siguiente gráfico. La disminución de esta eficiencia a medida que se aumenta el flujo de CO_2 en el reactor es debido a las pérdidas de calor sensible en el gas de salida. (16)

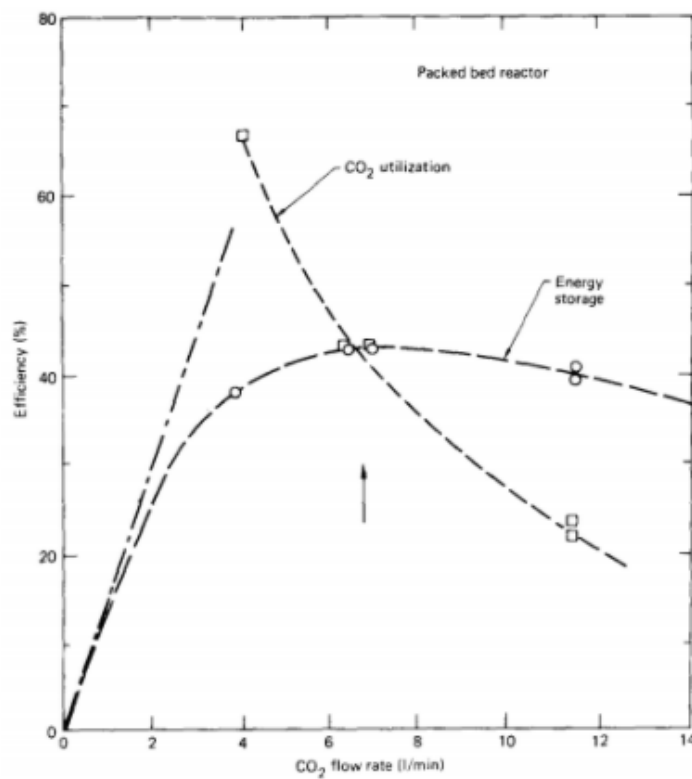


Figura 3.13: Eficiencia de la gasificación de carbón vegetal vs flujo de CO_2 (Radiación solar = 670 W). *Taylor et al. 1983* (16)

F_{CO_2} [L/min]	$F_{CO_2}/F_{CO_2}^B$	E_S [%]	E_{CO_2} [%]
3,90	0,57	38	67
6,20	0,90	42	42
6,80	1,00	42	42
11,40	1,70	41	25

Tabla 3.1: Eficiencias en función del flujo de CO_2 (Radiación solar = 670 W).
Taylor et al. 1983 (16)

La siguiente figura muestra el incremento en la eficiencia de almacenamiento de energía en función del tiempo a una tasa constante de flujo de CO_2 e irradiancia solar, este incremento es debido al tiempo necesario para aumentar la temperatura tanto del reactor como del lecho compacto. Se estima que el tiempo necesario para estabilizar los perfiles de temperatura en un reactor de este tamaño es de aproximadamente 30 minutos.

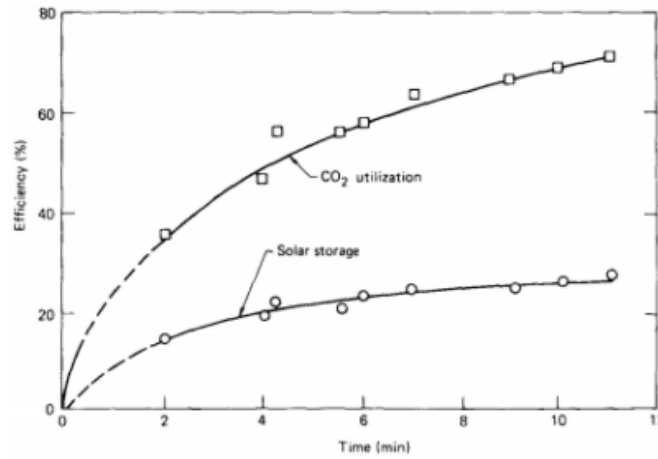


Figura 3.14: Evolución de la eficiencia de almacenamiento de energía y reactividad de CO_2 en función del tiempo (Flujo de CO_2 igual a 4,7 L/min, irradiancia solar = 1,2 kW) *Taylor et al. 1983* (16)

Por otra parte, se registran eficiencias en función de la irradiancia solar y el flujo de CO_2 .

Solar Power Ps [W]	F_{CO_2} [L/min]	$F_{CO_2}/F_{CO_2}^B$	E_S	E_{CO_2}	Flujo promedio [W/cm ²]
560	5,8	1,0	36	40	29
670	7,0	1,0	42	42	34
970	8,7	0,88	31	35	49
1270	11,0	0,86	31	36	64

Tabla 3.2: Eficiencia de almacenamiento de energía a varios niveles de irradiancia solar. *Taylor et al. 1983* (16)

La eficiencia química almacenada en este tipo de reactores, bajo las condiciones mencionadas, varía entre 20–40%. Sin embargo, tal como se comentó previamente, existen limitaciones técnicas tales como la escasa transferencia de calor y masa junto con la formación de ceniza que entorpece la reacción. Bajo este punto de vista, los reactores de lecho fluidizado son los indicados para ser desarrollados en aplicaciones de escala industrial.

- **Gasificación de carbón vegetal:** Reactor de lecho fluidizado. La residencia del sólido debe mantenerse durante un par de minutos, dependiendo de la reactividad química y la temperatura. Taylor et al. (1983) demostró también la gasificación de carbón utilizando un reactor de lecho fluidizado utilizando CO_2 bajo la radiación solar directa. Este reactor consistía esencialmente en un tubo vertical de vidrio de sílice ubicado en el foco del colector solar. El flujo de energía solar iluminó la superficie superior del lecho fluidizado. El carbón presentaba un tamaño de partícula de 0,3-0,8 mm y la radiación solar eran aproximadamente 1,2 kW, se logró una eficiencia de conversión química de 10% con un 30% de conversión de CO_2 .

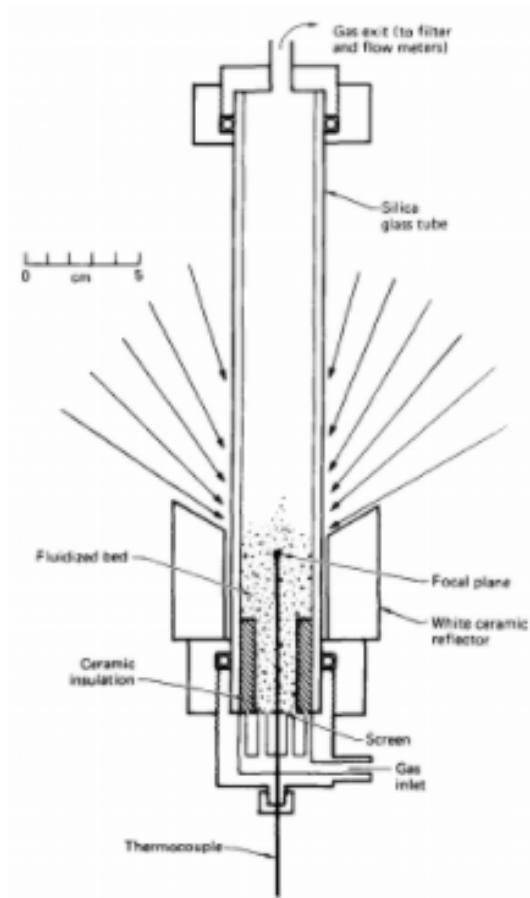


Figura 3.15: Esquema de un reactor de lecho fluidizado. *Taylor et al. 1983* (16)

El flujo de gas de entrada de esta configuración debe ser lo suficientemente alta para poner en suspensión las partículas. Se midió el flujo de CO_2 en base a la fluidización de las partículas de carbón en función del tamaño de partícula. Tres tamaños de partícula fueron estudiados, respectivamente, 0,3-0,8 mm, 0,8-1,25 mm y 1,3 mm. Bajo una irradiancia de aproximadamente 1 kW, la máxima eficiencia de almacenamiento de energía fue de 10% con 30% de utilización de CO_2 bajo un flujo de 2,5 L/min. Una comparación en la eficiencia del reactor de lecho compacto y de lecho fluidizado es apreciado en la siguiente figura.

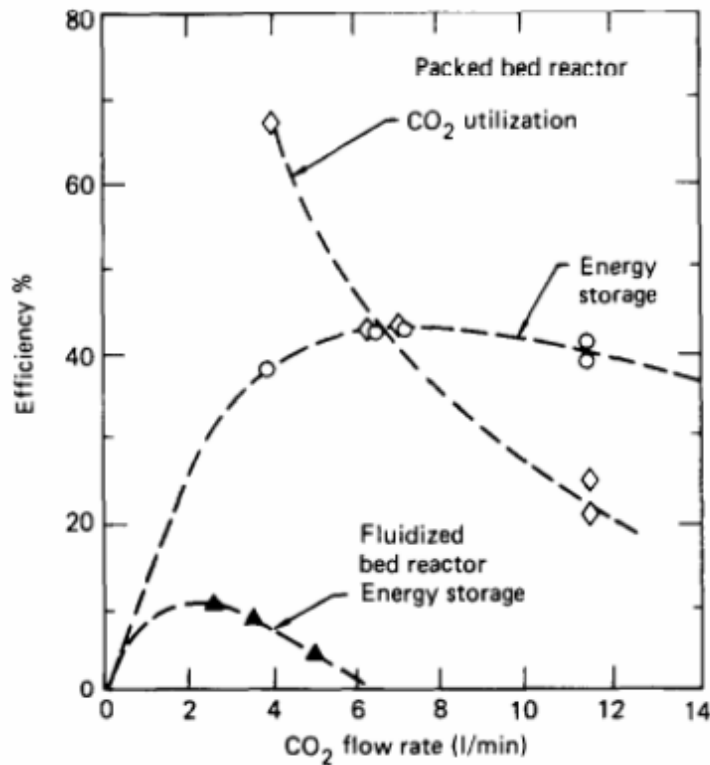


Figura 3.16: Comparación de la eficiencia de almacenamiento de energía de un reactor de lecho compacto y lecho fluidizado en la gasificación de carbón vegetal con CO_2 . *Taylor et al. 1983* (16)

El bajo rendimiento de este reactor es debido a tres factores: pérdidas de radiación desde la superficie superior del reactor; el aumento de la velocidad del gas entrante aumenta el área de superficie del lecho; calor fue perdido por conducción a través de los reflectores blancos de cerámica, el sistema de inyección de metal y por el calor sensible suministrado al gas de salida.

- **Gasificación de carbón vegetal con inyección de agua** Todos los datos anteriores corresponden a gasificación de carbón vegetal mediante CO_2 . Ahora se presentará información respecto a la gasificación de este combustible mediante la inyección de vapor de agua.(16)

Utilizando el reactor de lecho compacto, se roció agua directamente al lecho compacto con el fin de generar vapor y gasificar el carbón eliminando la necesidad de un sistema auxiliar de generación de vapor. El agua fue in-

yectada mediante un sistema de bombeo de tipo pulsante con un ciclo de 1 segundo aproximado. Cuando el agua es inyectada directamente al reactor solar, cierta cantidad de la energía suministrada es utilizada en calentar esta masa, evaporarla y luego calentar la masa de vapor. La radiación solar suministrada para estos experimentos fue de 1,2 [kW] y la eficiencia se muestra en la siguiente figura.

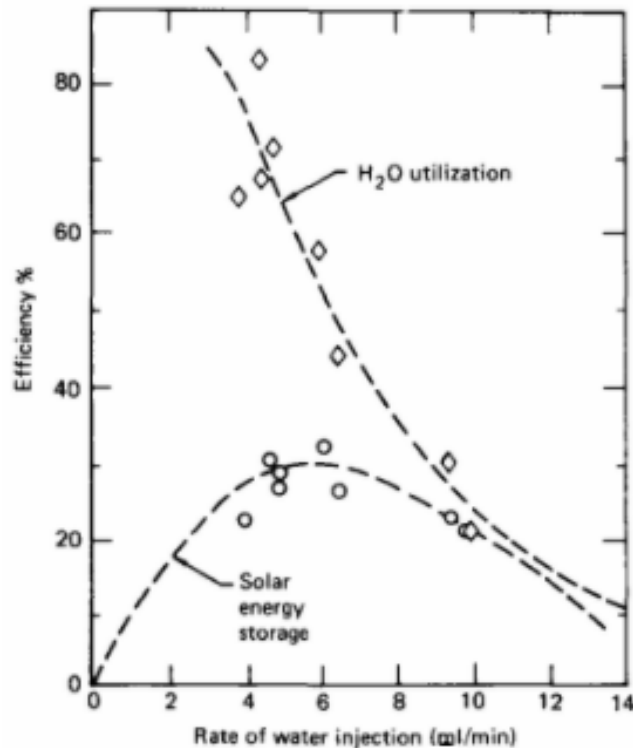


Figura 3.17: Eficiencia del almacenamiento de energía solar y utilización de agua en función de la inyección de agua. *Taylor et al. 1983* (16)

- **Gasificación de madera:** Una muestra de pino de grado de construcción secado al aire fue seleccionado de gasificación de vapor mediante inyección de agua en el foco. Se prepararon dos tipos de muestras a partir de la madera; cilindros y aserrín. Los cilindros fueron 4 cm de diámetro. y 10 cm de largo con la fibra del madera a lo largo del cilindro. La madera tenía un densidad de 0,6 g/cm³. La composición química de esta madera se desconoce. (16) La gasificación de los cilindros sólidos individuales de madera tuvo que iniciarse lentamente con un flujo rápido de CO_2 para evitar que la ventana se cubriera

de alquitrán. Eliminamos este procedimiento y usamos toda la potencia y la inyección de agua desde el principio colocando una capa de carbón en la parte superior del cilindro de madera antes de la gasificación. La tasa de producción de gas a partir de cilindros de madera estaba entre 5,1 y 5,6 l./min cuando el caudal de agua era de 4,6 ml / min y la energía solar era de 1,3 kW. Aproximadamente un 20% del gas proviene de pirólisis, se estima que esto aumenta el valor del combustible en un 10-20%.

- **Gasificación de papel:** Se enrolla un cargador en un cilindro apretado de 16,5 cm de alto y 4-6 cm de diámetro. Tres bandas de alambre impiden que el cargador se desenrolle. La densidad del cargador enrollado fue de 1,0 g / cm³, descontando el agujero en el centro del cilindro que tenía un diámetro de aproximadamente 1 cm. La gasificación con un flujo de agua de 4,1 ml / min produjo 72,21. de gas (STP) en 28 min con una potencia solar de 1,2 kW. La tasa de producción de gas fue de aproximadamente 5 L/min al principio y disminuyó a casi cero al final.(16)
- **Gasificación de biomasa:** Este proceso considera bastantes ventajas, comenzando por la reducción de emisiones de CO_2 en aproximadamente un 20%, además, es posible ahorrar entre un 5 y 25% de materia prima y también un mayor rendimiento de obtención de gas de síntesis por unidad de biomasa debido a que no es necesario consumir una parte de ella para aportar calor al proceso por ser esta reacción de carácter endotérmico. Para la gasificación de carbón o biomasa es posible encontrar que uno de los primeros modelos desarrollado es el de lecho compacto, el cual sigue siendo el más eficiente hasta hoy en día en comparación a una tecnología más moderna con flujo de vórtice debido a que este último posee limitancias en la superficie irradiada. De todas formas, la mayoría de estos corresponden a investigaciones realizadas en laboratorios o pruebas pilotos. (2-24 kW)

- **Gasificación de biomasa con agua supercrítica**

Los métodos de obtención de hidrógeno como termólisis, steam reforming y gasificación necesitan una temperatura por sobre los 1000 °C para tener una conversión eficiente, la utilización de agua supercrítica requiere una temperatura cercana a los 600 °C por lo que parece ser más conveniente

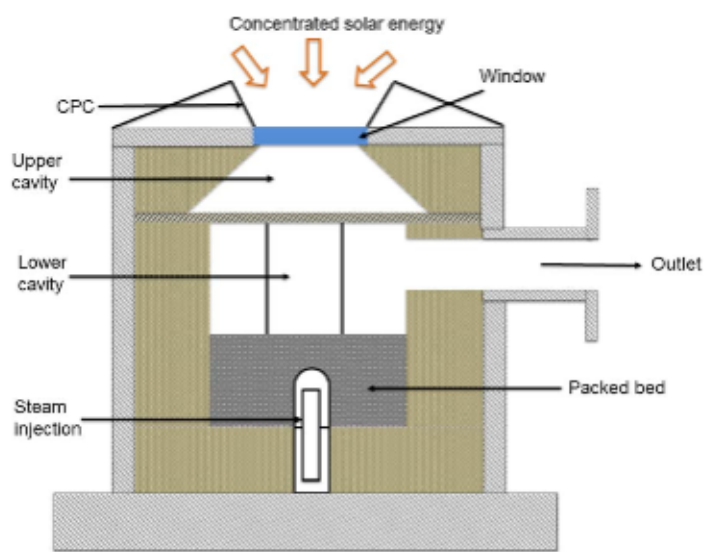


Figura 3.18: Reactor de lecho compacto para gasificación de biomasa. *H.I. Villafán-Vidales et al. 2017 (13)*

desde un punto de vista técnico y económico. (14)

Para su desarrollo se requiere de un equipo compuesto por un concentrador, reactor, intercambiador de calor, precalentador y enfriador. El agua supercrítica precalentada se mezcla con el flujo de biomasa antes de ingresar al reactor para obtener un rápido calentamiento del SCWG de biomasa, luego de esto, el producto se separa en fase líquida y gaseosa obteniendo una mezcla cuyas proporciones dependen de la irradiación solar normal directa que reciba el equipo. El rango de eficiencia de gasificación y eficiencia de carbón corresponde a 48.5-105.8% y 37.5-95.6%, respectivamente, la producción de H_2 se encuentra en el rango de 10-26 mol/kg.

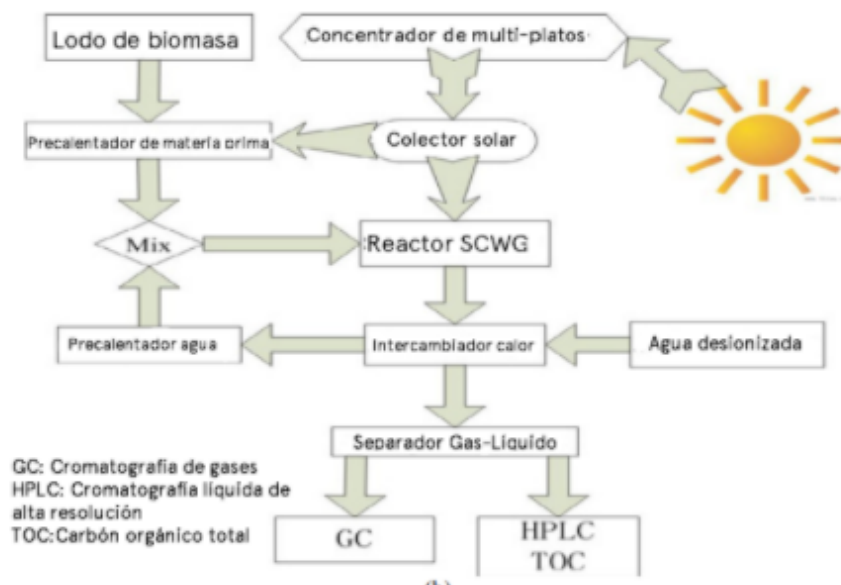


Figura 3.19: Diagrama de flujo del método. *B. Liao, 2015*
 (14)

Al comparar los distintos combustibles:

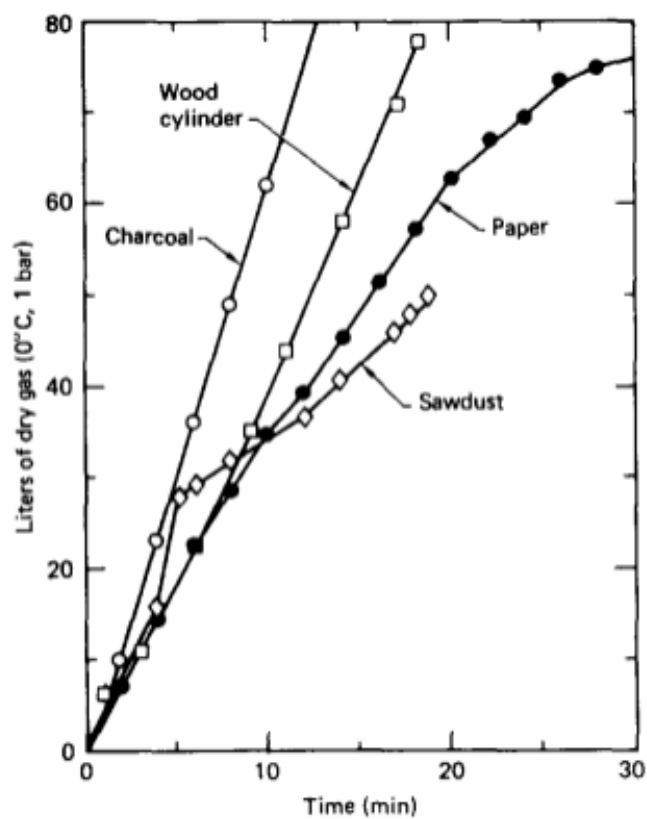


Figura 3.20: Producción de gas para distintos combustibles con energía solar de 1 [kW] e inyección de agua de 4.5 [L/min]. *Taylor et al. 1983* (16)

Tabla 3.3: Composición química de gas seco producido por gasificación solar de carbón usando inyección de agua. *Taylor et al. 1983* (16)

Muestra	Porcentaje de composición en volumen				Poder calorífico del gas	
	H_2	CO	CH_4	CO_2	Md/m^3	Btu/ft^3
Promedios	57,1	32,1	0,3	10,5	11,6	311

Tabla 3.4: Composición química para gas producido por gasificación a vapor de madera y papel. *Taylor et al. 1983* (16)

Muestra	Porcentaje de composición en volumen					Poder calorífico del gas	
	H_2	CO	CH_2	CO_2	C_2H_4	Md/m^3	Btu/ft^3
Promedio madera	57,0	29,1	4,4	8,3	0,75	13,5	361
Promedio papel	64,3	22,4	2,3	10,8	0,2	12,2	328

3.4.3 Comparativas

En los últimos 30 años han existido diversos avances en cuanto a tecnologías y utilización de distintos materiales y combustibles. Varios trabajos centrados en la gasificación de vapor solar para generación de energía, producción de H_2 y metanol han sido reportados a niveles pequeños, principalmente de laboratorio.

A continuación, se detallan los principales experimentos llevados a cabo hasta el año 2013, la ecuación de eficiencia varía según el grupo investigador.

Reference	Directly or indirectly irradiated	Reactor design	Gasifying agent	Feedstock	Incident solar power	Energy conversion efficiency (%)
Gregg et al. (1980b)	Directly	Packed-bed	CO_2	Coal	10.7 kW	27 ¹
			Steam	Coal	4–23 kW	19–48 ¹
			Steam	Activated carbon	17 kW	34 ¹
			Steam	Petroleum coke	19.5 kW	23 ¹
Taylor et al. (1983)	Directly	Fluidized bed	CO_2	Coconut charcoal	~1 kW	10 ¹
Taylor et al. (1983)	Directly	Packed-bed	CO_2	Coconut charcoal	0.67 kW	35 ± 5 ¹
			Steam	Coconut charcoal	1.2 kW	30 ¹
Kodama et al. (2002)	Directly	Fluidized bed	CO_2	Coal		8 ¹
Z'Graggen et al. (2006)	Directly	Vortex-flow	Steam	Petroleum coke	3.3–6.6 kW	4.8–8.6 ²
Z'Graggen et al. (2007)	Directly	Vortex-flow	Steam	Slurry mixture of petroleum coke		0.5–4.7 ²
Kodama et al. (2008)	Directly	Internally circulating fluidized bed	CO_2	Coal coke (particle size 75–710 μm)	0.9 kW	12 ¹
Piatkowski et al. (2009)	Indirectly	Packed-bed	Steam	Industrial sludge		28 ³
				Sewage sludge		18 ³
				Scrap tire powder		17.3 ³
				Fluff		15.9 ³
				South African coal		23.3 ³
				Beech charcoal		29 ³
Melchior et al. (2009)	Indirectly	Entrained-flow	Steam	Beech charcoal		1.53 ⁴
Kodama et al. (2010)	Directly	Fluidized bed	CO_2	Coal coke (particle size 300–500 μm)	1.1 kW	8 ¹
				(Particle size 500–710 μm)		14 ¹
				(Particle size 710–1000 μm)		12 ¹
Gokon et al. (2012)	Directly	Internally circulating fluidized bed	CO_2	Coal coke (particle size 500–710 μm)	3 kW	12 ⁵

Figura 3.21: Comparación de rendimiento entre los diseños de reactores más importantes para la gasificación solar de materias primas carbonáceas. *M. Puig-Arnabat et al. (2013)*(17)

Las fórmulas utilizadas para el cálculo de eficiencia varían experimento a ex-

perimento, siendo utilizadas en los proyectos presentados:

1.

$$\eta_{steam} = \frac{n_{CO} \times \Delta H_1^0 + n_{CO_2} \times \Delta H_2^0}{Q_{solar}} \quad (3.6)$$

$$\eta_{CO_2} = \frac{n_{CO} \times \Delta H_3^0}{Q_{solar}} \quad (3.7)$$

Correspondiendo a gasificación de vapor y CO_2 respectivamente. Donde η_{CO_2} es el caudal de CO_2 en el gas effluente (mol/s). η_{CO} es el caudal de CO en el gas effluente (mol/s) y Q_{solar} es la entrada de energía solar al reactor (kW). Además, cada entalpía hace referencia a una reacción distinta, correspondiendo a cada una de ellas la siguiente ecuación:

$$\Delta H_1^0 : (C + H_2O \rightarrow CO + H_2) (KJ/mol) \quad (3.8)$$

$$\Delta H_2^0 : (C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2) (KJ/mol) \quad (3.9)$$

$$\Delta H_3^0 : (C + CO_2 \rightarrow 2CO) (KJ/mol) \quad (3.10)$$

2.

$$\eta = \frac{X_{petcoke} \times n_{petcoke} \times \Delta H_{petcoke}^0}{Q_{solar}} \quad (3.11)$$

Donde $H_{petcoke}^0$ es la entalpía estándar de la reacción de petcoke por mol de Carbono (kJ/mol). $X_{petcoke}$ es la conversión de petcoke y $n_{petcoke}$ es el flujo molar de petcoke basado en su contenido de carbono (mol/s).

3.

$$\eta = \frac{m_{gas} \times LHV_{gas}}{Q_{solar} + m_{feedstock} \times LHV_{feedstock}} \quad (3.12)$$

4.

$$\eta_t = \frac{X_C \times \sum_x^{species} \int_{473K}^{T_{a,in}} n_x C_{p,x}(T) dT + X_C \times n_C \times \Delta H_R | T_{a,in}}{Q_{solar}} \quad (3.13)$$

Donde n_x es el caudal molar de la especie x (mol/s), X_C es la conversión de carbono, $C_{p,x}$ es la capacidad calorífica de especie x (J/mol K), ΔH_R es la entalpía de reacción (kJ/mol), $T_{a,in}$ es la temperatura del lado interno del absorbedor/cavidad (K).

5.

$$\eta = \frac{n_{CO} \times \Delta H_3^0}{Q_{solar} + Q_{gas}/\eta_{receiver}} \quad (3.14)$$

Donde Q_{gas} es el cambio de entalpía necesario para calentar el gas CO_2 de 298 K a 773 K (kW) y $\eta_{receiver}$ es la eficiencia del receptor para convertir la radiación solar concentrada en calor mediante un receptor volumétrico bajo el paso de CO_2 .

Cada diseño posee elementos críticos que dificultan su investigación en una mayor escala, en el caso de los **reactores directamente irradiados** se trata de mantener limpia la ventana del reactor solar. Por lo tanto, algunos autores consideran esta ventana transparente como un componente crítico y problemático en entornos de gas severo de alta presión y diseños a gran escala.

Cuando se trata de reactores de lecho compacto se aprecia que la gasificación con vapor de coque presentó una composición de gas de producto idéntica a la del carbón activado pero una menor eficiencia de conversión solar (máximo 23% a 19,5 [kW]).

Taylor et al. (1983) (16) compararon el desempeño de un reactor de lecho compacto con un reactor de lecho fluidizado para gasificación de carbón vegetal con CO_2 . El diseño de lecho compacto logró una mayor eficiencia de conversión de energía en comparación con el reactor de lecho fluidizado (40% frente al 10% para el reactor de lecho fluidizado). Este mayor rendimiento se atribuyó a las menores pérdidas de alimentación debido a un mejor aislamiento y al uso del calor sensible transportado por el gas para calentar el lecho de avance.

Flechsenshar y Sasse (1995) (19) gasificaron esquisto bituminoso alemán y carbón en un reactor de lecho fijo irradiado directamente bajo una atmósfera de argón. Los autores observaron que una temperatura de reacción de 1173 K resultó en la descomposición completa de los carbonatos, mientras que solo el 50% de la materia orgánica se descompuso. La adición de agua a la lutita bruta mejoró el rendimiento de H_2 y la cantidad de gas producido. También concluyeron que

las partículas grandes de lutita se descomponen más rápido que las fracciones de grano más pequeñas debido al estallido, lo que ocurre con mayor frecuencia al aumentar el tamaño de las partículas.

Algunos años más tarde, Kodama et al. (2010) (10) desarrollaron y estudiaron un reactor de lecho fluidizado utilizando un sistema de concentración de haz descendente para la gasificación de CO_2 de coque de carbón utilizando un simulador de luz solar visible concentrada

Después de analizar la distribución de temperatura, los autores concluyeron que la irradiación de luz aumentaba la temperatura del lecho de coque solo en la región de la superficie del lecho. Por esta razón, era probable que la zona de reacción se limitara al área de la superficie del lecho fluidizado irradiado. Se consideró necesaria una expansión de la zona de reacción a la profundidad del lecho de coque, mejorando la transferencia de calor, para mejorar el rendimiento de gasificación. Los autores observaron cómo la transferencia de calor aumentaba al aumentar la velocidad del gas pero, al mismo tiempo, también aumentaban las pérdidas de calor.

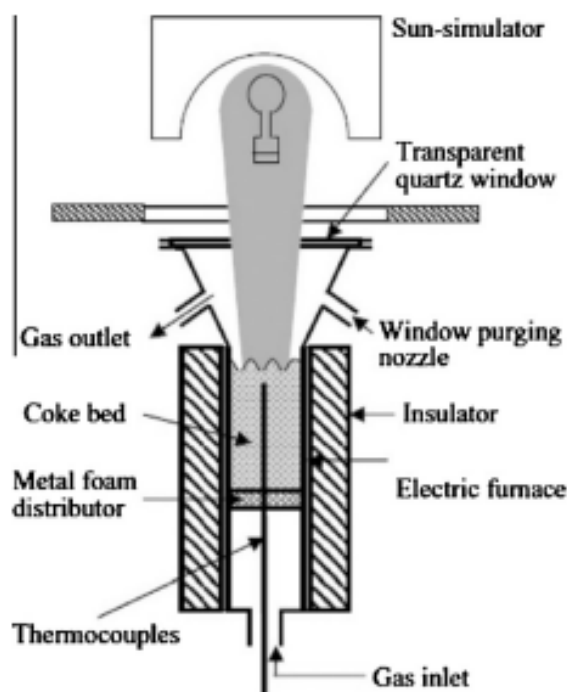


Figura 3.22: Esquema del reactor de lecho fluidizado irradiado directamente combinado con un sistema de concentración solar de haz descendente para la gasificación de CO_2 de coque de carbón. *Kodama et al. (2010)* (10)

Los **reactores irradiados indirectamente** evitan la necesidad de una ventana, aunque eso significa tener una transferencia de calor menos eficiente. La energía solar radiante primero es absorbida por una pared no transparente y luego transferida a las partículas del interior por conducción a través de las paredes del absorbente opaco. Esta transmisión de calor a las partículas sólidas tiene varias limitaciones impuestas principalmente por los materiales absorbentes como: la temperatura máxima de funcionamiento, la inercia a la reacción química, la conductividad térmica, la absorptancia radiativa y la resistencia a los choques térmicos (Piatkowski et al., 2011 (12)). En el caso de reactores de lecho compacto, diversos experimentos permitieron concluir que los diámetros más grandes convierten más material con la misma entrada solar en virtud de menores pérdidas por re-radiación y una mayor porción de calor aplicado entregado al lecho empacado de reacción.

En cuanto a los gasificadores de flujo arrastrado, Lichty et al. (2010) (18), se presenta un prototipo de reactor de flujo arrastrado que consiste en un receptor

de cavidad cilíndrica de 18 cm de diámetro con superficies internas reflectantes especulares que contienen 5 tubos absorbentes. Los resultados de los experimentos de gasificación de biomasa mostraron una conversión de carbono total promedio (sin considerar la producción de CH_4) de 58,4% (62,8% para rastrojo de maíz y 53,9 para sorgo). El análisis mostró que el único factor significativo fue el tipo de biomasa. Inesperadamente, no hubo correlación entre temperatura y conversión.

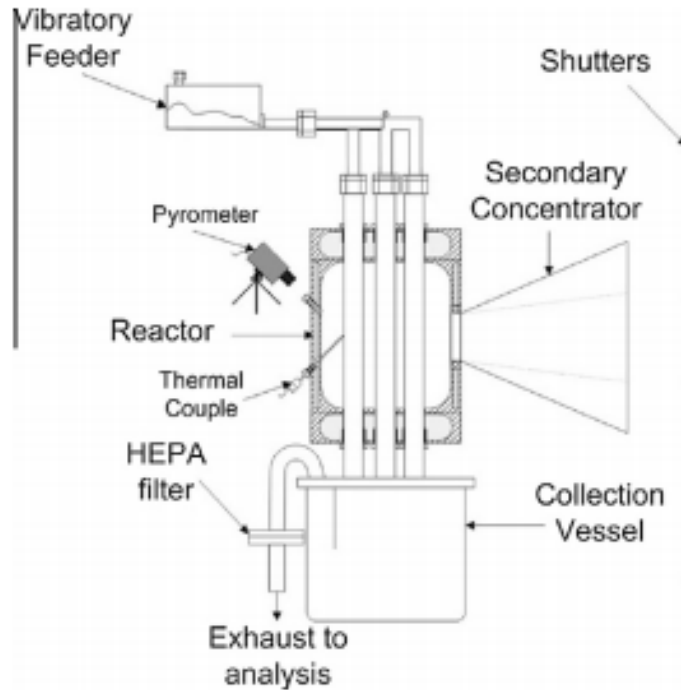


Figura 3.23: Representación esquemática del reactor solar de flujo arrastrado irradiado indirectamente. *Lichty et al. (2010)* (18)

Otro estudio interesante justifica el uso de sales de carbonato fundido como catalizador combinado y medio de transferencia de calor para la gasificación solar (Hathaway et al., 2011) (20). Los autores concluyeron que la sal fundida aumenta la tasa de pirólisis en un 74% y aumenta las tasas de gasificación en más de un orden de magnitud al tiempo que promueve una composición de gas de producto más cercana a las predicciones de equilibrio termodinámico. Además, según los autores, el uso de sales de carbonato fundido presenta varias ventajas como:

- Mejora de la transferencia de calor a la biomasa.

- Catálisis de la reacción que permite temperaturas de operación más bajas.
- Mejor control del reactor porque el aumento en la tasa de gasificación del carbón catalizado permite lograr un funcionamiento en régimen permanente en un período de tiempo más corto.
- Mayor estabilidad a través de transitorios.
- Potencial de almacenar energía para extender la operación

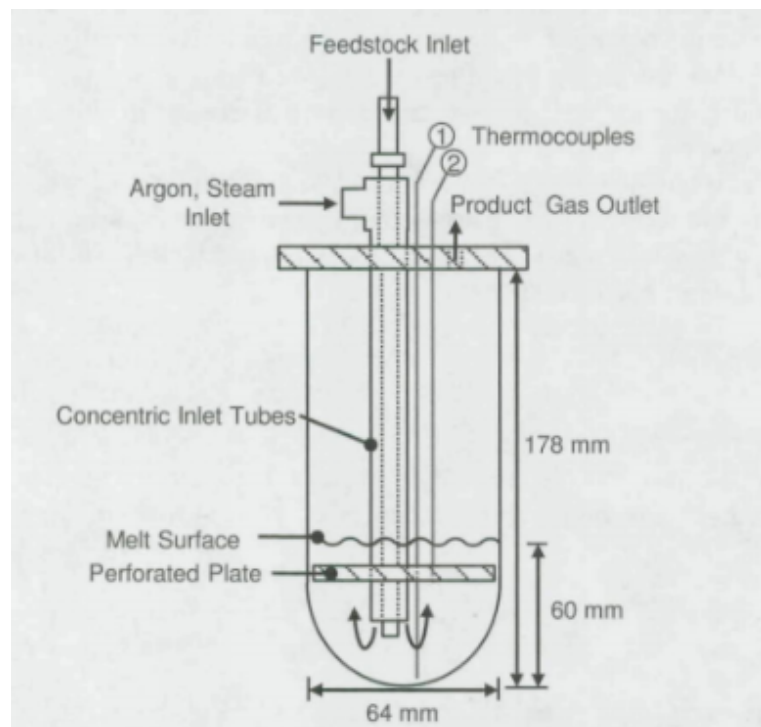


Figura 3.24: Detalle del diagrama de sección transversal del montaje del reactor con uso de sal fundida (*Hathaway et al., 2011*) (20)

3.5 Modelación del estudio experimental de la generación de gas de síntesis a partir de carbón sub-bituminoso y vapor de agua con aporte solar

Para el proyecto de memoria enmarcado en el proyecto Fondap “Solar Energy Research Center No15110019” realizado por R. Urzúa (2016), se tiene como objetivo principal realizar un estudio experimental de la generación de gas de síntesis a partir de carbón sub-bituminoso y vapor de agua con aporte solar. El proceso de gasificación se realizó en un banco de pruebas diseñado e implementado en el Laboratorio de Energías Renovables de la Universidad Técnica Federico Santa María, sede Viña del Mar. (21)

El arreglo es sometido a dos etapas de ensayo que involucran cuatro parámetros regulables que ingresan a un reactor de medios porosos: Contenido volumétrico de carbón, flujo de gas licuado, flujo de aire y flujo de vapor. Se destaca que este último incorpora energía solar en su producción.

Este estudio propone una investigación dividida en dos etapas de ensayo secuenciales:

1. Experimentos con variaciones en el flujo de vapor desde 0 a 8 [L/min], manteniendo fijo el flujo de aire en 8 [L/min] y el contenido de carbón en 75 [mL].
2. Experimentos con la variación del contenido volumétrico de carbón desde 30 a 105 [ml], manteniendo fijo el flujo de aire en 8 [L/min] y el flujo vapor en 1,6 [L/min].

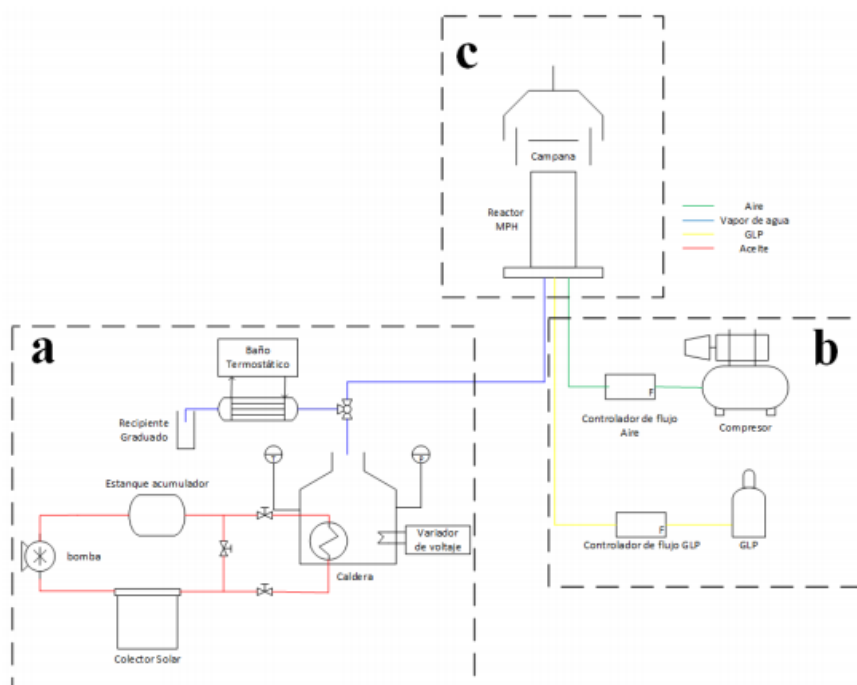


Figura 3.25: Esquema banco de pruebas. Suministro y control de vapor con aporte solar (a), suministro y control de GLP y aire (b), reactor de medios porosos híbrido (c). *Urzúa, R. (2016) (21)*

3.5.1 Suministro y control de vapor con aporte solar

El diseño de esta parte del arreglo se basa en el requerimiento de acoplar tecnologías de captación de energía solar térmica en el proceso de generación de vapor. El flujo de vapor debe ser continuo durante todos los experimentos y tener la facultad de ser regulable. Además, se prevee un consumo máximo de 1000 [L] de vapor (evaporar 618 [mL] de agua) en la realización de los experimentos.

El esquema de esta sección presentado en la figura anterior, considera los siguientes componentes que deben ser dimensionados e ingenierados para ser creados a escala experimental:

- Caldera.
- Variador de voltaje.
- Baño termostático.

- Circuitos de captación/almacenamiento y suministro de energía solar (Colec-tor, bomba, estanque, válvulas, intercambiador de calor)

3.5.2 Estructura del dispositivo

La caldera debe contar con la capacidad de generar y suplir los requerimientos de los distintos flujos de vapor utilizados en los ensayos. Además, será el componente del arreglo que incorpore el aporte proveniente de la energía solar. Dado que la energía solar es un recurso variable, se propone una caldera dual que funcione con energía eléctrica y/o solar. Aun así, para contar con autonomía en días de buena radiación solar se diseña una caldera capaz de soportar 4 [bar] de presión y contener 6 veces más del volumen de agua necesaria para los experimentos. De esta forma, se construye la caldera a base de un recipiente cilíndrico de 6 kilos con un flange en la parte superior, 6 pernos de $(1/2)''$, aislación de fibra de vidrio por la parte exterior, una resistencia eléctrica de 22 [ohm], un intercambiador de calor de forma de serpentín de cañería de cobre de $(3/8)''$ y 5 metros de largo, termómetro, manómetro, válvula de seguridad seteada a 3[bar] y una llave de paso en la salida.

Por limitaciones que se exponen más adelante se establece que en el inicio de cada experimento la caldera debe contar con 6 litros de agua en su interior.

Cabe mencionar que este diseño desprecia las pérdidas por las paredes de la caldera.

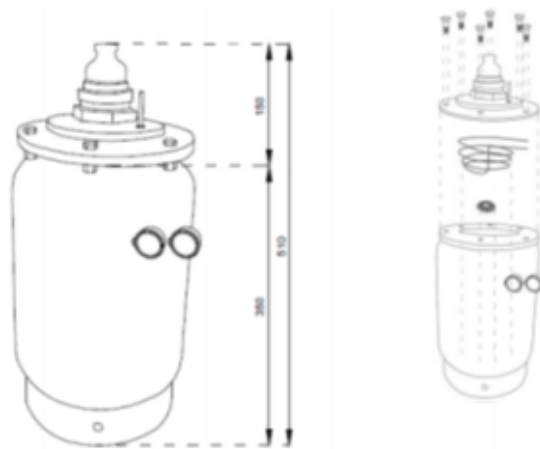


Figura 3.26: Esquema de la caldera dual. *Urzúa, R. (2016)* (21)

3.6 Calibración de la caldera

Con el fin de estudiar de forma empírica los procesos de oxidación y reformado de biogás en medios porosos inertes, se realizaron ensayos de laboratorio para la combustión de mezclas de aire, vapor de agua y biogás sintético de composición 60 %vol gas natural/40 %vol dióxido de carbono, considerando una velocidad de filtración constante de $34,4 \text{ [cm s}^{-1}\text{]}$ equivalente a un flujo total de $7 \text{ [L min}^{-1}\text{]}$. El trabajo experimental se realizó dentro del área de investigación, en dependencias del Laboratorio de Termodinámica perteneciente al Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso-Chile y estuvo a cargo de la estudiante memorista Lorena Espinoza. (22)

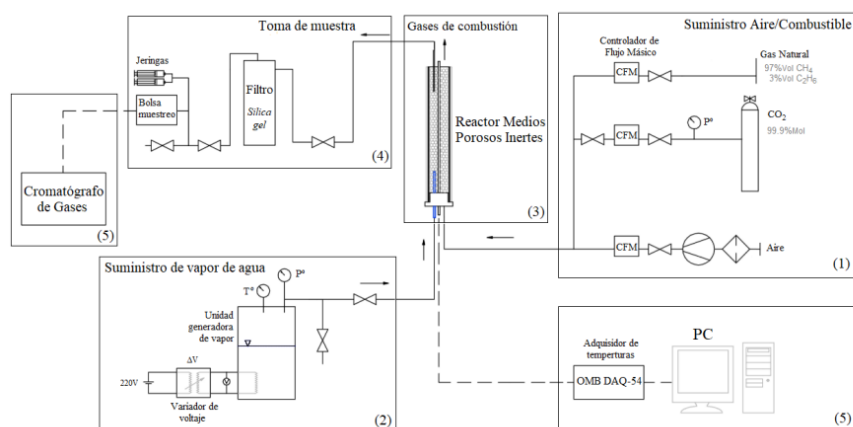


Figura 3.27: Esquema instalación de laboratorio: (1) Zona de pre-mezcla, (2) Zona de vaporización, (3) Reactor de medios porosos inertes, (4) Toma de muestra, y (5) Adquisición de datos. *Espinoza, L. (2018)(22)*

La zona de premezcla comprende el conjunto de equipos y suministro necesario para la preparación de los gases reactivos en cuanto a su cuantificación y mezclado, de forma tal, de lograr caracterizar el conjunto combustible/oxidante que se desea inyectar.

Como zona de vaporización se entiende al conjunto caldera/variador de voltaje que, mediante el control de la potencia suministrada a un par de resistencias eléctricas de 1,5 [kW] cada una, permite generar distintos flujos de vapor de agua en un rango de 1,2 a 58,1 [L/min].

A continuación y en conexión directa tanto con la zona de premezcla como la de vaporización, se encuentra el reactor de medios porosos inertes. Este consiste en un cuerpo cilíndrico de cuarzo de 39 x 2 x 290 [mm] de diámetro interno, espesor y longitud respectivamente con orientación vertical y escape al ambiente. La cavidad interna al cilindro contiene esferas de alúmina (Al_2O_3) de 6 [mm] de diámetro las cuales constituyen la matriz inerte con una porosidad del 40% cuantificada mediante método de volumen desplazado.

Por otro lado, el sistema de toma de muestras se forma por una varilla cerámica, un filtro higroscópico, una bolsa de muestreo acondicionada para tales fines y un

sistema cromatográfico (GC-Clarus 500, PerkinElmer, Inc.) para la identificación y cuantificación final de los compuestos presentes.

Como unidad generadora de vapor, se trabajó en base a un equipo fabricado previamente para el desarrollo experimental de Rodrigo Urzúa [44]. Modificaciones al diseño híbrido original se realizaron para lograr la adaptación a la configuración de laboratorio planteada, permitiendo además ampliar el rango de operación pensando en usos futuros.

La unidad suministra vapor de agua mediante la acción de dos resistencias eléctricas de 1,5 [kW] cada una conectadas en paralelo a un equipo variador de voltaje que, mediante el ajuste del potencial suministrado, permite regular el flujo de vapor producido. Cada resistencia puede operar de forma independiente por medio del accionamiento de un interruptor incorporado. Este último, a su vez se encuentra en serie con un indicador LED para ayudar a la verificación del correcto funcionamiento del sistema.

El diseño se compone de un cuerpo de acero dispuesto de forma horizontal, fabricado a partir de un cilindro de gas licuado de petróleo (GLP) de 5[kg] con un flange dispuesto en un extremo lateral. Tanto el par de resistencias eléctricas como el indicador de temperatura, se disponen por medio de uniones roscada que, además de aportar a consideraciones de seguridad, permiten dar flexibilidad al diseño frente a futuras modificaciones. Para evitar las pérdidas de energía, el equipo cuenta con una capa de aislación exterior de aproximadamente 40 [mm] de espesor compuesta por espuma de poliuretano expandido, además de una cobertura lateral de poliestireno de alta densidad dispuesta sobre la superficie del flange.

Por consideraciones de seguridad y monitoreo, el diseño cuenta con: una válvula de alivio de 3 [barm] de accionamiento automático en caso de ocurrir sobrepresión por acumulación de vapor; un manómetro de 0 a 10 [barm] dispuesto sobre la línea de salida del sistema; y un indicador de la temperatura del fluido interno con un rango de 0 [°C] a 200 [°C]. De esta forma, el equipo considera una capacidad nominal de 6 litros de agua líquida y un intervalo de 1,2 a 58,1 [L min⁻¹] de vapor de agua saturado por medio del uso de sólo una de las resistencias

incorporadas, esto dada la magnitud de los flujos de vapor requeridos por este trabajo.

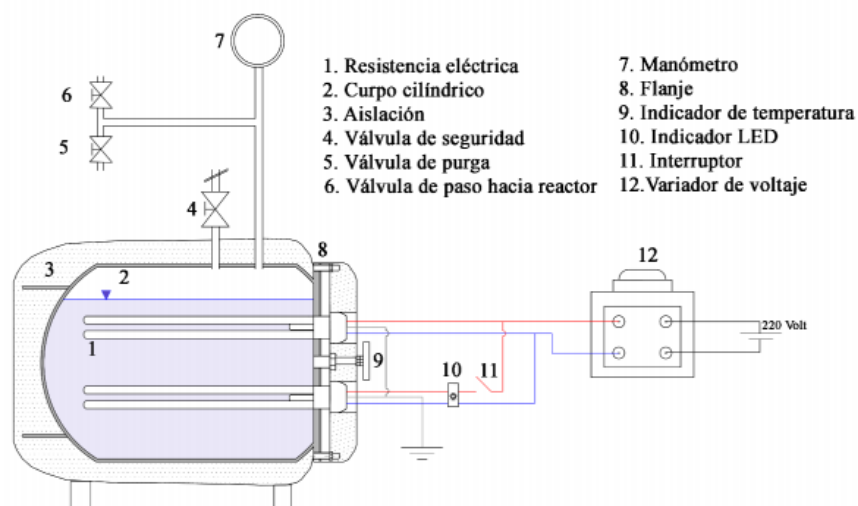


Figura 3.28: Esquema de dispositivo de generación de vapor *Espinoza, L. (2018)* (22)

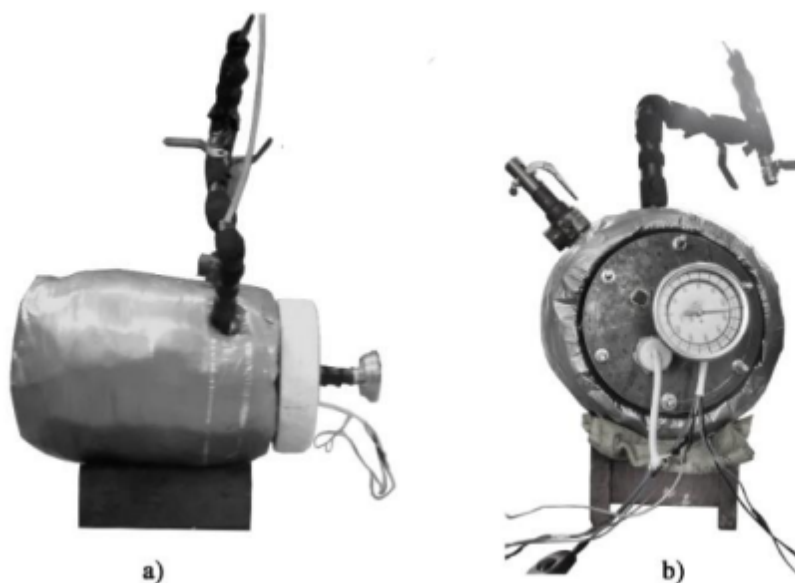


Figura 3.29: Diseño modificado, unidad generadora de vapor: a) Vista lateral, b) Vista frontal. *Espinoza, L. (2018)* (22)

Para la calibración, el control y cuantificación del flujo de vapor se obtiene a partir de una curva de calibrado simple, elaborada en condiciones operacionales de vapor saturado a presión atmosférica. El banco de pruebas se compone por la unidad generadora de vapor acoplada a un intercambiador de calor, con el fin de condensar el vapor de agua producido para su posterior cuantificación. A su vez, el circuito de resistencias eléctricas se conecta a un variador de tensión en paralelo a un voltímetro para establecer distintas condiciones de trabajo a voltaje constante. De esta forma, la cuantificación de flujos consideró dos metodologías en base a diez minutos de operación continua: (a) cuantificación del volumen de vapor de agua condensado, (b) diferencia de masa de la unidad generadora al inicio y término del ensayo. Luego de un análisis de propagación de errores, se determina que la cuantificación por medio de volumen condensado presenta mejores resultados. Por tanto, de un total de 21 ensayos sobre el rango de 60 [V] a 235 [V] resultan nueve puntos finales para el intervalo 70 [V] a 210 [V], obteniendo así una correlación de puntos ajustados a una recta de coeficiente $r^2=0,991[-]$.

$$\dot{V}_{H_2O}(1[bar]) = (0,416\dot{V}oltaje - 31,105[L/min]) \rightarrow r^2 = 0,991$$

Posteriormente, para la cuantificación de flujos de vapor a una presión de trabajo mayor, se obtienen curvas de calibrado a partir de la corrección según balance de energía de los datos obtenidos a presión atmosférica.

$$\dot{V}_{H_2O}(1,5[bar]) = (0,259\dot{V}oltaje - 23,226[L/min]) \rightarrow r^2 = 0,980$$

$$\dot{V}_{H_2O}(2[bar]) = (0,200\dot{V}oltaje - 18,624[L/min]) \rightarrow r^2 = 0,981$$

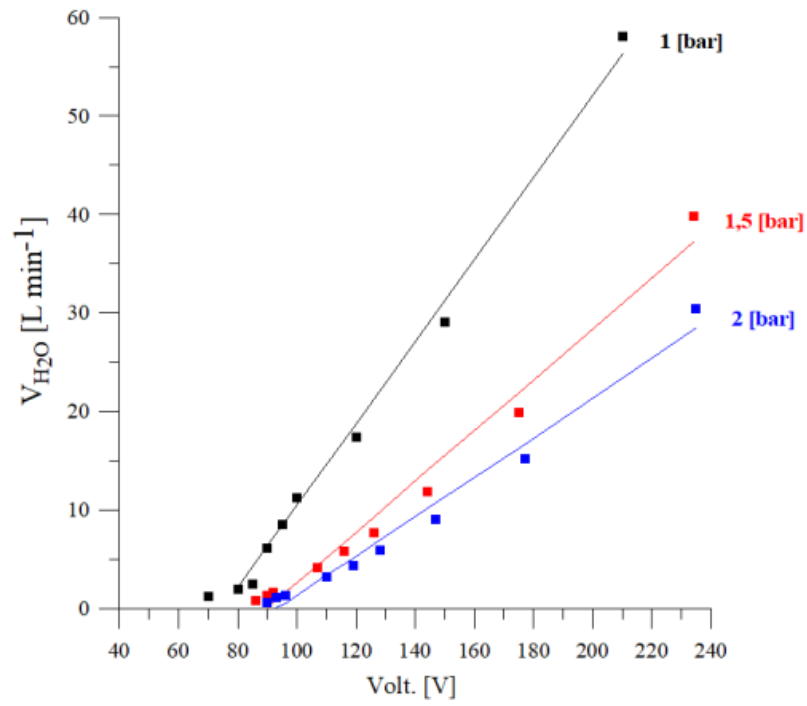


Figura 3.30: Curvas de calibración, unidad generadora de vapor: flujo de vapor de agua según voltaje y presión de saturación. *Espinoza, L. (2018) (22)*

Capítulo 4

Modelación

4.1 Método de Elementos Finitos

COMSOL Multiphysics es un software basado en el Método de Elementos Finitos para la solución de Ecuaciones Diferenciales Parciales. Este método computacional subdivide objetos en elementos muy pequeños pero de un tamaño finito, cada elemento tiene un número finito de grados de libertad. Cada elemento cumple con cierta cantidad de ecuaciones características que definen sus propiedades físicas, condiciones de contorno, entre otras que, al ser resueltas como un todo, permiten la predicción del comportamiento del objeto. (23)

4.2 Balances de masa y energía

El esquema de la situación física de la modelación se presenta a continuación, en donde se define un volumen de control en el contorno del reactor según el esquema:

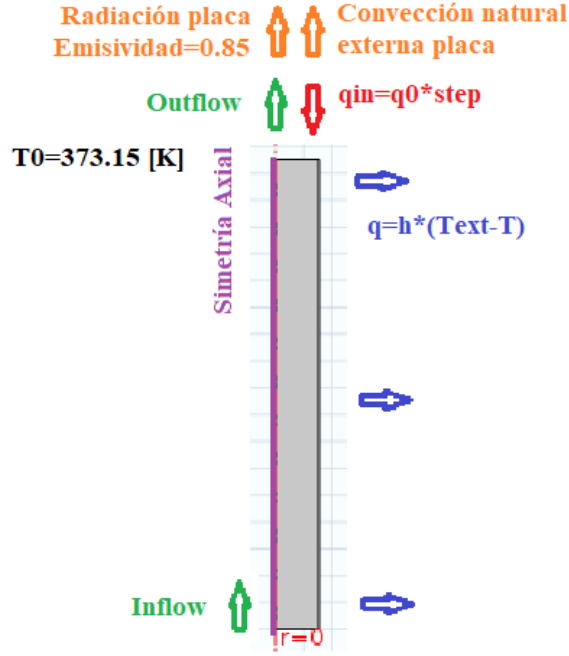


Figura 4.1: Diagrama del reactor.

El balance de masa está dado el Transporte Concentrado de Especies definido según (24):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \omega_i) + \nabla \cdot (\rho \omega_i \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + R_i \quad (4.1)$$

Donde ρ corresponde a la densidad de la mezcla, ω_i a la fracción másica de la especie i , $\mathbf{u}$ a la velocidad media de la masa de la mezcla, $\mathbf{j}_i$ al flujo de masa relativo a la velocidad promedio de la masa de la especie i y R_i a la expresión de tasa de producción o consumo de la especie i .

Esta ecuación se desprende de la ecuación de conservación de la masa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (4.2)$$

En donde se iguala la variación en la densidad del fluido a la tasa de cambio de producción o consumo de la especie i , cuya sumatoria, considerando a todas las especies, debe ser igual a cero, es decir:

$$\sum_{i=1}^Q \omega_i = 1; \sum_{i=1}^Q \mathbf{j}_i = 0; \sum_{i=1}^Q Ri = 0 \quad (4.3)$$

Para el balance de energía del sólido se tiene (24):

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u}_{trans} \cdot \nabla T \right) + \nabla \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{q}_r) = -\alpha T : \frac{\partial S}{\partial t} + \mathbf{Q} \quad (4.4)$$

En que ρ representa la densidad, C_p el calor específico, T la temperatura absoluta, $\mathbf{u}_{trans}$ la velocidad del vector del movimiento de traslación, q el flujo de calor por conducción, q_r el flujo de calor por radiación, α el coeficiente de expansión térmico, S el segundo tensor de tensión de Piola-Kirchhoff y Q las fuentes adicionales de calor. En el caso estudiado, se consideran las transferencias de calor por convección como pérdidas de la pared y la placa emisora, pérdidas por radiación de la placa emisora y como fuente adicional el intercambio de calor entre el sólido y el fluido.

Por mientras, para el balance de energía en el fluido la ecuación es (24):

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T \right) + \nabla \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{q}_r) = -\alpha_p T \left(\frac{\partial p}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla p \right) + \tau : \nabla \mathbf{u} + \mathbf{Q} \quad (4.5)$$

Donde, u es el vector de velocidad, p la presión, τ el tensor de tensión viscoso y α_p el coeficiente de expansión térmico dado por:

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (4.6)$$

En este caso, como fuentes adicionales de calor, se considera el intercambio de calor entre el sólido y el fluido y el calor generado por las reacciones químicas entre las especies.

Estas ecuaciones, a su vez, se desprenden de la ecuación de conservación lineal de momentum dada por:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot \sigma + \mathbf{F}_v \quad (4.7)$$

Donde $\mathbf{F}_v$ representa las fuerzas viscosas presentes en el fluido. En el caso del sólido estas son iguales a cero.

4.3 Transferencia de calor

Los métodos de transferencia de calor incorporados en el modelo surgen a partir de la conducción entre el fluido, convección con el medio externo, contacto directo entre fluido-sólido, calor producido por las reacciones, flujo entrante de calor por medio del fluido y flujo entrante de calor por medio de la placa emisora. Además, para efectos del caso de estudio, se incorporan las pérdidas de calor por radiación y convección de la placa emisora.

Al tratarse de un modelo basado en el Método de Elementos Finitos, se asume que cada partícula posee una temperatura uniforme, es decir, no existe un gradiente de temperatura ni difusividad térmica dentro de cada elemento.

4.3.1 Convección

La ecuación que define la transferencia de calor entre un sólido y un fluido está dada por:

$$\dot{Q}_{conv} = h \cdot A \cdot (T_s - T_\infty) \quad (4.8)$$

Donde h es el coeficiente de convección, dependiente de las características del fluido, A representa la superficie sólido-fluido en contacto, T_s la temperatura del sólido y T_∞ la temperatura del fluido en una zona lejana al sólido.

En el modelo a utilizar, se utilizan tres coeficientes de convección que definen la transferencia de calor entre sólido-pared, pared-fluido y fluido-sólido, expresados respectivamente como:

$$h_{ws} = 2.12 \cdot \frac{\lambda_s}{D_p} \quad (4.9)$$

$$h_{wf} = Nu_{wf} \cdot \frac{\lambda_f}{D_p} \quad (4.10)$$

$$h_{fs} = Nu \cdot \frac{\lambda f}{D_p} \quad (4.11)$$

Donde h_{ws} representa al coeficiente de convección entre el sólido y la pared, expresión dada por Dixon y Cresswell (1979)(27), la conductividad térmica del sólido (alúmina) está dada por Bubnovich y Toledo (2006) (36), siendo $\lambda_s = -0.21844539 + 0.00174653 \cdot T_s + 8.2266 \times 10^{-8} \cdot T_s^2 [W/(mK)]$ y D_p el diámetro de las partículas de alúmina. h_{wf} es el coeficiente de convección entre la pared y el fluido que se desprende de la ecuación del número de Nusselt en la pared según Hayes y Kolaczowski (1997):

$$Nu_{wf} = \frac{h_{wf} D_p}{k_f} \quad (4.12)$$

El cual, a su vez, es entregado por Yagi y Wakao (1959)(?):

$$Nu_{wf} = 0.6 \cdot Pr^{1/3} Re_b^{0.5} \quad (4.13)$$

λf el coeficiente de la conductividad térmica del fluido, es decir, del metano. h_{fs} es el coeficiente de convección entre el fluido y el sólido y Nu el número de Nusselt dado por:

$$Nu = 2 + 1.1 \cdot Pr^{1/3} \cdot Re_b^{0.6} \quad (4.14)$$

Coeficientes globales de transferencia de calor

De acuerdo al trabajo de Gómez (2018), los coeficientes globales de calor se consideran según la figura:

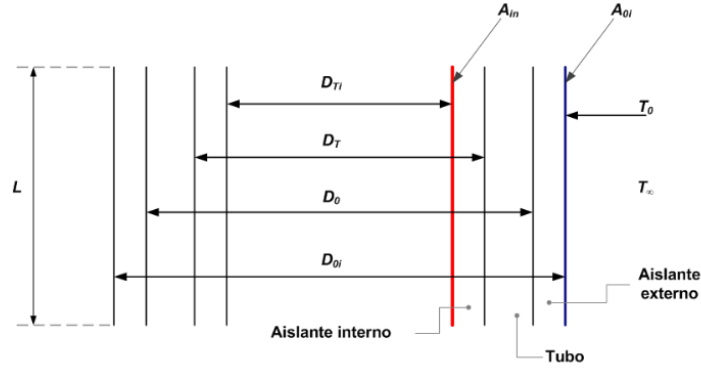


Figura 4.2: Diagrama de dimensiones del reactor. *J. Gómez, 2018* (25)

Donde D_{TI} es el diámetro interno del reactor D_T es el diámetro interno del tubo metálico, D_O es el diámetro externo del tubo metálico, D_{OI} es el diámetro del reactor que tiene contacto con el medio externo, A_{in} es el área de la superficie interna del reactor en contacto con el lecho, A_{oi} el área de superficie del reactor en contacto con el medio externo, T_O es la temperatura entre la aislación y el medio externo, T_∞ es la temperatura del medio externo y L el largo del reactor.

Según el desarrollo de Welty et al. (2008), el coeficiente global de transferencia de calor se define como:

$$\frac{1}{U_{in}} = A_{in} \sum R \quad (4.15)$$

en el cual:

$$\sum R = \frac{1}{A_{in} h_{in}} + \frac{\ln(D_t/D_{Ti})}{2\pi k_i L} + \frac{\ln(D_O/D_T)}{2\pi k_W L} + \frac{\ln(D_{oi}/D_o)}{2\pi k_i L} + \frac{1}{A_{oi} h_o} \quad (4.16)$$

Posteriormente, es posible obtener la definición:

$$\frac{1}{U_{in}} = \frac{1}{h_{in}} + \frac{D_{Ti}}{2k_i} + \frac{D_{Ti}}{2k_i} \ln\left(\frac{D_T}{D_{Ti}}\right) + \frac{D_{Ti}}{2k_W} \ln\left(\frac{D_O}{D_T}\right) + \frac{D_{Ti}}{2k_i} \ln\left(\frac{D_{oi}}{D_o}\right) + \frac{D_{Ti}}{D_{oi}} \frac{1}{h_o} \quad (4.17)$$

Entendiendo que existen diferencias entre las fases fluido y sólido es que se definen dos coeficientes de transferencia de calor:

Tabla 4.1: Coeficientes de transferencia de calor. (25)

Fase	h_{in}	U_{in}
Fluido	h_{wf}	U_f
Sólido	h_{ws}	U_s

$$\frac{1}{U_f} = \frac{1}{h_{wf}} + \frac{D_{Ti}}{2k_i} \ln \left(\frac{D_T}{D_{Ti}} \right) + \frac{D_{Ti}}{2k_i} \ln \left(\frac{D_{oi}}{D_o} \right) + \frac{D_{Ti}}{D_{oi}} \frac{1}{h_o} \quad (4.18)$$

$$\frac{1}{U_s} = \frac{1}{h_{ws}} + \frac{D_{Ti}}{2k_i} \ln \left(\frac{D_T}{D_{Ti}} \right) + \frac{D_{Ti}}{2k_i} \ln \left(\frac{D_{oi}}{D_o} \right) + \frac{D_{Ti}}{D_{oi}} \frac{1}{h_o} \quad (4.19)$$

4.3.2 Conducción

Las interfaces de transferencia de calor utilizan la ley de conducción de calor de Fourier, que establece que el flujo de calor conductor q , es proporcional al gradiente de temperatura:

$$q_i = -k \frac{\delta T}{\delta x_i} \quad (4.20)$$

Donde k es la conductividad térmica del medio poroso, la cual se define por Bubnovich y Toledo (2006)(36) como:

$$\lambda_{eff} = (1 - \varepsilon) \cdot \lambda_s + \frac{32 \cdot \sigma \cdot d_P \cdot \varepsilon \cdot T_s^3}{9 \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (4.21)$$

Donde ε es la porosidad, λ_s la conductividad térmica del sólido, σ la constante de Stefan-Boltzmann, d_P el diámetro de la partícula y T_s la temperatura del sólido.

Además, se incorpora un coeficiente de intercambio de calor entre las fases gas-sólido definido por Mathis y Ellzey (2003)(28) como:

$$a = \frac{6 \cdot \lambda_s \cdot (1 - \varepsilon)}{d_P^2} \left[2.0 + 1.1 \cdot Pr^{1/3} \cdot \left(\frac{\varepsilon \cdot \rho_g \cdot u_g \cdot d_P}{\mu_g} \right)^{0.6} \right] \quad (4.22)$$

Cabe mencionar, que para efectos del modelo llevado a cabo, este factor fue multiplicado por 0.05.

4.3.3 Radiación

El flujo de calor interno neto de la radiación de la superficie al ambiente es:

$$-n \cdot q = d_s \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_{amb}^4 - T^4) \quad (4.23)$$

Donde ε es la emisividad de la superficie, σ es la constante de Stefan-Boltzmann y T_{amb} es la temperatura ambiente.

La emisividad de superficie predeterminada ε (un número adimensional entre 0 y 1) se toma del material. Una emisividad de 0 significa que la superficie no emite radiación en absoluto y una emisividad de 1 significa que es un cuerpo negro perfecto. En el caso del modelo a estudiar, se considera una emisividad de 0.85

4.4 Ecuaciones para la gasificación solar de carbón mediante vapor o CO_2

4.4.1 Reacción de Arrhenius

En una reacción química se define la velocidad de reacción o la tasa de variación de concentración de los reactivos como(11):

$$v = k [A]^n \quad (4.24)$$

Donde k es la constante de velocidad de reacción, $[A]$ es la concentración del reactivo y n el orden de la reacción. En este caso, la concentración ni el orden de la reacción dependen de la temperatura, por lo tanto, si la velocidad de la reacción depende de la temperatura se da a entender que la constante k es función de esta. Es en la ecuación de Arrhenius en la que se define la dependencia de k (11):

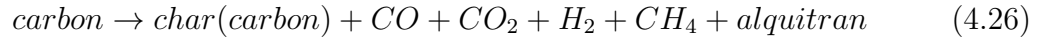
$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.25)$$

Donde k_0 representa el factor de frecuencia o pre-exponencial, E_a la energía de activación de la reacción, R la constante de gas ideal y T a la temperatura.

4.4.2 Gasificación de carbón

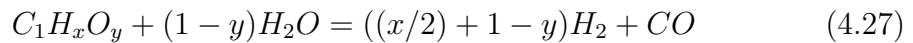
La gasificación de carbón mediante vapor o CO_2 es un proceso altamente endotérmico, siendo muy dependiente de la energía y la temperatura suministrada. Usualmente, la energía requerida para la gasificación de carbón es suministrada por la combustión parcial de carbón con oxígeno, pero, se liberan grandes cantidades de CO_2 y el combustible, en este caso carbón, no es transformado en su totalidad en los productos esperados. Las altas temperaturas generadas por la radiación solar concentrada pueden suministrar calor al proceso de gasificación de carbón.

Inicialmente, el proceso químico de la gasificación se divide en dos pasos: pirólisis y gasificación de carbón. El proceso de pirólisis puede ser representado de la siguiente manera:



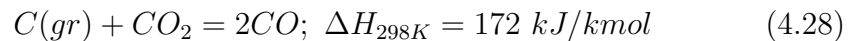
Este proceso es ligeramente endotérmico y la energía requerida es relativamente pequeña. La energía solicitada es utilizada en calentar el carbón a temperaturas de pirólisis. Este proceso es completo cuando el carbón alcanza temperaturas de 1200 K.

La ecuación química que engloba la reacción de la gasificación puede ser simplificada en:

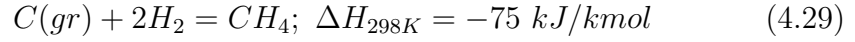


En donde x e y son los ratios molares H/C y O/C, respectivamente. Si bien la ecuación anterior contiene propiamente al proceso químico global, es necesario considerar a un grupo esencial de reacciones intermedias que, para lograr una gasificación exitosa, deben ser consideradas (12).

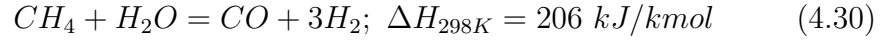
- **Boudouard:**



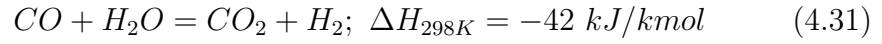
- **Cracking-Hidrogasificación de metano:**



- **Reformación de metano:**



- **Water gas shift:**



En donde todas son altamente dependientes de la temperatura y presión. Mediante simulación, se graficó el equilibrio de la composición del sistema $C_1H_xO_y + (1-y)H_2O$ a 1 bar de presión en función de las temperaturas de interés. La siguiente figura muestra los resultados de carbón de antracita. Las especies con una fracción molar menor a 0.00001 fueron omitidas.

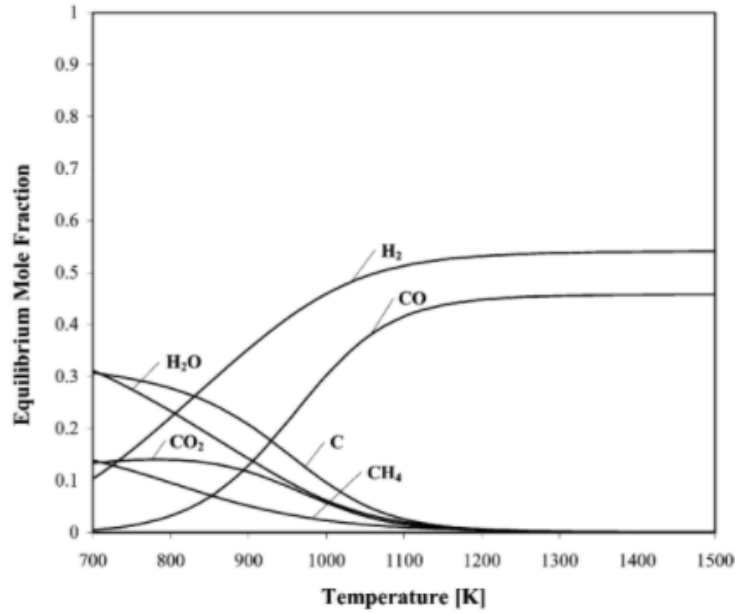


Figura 4.3: Variación de el equilibrio de la fracción molar de acuerdo a la Temperatura. *N. Piatkowski, 2010* (10)

Bajo los 700 K, las especies C(gr), CH₄, CO₂, H₂O son termodinámicamente estables. Por otra parte, las reacciones previamente expuestas ocurren entre los 800 y 1100 K. Cuando la gasificación se completa, aproximadamente a los 1200 K, el sistema consiste en una fase gaseosa que contiene hidrógeno molecular y monóxido de carbono en un ratio molar igual a $(x/2 + 1-y)$, este ratio caracteriza la calidad del gas de síntesis producido. Este gas de síntesis posee una calidad notablemente mayor a cuando el calor suministrado a la reacción es proveniente de una combustión de carbón, además, del beneficio añadido al evitar contaminantes de especies no deseadas.

4.5 Ecuaciones de Brinkman

Al interior del reactor, existe un medio poroso a través del cual se desplace un flujo, la descripción de este fenómeno considera un enfoque de modelo continuo para representar este flujo que se encuentra en fase gaseosa y newtoniana. Para realizar esta definición se necesita una ecuación de continuidad (25) que iguale el aumento de masa dentro del volumen unitario de medio poroso a la densidad de flujo másico neto dentro de este volumen, esta ecuación está dada de forma general por:

$$\frac{\partial \varphi \rho_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}) = 0 \quad (4.32)$$

Donde φ es la porosidad del lecho, ρ_f la densidad del fluido y $\mathbf{u}$ el vector de velocidad superficial.

La segunda ecuación necesaria para la descripción del fenómeno es la ecuación de momentum. Para efectos del modelo, la sección porosa se modelará utilizando la ecuación de Brinkman (Jodeiri et al., 2012):

$$\frac{\rho_f}{\varphi} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[-p \mathbf{I} + \frac{1}{\varphi} \left\{ \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right\} \right] - \frac{\mu}{K} \mathbf{u} \quad (4.33)$$

Donde p es la presión y K la permeabilidad. El lado izquierdo de la ecuación denota la fuerza inercial por unidad de volumen y, por su parte, el lado derecho a las fuerzas que actúan sobre el fluido por unidad de volumen. El primer

término del lado derecho representa la fuerza causada por el gradiente de presión, el segundo término a la fuerza viscosa y el último es la resistencia bulto Darcy (Kaviany, 1991).

4.6 Caso de estudio

A continuación, se mostrarán las especificaciones de los casos estudiados, los parámetros que los rigen, condiciones de borde y condiciones iniciales como también los supuestos que se realizan para alcanzar resultados coherentes con la data presentada en el trabajo de G. Ruiz(35). Además, se contrastará la temperatura de reacción con trabajos realizados anteriormente, con lo cual se pretende validar el modelo y además analizar el impacto que tienen algunos parámetros incorporados en la simulación.

En el presente trabajo, se estudia la gasificación solar de carbón utilizando vapor de agua como agente gasificante en un medio poroso inerte provocado por la presencia de esferas de alúmina de 5 mm de diámetro. El reactor a analizar posee 350 mm de alto, un diámetro interior de 62 mm y uno exterior de 74 mm en cuyo borde superior se encuentra una placa encargada de proporcionar el calor suministrado por el colector solar, ubicado en la parte superior del reactor.

Las propiedades física de la alúmina están dadas por (36):

- Densidad: 3987 kg/m^3
- Calor específico:

$$C_{ps} = 29,567 + 2,61177 \cdot T_s - 0,00171 \cdot (T_s)^2 + 3,382 \cdot 10^{-7} \cdot (T_s)^3 [J/kgK] \quad (4.34)$$

- Conductividad térmica:

$$\lambda_s = 0,21844539 + 0,00174653 \cdot T_s + 8,2266 \cdot 10^{-8} \cdot (T_s)^2 [W/mK] \quad (4.35)$$

Se espera que este tipo de colector entregue entre 1.000 y 10.000 kW/m^2 . Sin embargo, para efectos de estudio, se considera un rango que va entre los 100 y 300

kW/m^2 dado que ahí es donde se alcanzan las temperaturas de trabajo deseadas para la activación de las reacciones químicas a considerar (entre 1000 y 1500 K).

Las simulaciones se realizan en el software COMSOL Multiphysics 5.2, en el cual se incorpora transferencia de calor en fluidos, transferencia de calor en sólidos, transporte concentrado de especies y ecuaciones de Brinkman asociadas a medios porosos en la base de un modelo 2D-axisimétrico y transiente.

Tabla 4.2: Resumen de los parámetros del caso estudio

Parámetros	Valor
Diámetro de partícula [mm]	5
Temperatura inicial [K]	373.15
Tiempo de simulación [s]	6000
Diámetro interior del reactor [mm]	62
Largo del reactor [mm]	350

Los supuestos considerados en todas las reacciones son:

- No existe gradiente de temperatura al interior de las esferas de alúmina, es decir, su distribución de temperatura es uniforme.
- Existen pérdidas de calor por convección en las paredes del reactor, lo que afecta también al fluido en su interior.

4.6.1 Condiciones iniciales y de borde

Las condiciones iniciales y de borde de la simulación están dadas por:

Tabla 4.3: Condiciones iniciales para el reactor.

Parámetro	Valor
Presion de salida	1 [bar]
Temperatura de ingreso de los gases	373.15 [K]
Temperatura exterior	298.15 [K]
Flujo de entrada	10 [L/min]
Velocidad de filtración	0.138 [m^3/s]
Fracción másica de ingreso de H_2O	0.5 [-]
Fracción másica de ingreso de CH_4	0.5 [-]

4.6.2 Mallado

El Método de Elementos finitos considera la división del reactor en un número finito de elementos dado por la fineza de la malla utilizada. En el caso estudiado se trabaja con una malla *Fina* en todo el dominio y una *Más fina* en el contorno del manto y de la placa superior, tal como se puede apreciar en la figura:

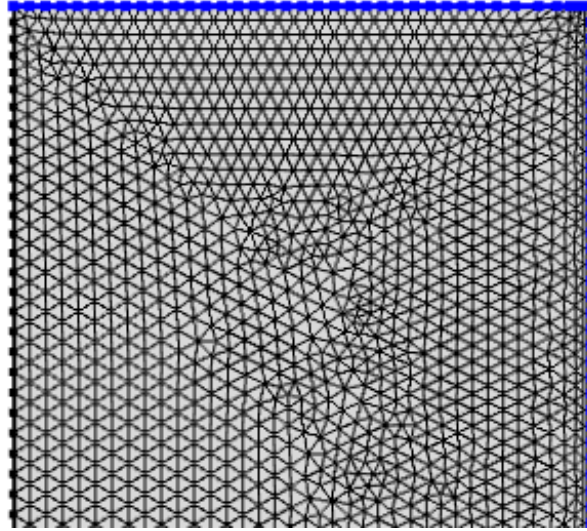


Figura 4.4: Mallado del dominio para el caso estudiado

La malla completa consiste en 28156 elementos de dominio y 796 elementos de contorno.

4.6.3 Pérdidas de calor de la placa emisora

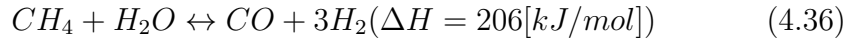
Los mecanismos de transferencia de calor hacia el exterior considerados para la placa emisora son:

- **Convección:** Se considera convección natural externa hacia el ambiente cuya presión es de 1 [atm] y 298.15[K] de temperatura.
- **Radiación:** Se incorpora radiación de superficie difusa a un ambiente con temperatura 298.15[K]. Además, la emisividad de la placa corresponde a 0.85 [-].

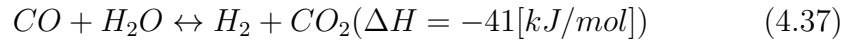
4.7 Ecuaciones químicas

Para este modelo, en que el ingreso de reactantes está formado por una mezcla de metano y agua, en ausencia de aire, se considera que las reacciones químicas del proceso de gasificación quedan representadas por:

- **Reformado de metano:**



- **Water Gas Shift:**



Ambas ecuaciones son reversibles, es decir, se pueden desencadenar en ambas direcciones dependiendo de la presencia de los elementos y su respectiva energía de activación.

El Reformado de Metano con vapor de agua o Steam Methane Reforming (SMR) es un proceso en el cual se lleva el metano a altas temperaturas, utilizando un proceso en el que se calienta metano a partir de gas natural, con vapor de agua, generalmente con un catalizador, para producir una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno que se utiliza en síntesis orgánica y como combustible. En energía, SMR es el proceso más utilizado para la generación de hidrógeno. Sus parámetros cinéticos según Dobrego (2008) (37) corresponden a:

Tabla 4.4: Parámetros cinéticos del Reformado de Metano (37)

Parámetro	Valor
Factor de frecuencia directa	2.5E+20 [$m^3/(mol \cdot s)$]
Energía de activación cinética directa	59000 [K]

Cabe mencionar que el valor de la energía de activación fue multiplicado por 1.2 para aumentar el rango de operación de la simulación.

Por su parte, el Water Gas Shift es una reacción con importantes aplicaciones industriales, dado que es una forma menos costosa y más eficiente para la producción de hidrógeno pues, hasta antes del siglo XX, los métodos existentes

eran altamente contaminantes y costosos.

Se considera una reacción moderadamente exotérmica (38) cuya entalpía de reacción está indicada más arriba. Sus parámetros cinéticos están dados por el trabajo de Graven y Long (1953) (39):

Tabla 4.5: Parámetros cinéticos del Water Gas Shift. (39)

Parámetro		Valor
Factor de frecuencia directa		1.58E+11
Factor de frecuencia inversa		3.0042E+09
Energía de activación cinética directa	67,3 [kcal/mol]	281.580 [J/mol]
Energía de activación cinética inversa	57 [kcal/mol]	238.488 [J/mol]

4.8 Validación del modelo

A fin de validar las simulaciones a realizar, es que se realiza la comparación de los perfiles de temperatura con el trabajo realizado por G. Ruiz, (2018) (35). En el primer caso, que es el de interés para efectos del presente trabajo, se estudia la gasificación solar de carbón utilizando vapor de agua como agente gasificante, con adición de partículas de alúmina en el lecho en un reactor experimental de 70 mm de diámetro y 160 mm de alto en funcionamiento batch, es decir, donde la cantidad total de materia prima se introduce al sistema al comienzo del proceso, obteniéndose la cantidad total de producto transcurrido un determinado tiempo. El caso base asume que ingresan 750 [W] de potencia al reactor que, al dividirlo por el área transversal del reactor de diámetro 70 [mm], puede ser traducido como 195 [kW/m^2].

Las propiedades tanto del carbón como la alúmina utilizada se muestran en la Tabla 4.6 todas ellas constantes, los parámetros del reactor en funcionamiento batch se presentan en la Tabla 4.8.

Tabla 4.6: Propiedades de los materiales utilizados en las simulaciones.

Propiedad	Carbón	Alúmina
Conductividad térmica [W/mK]	0,238	25
Calor específico[J/kg K]	1260	900
Emisividad [-]	0,8	0,45
Densidad [kg/m ³]	1370	3961
Módulo de Young [GPa]	150	350
Poisson [-]	0,2	0,26

Tabla 4.7: Parámetros del caso de estudio batch.

Parámetros	Valor
Diámetro de partícula [mm]	10
Temperatura inicial [K]	300
Tiempo de la simulación [min]	60
Diámetro del reactor [mm]	70
Altura del reactor [mm]	160

Esta simulación, a su vez, fue comparada con un caso experimental diseñado para este propósito, el cual corresponde a un reactor de acero cuyo interior se compone con esferas de alúmina de 8 [mm] de diámetro. El reactor es calentado en su parte inferior por un quemador de medio poroso de 4 kW de potencia. Sus dimensiones son de 70 [mm] de diámetro y 223 [mm] de alto. Además, posee capas de aislamiento de lana de 13 [mm] para disminuir las pérdidas de calor, sumado a la envoltura de la pared exterior que posee una capa adicional de aislamiento de 40 [mm] de lana mineral y una cinta de lana de vidrio. La parte superior del reactor también está aislada.

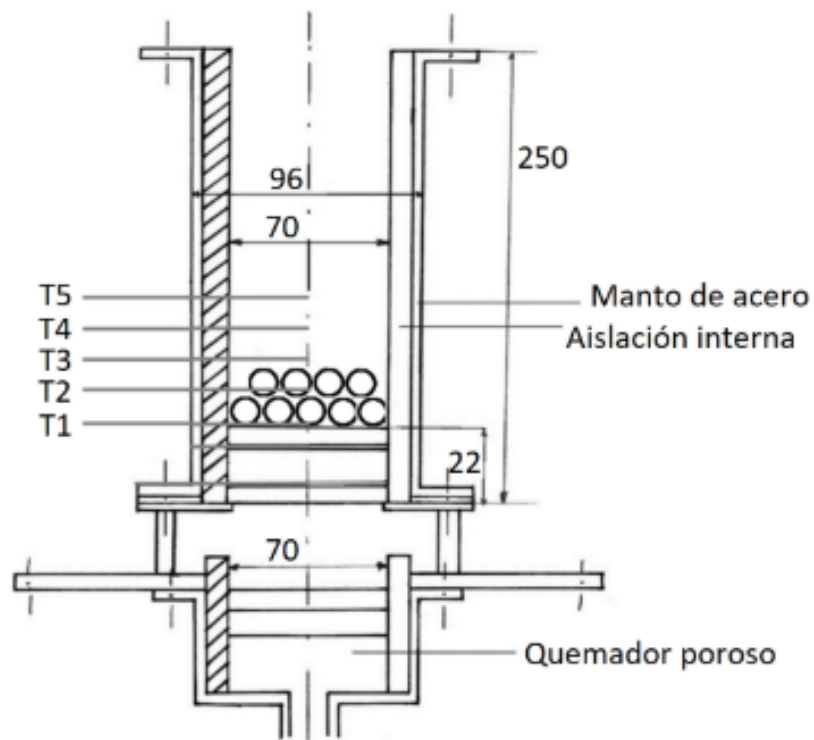


Figura 4.5: Diseño experimental.(35)

Con el propósito de conocer la distribución de temperaturas a lo largo del reactor, se ubican cinco termopares en el centro del reactor a 20 [mm] de distancia entre cada una, partiendo por la base. Las mediciones se presentan a continuación:

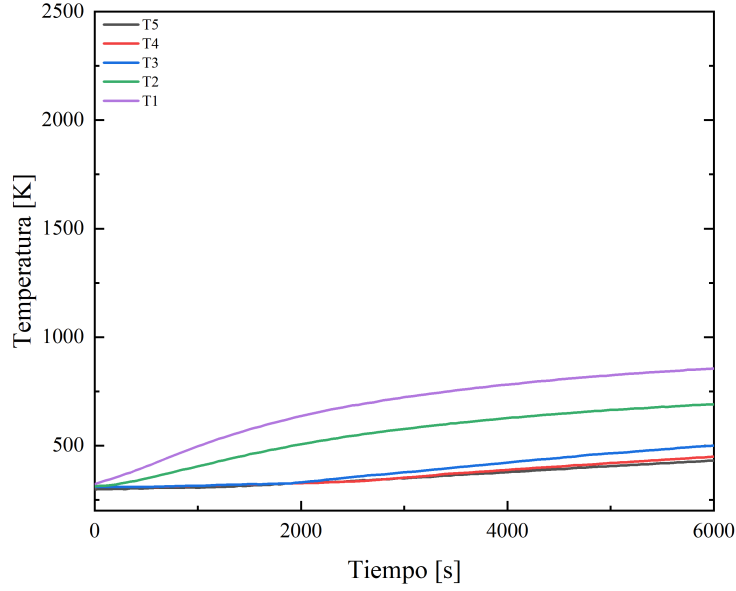


Figura 4.6: Comportamiento de las temperaturas en función del tiempo para los 5 termopares.(35)

Por su parte, para la simulación, se consideran pérdidas por resistencia térmica en la pared, las que son calculadas como:

$$Q_{perdidas,i} = \frac{(T_i - T_\infty)}{R_{termica,i}} \quad (4.38)$$

Donde T_i representa la temperatura de la partícula i , T_∞ la temperatura ambiente, correspondiente a 300 [K] y $R_{termica,i}$ es:

$$R_{termica,i} = \frac{\ln[r_2/r_i]}{2\pi k(L/N)} \quad (4.39)$$

Siendo r_2 es el radio exterior del cilindro, r_1 el radio interior, k la conductividad térmica del material, L el largo del reactor y N número de partículas en contacto con la pared.

El contraste de los resultados obtenidos experimentalmente con la simulación realizada por G. Ruiz, queda resumida en:

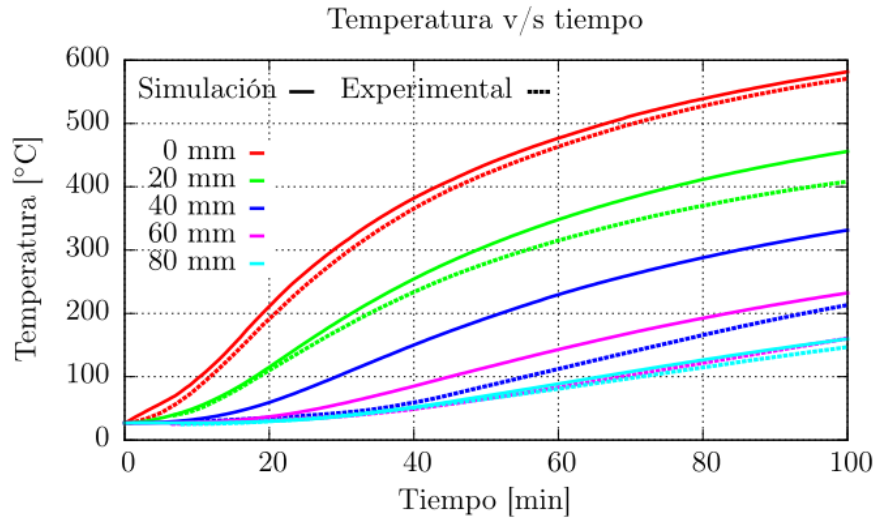


Figura 4.7: Comparación del modelo con resultados experimentales.(35)

Una vez comprendida la validez del modelo de G. Ruiz, es posible contrastar con los resultados obtenidos del propio caso de estudio descrito anteriormente. Para efectos de comparación, es que se adecúan las dimensiones del reactor del caso de estudio a las indicadas en la Tabla . Además, se considera un ingreso de calor igual a $195 [kW/m^2]$ y la ubicación de los termopares tal como se señalaba en el caso de G. Ruiz, obteniendo el siguiente perfil térmico:

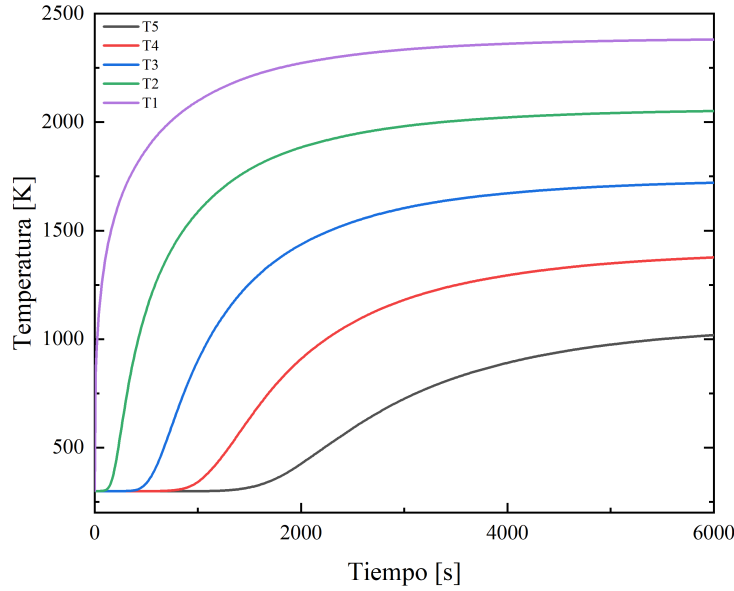


Figura 4.8: Comportamiento de las temperaturas en función del tiempo para los 5 termopares.

En este modelo, es posible observar que se alcanza una temperatura mucho más alta en comparación al trabajo de G.Ruiz. Sin embargo, esto se explica a partir de las diferencias en las pérdidas de calor por el manto del reactor y al flujo de partículas al interior del reactor. En el caso de estudio, el ingreso de partículas se contrapone al flujo de ingreso de calor, por lo que existe una mayor concentración de temperatura en el extremo superior, donde está ubicada la placa emisora, a diferencia del caso comparativo en donde se trabaja por lotes, es decir, no existe un flujo de entrada ni salida de partículas por lo que el reactor logra una mejor distribución de la temperatura y, por tanto, existe también una mayor pérdida de calor por el manto.

4.8.1 Energía por unidad de masa

Otra forma de comparar los modelos, es mediante la cuantificación de la energía transferida hacia el reactor por unidad de masa, esta se obtiene multiplicando a

la temperatura por el calor específico del sólido evaluado para cada punto i . El calor específico del sólido está dado por la ecuación:

$$Cp_s(i) = 29.567 + 2.61177 \cdot T(i) - 0.00171 \cdot T(i)^2 + (3.382 \cdot 0.0000001) \cdot T(i)^3 \quad (4.40)$$

Obteniendo la curva:

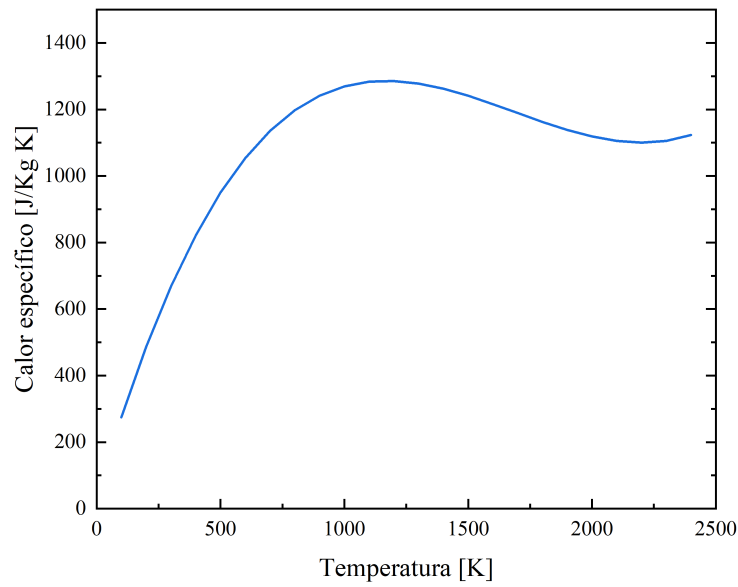


Figura 4.9: Comportamiento del calor específico para distintas temperaturas

Al multiplicarse por la temperatura, tanto para el modelo de G.Ruiz como para el caso estudiado, se obtiene la siguiente gráfica:

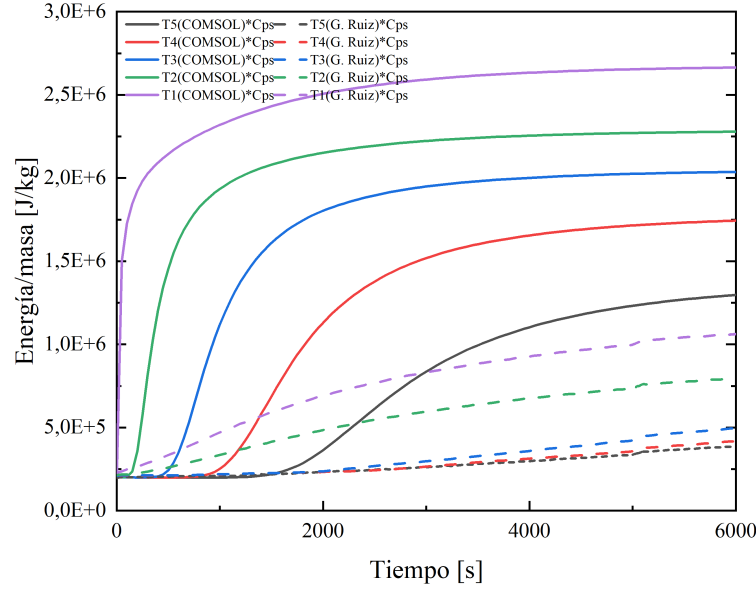


Figura 4.10: Energía por unidad de masa para caso de estudio y caso comparativo.

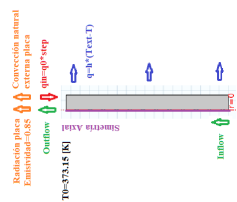
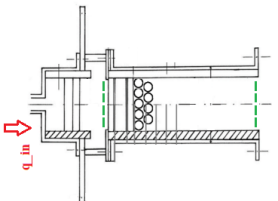
Si bien existen diferencias en la magnitud y forma de las curvas obtenidas para cada caso, ambas tienen un perfil creciente en el tiempo y decreciente a medida que la medición se aleja de la placa emisora, es decir, en todos los casos se cumple que T_i es menor que T_{i-1} .

La curva obtenida en el caso de estudio debe su forma a la curva del calor específico para el sólido representada anteriormente, además, cabe mencionar que existe un mayor error experimental de este valor para altas temperatura de trabajo como son las alcanzadas en el modelo.

Por otro lado, las temperaturas obtenidas en el caso de estudio no contemplan el calor de las reacciones lo que podría traducirse en un mejor resultado experimental ya que, al ser reacciones endotérmicas, debiesen generar una disminución de la temperatura.

4.9 Comparativa

A modo resumen entre las diferencias de ambos modelos, se presenta la siguiente tabla:

Caso	Estudio (COMSOL)	Comparación (G.Ruiz)
Diseño reactor Método de resolución Medio poroso Diámetro de partícula Tiempo de simulación Diámetro interior del reactor Largo del reactor Mecanismos de transferencia de calor Funcionamiento Pérdidas de calor por el manto Transporte concentrado de especies Supuestos	 Método de Elementos Finitos (FEM) Alúmina 5 [mm] 6000 [s] 62 [mm] 350 [mm] Conducción - Convección - Radiación Flujo continuo Sí Sí T uniforme dentro de las esferas de alúmina Pérdidas de calor por convección en las paredes	 Método de Elementos Discretos (DEM) Alúmina 6 [mm] 6400 [s] 70 [mm] 160 [mm] Conducción - Radiación Batch o lote No No Partículas con temperatura uniforme No se considera convección Las paredes son adiabáticas Vapor siempre disponible para las reacciones químicas T vapor de agua igual a la del material de reacción No considera energía para elevar T del vapor

Capítulo 5

Análisis y resultados

En el presente capítulo, se muestran los resultados obtenidos para cada caso, comenzando por la simulación sin la consideración de pérdidas por radiación ni convección para un ingreso de calor de 160 y 190 $[kW/m^2]$. Luego, se incorporan, por separado, las pérdidas por radiación y convección y, finalmente, incluyendo ambas, se cuantifican las pérdidas de calor.

Además, se muestra el caso en el que se incorpora el transporte concentrado de especies y las fracciones másicas de cada componente, luego, se compara con el caso en el que sólo opera el reformado de metano.

5.1 Sin transporte concentrado de especies

En esta sección se analizan sólo las temperaturas alcanzadas por el gas y el sólido y, en función de ellas, la transferencia de calor al interior del reactor.

5.1.1 Sin pérdidas de calor de la placa emisora

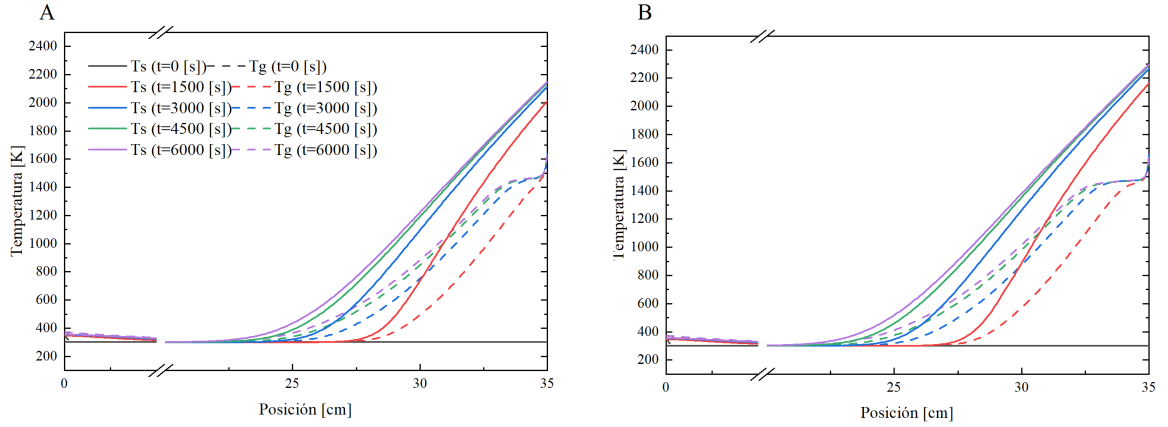


Figura 5.1:

(A) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de $160 \text{ [kW/m}^2\text{]}$

(B) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de $190 \text{ [kW/m}^2\text{]}$

Se aprecia la disminución de la pendiente de la temperatura del gas en la zona cercana a la placa emisora, esto se debe a que la malla ocupada no es lo suficientemente fina en esa zona. Sin embargo, una malla más fina implica un mayor tiempo de cálculo y el valor máximo de la temperatura alcanzada no varía gracias a las condiciones de borde del problema por lo que se opera de acuerdo a un maldado que permita apreciar el comportamiento de las temperaturas cuyo tiempo de cálculo no supere los 20 [min].

La temperatura del sólido alcanza los 2150.2 [K] y 2298.5 [K] para caso respectivamente, lo que se encuentra muy cerca de la temperatura de fusión de la alúmina (2345.2 [K]). Sin embargo, al tratarse del caso que no considera pérdidas de calor para la placa emisora, situación que en la experimentación no sucede de tal forma, es que no representa una situación de la cual preocuparse.

Para efectos de comprobación, se incluyen las gráficas de fracción másica de metano e hidrógeno, demostrando que no existe transporte concentrado de especies:

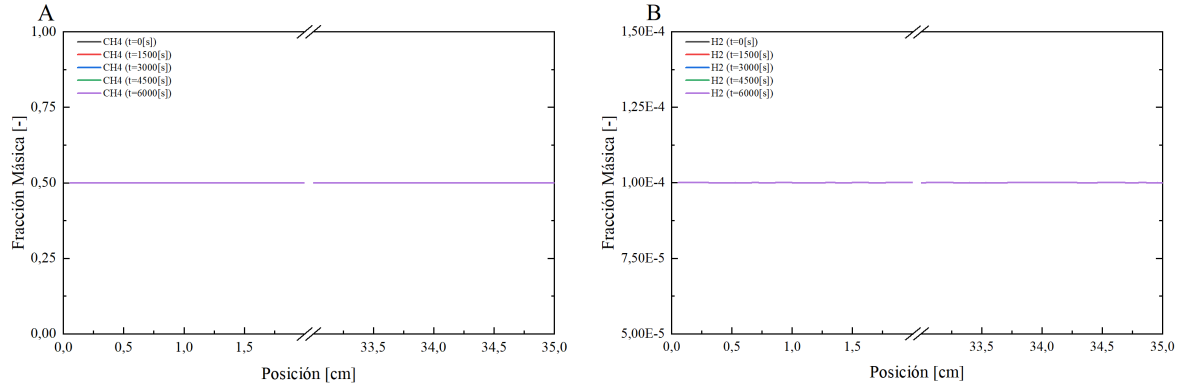


Figura 5.2:(A) Fracción másica de metano.(B) Fracción másica de hidrógeno.

5.1.2 Pérdidas de calor por convección

En este caso, se incorporan pérdidas de calor por convección natural según los parámetros indicados en el capítulo 4. Las curvas obtenidas son:

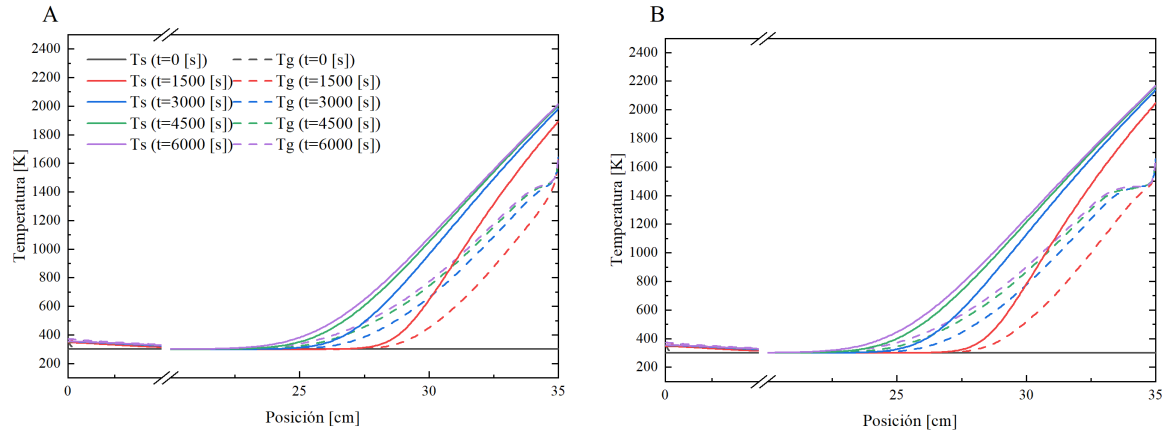


Figura 5.3:

(A) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de $160 [kW/m^2]$

(B) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de $190 [kW/m^2]$

Al tomar el valor máximo de cada parámetro, es decir, el alcanzado a los 6000 [s] y en la zona más cercana a la placa emisora, es posible realizar la comparación con el caso que no considera pérdidas de calor para cuantificar cuánto disminuye la temperatura del gas y la del sólido. Esta diferencia es presentada porcentualmente

en la presente tabla. Además, se considera la diferencia horizontal, es decir, la existente para el mismo caso pero considerando distintos ingresos de calor:

Tabla 5.1: Comparativa de temperatura de gas y sólido para el caso en el que se incorpora pérdidas de calor por convección.

Parámetro (t=6000[s])	q0=160 [kW/m ²]	Dif. con caso base	q0=190 [kW/m ²]	Dif. con caso base	Dif. 160- 190 [kW/m ²]
Tg máx [K]	1643.28	-0.02%	1655.38	-0.01%	0.74%
Ts máx [K]	2012.88	-6.39%	2168.50	-5.66%	7.73%

5.1.3 Pérdidas de calor por radiación

Este caso considera pérdidas de calor por radiación en una superficie difusa de acuerdo a los parámetros indicados en el capítulo 4. Las curvas obtenidas son:

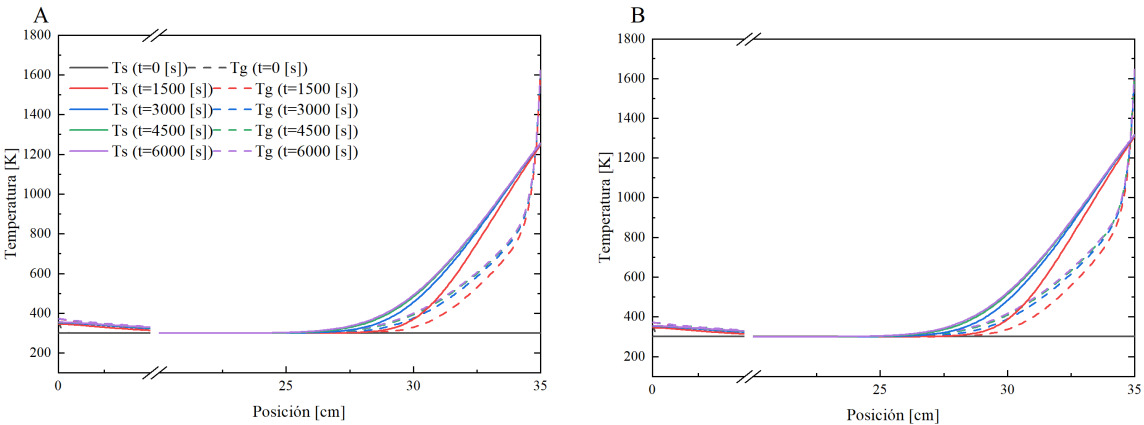


Figura 5.4:

- (A) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de 160 [kW/m²]
- (B) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de 190 [kW/m²]

Se realiza la misma comparación porcentual que en el caso anterior, tomando también por caso base el que no incorpora pérdidas ni por convección ni radiación, dando por resultado:

Tabla 5.2: Comparativa de temperatura del gas y el sólido para el caso en el que se incorpora pérdidas de calor por radiación.

Parámetro (t=6000[s])	q0=160 [kW/m ²]	Dif. con caso base	q0=190 [kW/m ²]	Dif. con caso base	Dif. 160- 190 [kW/m ²]
Tg máx [K]	1624.08	-1.18%	1646.72	-0.53%	1.39%
Ts máx [K]	1257.37	-41.52%	1317.85	-42.66%	4.81%

En este caso, al igual que en el anterior, existe una mayor disminución en la temperatura del sólido que en el gas. Sin embargo, esta disminución es bastante superior, alcanzando temperaturas inferiores a las del gas. Además, cabe notar la variación en el perfil de temperatura obtenido, indicando que al incorporar la radiación predominan otros parámetros en la transferencia de calor.

5.1.4 Pérdidas de calor por radiación y convección

El último caso a estudiar, considera las pérdidas de calor por convección y radiación, obteniendo las siguientes curvas:

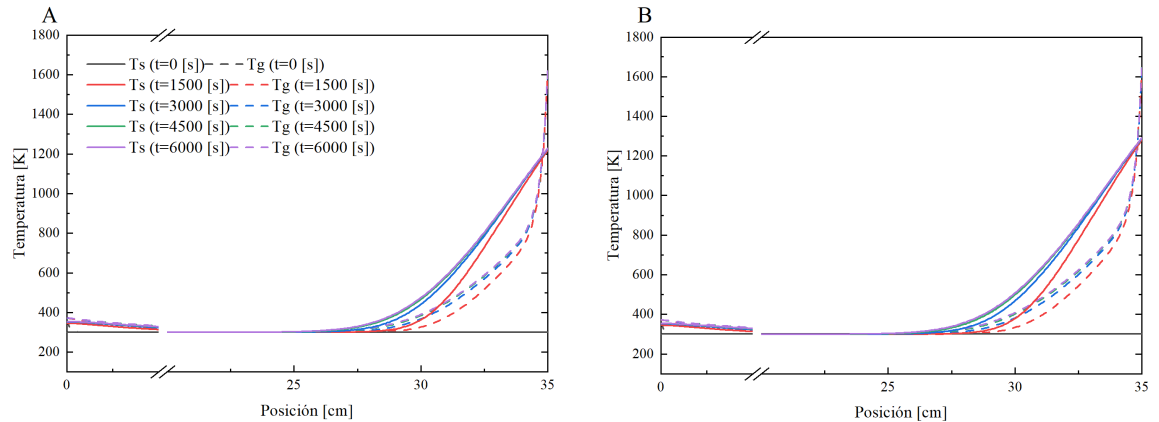


Figura 5.5:

- (A) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de 160 [kW/m²]
- (B) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de 190 [kW/m²]

La misma comparación es hecha, tomando como base el caso sin pérdidas ni por convección ni radiación, resultando:

Tabla 5.3: Comparativa de temperatura del gas y sólido para el caso en el que se incorpora pérdidas de calor por radiación y convección

Parámetro (t=6000[s])	q0=160 [kW/m²]	Dif. con caso base	q0=190 [kW/m²]	Dif. con caso base	Dif. 160- 190 [kW/m²]
Tg máx [K]	1622.44	-1.28%	1645.87	-0.58%	1.44%
Ts máx [K]	1228.64	-42.86%	1290.94	-43.84%	5.07%

Los resultados obtenidos para este caso se asemejan bastante a los resultados correspondientes al caso que sólo incluye pérdidas de calor por radiación, de forma que es posible asegurar que este mecanismo tiene una mayor influencia sobre el modelo que las pérdidas de calor por convección.

En este caso, que es el que mayor similitud debiese tener con la experimentación real, la temperatura del sólido alcanza los 1228.6 [K] y 1290.9 [K] respectivamente, lo que se encuentra muy por debajo de la temperatura de fusión de la alúmina (2345.2 [K]) por lo que no debiesen existir problemas a la hora de trabajar con estas magnitudes de ingreso de potencia.

5.1.5 Conductividad térmica efectiva del medio poroso

Para analizar por qué la temperatura del sólido suele ser mayor a la del gas a pesar de ser un proceso endotérmico, vale revisar las variables que dominan la transferencia de calor, particularmente, la conductividad térmica efectiva del medio poroso (λ_{eff}) eq. 4.21 pues es la encargada de la conducción en el sólido en donde se tiene:

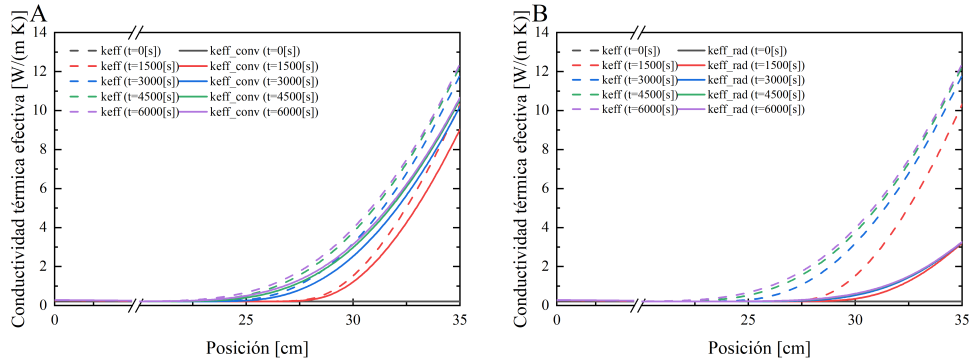


Figura 5.6: (A) Conductividad térmica efectiva del caso base comparado con el caso que incorpora pérdidas de calor por convección. (B) Conductividad térmica efectiva del caso base comparado con el caso que incorpora pérdidas de calor por radiación.

La temperatura del sólido varía de acuerdo a la magnitud de λ_{eff} mientras que la temperatura del gas está dada por parámetros que se desarrollan a partir de la incorporación del transporte concentrado de especies a la modelación por lo que, en los cuatro casos en los que no se incorpora, su variación es casi despreciable.

5.2 Con transporte concentrado de especies

El incluir el transporte concentrado de especies quiere decir que se incorporan al cálculo los resultados de las reacciones ocurrientes al interior del reactor, incluyendo la convección y difusión de las 5 especies que participan de la cinética química. Además se consideran las pérdidas de calor por convección y radiación de la placa emisora.

Para poder incluir el transporte concentrado de especies a la interfaz física, fue necesario hacer algunas modificaciones a las condiciones iniciales del reactor, asemejando estas al trabajo realizado por J. Gómez (25):

Tabla 5.4: Condiciones iniciales y de borde para el reactor en el caso que incluye transporte concentrado de especies.

Parámetro	Valor
Presión de salida	2 [bar]
Flujo de entrada	0.3 [L/min]

Al utilizar un reactor de largo 35 [cm], existe una zona de pre-calentamiento en donde, producto del aumento de presión de 1 a 2 [bar], el agua se convertiría de estado gaseoso a líquido dado que la temperatura de ingreso de los gases se mantiene a 373.15 [K]. Es por esto que se opta por simular con un reactor de menor largo -igual a 5 [cm]- para que el agua que ingrese aumente su temperatura rápidamente y así se mantenga en estado gaseoso.

De todas formas, existe data de experimentos anteriores en donde se rocía el lecho compacto directamente con agua en estado líquido con el propósito de generar vapor y, de esta forma, se puede prescindir de un sistema auxiliar de generación de vapor tal como señala W. Taylor (1983) (16).

Los resultados de la incorporación del transporte concentrado de especies con las modificaciones correspondientes a las condiciones de presión de salida y flujo de entrada dan por resultado:

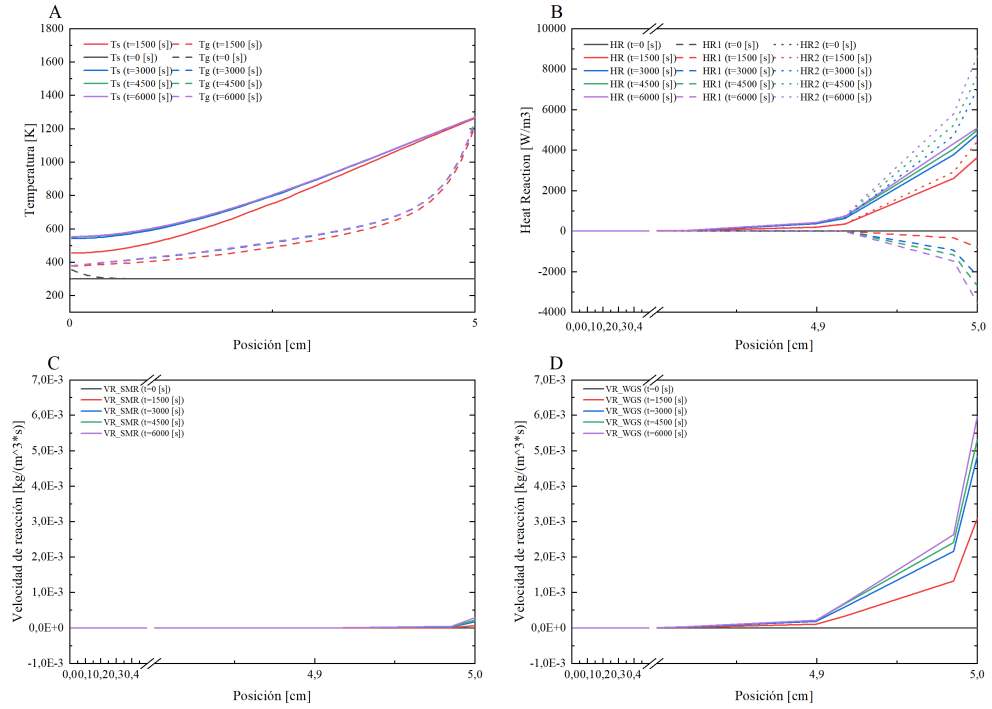


Figura 5.7: (A) Temperatura del gas y el sólido para un ingreso de $190 \text{ [kW/m}^2\text{]}$
 (B) Calor de la reacción para un ingreso de $190 \text{ [kW/m}^2\text{]}$
 (C) Velocidad de reacción para el Reformado de Metano
 (D) Velocidad de reacción para el Water Gas Shift

Si bien se incorporan condiciones iniciales distintas a los casos que no consideran transporte concentrado de especies, el perfil térmico del gas y del sólido se asemejan bastante en su forma y también en la temperatura máxima alcanzada por el sólido mientras que la temperatura del gas es inferior cuando se compara con el caso que posee el mismo ingreso de potencia pero que no incorpora transporte concentrado de especies, evidenciando que la temperatura del gas depende parámetros que se desarrollan a partir de la ejecución de esta variable.

Para validar los resultados de este modelo, se puede contrastar la temperatura en donde ocurre la reacción con la de trabajos realizados anteriormente. En el caso del Reformado de Metano, la reacción se activa para una temperatura entre

1100 y 1200 [K], lo que se encuentra dentro del rango de trabajo presentado en el trabajo de K. Dobrego et al. (2008) (37). Para el Water Gas Shift, la reacción ocurre entre los 1000 y 1200 [K] mientras que, en el trabajo de M. Graven y F.Long (1953)(39), esta ocurre entre los 1073 y 1373 [K].

El calor de reacción total posee un valor positivo, indicando que existe predominancia de una reacción que se desarrolla de forma exotérmica por sobre la que se lleva a cabo de manera endotérmica, correspondiendo al Water Gas Shift y al Reformado de Metano respectivamente, lo que puede ser comprobado comparando las magnitudes de sus respectivas velocidades de reacción. Además, es posible analizar las constantes cinéticas directas e inversas:

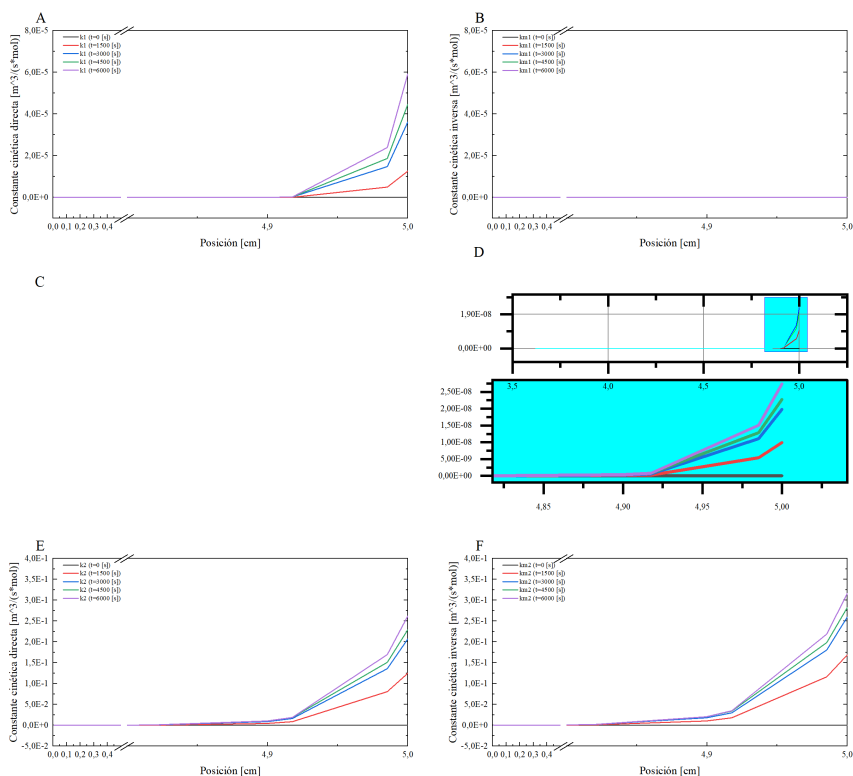


Figura 5.8: (A) Constante cinética directa del Reformado de Metano
 (B) Constante cinética inversa del Reformado de Metano
 (D) Vista zoom de la constante cinética inversa del Reformado de Metano
 (E) Constante cinética directa del Water Gas Shift
 (F) Constante cinética inversa del Water Gas Shift

Realizando una comparación de los órdenes de magnitud entre una reacción y otra, se comprueba la predominancia del Water Gas Shift por sobre el Reformado de Metano. Luego, se desprende también que el Reformado de Metano se lleva mayormente a cabo de forma directa mientras que el Water Gas Shift se desarrolla cuantitativamente de forma muy similar en ambas direcciones, indicando que se está trabajando cerca del punto de equilibrio para las respectivas condiciones de presión y temperatura.

Realizado el análisis de las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción, es posible obtener también la variación de las especies existentes al interior del reactor, mostrada a continuación:

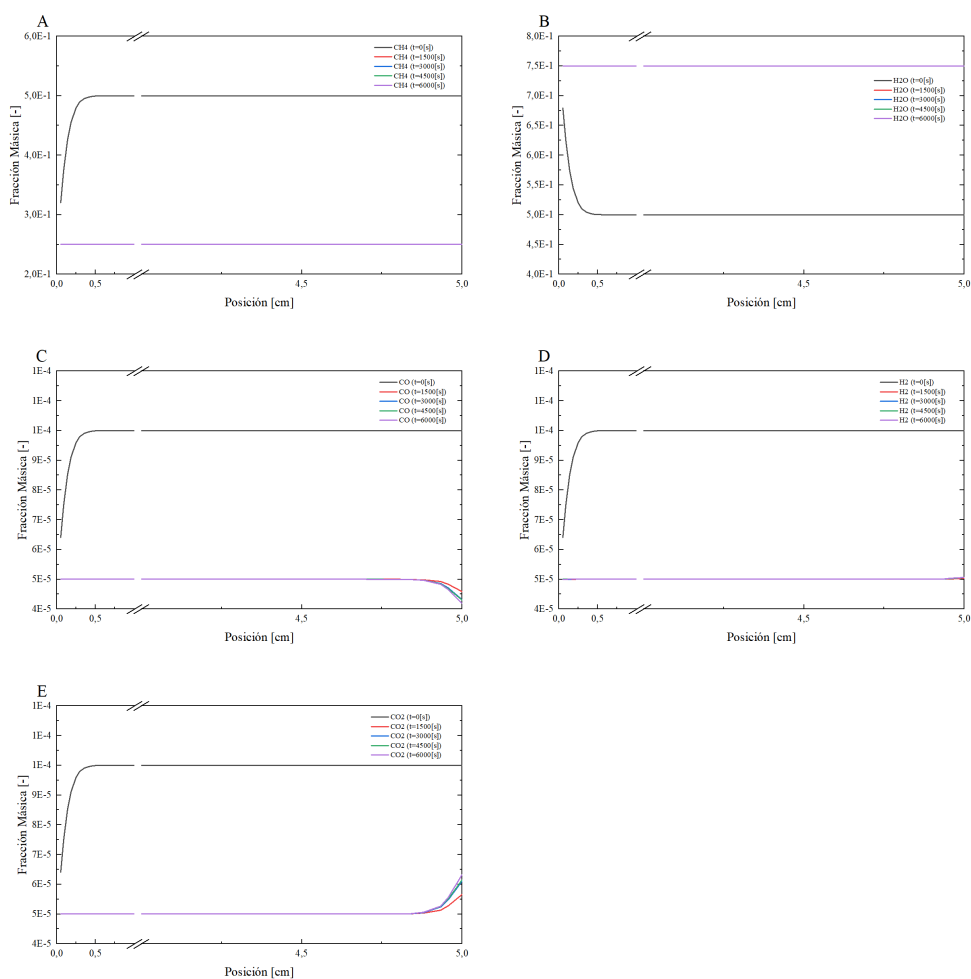


Figura 5.9: (A) Fracción másica de metano
(B) Fracción másica de vapor de agua
(C) Fracción másica de monóxido de carbono
(D) Fracción másica de hidrógeno
(E) Fracción másica de dióxido de carbono

De las gráficas destacan el consumo de CO y la producción de H_2 junto con CO_2 , reafirmando la predominancia del Water Gas Shift en cuanto a la generación de productos mientras que el perfil plano de H_2O podría ser explicado gracias al principio de Le Chatelier que señala que cuando un sistema en equilibrio es perturbado, el sistema evoluciona para contrarrestar dicha perturbación llegando a un nuevo estado de equilibrio, lo que explicaría el valor similar entre la constante cinética directa e inversa para el Water Gas Shift. El perfil plano observado para el CH_4 puede deberse a que, como se mencionó anteriormente, el Water Gas Shift posee un orden de magnitud 5 veces mayor en su velocidad de reacción que el Reformado de Metano por lo que el consumo de esta especie es prácticamente despreciable. Cabe mencionar que si el desarrollo experimental llegase a mostrar un resultado distinto, podría significar que es necesario considerar un conjunto mayor de ecuaciones químicas tales como la reacción de Boudouard y el Cracking de Metano.

5.2.1 Reformado de Metano

Con el propósito de estudiar mejor la reacción que consume las especies ingresadas al reactor como lo son el metano y el vapor de agua, es que se analiza su funcionamiento por separado en la reacción de Reformado de Metano, utilizando las mismas condiciones iniciales y de borde que en el caso anterior. Sin embargo, no es hasta un ingreso de calor de $300 [kW/m^2]$ que es posible observar producción de Hidrógeno, por lo que se escoge como modelo a representar junto con el valor máximo de ingreso de calor en donde es posible encontrar resultados siendo de $500 [kW/m^2]$. Los resultados se presentan en:

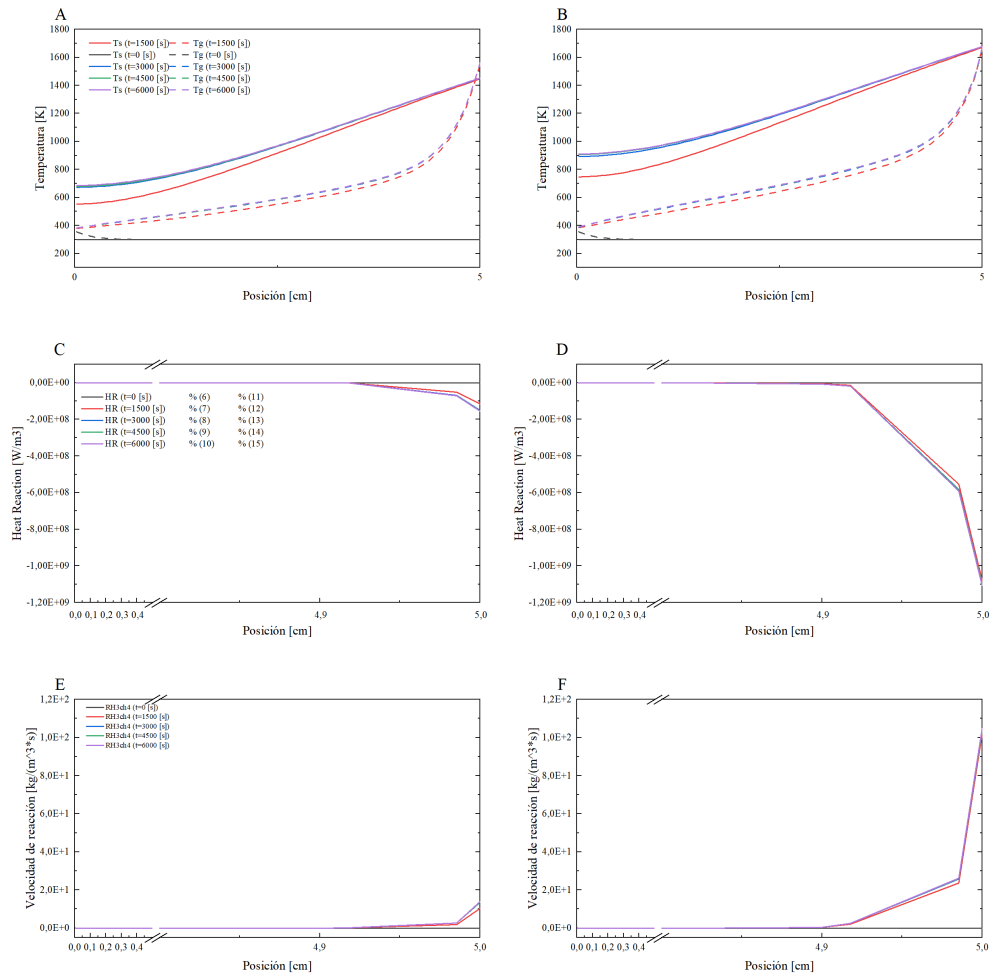


Figura 5.10:

- (A) Temperatura del gas y del sólido para 300 kW/m².
- (B) Temperatura del gas y del sólido para 500 kW/m².
- (C) Calor de reacción para 300 kW/m².
- (D) Calor de reacción para 500 kW/m².
- (E) Velocidad de reacción del reformado para 300 kW/m².
- (F) Velocidad de reacción del reformado para 500 kW/m².

El calor de reacción global negativo muestra que se está llevando a cabo una

reacción exotérmica, lo que indicaría que el reformado tendría un equilibrio desplazado hacia los productos. Esto puede ser evaluado según la fracción másica de las especies presentes en el reactor:

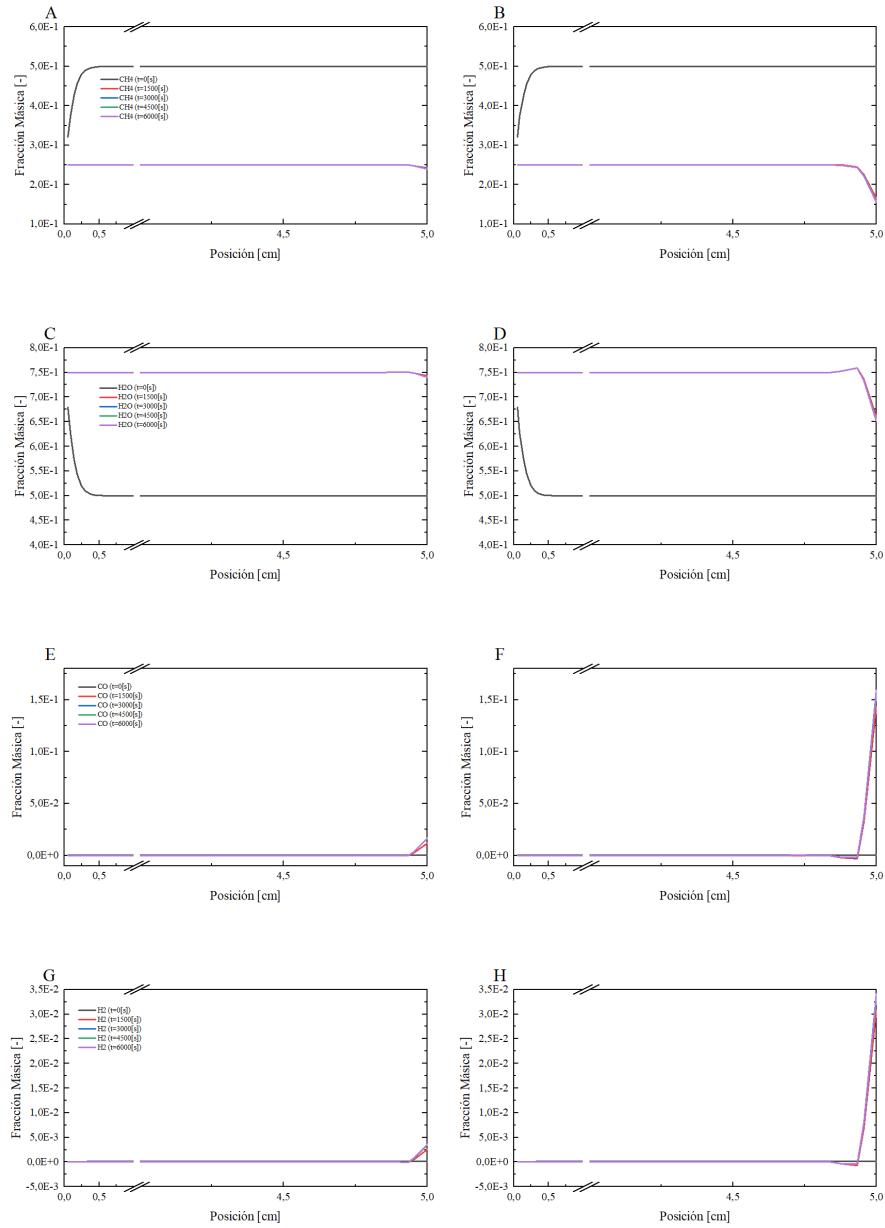


Figura 5.11:

- (A) Fracción másica de metano para 300 $[\text{kW/m}^2]$.
- (B) Fracción másica de metano para 500 $[\text{kW/m}^2]$.
- (C) Fracción másica de vapor de agua para 300 $[\text{kW/m}^2]$.
- (D) Fracción másica de vapor de agua para 500 $[\text{kW/m}^2]$.
- (E) Fracción másica de CO para 300 $[\text{kW/m}^2]$.
- (F) Fracción másica de CO para 500 $[\text{kW/m}^2]$.
- (G) Fracción másica de H_2 para 300 $[\text{kW/m}^2]$.
- (H) Fracción másica de H_2 para 500 $[\text{kW/m}^2]$.

Se observa un consumo de metano y vapor de agua mientras que, al mismo tiempo, aumenta la concentración de CO y H_2 en la zona más cercana a la placa. Además, cabe notar que entre la posición 4.8 y 4.9 [cm] se lleva a cabo la reacción de forma inversa. Sin embargo, sus efectos son despreciables.

Eficiencia del proceso

Para evaluar el rendimiento del Hidrógeno y la eficiencia del proceso es que se utilizan las ecuaciones entregadas por Gómez (2018)(25) adaptadas a la presente reacción de Reformado de Metano, quedando expresadas de la forma:

- Rendimiento del Hidrógeno:

$$\eta_{H_2} = \frac{2 \cdot \dot{n}_{H_2}}{4 \cdot \dot{n}_{CH_4}} \quad (5.1)$$

Donde $\dot{n}_i$ representa el flujo molar en [mol/s] de la especie i .

- Eficiencia solar-combustible:

$$\eta_{solar-fuel} = \frac{(\dot{x}_{H_2} \cdot LHV_{H_2} + \dot{x}_{CO} \cdot LHV_{CO}) \cdot t}{\dot{Q}_{solar,j} + \dot{x}_{CH_4} \cdot LHV_{CH_4} \cdot t} \quad (5.2)$$

Donde $\dot{x}_i$ es el flujo másico de la especie i en [kg/s], LHV_i el poder calorífico inferior de la especie i en [kWh/kg], t el tiempo de ejecución de la simulación correspondiente a 6000 [s] y $\dot{Q}_{solar,j}$ el flujo de calor en [kWh] para el respectivo ingreso de potencia.

- Eficiencia energética:

$$\eta_{energy} = \frac{\dot{x}_{H_2} \cdot LHV_{H_2} + \dot{x}_{CO} \cdot LHV_{CO}}{\dot{x}_{CH_4} \cdot LHV_{CH_4}} \quad (5.3)$$

La cual resulta una simplificación de la eficiencia solar-combustible en la que no se considera el aporte solar sino que sólo el intercambio energético entre las especies.

Para el metano, se consideran los valores de ingreso, es decir, el flujo presente en la posición igual a 0 [cm] dado por los valores:

Tabla 5.5: Flujo másico y molar del metano.

Especie	Flujo másico	Flujo molar
	[kg/s]	[mol/s]
CH4	7.88.E-05	4.93.E-03

Cabe recordar que el flujo de ingreso de metano no varía con el tiempo y que, además, es independiente de la potencia con la cual se esté trabajando.

Para las otras especies, es decir el Hidrógeno y el monóxido de carbono, se utilizan los datos de salida del reactor, es decir los correspondientes a la posición igual a 5 [cm] y el tiempo de simulación de 6000 [s], obteniendo:

Tabla 5.6: Flujo másico y molar del Hidrógeno y el monóxido de carbono.

Especie	Potencia	300 [kW/m2]		400 [kW/m2]		500 [kW/m2]		600 [kW/m2]	
	LHV [kWh/kg]	F. másico [kg/s]	F. molar [mol/s]	F. másico [kg/s]	F. molar [mol/s]	F. másico [kg/s]	F. molar [mol/s]	F. másico [kg/s]	F. molar [mol/s]
H2	33.4	2.66.E-06	1.33.E-03	7.46.E-06	3.73.E-03	1.23.E-05	6.17.E-03	1.70.E-05	8.52.E-03
CO	2.8	1.23E-05		3.47E-05		5.75E-05		7.95E-05	

Mientras que el aporte solar se expresa como:

$$\dot{Q}_{solar} = q_0 \cdot A \cdot t \quad (5.4)$$

En que q_0 representa el ingreso de potencia en $[kW/m^2]$, A el área transversal del reactor en $[m^2]$ y t el tiempo de operación que, en este caso, corresponde a 6000 [s].

Finalmente, el rendimiento y eficiencias dan por resultado:

Tabla 5.7: Rendimiento de Hidrógeno, eficiencia solar-combustible y eficiencia energética para distintas potencias de ingreso.

Potencia	300 [kW/m ²]	400 [kW/m ²]	500 [kW/m ²]	600 [kW/m ²]
η_{H_2}	13.5%	37.8%	62.6%	86.5%
$\eta_{solar-fuel}$	9.2%	24.2%	37.8%	49.5%
η_{energy}	11.3%	31.6%	52.3%	72.3%

Los valores asociados al rendimiento del hidrógeno y al rendimiento energético son bastante positivos por lo que es posible considerar a la simulación como un

proceso exitoso dado los altos porcentajes obtenidos. En cuanto a la eficiencia solar-combustible, el valor obtenido para los 600 $[kW/m^2]$ se encuentra muy cercano al máximo valor mostrado en la tabla 3.21, lo que indica que los resultados obtenidos se encuentran dentro de lo esperado para este tipo de experimentos.

Cabe mencionar que estos valores deben ser contrastados con el desarrollo experimental en laboratorio, pudiendo existir diferencias entendiendo las limitaciones del modelo que, según Dobrego (2008): "Las constantes cinéticas utilizadas para lechos compactos con esferas de alúmina no pueden ser consideradas universales y aplicables a cualquier tipo de medio poroso por lo que el procedimiento de generación de estas constantes es más universal en la medida que permite ajustar rápidamente las constantes mediante los datos de referencia apropiados."

Finalmente, a modo representativo, se muestra la siguiente gráfica:

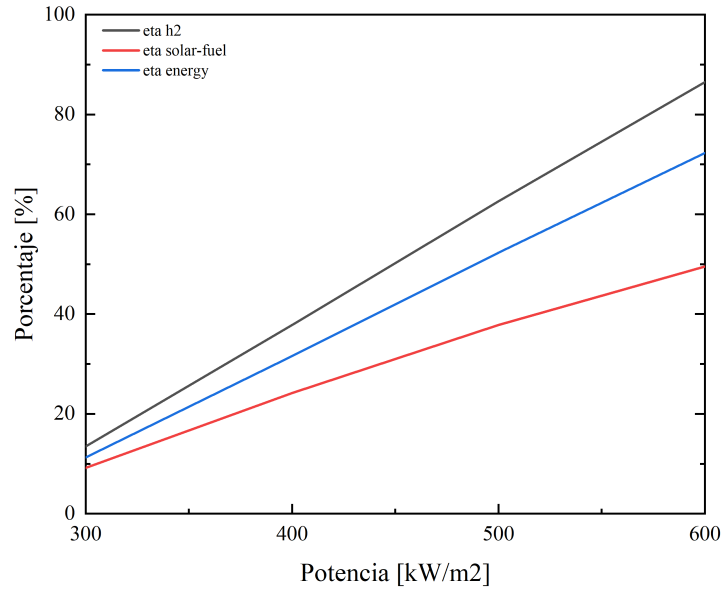


Figura 5.12: Rendimiento de Hidrógeno y eficiencias para distintas potencias.

En donde se aprecia la relación directamente proporcional entre la potencia de ingreso y la conversión de hidrógeno junto con la eficiencia energética mientras

que para la eficiencia solar-combustible existe una pequeña variación de pendiente indicando que la relación entre esta y el ingreso de potencia no es directamente proporcional.

Además, es posible notar que el rendimiento del hidrógeno y la eficiencia energética aumentan más 6 veces entre los 300 y 600 $[kW/m^2]$ mientras que la eficiencia solar-combustible lo hace un poco más de 5 veces para el mismo rango.

Capítulo 6

Conclusiones

En el presente trabajo se desarrolló un modelo de simulación computacional que permitiese como objetivo general cuantificar las pérdidas de calor por radiación y convección desde la placa emisora de un reactor de medio poroso inerte que considera un aporte solar a contraflujo del suministro de la premezcla metano-vapor de agua. Fue posible obtener resultados positivos para ciertas condiciones de operación, destacando lo siguiente:

- Se desarrolló un conocimiento acabado del estado del arte de reactores con distintos tipos de lechos, potencia solar incidente, entre otros. Además, se realizó el análisis del uso de diferentes combustibles. Destaca la variación en los porcentajes de eficiencia de acuerdo a las condiciones de operación de cada reactor en donde se aprecia que no existe una correlación directa entre los distintos métodos utilizados y el rendimiento obtenido lo que indica que aún existe mucho por investigar en la materia para establecer criterios de eficiencia.
- A partir de un modelo base, se logró elaborar una nueva modelación que considerara las condiciones iniciales, de borde y las reacciones existentes al interior del reactor perteneciente al trabajo llevado a cabo por el Solar Energy Research Center (SERC-Chile) utilizando el software COMSOL-Multiphysics y generando una herramienta de representación cualitativa y cuantitativa del experimento. Es modelación se encuentra validada y es también modificable en un futuro para los propósitos que se tengan.

- La nueva modelación permitió adelantar los resultados que se debiesen esperar del trabajo realizado experimentalmente, destacando como mecanismo principal de transferencia de calor a la radiación por sobre la convección. Esto podría llevar a evaluar la modificación de condiciones que afecten a la radiación como, por ejemplo, el material del cual está hecho la placa emisora influyendo en su emisividad.
- Existen limitaciones numéricas producto de la fineza del mallado, estas podrían ser resueltas utilizando un equipo con un mejor procesador, superior a un Intel Core i5, que permitiese realizar la cantidad de iteraciones necesarias sin colapsar la operación.
- Se considera que el Método de Elementos Finitos es una buena aproximación a los resultados y trabajos llevados a cabo anteriormente en la dimensión térmica mientras presenta ciertas limitaciones en las herramientas de modelación en cuanto a la resolución de problemas termoquímicos y mecánica de fluidos, observables en los resultados obtenidos que incluían particularidades poco probables de ser apreciables en la experimentación en el laboratorio, debido principalmente a que existen ecuaciones que no fueron incorporadas en la modelación.
- Como recomendación, se sugiere probar con un reactor más pequeño, pudiendo medir tan sólo 10 [cm] dado que entre los 0 y 25 [cm] no se observa un aumento de la temperatura del fluido lo que podría anticipar la posibilidad de reducir la utilización del material de alúmina y, por ende, disminuir los costos del experimento en el laboratorio.
- Se aconseja probar en trabajos futuros con otros parámetros cinéticos tanto para la reacción de Reformado de Metano como el Water Gas Shift pues los parámetros cinéticos utilizados están dados bajo ciertas condiciones de operación que no son exactamente iguales a las del experimento realizado.
- Se recomienda también mejorar los parámetros cinéticos, en general, para lechos compactos con esferas de alúmina y trabajar con algún software que permita iterar con ellos de forma que se puedan generar parámetros óptimos para el presente modelo.

- En general, se observa una alta eficiencia del proceso, la cual se debe contrastar con el resultado experimental y, al mismo tiempo, considerar otros factores que empujen a continuar con la presente investigación tales como la mitigación del impacto ambiental que se podría dar al utilizar combustibles más limpios como el Hidrógeno, ahorro del consumo de agua, entre otros.
- En paralelo, cabe estudiar los beneficios económicos que se podrían obtener dado el auge de este tipo de tecnologías en un mercado global que tiende a la utilización de combustibles que reemplacen a los fósiles en el contexto de crisis socio-ambiental.

Capítulo 7

Referencias

- [1] Red de Pobreza Energética. (2019). *Acceso equitativo a energía de calidad en Chile. Hacia un indicador territorializado y tridimensional de pobreza energética*. Recuperado de: <http://redesvid.uchile.cl/pobreza-energetica/estudio-indicadores-pobreza-energetica/>
- [2] F. de la Balze. Petróleo, gas natural y geopolítica. Instituto de Estudios Internacionales, Universidad de Chile, 2012.
- [3] Ministerio de Energía. Agenda de Energía, 2014. Recuperado de: https://www.energia.gob.cl/sites/default/files/agenda_de_energia_-_resumen_en_espanol.pdf
- [4] Ministerio de Energía. *Política Energética 2050*, 2015.
- [5] <http://energiaabierta.cl/>. Consultado en septiembre de 2020.
- [6] International Energy Agency. Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells, 2015.
- [7] International Energy Agency. The Future of Hydrogen: Seizing today's opportunities, 2019. Recuperado de: https://iea.blob.core.windows.net/assets/9e3a3493-b9a6-4b7d-b499-7ca48e357561/The_Future_of_Hydrogen.pdf en octubre de 2021.
- [8] E. Miller *Solar Hydrogen Production by Photoelectrochemical Water Splitting: The Promise and Challenge*, 2009.

- [9] M. Romero & A. Steinfield. *Concentrating solar thermal power and thermochemical fuels*, 2012.
- [10] T. Kodama. *High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels*, 2003.
- [11] O. Levenspiel. *Chemical Reaction Engineering*, 1999.
- [12] N. Piatkowski et al. *Solar-driven gasification of carbonaceous feedstock—a review*, 2010.
- [13] H.I. Villafán-Vidales et al. *An overview of the solar thermochemical processes for hydrogen and syngas production: Reactors, and facilities*, 2017.
- [14] B. Liao, L.J. Guo. *Concentrating solar thermochemical hydrogen production by biomass gasification in supercritical water*, 2015.
- [15] D. Gregg, R. Taylor, J. Campbell, J. Taylor & a. Cotton. *Solar gasification of coal, activates carbon, coke and coal and biomass mixtures*, 1980.
- [16] W.Taylor, R.Berjoan, J.P.Coutures. *Solar gasification of carbonaceous materials*, 1983.
- [17] M. Puig-Arnavat, E. Tora, J. Bruno, A. Coronas. *State of the art on reactor designs for solar gasification of*, 2013.
- [18] P. Lichty, C. Perkins, B. Woodruff, C. Bingham, A. Weimer. *Rapid high temperature solar thermal biomass gasification in a prototype cavity reactor*, 2010.
- [19] M. Flechsenhar, C. Sasse. *Solar gasification of biomass using oil shale and coal as candidate materials*, 1995.
- [20] B. Hathaway, J. Davidson, D. Kittelson. *Solar gasification of biomass: kinetics of pyrolysis and steam gasification in molten salt*, 2011.
- [21] R. Urzúa. *Diseño e implementación de un sistema de generación de gas de síntesis a partir de carbón y vapor de agua producido con aporte solar*, 2016.

- [22] L. Espinoza. *Evaluación de la producción de hidrógeno a partir de biogas proveniente de biodigestores anaeróbicos de residuos agroindustriales con inyección de vapor de agua*, 2018.
- [23] COMSOL Multiphysics. Reference Manual, 2013.
- [24] COMSOL Multiphysics. Chemical Reaction Engineering Module, 2018.
- [25] J. Gómez. Modelación de un reactor de craqueo-oxidación parcial para la producción de gas de síntesis a partir de fuelóleo pesado utilizando decalina como compuesto modelo, 2018.
- [26] J. Welty et al. Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer, 2008.
- [27] M. Dixon. Experimental and numerical conversion of liquid heptane to syngas through combustion in porous media, 2008.
- [28] W. Mathis et al. Flame stabilization, operating range, and emissions for methane/air porous burner, 2003.
- [29] J. Muñoz. Sistemas de generación eléctrica mediante calderas de vapor energizadas por radiación solar concentrada, 2008.
- [30] H. Ghasemi, G. Ni, A. Marconnet, J. Loomis, S. Yerci, N. Miljkovic G. Chen. *Solar steam generation by heat localization*, 2014.
- [31] C.Chen, Y. Li, J. Song, Z. Yang, Y. Kuang, E. Hitz, C. Jia, A. Gong, F. Jiang, J. Zhu, B. Yang, J. Xie & L. Hu. *Highly flexible and efficient solar steam generation evices*, 2017.
- [32] F. Benjumea. *Simulación de un sistema de energía solar térmica para la producción de vapor en un proceso industrial*, 2018.
- [33] P. v. Zedtwitz & A. Steinfield. *The solar thermal gasification of coal - energy conversion efficiency and CO₂ mitigation potential*, 2001.
- [34] C. E. Mauk, H. W. Prengle, Jr., and E. C. Sun. *Optical and thermal analysis of a cassegrainian solar concentrator*, 1979.

- [35] G. Ruiz. *Simulación computacional de la gasificación solar de un lecho híbrido carbón-alúmina mediante elementos discretos*, 2018.
- [36] V. Bubnovich, M. Toledo. *Analytical modelling of filtration combustion in inert porous media*, 2006.
- [37] K. Dobrego et al. *Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media*, 2008.
- [38] C. Ratnasamy, J. Wagner. *Water Gas Shift Catalysis*, 2009.
- [39] M. Graven, J. Long. *Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium $CO + H_2O = CO_2 + H_2$* , 1953.